

新規水素貯蔵材料の開発

黒岡 和巳, 畑 秀樹, 米住 元匡, 小林 信幸
パナソニック株式会社

はじめに：

『CO₂フリー水素技術』の確立には、水素の大量貯蔵技術が必要不可欠である。我々は、6wt%以上の水素貯蔵と 100°C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 置換ゼオライトを用いて水素貯蔵メカニズムを調べた。

実験：

ゼオライト (13X) に Pd を約 7at%導入した試料を、2%水素+98%ヘリウム混合ガスを 100 cc/min 流しながら、Pd-K 端の in-situ XAFS 測定を実施した。併せて、水素吸着量の測定と、水素吸着後の試料の TEM 観察も実施した。

結果・考察：

in-situ XAFS 測定の結果、水素流通初期に PdO の還元が起こって Pd-Pd が形成され、Pd-Pd 間に水素が吸着していると考えられた。水素吸着量測定では、水素分圧が低い領域での PdO の還元と、金属 Pd よりも低い水素低圧での水素吸着が起こっていると考えられる結果を示した。また、TEM 観察の結果、水素吸着後にゼオライト中に 40 Å のナノ Pd 粒子が形成されていることが確認できた。これは、ゼオライト (13X) の空孔サイズ (13 Å) よりも大きなものであることから、Pd クラスター形成でゼオライト骨格が壊れていることがわかった。

Pd 置換ゼオライトを用いて水素貯蔵メカニズムを調べて、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。

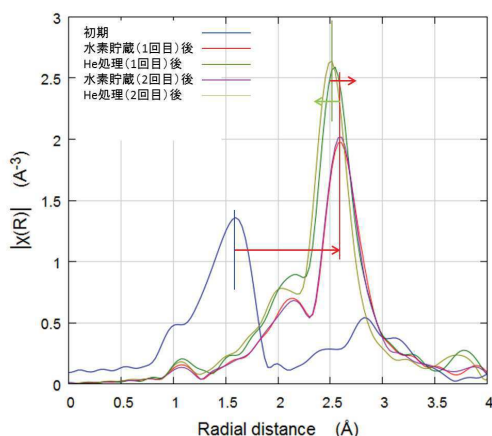


図1 Pdの動径構造関数

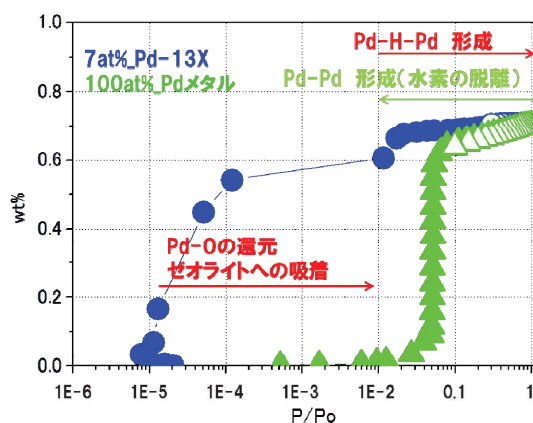


図2 水素吸着量

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。

第12回九州シンクロトロン光研究センター研究成果報告会

新規水素貯蔵材料の開発

パナソニック株式会社

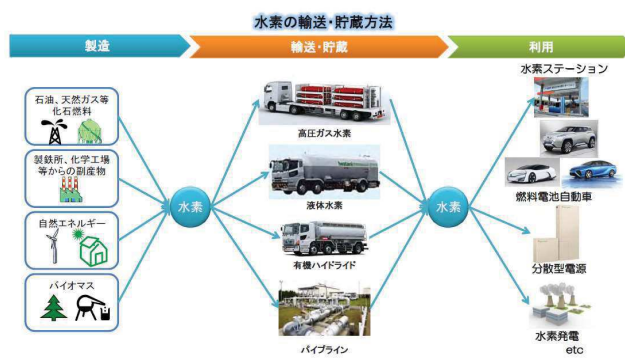
黒岡 和巳, 畑 秀樹, 米住 元匡, 小林 信幸

アウトライン

1. 背景・目的
2. 試料合成
水素吸着等温線
3. 実験&結果
in-situ XAFS
TEM
in-situ FT-IR
4. 水素貯蔵メカニズムの考察
5. まとめ

