〈一般研究課題〉　ラジカル捕捉剤を用いた原子状水素のトラッピングによる水素スピルオーバー機構の解明

助 成 研 究 者　愛知工業大学　　糸井　弘行

ラジカル捕捉剤を用いた原子状水素のトラッピングによる水素スピルオーバー機構の解明

糸井　弘行
(愛知工業大学)

Elucidation of the Hydrogen Spillover Mechanism by Trapping Atomic Hydrogens Using Radical Scavengers

Hiroyuki Itoi
(Aichi Institute of Technology)

Abstract：

Hydrogen can be stored not increasing the pressure of a storage tank via hydrogen spillover, in which molecular hydrogen is dissociated into atomic hydrogens on a surface of platinum nanoparticle and resulting hydrogen atoms migrate onto the support. However, the mechanism of hydrogen spillover has not been fully elucidated. Moreover, the amounts of stored hydrogen via hydrogen spillover differ depending on researchers. In this study, we prepared porous carbons loaded with platinum nanoparticles with uniform particle size and the amount of hydrogen uptake was measured at 298, 323, and 353 K where hydrogen spillover was expected to occur.

1. はじめに

安全に水素を貯蔵する方法として、スピルオーバーを利用した水素貯蔵材料の研究がこれまでに数多く報告されている[1-4]。スピルオーバーとは、シリカやアルミナ、活性炭などの担体に担持された金属ナノ粒子表面で水素分子が解離して生成した原子状水素が、担体表面に流れ出る現象である(図1)[5]。現在用いられている一般的な水素貯蔵タンクは貯蔵圧力が350気圧以上になるために、極めて重く嵩高いうえに非常に高価である。また、水素吸蔵合金や化学水素化物も水素貯蔵材料として盛んに研究が進められているが、水素貯蔵量は多いものの放出の際に加熱が必要であり、寿命が短いという欠点を有する。そこでスピルオーバーを利用することで、水素を分子としてではなく原

子状態で貯蔵するため、貯蔵容器の圧力増加を抑えることが可能となり水素貯蔵タンクをより小さく、より安全で安価に作製できると期待されている。金属ナノ粒子を担持する担体として、原子状水素との相互作用が小さく広大な表面積を有する多孔質の炭素材料を用いることで、より多くの水素を可逆的に貯蔵・放出ができると考えられている。しかしながら金属表面から炭素表面へのスピルオーバー速度や原子状水素の炭素表面上での拡散速度など、スピルオーバーのメカニズムについては未だ不明な点が多い。また、スピルオーバーによる水素貯蔵量評価の再現性が低く、研究者によってスピルオーバー貯蔵量が大幅に異なることがあるため、正確かつ厳密に水素貯蔵量を評価する手法が求められている。そこで本研究では白金ナノ粒子を担持した多孔質炭素を調製し、30気圧までの水素貯蔵量の評価を厳密に行うことにより、スピルオーバーを利用した水素貯蔵について考察した。

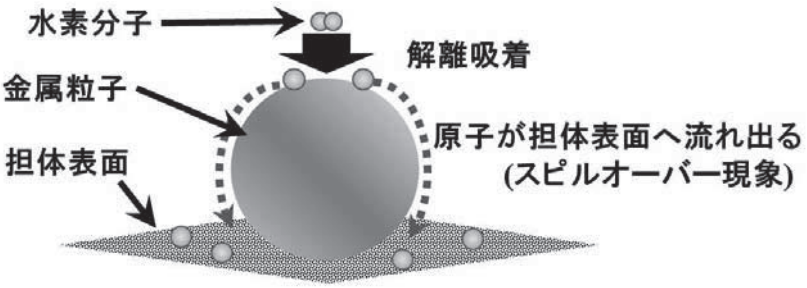


図1　スピルオーバー現象のモデル図

2. 試料および評価方法

2.1　試料の調製

白金ナノ粒子を担持する担体としては、スピルオーバーした原子状水素をより多く蓄えることができる高表面積の多孔質炭素が望ましく、活性炭[6]やカーボンナノチューブ[7]などの他の多孔質炭素を用いた研究がこれまでに数多く報告されている。しかしカーボンナノチューブは多孔質炭素材料の中でも比較的表面積が小さいため、水素貯蔵量を正確に評価することが困難である。一方で活性炭は酸素を含んだ官能基である含酸素官能基が存在し、活性炭の種類によって含酸素官能基の量や種類が大きく異なるため、水素貯蔵量に複雑に影響する可能性がある[8,9]。本研究ではこのような含酸素官能基の影響を排除してスピルオーバー現象を考察するため、酸素含有量の極めて少ない多孔性のカーボンブラックであるケッチェンブラック(KB、ECP600JD、ライオン㈱)を用いた。図2の透過型電子顕微鏡(TEM)写真に示すように、KBは中空のシェル状構造を有する粒子が数珠繋がりになった構造をしており、BET表面積は1340m^2/gである。

白金ナノ粒子の担持方法として、有機白金錯体を用いて白金ナノ粒子の粒径を精密に制御できる我々独自の合成手法と、比較試料として白金ナノ粒子を炭素材料に担持させる一般的な手法である無機白金錯体を用いた液相還元法[10]の2つの操作を用いた。金属ナノ粒子の触媒活性は粒子の粒径が大きく影響し、一般的に粒径が小さいほど金属粒子の単位表面積あたりの触媒活性は高くなる。したがってスピルオーバー活性にも金属ナノ粒子の粒径が大きく影響すると考えられるため、粒径が均一でしかも触媒活性が極めて高いとされる1～2 nmのナノ粒子の調製を行った。いずれの手法においても白金の担持量が大き過ぎると白金ナノ粒子の粗大化が起こりやすく、また試料の表面積

