

GXに向けた**水素**を“**使いこなす**”ための最先端研究

ポリマー系水素貯蔵材料： 循環型水素貯蔵エコマテリアルとしての展開

小柳津 研一

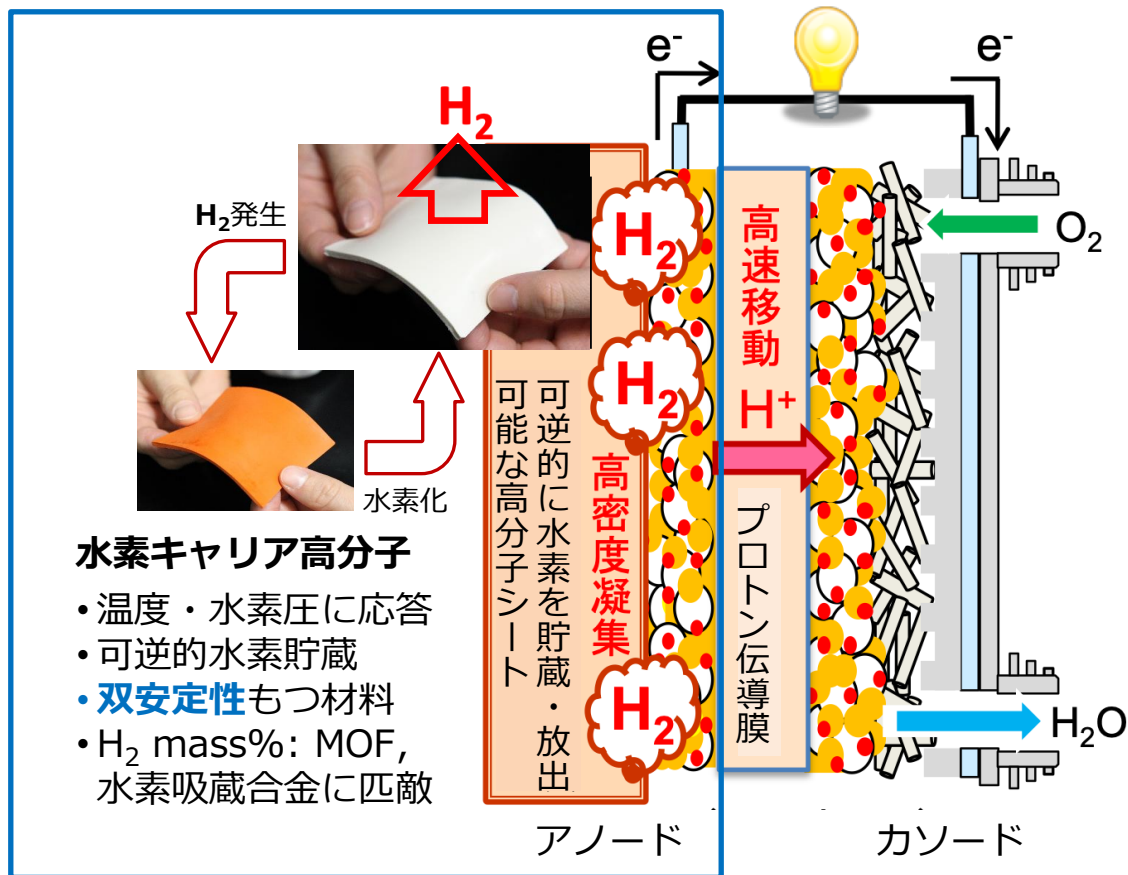
早稲田大学

理工学術院 先進理工学研究科

応用化学専攻 教授

リチャージャブル燃料電池

プロトン導電膜と水素キャリア高分子を組み合わせた創蓄電デバイス



特徴

- 高圧水素ポンベ不要
- 小型軽量
- 高い出力密度・エネルギー密度・耐久性

性能

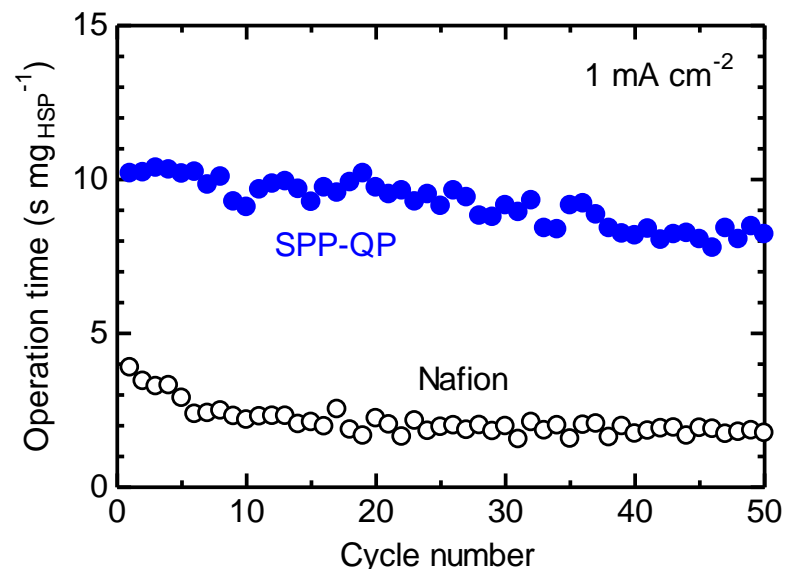
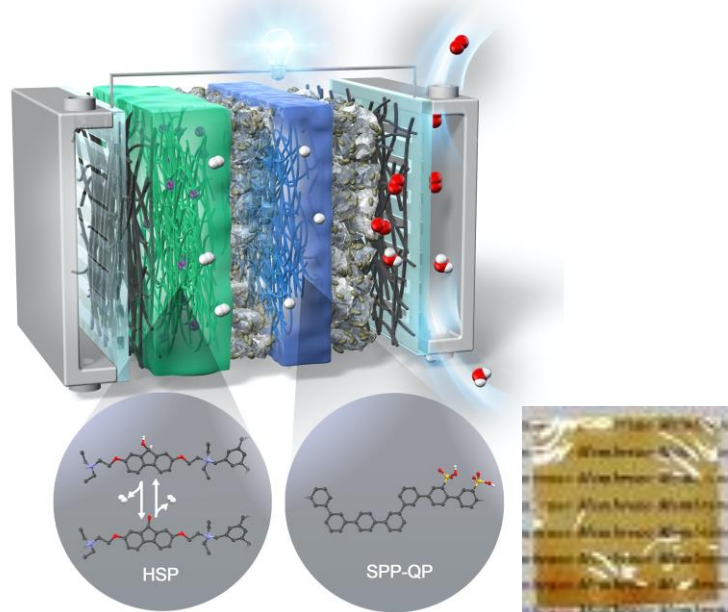
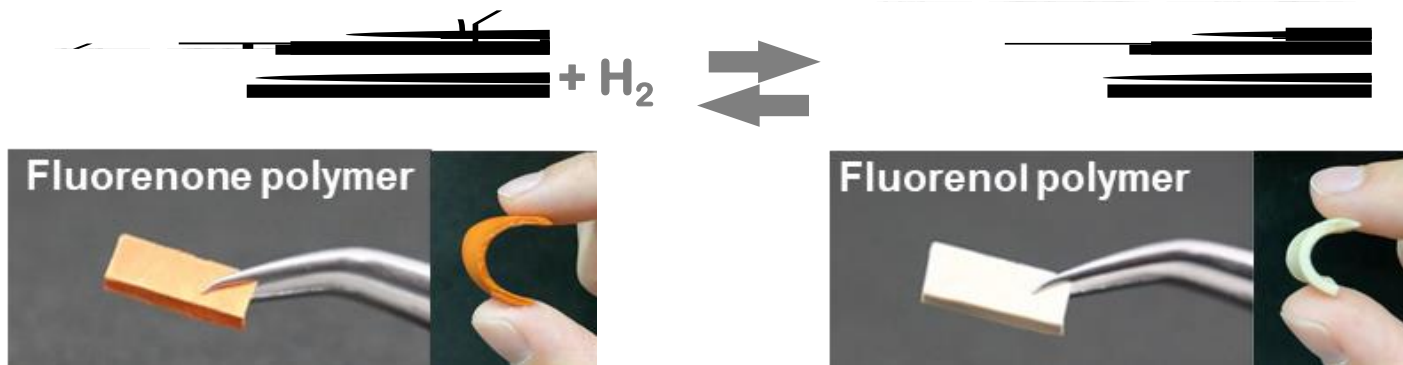
- 水素キャリア高分子シート
 - 水素貯蔵密度 5 wt%
 - 0.8 cm厚
- 1 A/cm², 1 h発電可能

ポリマー系水素貯蔵材料

研究の方向性

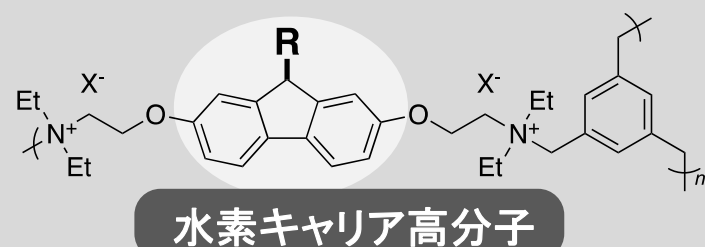
