

新規水素貯蔵材料の開発

黒岡 和巳, 畑 秀樹, 米住 元匡, 上野 巖, 小林 信幸
パナソニック株式会社

1. はじめに

再生可能エネルギーで発電した電力での水の電気分解や人工光合成によって製造された水素を燃料電池車 (FCV) や家庭用電源(エネファーム)へ応用する技術は、究極の CO₂ フリーのエネルギー技術として世界中で注目されている。『CO₂ フリー水素技術』を確立するためには、水素の大量貯蔵技術が必要不可欠であり、再生可能エネルギーの弱点である不安定さを克服できる最も重要な必須技術の一つである。現在は、水素貯蔵合金の他に、圧縮・液化、水素化物への変換などが検討されている^{[1][2]}。

我々は、6 wt%以上の水素貯蔵と 100℃以下での水素放出が可能な多孔性材料と金属触媒の複合材料による水素貯蔵材料の開発を目的として、Pd 置換ゼオライト^[3]を用いて水素貯蔵メカニズムを調べた。

2. 実験

2-1 試料

測定試料は以下の2種類である。

試料①：ゼオライト (13X) にPdを約7 at%導入したものをBNと混合して錠剤に成型したもの。

試料②：上記試料を He 雰囲気で 600℃10 分間の熱処理を施したもの。

2-2 実験方法

XAFS測定条件は以下の通りである。

測定方法：高温セルを用いたin-situ QXAFS測定 (図 1 参照)

使用ビームライン：SAGA-LS BL07

測定条件：Pd-K端を測定

測定雰囲気：2%水素+98%ヘリウム混合ガスを100 cc/min流しながら、XAFS測定を実施した。

測定シーケンスは以下の通りである。

試料①：室温下で上記の水素+ヘリウム混合ガスを

流しながら、2 分間隔でデータを取得する in-situ QXAFS 測定 (1 回目) を実施し、XANES 領域の変化がなくなるまで水素を貯蔵させた。その後、ヘリウム (100%) を流しながら 600℃まで昇温して、600℃で 10 分間加熱したのち、室温まで冷却し、水素+ヘリウム混合ガスを再度流しながら、in-situ QXAFS 測定 (2 回目) を XANES 領域の変化がなくなるまで実施した。

試料②：He 雰囲気、600℃で 10 分間加熱したのち、室温まで冷却し、水素+ヘリウム混合ガスを流しながら、2 分間隔でデータを取得する in-situ QXAFS (1 回目) 測定を実施し、XANES 領域の変化がなくなるまで水素を貯蔵させた。その後、ヘリウム (100%) を流しながら 600℃まで昇温して、600℃で 10 分間加熱したのち、室温まで冷却し、水素+ヘリウム混合ガスを再度流しながら、in-situ QXAFS 測定 (2 回目) を XANES 領域の変化がなくなるまで実施した。

また、水素吸着量の測定条件は、以下の通りである。

装置：Bel-sorp (マイクロトラックベル社製)

試料調整：粉末約 0.2 g を真空加熱 (10⁻² kPa、400℃ 30 分間) により吸着ガスを除去

測定条件：上記条件で調整した上記粉末を 25℃で 0.001~100 kPa の範囲で水素吸着

TEM 観察条件は、以下の通りである。

観察装置：JEM-2100F (日本電子社製)

観察条件：加速電圧 200 kV

試料調整：粉末状試料をマイクログリッド上に分散

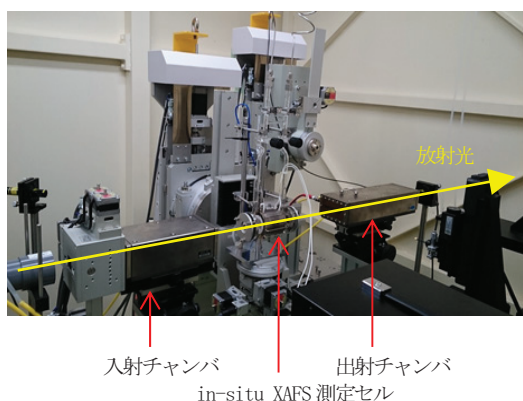


図 1 実験装置

3. 結果及び考察

図 2 に試料①の動径構造関数を示す。水素貯蔵前では、1.5 Å 付近に Pd-O と考えられるピークが認められる。このピークは水素流通により消失し、2.5 Å 付近に Pd-Pd と考えられるピークが出現する。また、Pd-Pd ピークは、600°C で 10 分間加熱すると Pd-Pd 距離がわずかに短くなったが、2 回目の水素貯蔵で長くなり、再加熱処理で再び短くなった。この Pd-Pd 距離の変化には可逆性があり、Pd-Pd 距離が長くなったのは、Pd-Pd 間に水素が入って Pd-H-Pd が形成されたためであると考えられる。

次に、図 3 に試料②の動径構造関数を示す。試料を水素貯蔵前に 600°C He 雰囲気中で 10 分間熱処理を行うことで、Pd-O 由来のピークは消失し、初期から Pd-Pd と考えられるピークが出現した。この Pd-Pd 距離は、試料①の熱処理後の距離と一致していた。また、水素流通により、Pd-Pd 距離がわずかに長くなり、試料①の水素吸着後の距離と一致していた。試料①と同様に、この変化には可逆性があることがわかった。