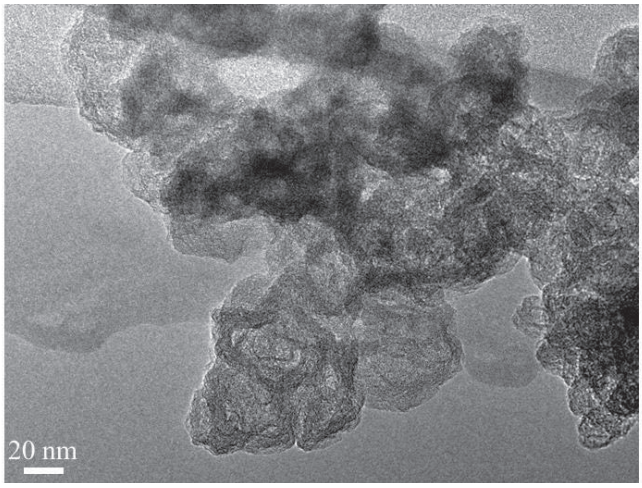


図2　ケッチェンブラックの透過型電子顕微鏡(TEM)写真

が低下するために水素貯蔵量が低下してしまうと考え、試料における白金の目標担持量は3.0wt%とした。尚、KBの吸着水を取り除くために事前にKBを150°Cで6 hの真空加熱乾燥を行った。

有機白金錯体を用いた合成手法では、不活性ガス雰囲気下で(1,5-シクロオクタジエン)ジメチル白金(Ⅱ)($PtMe_2COD$) 58.3 mgをジクロロメタン 110 mlに溶解させ、シリンジを用いてこの溶液100 mlを事前に乾燥させたKB 1.0 gが入ったフラスコに減圧下で注入し、25 °Cの恒温槽内で6 h撹拌させて錯体をKBに吸着させた。6 h後、エバポレータにより溶媒を除去し、さらに100 °Cで6 hの真空加熱乾燥を行った。この試料をKB/$PtMe_2COD$と表記する。KBに吸着した錯体を還元するため、KB/$PtMe_2COD$をガラス製アンプル管に加えてアンプル管を減圧にした状態で300 °Cで3 hの熱処理を行い、続いて減圧下でアンプル管を封じて300 °Cまたは500 °Cで更に24 hの熱処理を行った。それぞれの試料はKB/Pt-1.3 nm、KB/Pt-1.9 nmと表記する。この1.3 nmと1.9 nmの表記は、TEM観察から算出した白金ナノ粒子の平均粒径を示す。白金ナノ粒子の表面は極めて酸化されやすいため、熱処理後の試料はアルゴンガス雰囲気下のグローブボックス内で取り扱った。

無機白金錯体を用いた合成操作では、KBとイオン交換水400 mlをフラスコに加えて良く撹拌してKBを分散させ、ヘキサクロロ白金(IV)酸六水和物($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) 107.0 mgをイオン交換水100 ml に溶解させた溶液をフラスコに加えた。続いて白金錯体を還元させるため、還元剤である水素化ホウ素ナトリウム($NaBH_4$) 77.6 mgをイオン交換水100 ml に溶解させ、この溶液を10 minかけてフラスコ内を撹拌させながらフラスコに加えた。1 h後、試料を濾過して取り出し、減圧下で試料を2 hかけて150 °Cまで昇温し、この温度で6 h保持して試料を乾燥させた。この操作によって得られた試料をKB/Pt-Lと表記する。

2.2　試料の評価

合成した試料は誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析による白金の定量分析と窒素吸脱着測定によるBET表面積・細孔容積の評価、X線回折(XRD)測定、透過型電子顕微鏡による白金ナノ粒子の粒径・分散状態の確認、そして25 ºC、50 ºC、80 ºCにおける3.2 MPaまでの水素吸脱着測定を行った。水素吸脱着測定は試料を測定セルに入れて測定を行うが、白金ナノ粒子表面の酸化を避けるためにKB/Pt-1.3nmとKB/Pt-1.9 nmはアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で測定セルに試料を

充填した。また、液相中で還元して白金ナノ粒子を担持させたKB/Pt-Lは白金粒子表面が既に酸化されているため、水素吸着測定用の測定セルへの試料の充填は大気中で行い、測定装置を用いて白金粒子表面を水素で還元させた。このとき白金粒子表面の酸素と水素から水が生成するため、さらに試料をそのまま取り出さずに減圧下で150 ºC、6 hの真空加熱乾燥をさせてから水素吸脱着測定を行った。尚、全ての水素吸着測定は25 ºC、50 ºC、80 ºCの順に行い、平衡圧力の決定は試料セルに水素を導入してから500秒後とした。

3. 結果と考察

3.1 ICP分析・窒素吸脱着測定結果

表1にICP分析測定結果から算出した白金の重量パーセントと窒素吸脱着測定により算出したBET表面積、ミクロ孔容積、メソ孔容積、全細孔容積を示す。KB/Pt-1.3nmとKB/Pt-1.9 nmの白金の担持量はほぼ同じであり、合成のときにガラス封管内の密閉系で行うために目標とした白金の担持量である3.0wt%にかなり近い値となった。一方、液相吸着法では担持量の調整が難しく、白金の担持量が3.81wt%と目標値よりも大きな値となった。白金ナノ粒子を担持した全てのKBは、KBと比較して大幅なBET表面積の減少はなかった。BET表面積が大幅に低下してしまうとBET表面積の差が水素貯蔵量にも影響するため、本研究ではこの影響を排除することができる。また、白金の担持量が大きいKB/Pt-Lの方がKB/Pt-1.3nmとKB/Pt-1.9 nmよりも大きなBET表面積を有する理由は、KB/Pt-1.3nmとKB/Pt-1.9 nmはKBの細孔内に白金錯体を吸着させてから熱処理還元によって白金ナノ粒子を生成させるために白金ナノ粒子が細孔内に存在し、細孔を塞ぐためである。しかしKB/Pt-Lにおいては、水中でKBと白金錯体を混合してすぐに水素化ホウ素ナトリウムによって還元させるため、白金ナノ粒子の多くはKBの粒子表面に存在して細孔を塞がないためにBET表面積の低下が少ないものと考えられる。実際にこの仮定に基づいてKB/Pt-LにおけるKB 1グラムあたりの表面積を計算するために、KB/Pt-L 1グラムあたりのBET表面である1250 m^2/g、白金の担持量 3.81wt%を基に計算すると、KB 1グラムあたりの表面積は1250/(1-0.0381) = 1300 m^2/gとなる。KBのBET表面積である1340 m^2/gよりもやや小さな値を示す理由としては、白金ナノ粒子の一部がKBの細孔内部に存在していることが考えられる。一方で白金ナノ粒子がKBの粒子内部に存在していると考えられるKB/Pt-1.3 nmにおいてKB 1グラムあたりの表面積を計算すると、表面積は 1110/(1-0.0274) = 1140 m^2/gであり、KB/Pt-Lよりも大幅に小さい。この結果はほ