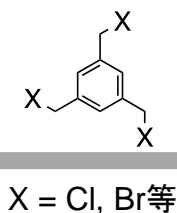
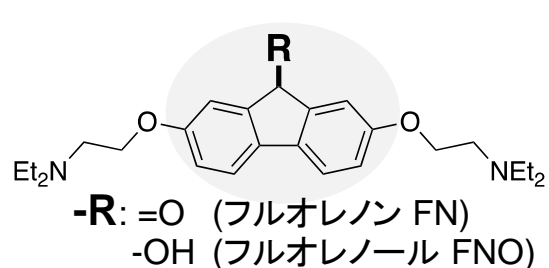
- 高密度水素貯蔵
- 高速水素発生

リチャージャブル燃料電池のサイクル特性



- 一定電流密度において50回繰り返し安定的に充放電可能
- PEMとして気体透過係数が小さいSPP-QP膜を用いて、係数が大きなNafion膜を用いた場合より高性能（発電可能時間が長い）を実証（山梨大・宮武研究室）

水素キャリア高分子による可逆的水素貯蔵



水素キャリア高分子の基本性能

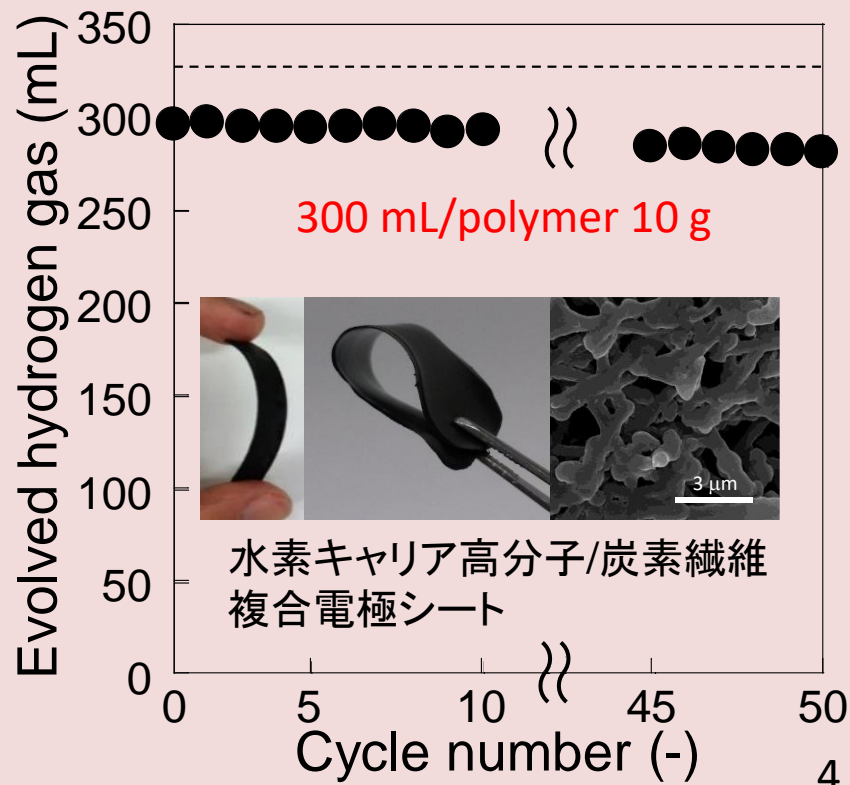


- 80-100℃加温により1g当り30~150 mL H₂ガス発生
- H₂ガスを常温・常圧で**直接固定**, あるいは「水」をプロトン源として-1.5 V 印加で水素固定 (**電解水素化**)
- 優れた発生・固定サイクル特性 (50回試験, 劣化なし)
- 水素化の前後で共に安定, 室温・大気下で長期保存可 (3カ月後の変性なし)