1. 背景・目的
2. 試料合成
水素吸着等温線
3. 実験&結果
in-situ XAFS
TEM
in-situ FT-IR
4. 水素貯蔵メカニズムの考察
5. まとめ

背景・目的



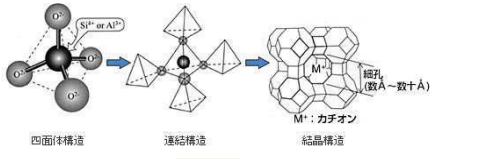
背景・目的

- 現状 燃料電池自動車
走行距離500km ≒ 水素5kg
70MPaの大型水素ボンベ 2本搭載
- MgNi系水素貯蔵合金 放出温度300℃以上
- 課題 高圧・高温
- 目標 6wt%以上の水素貯蔵能力
100℃以下で水素を放出

1. 背景・目的
2. 試料合成
水素吸着等温線
3. 実験&結果
in-situ XAFS
TEM
in-situ FT-IR
4. 水素貯蔵メカニズムの考察
5. まとめ

試料合成法の検討

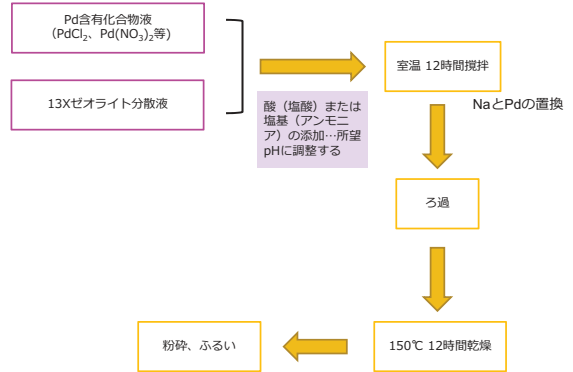
- ・Pdは水素貯蔵金属として知られている。
- ・ゼオライトは、規則的な空洞を有する。