表1　試料の表面積と細孔容積、白金の担持量

試料	wt%[a]	S_{BET}[b]	V_{total}[c]	V_{micro}[d]	V_{meso}[e]
KB	–	1340	1.72	0.48	1.24
KB/Pt-1.3 nm	2.74	1110	1.46	0.39	1.07
KB/Pt-1.9 nm	2.97	1180	1.61	0.41	1.20
KB/Pt-L	3.81	1250	1.65	0.45	1.20

[a] ICP測定結果から算出した白金の重量%

[b] S_{BET} : BET表面積 (m^2/g) (P/P_0 = 0.05～0.20でプロット)

[c] V_{total} : 全細孔容積 (cm^3/g) (P/P_0 = 0.96の窒素吸着量から算出)

[d] V_{micro} : ミクロ孔容積 (cm^3/g) (DR法により算出)

[e] V_{meso} : メソ孔容積 (cm^3/g) (= V_{total} − V_{micro})

とんどの白金ナノ粒子がKBの粒子内部に存在していることを強く示唆している。TEM観察結果では実際に白金ナノ粒子がどのように担持されているかを説明する。

3.2　X線回折（XRD）測定結果

図3に合成した試料のXRD測定結果を示す。KBは炭素の積層構造と面内回折に由来する（002）と（10）のブロードなピークを25°と44°付近にそれぞれ示す。一方でKB/Pt-Lは白金のfcc構造に由来する（111）と（200）に由来するピークを40°と46°付近に示す。それに対してKB/Pt-1.3nmとKB/Pt-1.9 nmは40°付近にわずかにブロードなピークを示し、そのピーク強度は熱処理温度の高いKB/Pt-1.9 nmの方が大きいことが分かる。この結果から、KB/ Pt-Lはfcc構造を形成するのに十分な大きさを持つナノ粒子として白金が担持されていることが分かる。一方でKB/Pt-1.3nmとKB/Pt-1.9 nmは担持された白金粒子が極めて小さいために、1 nm程度の白金ナノ粒子に特徴的な粒子の収縮[11]が起こることでピークがブロードになったと考えられる。また、熱処理温度が高い試料はナノ粒子のシンタリングがより高い熱処理温度で促進されたために粒径がより大きくなり、ピーク強度が増加したものと推測される。

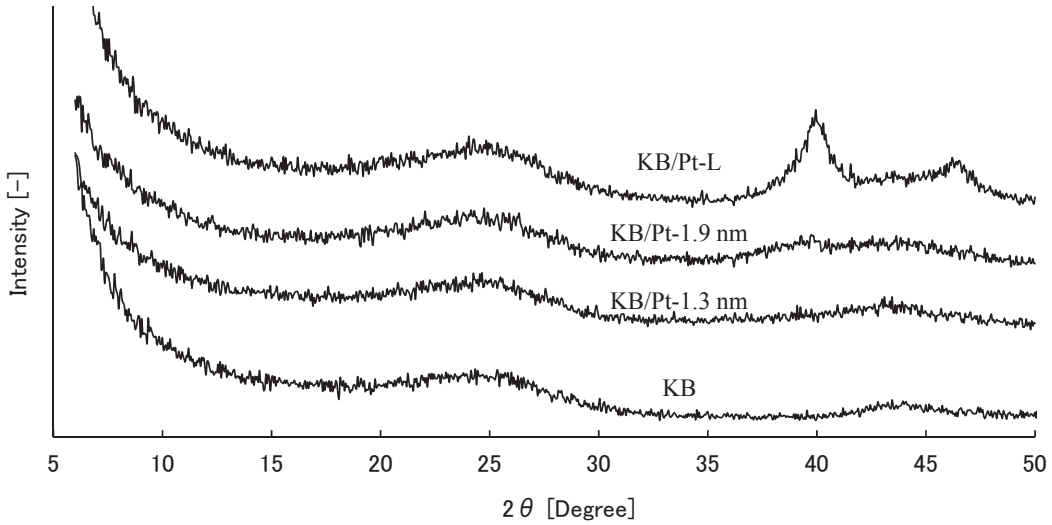


図3　各試料のXRDパターン

3.3　TEM観察結果

各試料のTEM観察結果を図4から図7に示す。図4のKBのTEM写真に対し、KB/Pt-1.3nm（図5）とKB/Pt-1.9 nm（図6）、KB/Pt-L（図7）は粒子が確認できる。また、KB/Pt-1.3nmとKB/Pt-1.9 nmはKB/Pt-Lと比べて白金粒子がKBの粒子全体に高分散し、粒径が均一であることが分かる。しかし一般的な手法により合成したKB/Pt-Lにおいては粒径が不均一で粒子の分散性も低いことが分かる。窒素吸脱着測定結果から示唆されたように、KB/Pt-1.3 nmとKB/Pt-1.9 nmはTEM観察では粒子の内部に白金が内包されており、粒子表面に粒子が担持されている様子は確認できなかった。一方でKB/Pt-LのTEM写真が示すように、全ての白金ナノ粒子ではないものの、多くの白金ナノ粒子がKBの粒子外部に担持されていた。図8と図9に、KB/Pt-1.3nmとKB/Pt-1.9 nmのTEM写真を基に算出した粒度分布をそれぞれ示す。この結果から、KB/Pt-1.3nmでは白金粒子の平均