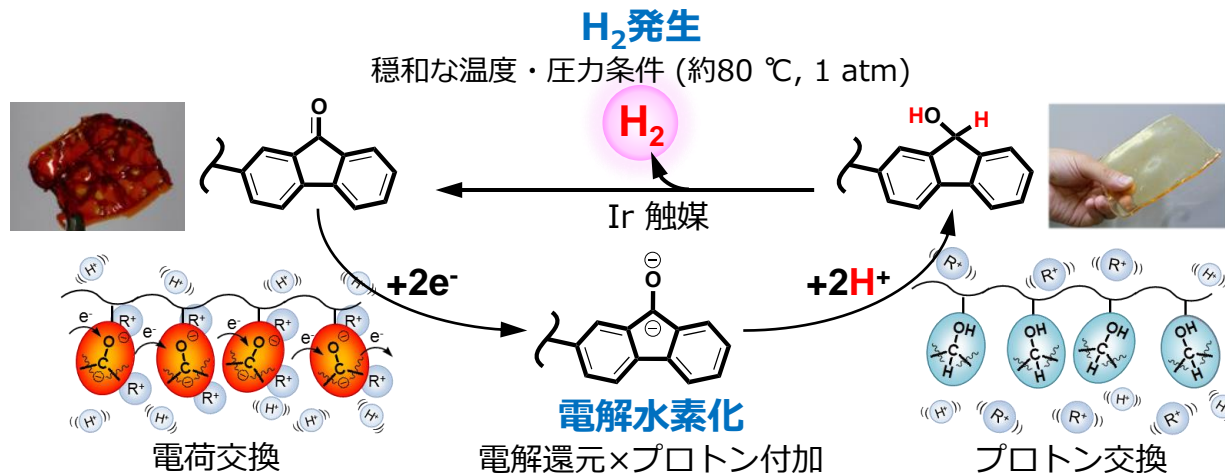
水素キャリア高分子を封入した気密バッグを用いた水素固定/発生サイクル試験デモ

電解水素化の優れたサイクル特性

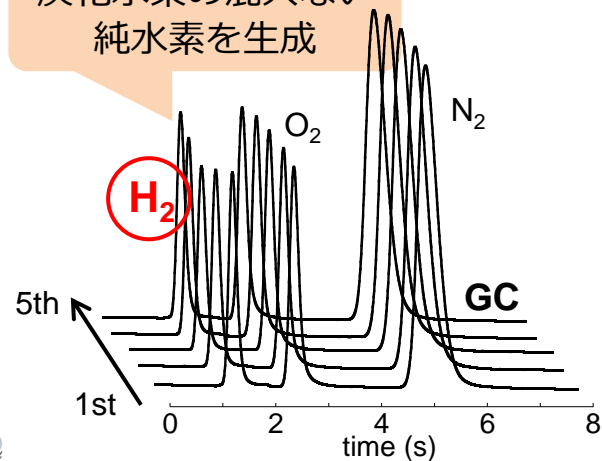


有機反応席の電解水素化

水電解を介した水素キャリア高分子からの水素発生機構



炭化水素の混入ない
純水素を生成



可逆的な水素貯蔵・発生, >50回劣化なし

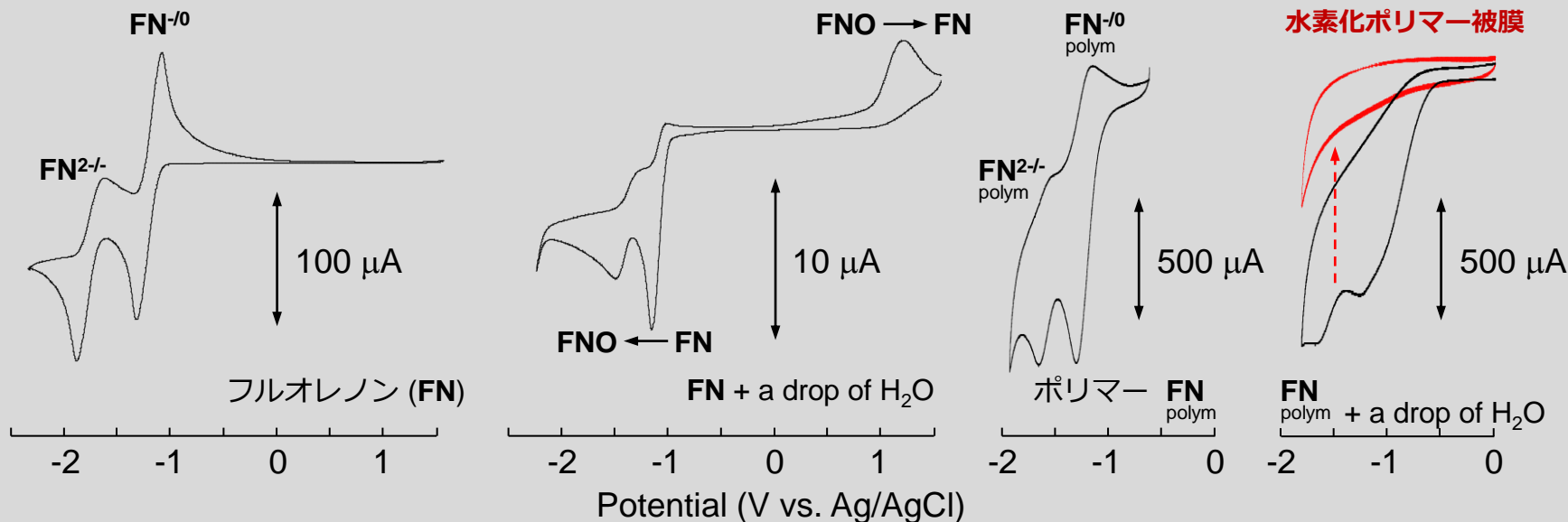
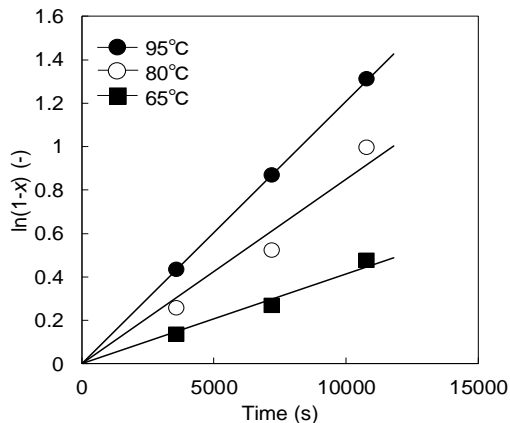
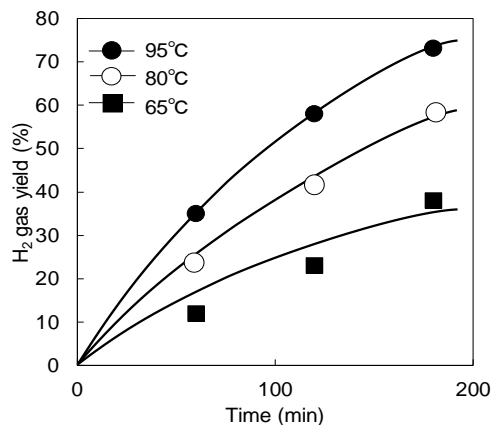
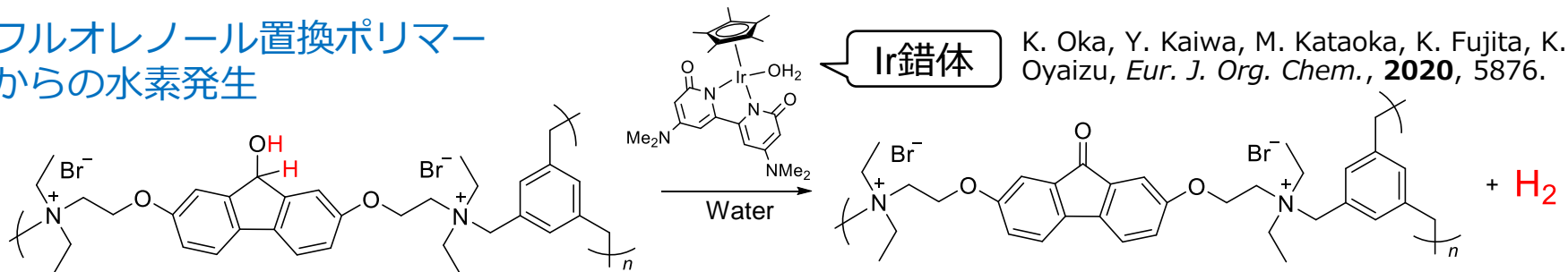


Fig. Cyclic voltammetry of FN and FN_{polym}/carbon electrode in 0.1 M TBABF₄/AN at 50 mV/s

水素の放出速度 (反応速度定数)

フルオレノール置換ポリマーからの水素発生



A + B → C (二次反応)

A: フルオレノール高分子, B: Ir 触媒

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \left(\frac{[A][B]_0}{[B][A]_0} \right) = -kt$$

$$[B] = [B]_0 \text{ より } \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \left(\frac{[A]}{[A]_0} \right) = -kt$$