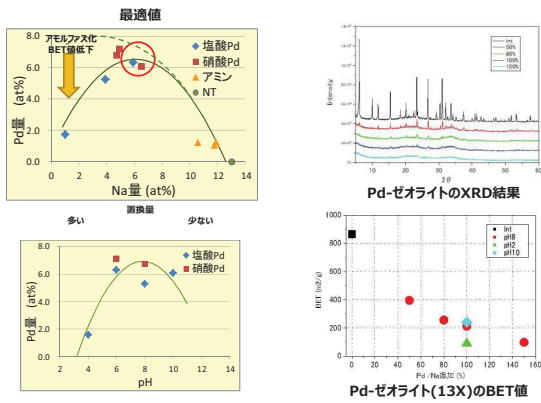
Pd担持ゼオライトを合成することで、
水素貯蔵特性が向上できないか？

Pdへの水素貯蔵とゼオライトへのスピルオーバー効果

Pd担持ゼオライトの合成方法

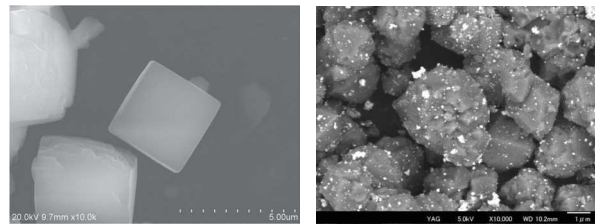


合成結果



合成結果

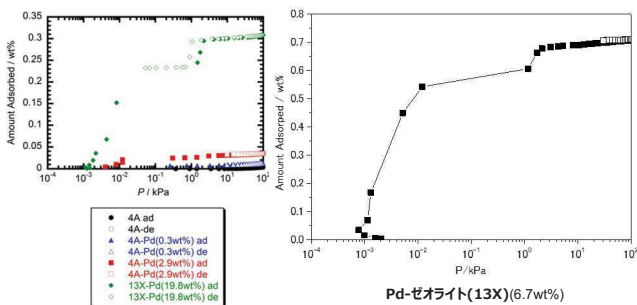
塩化パラジウムを用いた合成結果



13Xゼオライトの初期状態

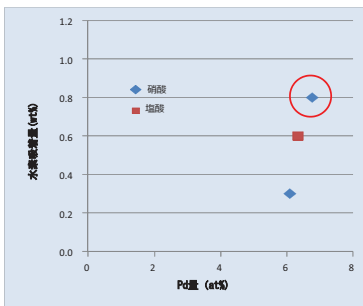
Pd-ゼオライト(13X)
表面にPdが析出
ゼオライトの形状が変化

水素吸着等温線



水素貯蔵量

約0.8%の水素を貯蔵する Pd担持ゼオライトを合成



1. 背景・目的

2. 試料合成

水素吸着等温線

3. 実験&結果

in-situ XAFS

TEM

in-situ FT-IR

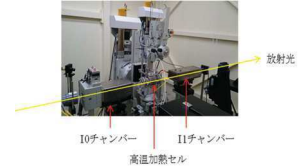
4. 水素貯蔵メカニズムの考察

5. まとめ

in-situ XAFS測定

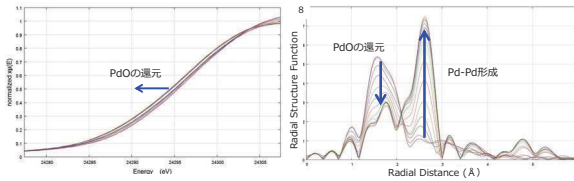
測定条件

測定試料：ゼオライト (13X) にPdを約7at%導入したものを錠剤に成型
測定方法：高温セルを用いたin-situ QXAFS測定
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100cc/min
測定シーケンス：室温下で上記水素混合ガスを流しながら、2分間隔でデータを取得
①XANES領域の変化がなくなるまで水素を貯蔵
②ヘリウム (100%) を流しながら600°Cまで昇温
③600°Cで10分間加熱後、室温まで冷却
④再度、水素混合ガスを流しながら、in-situ QXAFS測定

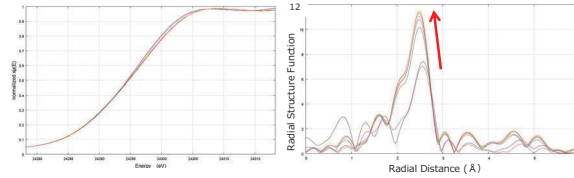


XAFS測定結果

水素の貯蔵過程 (室温 2%水素+98%ヘリウム混合ガス)

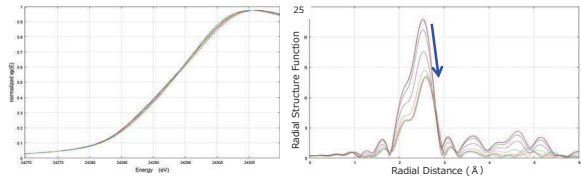


水素の放出過程 (室温 100%ヘリウムガス)

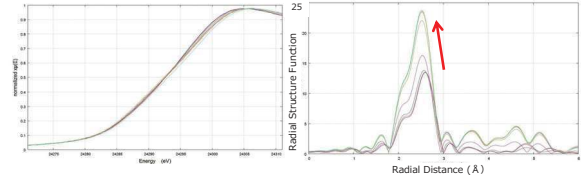


XAFS測定結果

水素の再貯蔵過程 2回目 (室温 2%水素+98%ヘリウム混合ガス)