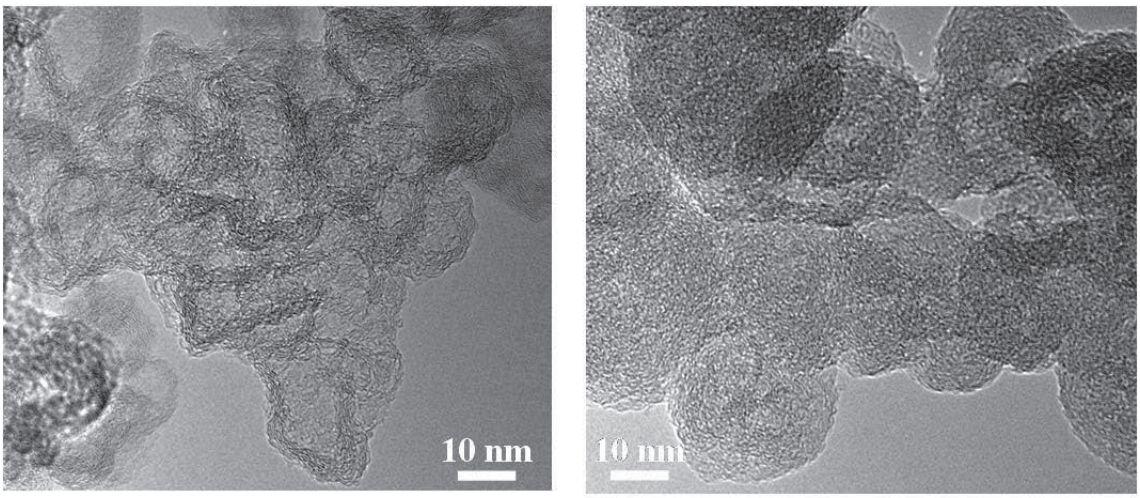


図4　KBのTEM写真

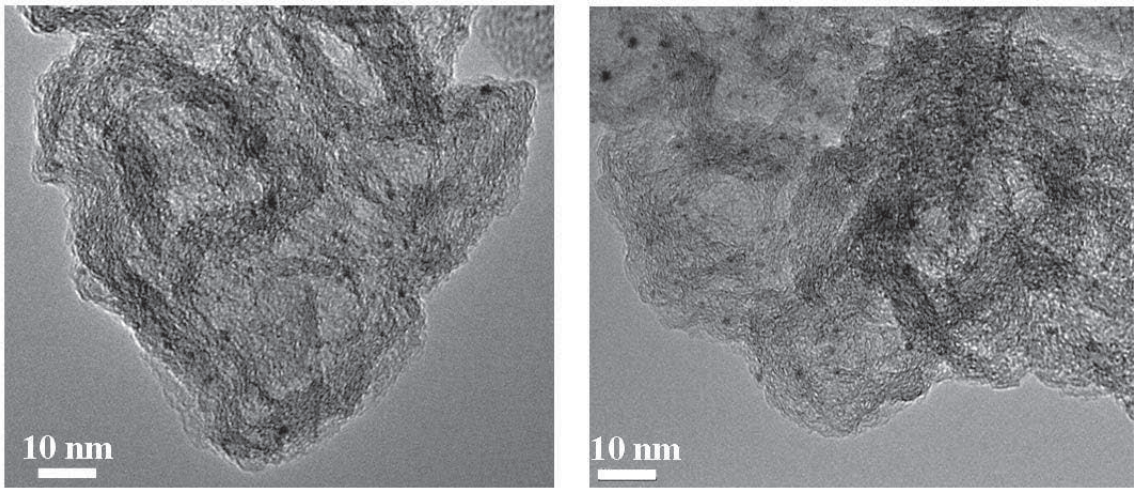


図5　KB/Pt-1.3nmのTEM写真

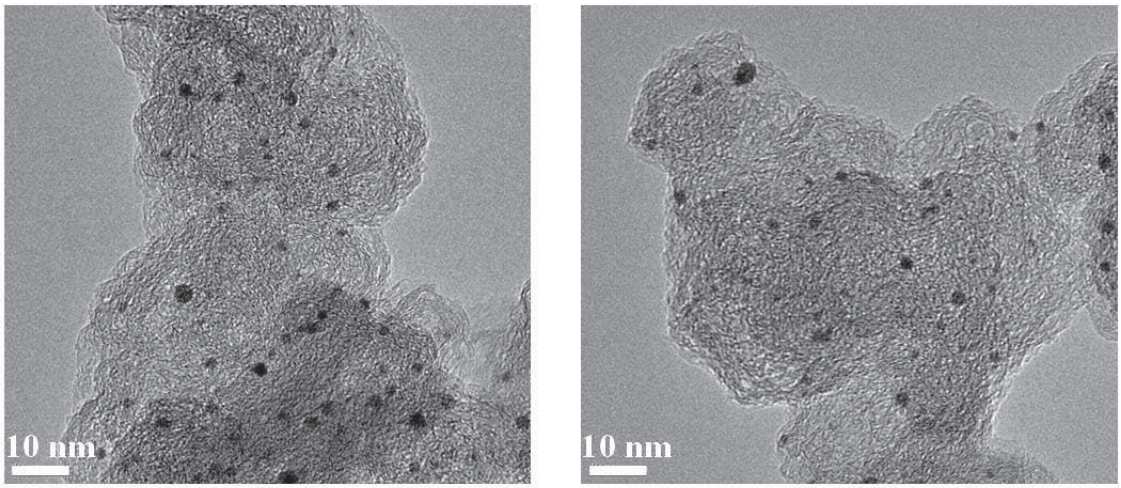


図6　KB/Pt-1.9nmのTEM写真

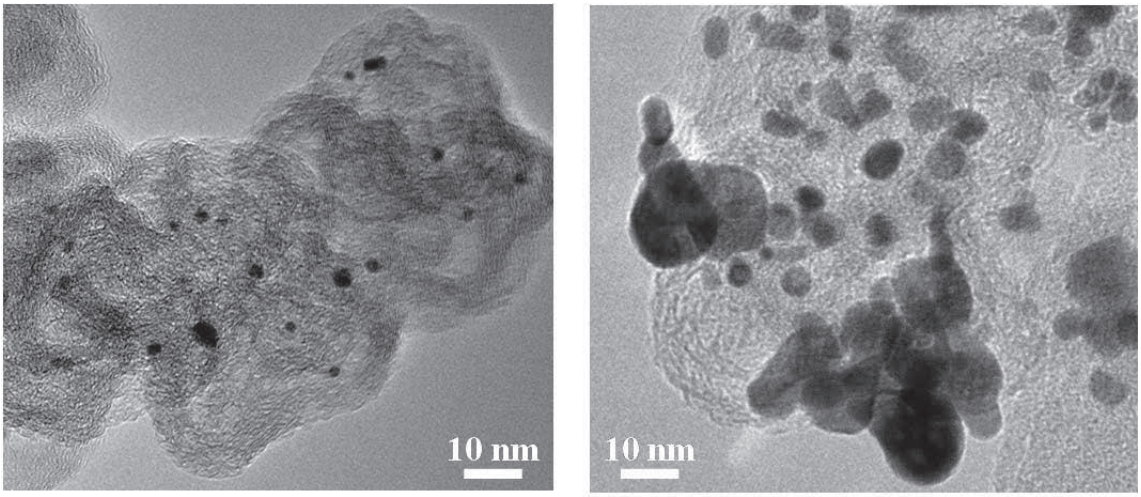


図7　KB/Pt-LのTEM写真