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln(1 - x) = -kt \quad (x: \text{転化率})$$

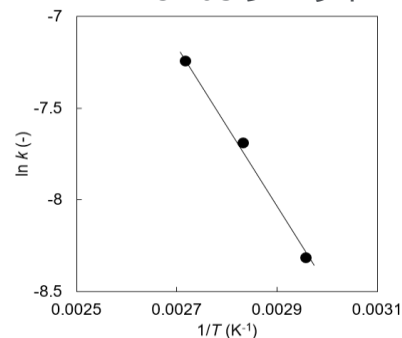
$$k = 7.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ (at } 95^\circ\text{C)}$$

Table Dehydrogenation of the fluorene polymer

Temperature (°C)	[catalyst] (mg/mL)	H ₂ gas yield (%)			
		30 min	60 min	120 min	180 min
65	10	0	12	23	38
80	10	15	23	41	63
95	10	19	35	58	73
95	5	-	17	-	-

$$v = k_{\text{obsd}} [\text{フルオレノール置換ポリマーの反応席}] [\text{Ir触媒}]$$

Arrhenius プロット



活性化エネルギー

$$E_a = 37 \text{ kJ/mol}$$

標準反応エンタルピー

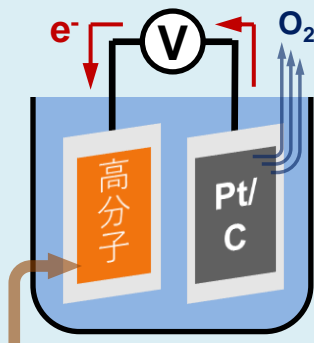
$$\Delta H^\circ = 54.9 \text{ kJ/mol}^{(1)}$$

1) M. J. S. Monte et al., *J. Chem. Eng. Data* **2012**, 57, 2486-2496.