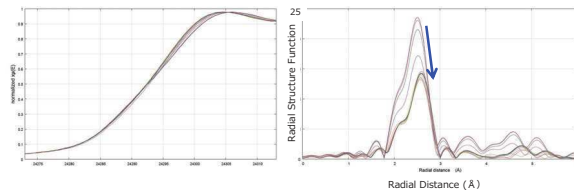


水素の再放出過程 2回目 (室温 100%ヘリウムガス)

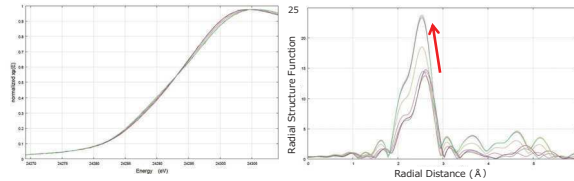


XAFS測定結果

水素の再貯蔵過程 3回目 (室温 2%水素+98%ヘリウム混合ガス)

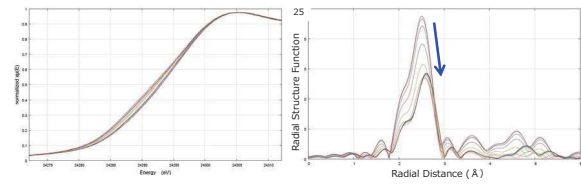


水素の再放出過程 3回目 (室温 100%ヘリウムガス)

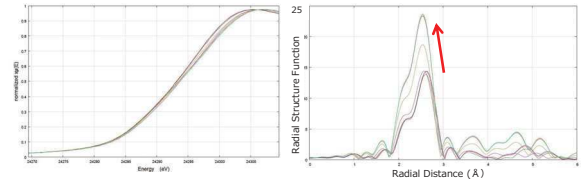


XAFS測定結果

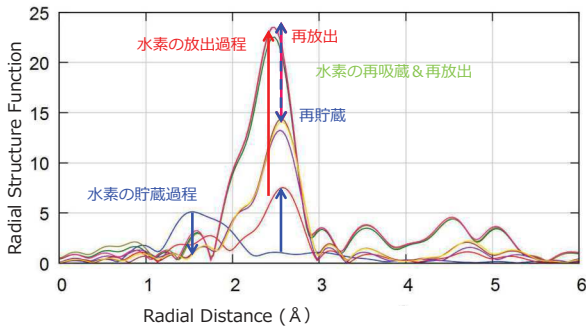
水素を再貯蔵過程 4回目 (室温 2%水素+98%ヘリウム混合ガス)



水素を再放出過程 4回目 (室温 100%ヘリウムガス)



XAFS測定結果

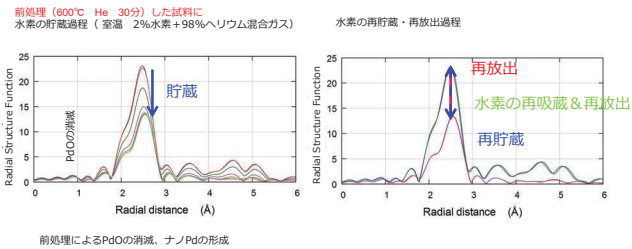


in-situ XAFS測定

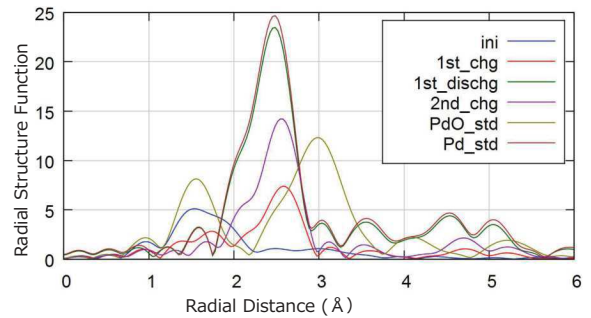
測定条件

測定試料：ゼオライト (13X) にPdを約7at%導入したものを錠剤に成型
 測定方法：高温セルを用いたin-situ QXAFS測定
 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100cc/min
 測定シーケンス：前処理 (600°C・He 30分) した試料に
 室温下で上記水素混合ガスを流しながら、2分間隔でデータを取得
 ①XANES領域の変化がなくなるまで水素を貯蔵
 ②ヘリウム (100%) を流しながら600°Cまで昇温
 ③600°Cで10分間加熱後、室温まで冷却
 ④再度、水素混合ガスを流しながら、in-situ QXAFS測定