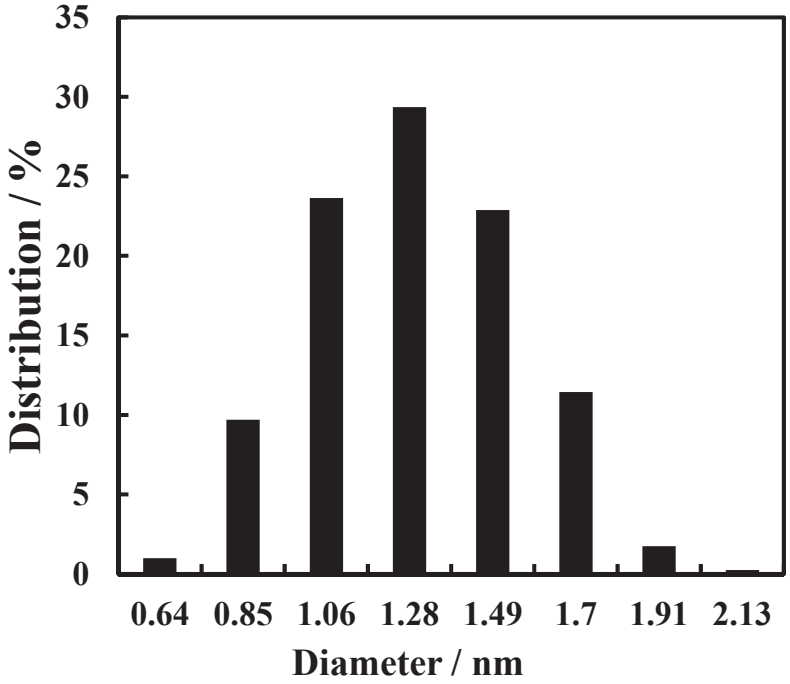


図8　KB/Pt-1.3nmの粒度分布

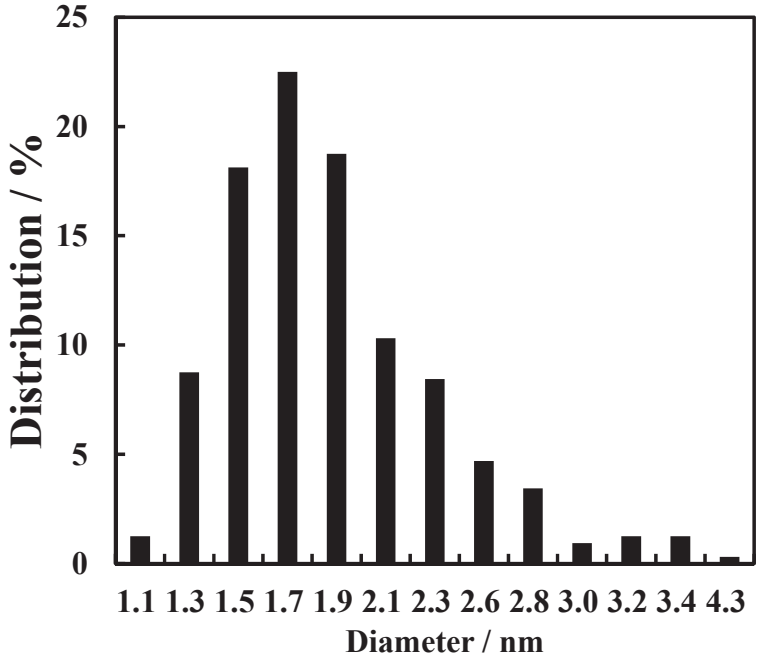


図9　KB/Pt-1.9nmの粒度分布

粒径が1.3 nmであり、KB/Pt-1.9 nmでは平均粒径が1.9 nmであることが分かった。以上の結果から、我々の合成手法により調製した試料は均一な粒径を有するナノ粒子がKBに担持されているため、スピルオーバー活性とナノ粒子の粒径との関係を精密に議論できると期待できる。