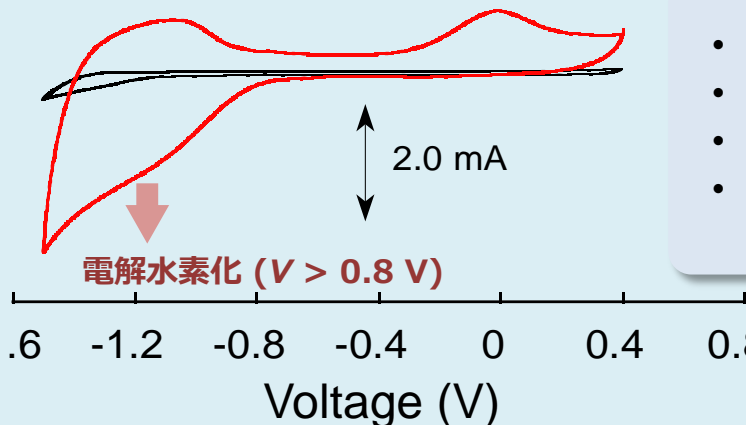
キノキサリン置換ポリマーを介した水電解

水素キャリア高分子の水電解水素化

簡単な無隔膜セルによる
水中での電圧印加



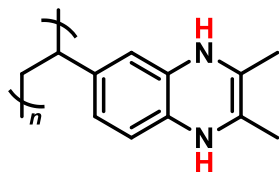
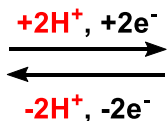
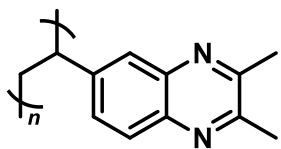
高分子/SWNT/PVdF (7/2/1 w/w/w)
GC ($\phi = 0.97$ mm) 上に被覆
0.1 M Na₂SO₄ (pH = 1), 10 mV/s



特徴

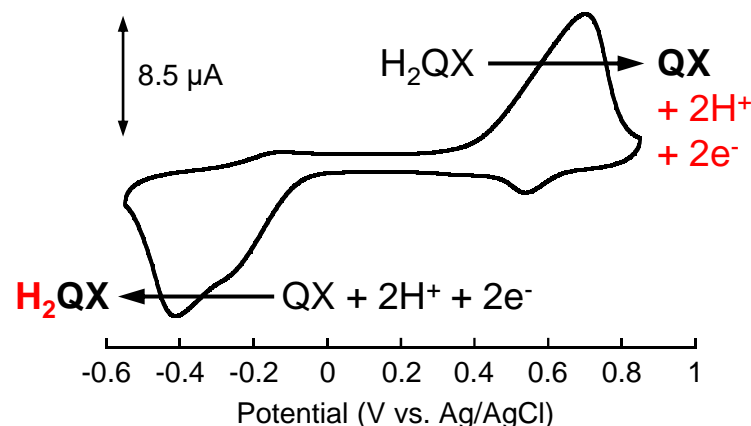
- 水電解を伴う水素固定
- 簡易な一室型電解装置
- 2電極 (電圧印加のみ)
- 水素/酸素の分離不要
(水素は「高分子固体」に固定)

➔ 分子設計により, 更なる
低電圧化(省エネ化) 可能



キノキサリン 3電極 (電位制御)
(QX) ポリマー による電解水素化

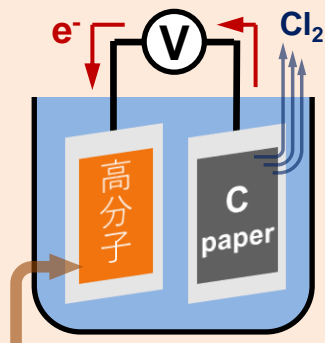
水素化された
H₂QX ポリマー



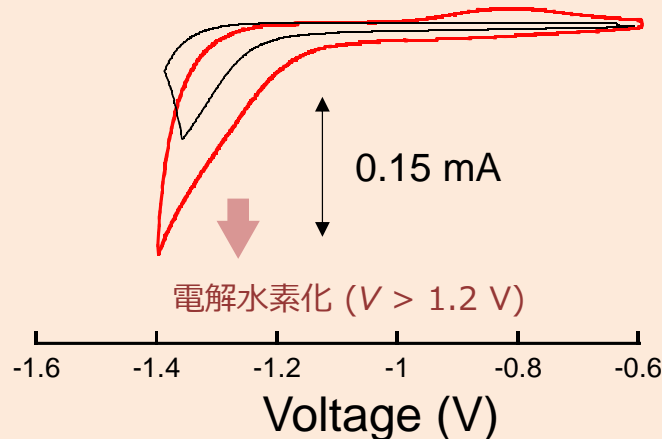
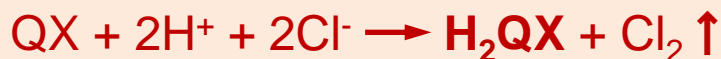
食塩水電解による塩素フリー水素の生成

水素キャリア高分子の食塩水電解による水素化

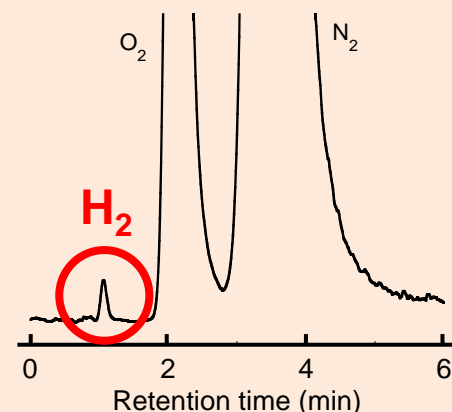
無隔膜セルによる
食塩水中での電圧印加



高分子/SWNT/PVdF (7/2/1 w/w/w)
GC ($\phi = 0.97$ mm) 上に被覆
0.1 M NaCl (pH = 1), 10 mV/s



水素化体からの水素発生



特徴

- 海水中での電解水素化
- 貴金属電極不要 (炭素電極)
- 一室電解槽での電圧印加
- 水素化体はCl₂に対し安定 (キャリア高分子のロバスト性)

利点

- 水素を高分子に安定貯蔵
 - 塩素を水素貯蔵高分子から分離可能 (腐食性ガスによる装置劣化・環境負荷低減)
- 海水からの大規模・持続的水素生成



- 洋上風力による電解水素化
- 再エネルギー貯蔵・輸送

水素キャリア高分子を介した水電解の特徴

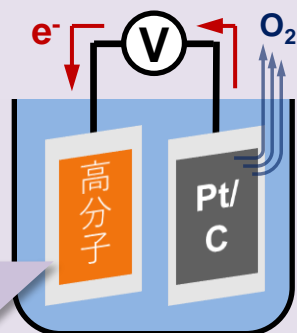
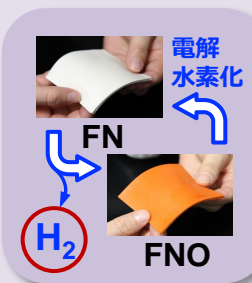
常温電解プロセスの比較 1)