XAFS測定結果



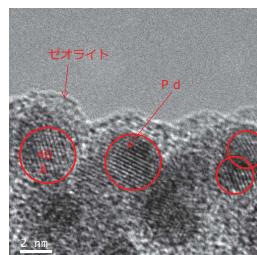
XAFS測定結果



TEM観察結果



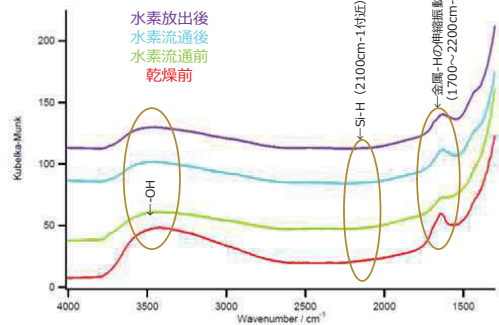
Pd-ゼオライト(13X) (水素貯蔵前)



Pd-ゼオライト(13X) (0.8%水素貯蔵後)

in-situ FT-IR測定結果

ゼオライト表面に水素が吸着しているか？



ゼオライト表面への水素吸着はない

1. 背景・目的

2. 試料合成

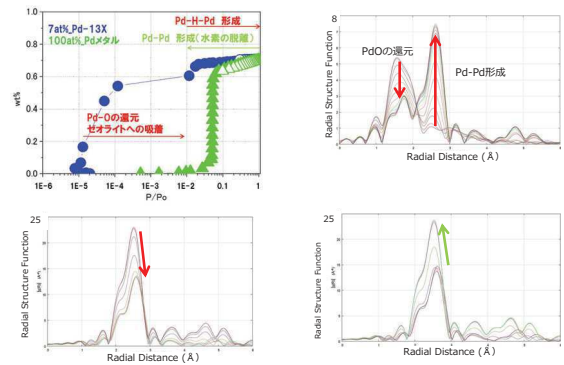
3. 実験&結果

水素吸着等温線
in-situ XAFS
TEM
in-situ FT-IR
ESR

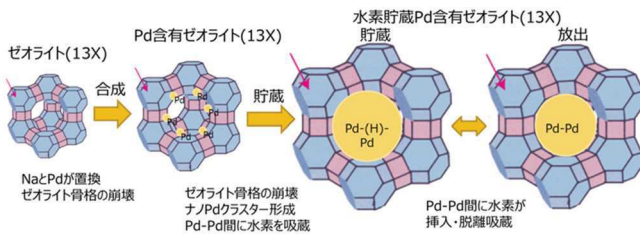
4. 水素貯蔵メカニズムの考察

5. まとめ

水素貯蔵モデル



水素貯蔵モデル



1. 背景・目的

2. 試料合成

3. 実験&結果

水素吸着等温線
in-situ XAFS
TEM
in-situ FT-IR
ESR

4. 水素貯蔵メカニズムの考察

5. まとめ

5. まとめ

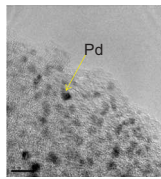
- 約0.8%の水素を貯蔵をするPd担持ゼオライトを合成
- 室温での水素の貯蔵・放出を確認
- 水素貯蔵過程でPdナノクラスターが形成され、水素を貯蔵
- スパルオーバーは観察されなかった

課題

- ゼオライトを活性炭、グラフェン、MOFなどに変更軽量化
- Pdサイズの最適化
- Pd量の削減 (Pd合金の検討)

謝辞:

本成果は、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。



Pd担持活性炭

ご清聴いただき、ありがとうございました。