

二酸化炭素を媒体とする水素貯蔵システムの構築

姫田雄一郎

産業技術総合研究所 太陽光発電研究センター 機能性材料チーム
(兼務)再生可能エネルギー研究センター 水素キャリアチーム

研究の目的

空間的、時間的に偏在している再生可能エネルギーを貯蔵・輸送できる技術開発を行っています。

Nature Chemistry 2012, 4, 383.

背景

水素貯蔵材料としての性質

- ✓水素含有量 **4.3 wt%, 53 kgH₂/m³**
- ✓二酸化炭素は、安価、大量に調達可能
- ✓変換に伴う反応・蓄積物質がない
- ✓自由エネルギー変化が小さい $\Delta G_{298}^{\circ} = -4 \text{ kJ/mol}$ (水溶液)

★高純度・高圧水素を容易に取り出すことができる

水素貯蔵

$\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$

これまでの二酸化炭素水素化触媒の開発

触媒活性化 電子の効果 (1300倍) → 4DHBP → DHPT

触媒回収 水溶性の制御

水素活性化 ペンダントベース効果 (4倍) → 6DHBP

相乗効果 水素貯蔵能の向上 (2.5倍) → TH2BPM, TH4BPM

触媒開発により10,000倍以上の活性化を達成

置換基Rによる触媒性能への効果

反応条件: 1 MPa, 80 °C, 1 M KHCO₃

水中常温常圧での二酸化炭素からのギ酸塩の生成

高効率、高変換率を達成
常圧条件で1 Lの水溶液に12 Lの水素の貯蔵が可能

水素放出

$\text{HCO}_2\text{H} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

オートクレープ中の圧力の経時変化

発生ガスのCOの分析 (Methanizer & FID)

水素貯蔵放出サイクル 「常圧水素の貯蔵」と「高圧水素の供給」

Cycle	水素貯蔵			水素放出		
	時間, h	生成ギ酸濃度, M	圧力, MPa	時間, h	ガス圧, MPa	残ギ酸濃度, M
1	136	0.48	8	2.34	0.017	
2	182	0.38	8	1.93	0.024	

結論

- 触媒設計指針に基づいた触媒開発により、触媒性能を1万倍以上向上させることができた。
- 水中常温常圧で、二酸化炭素を水素化し、ギ酸塩に変換することできた。
- ギ酸の脱水素化反応により、COを副生することなく、高圧水素を連続供給できた。
- 有機添加物を用いない環境にやさしいシステム
- 二酸化炭素/ギ酸の相互変換によるエネルギー効率の良い水素貯蔵システム

参考文献

Nat. Chem. 2012, 4, 383.
Energy Environ. Sci., 2012, 5, 7923.
ChemSusChem 2014, 7, 1976.
Catal. Sci. Technol. 2014, 4, 34.
ACS Catalysis 2013, 3, 856.
ChemSusChem 2011, 4, 487.
Green Chem. 2009, 11, 2018.
J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 13118.

謝辞

JST
CREST
再生可能エネルギーからのエネルギーキャリアの製造とその利用のための革新的基盤技術の創出
ACT-C
先導的物質変換領域
低エネルギー、低環境負荷で持続可能なものづくりのための先導的な物質変換技術の創出