3.4　3.2 MPaまでにおける水素吸脱着測定による水素貯蔵特性評価

KBとKB/Pt-1.3nm、KB/Pt-1.9 nm、そしてKB/Pt-Lの25 °Cと50 °C、80 °Cの各温度で測定した水素吸脱着測定結果を図10から図13に示す。KBの水素吸脱着測定結果は温度の増加と共に水素吸着量が減少するが、この結果は物理吸着量が温度の増加とともに減少するという一般的な傾向を示している(図10)。それに対し、白金ナノ粒子を担持させたすべての試料の同じ温度における水素吸着量は、KBよりも少ない水素吸着量を示した(図11～13)。しかしこれらの比較は試料1グラムあたりの比較であるため、白金の担持量によって試料1グラムに含まれるKBの重量が異なり、試料1グラム当たりの物理吸着量も大きく異なる。本研究の目的は単位重量あたりの試料がどれ程の水素を吸蔵するかではなく、スピルオーバー活性について正確に議論するため、本研究では試料に含まれるKB 1グラムあたりの水素吸着量に換算して比較した。また本研究では窒素吸脱着測定結果とTEM観察結果で説明したように、試料の合成法によって白金ナノ粒子がKBの粒子表面に担持されている試料(Pt/KB-L)と細孔内部に内包されてKB粒子の内部に存在する試料(KB/Pt-1.3nm、KB/Pt-1.9 nm)に別れる。このモデル図を示したものが図14である。図14aが示すように、KBのBET表面積は1340 m^2/gであり、全細孔容積は1.72 cm^3/gである。また図14bが示すように、KBの粒子外表面に白金ナノ粒子の多くが担持されている試料ではKB 1グラムあたりのBET表面積と全細孔容積は図14aに示すKBとほぼ等しくなることを窒素吸脱着測定結果で明らかにした。それに対して図14cに示すように、KBの粒子内部にほぼ全ての白金ナノ粒子が存在する試料では白金ナノ粒子によって細孔内部が塞がれるため、KB 1グラム当たりのBET表面積と全細孔容積はKB

よりも小さくなる。

本研究では全水素貯蔵量(H_{total})を、(a) 細孔内の水素分子の物理吸着量(H_{phys}) と (b) 白金ナノ粒子表面に水素分子が解離吸着して結合した水素の化学吸着量(H_{chem})、そして (c) 白金ナノ粒子表面に化学吸着した水素が炭素表面にスピルオーバーした水素の量(H_{spill}) の3に分けて考えた。また、細孔空間内への水素分子の物理吸着は、同じ測定温度では試料に含まれるKBの単位表面積あたりの H_{pysis} が等しいと仮定すると、例えば25 °Cにおける測定では、KBの水素吸脱着測定における最大圧力(3.2 MPa)での水素吸着量(14.732 cm^3/g)から表面積あたりの水素吸着量が算出できる(式1)。

$$14.732\ [cm^3/g]\ /\ 1340\ [m^2/g] = 0.01100\ [cm^3/m^2] \qquad (1)$$

続いて白金ナノ粒子を担持した試料の H_{phis} は、(1)式で算出したKBの単位表面積あたりの水素吸着量(0.01100 cm^3/m^2)と試料のKB 1グラムあたりの表面積の積で算出できる。一方、H_{chem}は白金ナノ粒子の粒径ごとに異なるがこれまでに詳細に研究されており、文献値を参考にすることができる。この値は水素原子と白金原子のモル比(H/Pt)で1.2であり[12]、この値を用いてKB 1グラムあたりに担持された白金の重量から計算した白金のモル数を基に、水素の化学吸着量を計算することができる。以上の結果から、白金ナノ粒子を担持した試料の3.2 MPaにおける全水素吸着量(H_{total})から水素の化学吸着量(H_{chem})を差し引いた水素の物理吸着量(H_{phys})とスピルオーバーした水素(H_{spill})の和を表2にまとめて示した。