水素キャリア高分子の
電解水素化

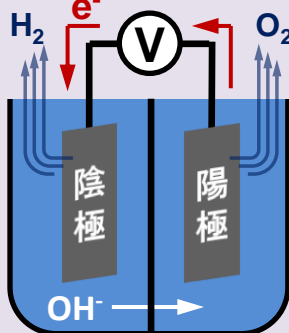
アルカリ
水電解

固体高分子形
水電解

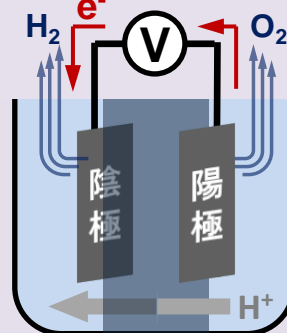
有機ヒドライドの
電解水素化



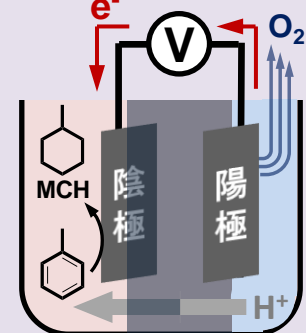
無隔膜



隔膜



イオン交換膜



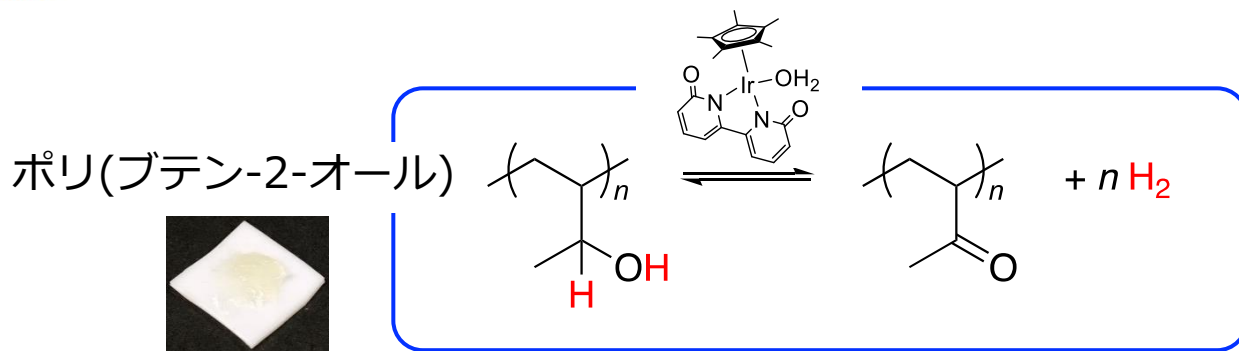
イオン交換膜

フィード	水 (Na ₂ SO ₄)	KOH, NaOH溶液	純水	トルエン, 純水
隔膜	不要 (一室電解槽)	OH ⁻ 交換膜	H ⁺ 交換膜	H ⁺ 交換膜
酸素の分離	不要 (水素付加体が安定)	必要 (再反応抑止)	必要 (再反応抑止)	不要
必要電力	0.42 kWh/Nm ³	5 ~ 7 kWh/Nm ³	5 ~ 7 kWh/Nm ³	1.6 kWh/Nm ³
水素純度	高純度	高純度	高純度	HC混入
規模	大型化可能	大型化可能	50 Nm ³ /h程度	50 Nm ³ /h程度 2)

1) 高温水蒸気電解を除く。

2) 岡田佳巳, 「水素の大規模貯蔵輸送技術開発と将来の展望」, CHIYODAテクニカルレビュー, 1 (1), 2020, p.5.

水素キャリア高分子の拡張 (1)

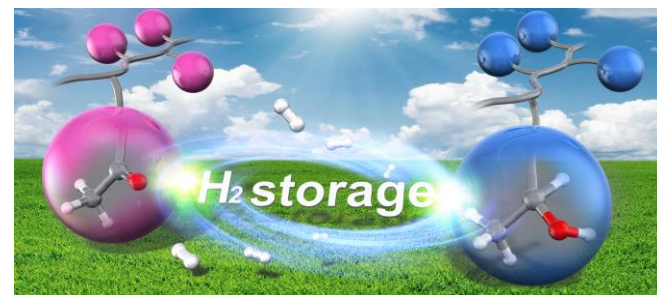
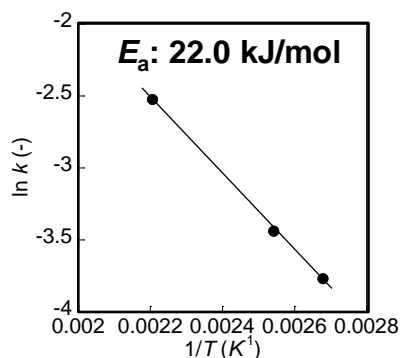
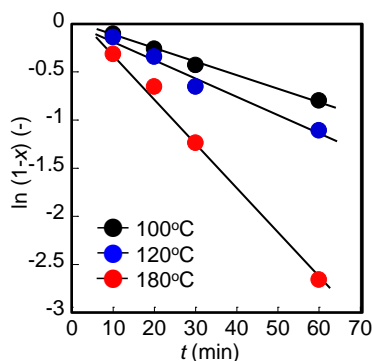
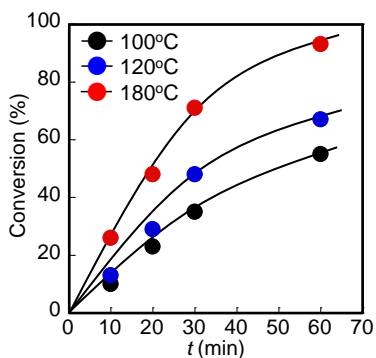