図 4 に試料①の水素吸着量を示す。金属 Pd と異なり、 $P/P_0=1E-5$ の低圧から水素の吸着（1 段階）が起こり、さらに金属 Pd よりも低圧の $P/P_0=1E-2$ で水素の吸着（2 段階）が起こる 2 段階吸着が起こっていることがわかった。XAFS 測定結果と併せて考えると、この 1 段階の水素吸着は、Pd-O の還元で水素が消費されたことを示していると考えられる。また、2 段階の水素吸着は、図 5 に示すようにゼオライト内に約 40 Å のナノ Pd クラスタが形成されていることから、

ナノ化の効果により、金属 Pd よりも低圧で貯蔵が起こっていると考えられる。

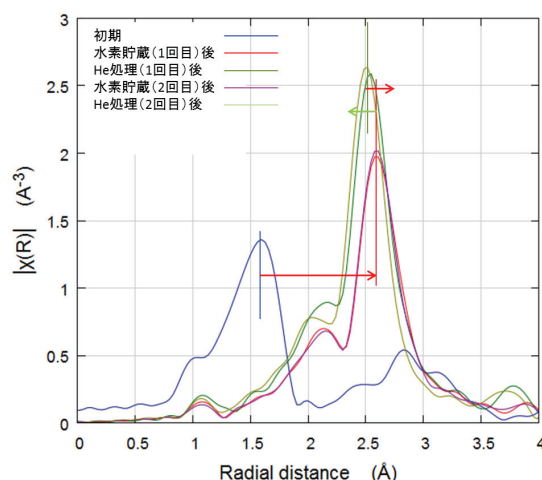


図 2 試料①の Pd の動径構造関数

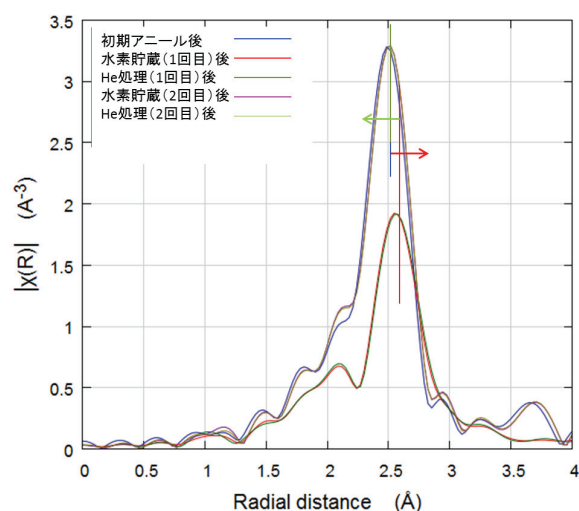


図 3 試料②の Pd の動径構造関数

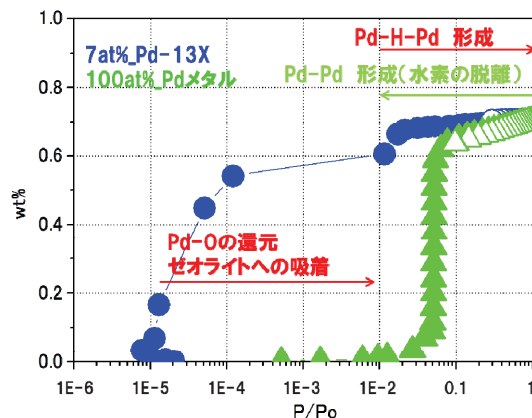


図 4 試料①の水素の吸着量

しかし、Pd クラスタの大きさはゼオライト (13X) の空孔サイズ (13 Å) よりも大きなものであり、Pd クラスタ形成でゼオライト骨格が壊れていること

がわかった。

応とのかかわり<特集>”，触媒, 33, 271 (1991).

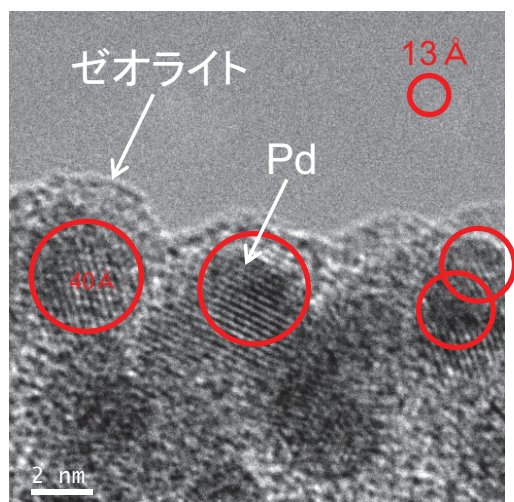


図5 試料①のTEM観察結果

以上の結果から、Pd 置換ゼオライトの水素貯蔵メカニズムは、Pd 置換ゼオライト中の Pd は、合成後に空孔内で Pd-O クラスターとして存在し、水素処理または還元処理でナノ Pd クラスターに変化していると考えられる。このナノ Pd クラスターがバルクの Pd 金属よりも低圧での水素貯蔵を可能にしたと考えられる。

4. まとめ

Pd 置換ゼオライトを用いて水素貯蔵メカニズムを調べ、ナノ Pd クラスターの効果を確認した。ナノ Pd クラスターの大きさを変えたり、ゼオライトを重量の軽い他の材料に変えたりすることによって、水素貯蔵量の増加が望めると考えられる。

謝辞:

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務の結果として得られたものである。

参考文献

- [1] 西宮伸幸, “水素貯蔵材料開発の将来展望”, 水素エネルギーシステム, 37, 348 (2012).
- [2] 有賀 哲也, “パラジウムによる水素吸収と水素化反応”, 表面科学, 27, 341 (2006).
- [3] 福西 快文, “金属における吸着水素と吸蔵水素の電子状態と反応性 (表面水素とバルク水素その触媒反