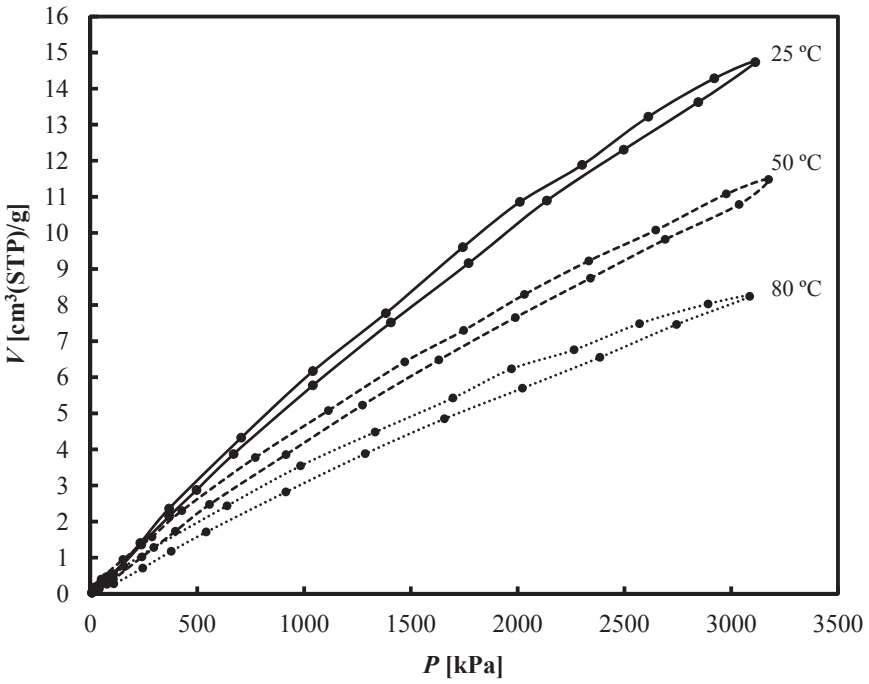


図10　KBの水素吸脱着測定結果

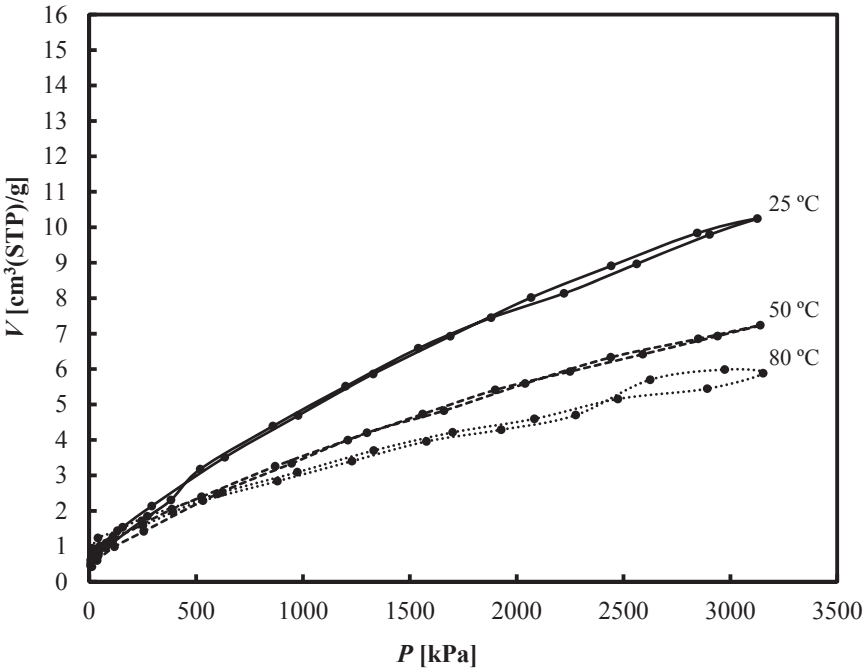


図11　KB/Pt-1.3nmの水素吸脱着測定結果

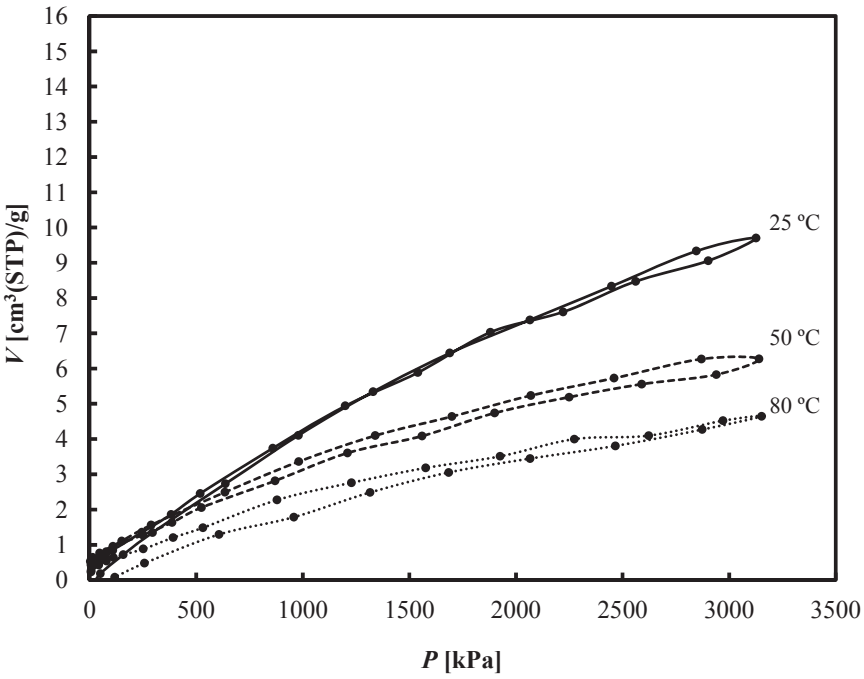


図12　KB/Pt-1.9nmの水素吸脱着測定結果

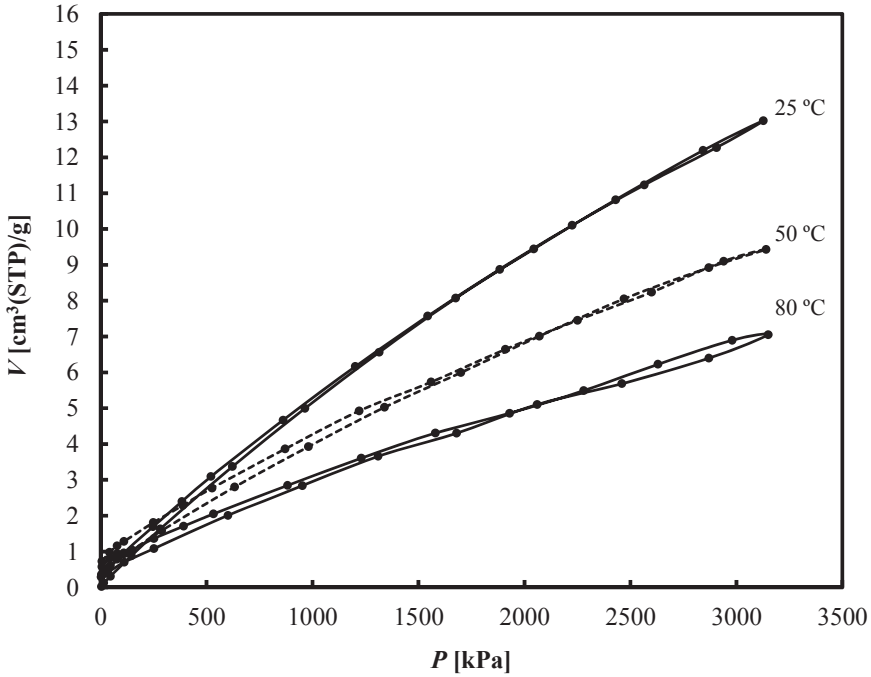
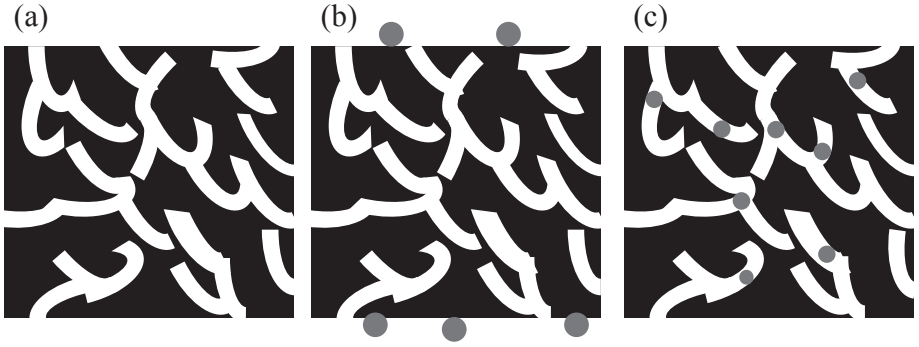