質量水素密度:
2.8 wt%

擬一次反応速度式による解析

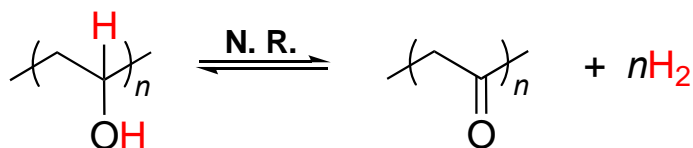
H₂ 発生

$v = k' [\text{反応席}] (k' = k[\text{Ir触媒}]_0)$ Arrhenius プロット



生分解性高分子への展開

ポリ(ビニルアルコール)
(PVA, ポバール)



4.6 wt%

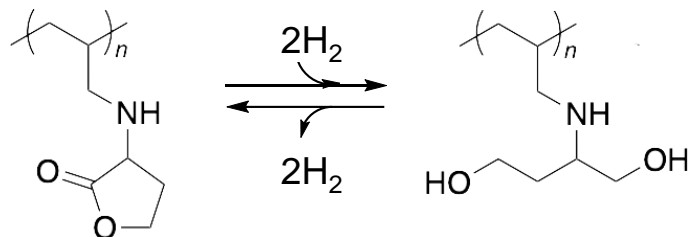
不活性

酸素酸化, 脱水素酵素, etc.

酸化分解・劣化

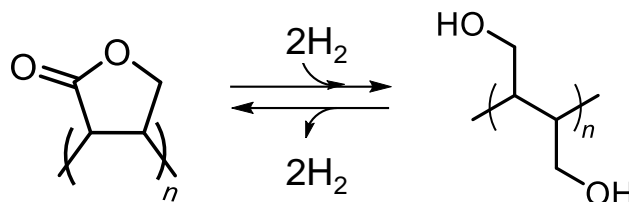
水素キャリア高分子の拡張 (2) : 高速化

ブタンジオール置換ポリマー



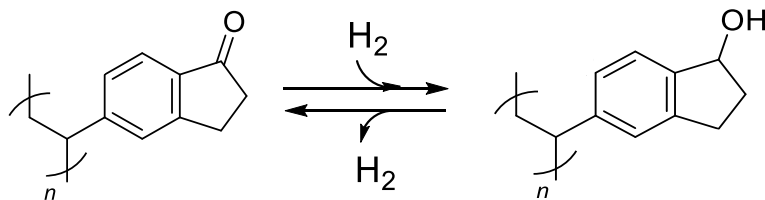
質量水素密度
2.8 wt%

主鎖型2,3-ジメチル-1,4-ブタンジオールポリマー



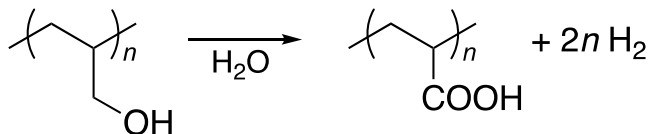
4.5 wt%

インダノン置換ポリマー



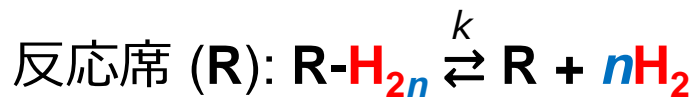
1.5 wt%

ポリ(アリルアルコール)

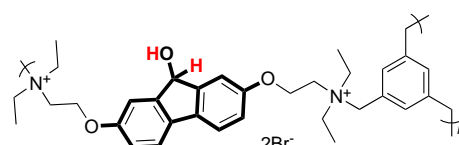
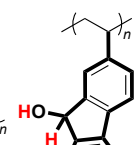
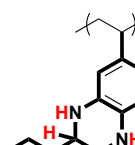
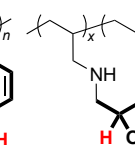
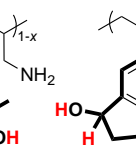
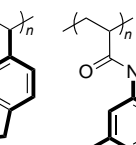
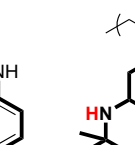
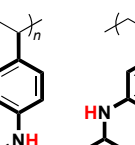
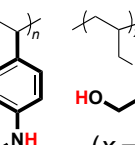
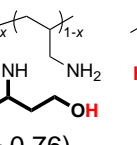
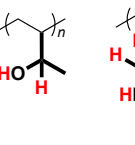
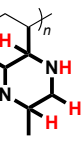


不可逆

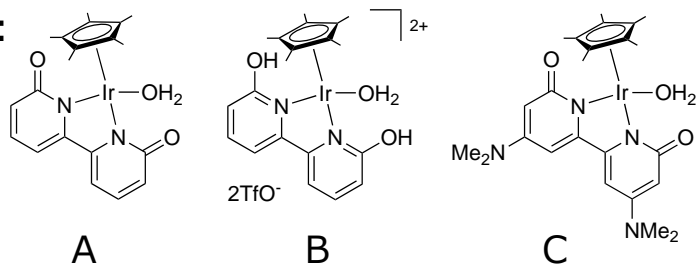
可逆的な水素貯蔵を担う有機反応席



性能因子 { 貯蔵密度：化学量論数 (n), H_2 mass%
出力密度：反応速度定数 (k), 活性化エネルギー (E_a), 触媒

											
n	1	1	2	1	1	1	2	2	1	1	3
H_2 mass% (wt%) :	0.28	0.97	1.3	1.4	1.5	1.9	2.2	2.5	2.5	2.8	4.8
k [$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$] :	4.5×10^{-2}	7.5×10^{-5}	1.3×10^{-3}	4.9×10^{-4}		N. A.	3.0×10^{-3}	7.2×10^{-4}	1.7×10^{-3}	2.3×10^{-2}	
v [$\text{mL g}^{-1}\text{h}^{-1}$] :	7.1	31.3	133	33		~ 42	234	72	135	185	
T [$^{\circ}\text{C}$], Catalyst :	80, C	80, B	180, A	80, B		80, B	120, A	120, A	100, B	100, A	
E_a [kJ/mol] :	37			52			70	46	22		

Ir 触媒:



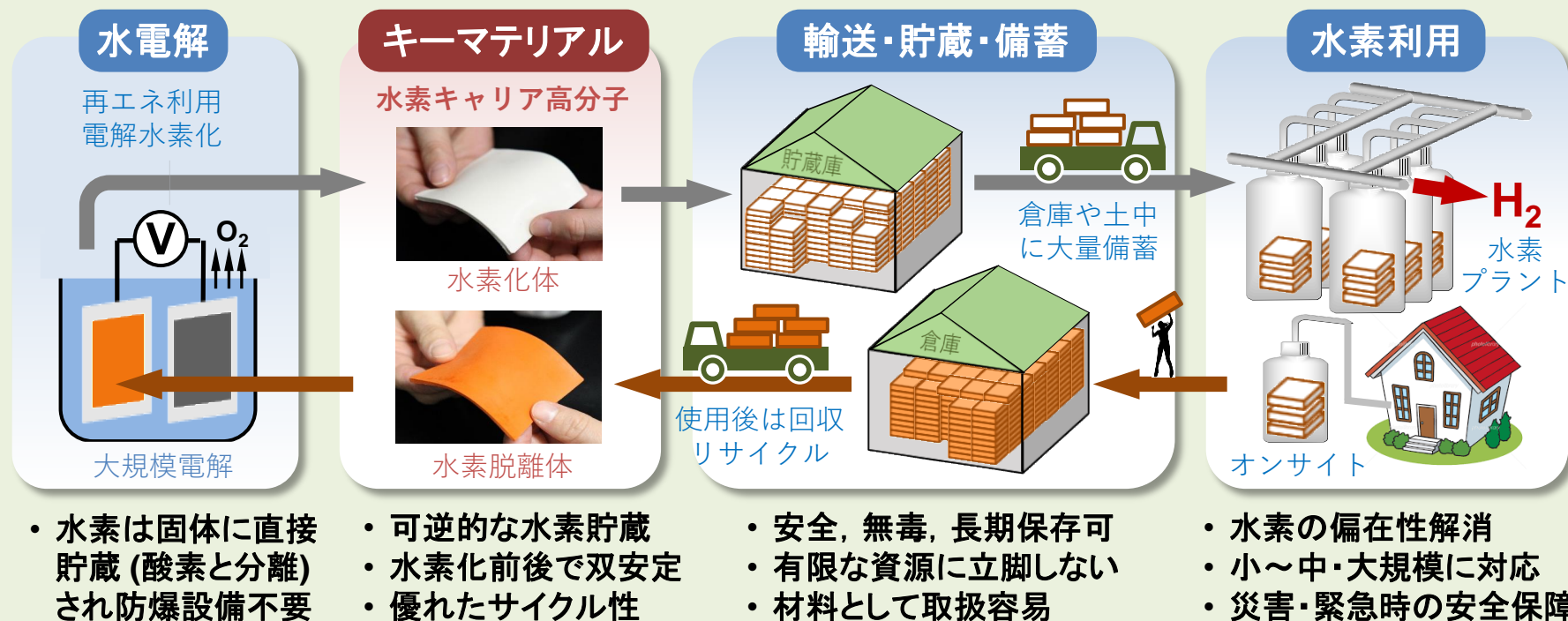
水素発生は常に $\Delta_r S^{\circ} > 0$
平衡転換温度 $T_c = \Delta_r H^{\circ} / \Delta_r S^{\circ}$



平衡系の条件:
水素発生が吸熱
 $\Delta_r H^{\circ} > 0$

水素キャリア高分子の特徴と展開

将来的な社会実装の姿の例



小規模分散型から大規模集中型まで俯瞰したスケールで水素の貯蓄・供給網が整備された社会

- ① **水素キャリア高分子を用いた電解水素化:** 水電解により水素化, 穏和な加温条件でオンサイト水素発生 (炭化水素の混入ない純水素を発生, 水素の新たな輸送媒体・大量備蓄技術・分散供給技術としての可能性)
- ② **質量水素密度:** 分子設計による高密度化 (5 wt% を達成)
- ③ **水素発生速度 (パワー密度):** 速度定数を増加させ >200 mL/g・h を達成

まとめと展望

- 温度と圧力により可逆的に水素の貯蔵・放出を担う有機高分子(擬)固体「水素キャリア高分子」を創出
- 水素キャリア高分子の電解水素化を経由させると、水電解による純水素生成が容易

- 水素貯蔵密度は反応等重量に合致，高い貯蔵密度と放出速度を有する反応席を分子設計可能

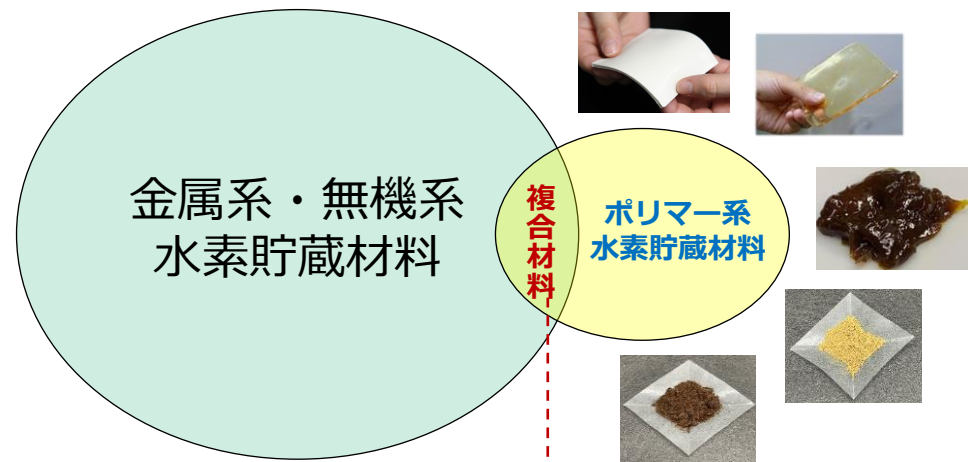
- 今後の方向性

高電圧での電解水素化
高圧力での水素化



低電圧化へ
常圧近傍へ

両面から相補的に調べることが重要（複合材料なども利用）



謝辞

本日発表した研究成果は

- 科研費新学術領域研究 “ハイドロジェノミクス” (JP18H05515)
- 科研費基盤研究(A) (21H04695)
- 科研費挑戦的研究 (開拓) (22K18335)
- 科研費基盤研究(B) (17H03072)



のもとで実施して得られたものです。

ご清聴ありがとうございました