図13　KB/Pt-Lの水素吸脱着測定結果



S_{BET} =1340 m^2/g　V_{total} =1.72 cm^3/g

S_{BET} ≒1340 m^2/g　V_{total} ≒1.72 cm^3/g

S_{BET} < 1340 m^2/g　V_{total} < 1.72 cm^3/g

図14　KB(a)と金属粒子がKBの粒子外表面に担持されたKB(b)、金属粒子がKBの粒子内に担持されたKB(c)

表2　各試料の各温度における3.2MPaでのH_{phys}+H_{spill} (cm^3)^a

温度	KB	KB/Pt-1.3 nm	KB/Pt-1.9 nm	KB/Pt-L
25 ºC	0.0110	0.0074	0.0061	0.0085
50 ºC	0.0086	0.0045	0.0031	0.0055
80 ºC	0.0061	0.0031	0.0016	0.0034

$^a H_{phys} + H_{spill} = H_{total} - H_{chem}$

表2の結果から、水素の物理吸着量と化学吸着量の和がKBの物理吸着量よりも低いことが分かる。つまりこの結果は、白金ナノ粒子を用いても水素のスピルオーバーによる水素の吸着量の増加は起こらないことを示している。従来のスピルオーバーについての研究報告では試料の取り扱いが白金ナノ粒子が酸化する大気中での取り扱いであったために白金ナノ粒子表面の酸化被膜が影響したり、多孔質炭素に含まれる酸素含有量が影響したと考えられるものがほとんどである。また、試料に水素を導入してから平衡と判断するまでの時間が短いと、室温ではゆっくり起こる水素の化学吸着が終了しないために全測定圧力範囲で水素の物理吸着と化学吸着が同時に起こる。その結果、金属ナノ粒子を担持していない多孔質炭素のみの試料と比較して、吸着等温線の傾きが大きくなるためにスピルオーバーによって水素吸着量が増加したと誤解を招きやすい。一方で試料に含まれる白金の酸化や水素の化学吸着、そして含酸素官能基の影響を一切排除した我々の厳密な測定評価方法では、水素スピルオーバーは発現しないことが明らかになった。この結果は我々独自の合成手法のみならず、一般的な合成手法で調製した試料についても同じであることから、これまでのスピルオーバーにおける水素吸着測定評価は正確な評価方法ではないことが分かる。

4. まとめ

本研究では、我々独自の合成手法から均一な粒径を有する白金ナノ粒子を担持した多孔質炭素を合成することができた。この試料の特徴は担持されたナノ粒子が均一な粒径を有するのみならず、多孔質炭素の粒子表面ではなく細孔内部に内包されていることである。一方で一般的な白金ナノ粒子を担持した多孔質炭素の合成では、不均一な粒径を有するナノ粒子が担持され、担持されたナノ粒子の多くは多孔質炭素粒子の外表面に存在していた。いずれの試料を用いて3.2 MPaまでにおける水素吸脱着測定を行った結果、スピルオーバーによる水素の吸着量の増加は確認できなかった。従来の水素貯蔵量の評価方法では、白金ナノ粒子表面の酸化被膜や多孔質炭素に含まれる含酸素官能基、そして平衡と判断するまでの時間が短いためにナノ粒子表面への水素の化学吸着による水素吸着量の増加がスピルオーバーによるものと結論付けられたものと考えられる。以上の結果から、スピルオーバーによる水素貯蔵量の増加は起こらなかったものの、本研究成果から水素貯蔵量の厳密な評価方法を提供することができた。

参考文献

(1) Lachawiec Jr, A. J.; Qi, G.; Yang, R. T. *Langmuir* 2005, *21*, 11418.

(2) Li, Y.; Yang, R. T. *Journal of the American Chemical Society* 2006, *128*, 8136.

(3) Yang, F. H.; Lachawiec Jr, A. J.; Yang, R. T. *Journal of Physical Chemistry B* 2006, *110*, 6236.

(4) Li, Y.; Yang, R. T. *Journal of Physical Chemistry C* 2007, *111*, 11086.

(5) Conner, W. C.; Falconer, J. L. *Chemical Reviews* 1995, *95*, 759.

(6) Takagi, H.; Hatori, H.; Yamada, Y.; Matsuo, S.; Shiraishi, M. *Journal of Alloys and Compounds* 2004, *385*, 257.

(7) Takagi, H.; Hatori, H.; Yamada, Y. *Chemistry Letters* 2004, *33*, 1220.

(8) Wang, L.; Yang, F. H.; Yang, R. T.; Miller, M. A. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2009, *48*, 2920.

(9) Wang, Z.; Yang, F. H.; Yang, R. T. *The Journal of Physical Chemistry C* 2010, *114*, 1601.
(10) Fang, B.; Kim, J. H.; Lee, C.; Yu, J.-S. *The Journal of Physical Chemistry C* 2007, *112*, 639.
(11) Sun, Y.; Zhuang, L.; Lu, J.; Hong, X.; Liu, P. *Journal of the American Chemical Society* 2007, *129*, 15465.
(12) Bus, E.; van Bokhoven, J. A. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2007, *9*, 2894.