

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：82110

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K19034

研究課題名（和文）省エネルギー重水素濃縮デバイスの開発

研究課題名（英文）Development of deuterium enrichment device with low energy

研究代表者

保田 諭（Yasuda, Satoshi）

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 先端基礎研究センター・研究主幹

研究者番号：90400639

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：固体高分子形の電気化学デバイスである燃料電池と水素ポンピングにおける水素同位体ガスの重水素濃縮能について、電極触媒種が与える影響について検証した。その結果、アノードにPd膜を用いた場合には燃料電池と水素ポンピング共に、室温で重水素が濃縮する同位体効果が発現するのを見出した。さらに、燃料電池と水素ポンピングを組み合わせることで、燃料電池の発電エネルギーで重水素を濃縮可能な、省エネルギー重水素濃縮デバイスの基礎的動作を実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素同位体分離の研究は古くから行われているが、室温で動作可能な固体高分子形電気化学デバイスを用いての分離に関する研究例はわずかである。特に電極触媒種が分離能に与える影響に関する知見は皆無であり、学術的にもこれら機構を明らかにすることは重要である。また、重水素は、製造コストが高いため、その多くを輸入に頼っている。しかしながら、戦略物質であり価格コントロールされているため供給リスクが高い。本成果は、低コストでの重水素濃縮の可能性を示した結果であり、国内産業で必須の重水素の国内生産化が期待できるため社会的意義も高い。

研究成果の概要（英文）：We investigated the effect of electrocatalyst species on the deuterium enrichment ability of hydrogen isotope gases in fuel cell and hydrogen pumping systems, which are polymer electrolyte electrochemical devices. When the Pd film is used as the anode, an isotope effect that the deuterium is concentrated at room temperature was clearly observed in both systems. Furthermore, by combining a fuel cell and hydrogen pumping systems, it was demonstrated that deuterium can be enriched at room temperature by the energy generated by the fuel cell in the system.

研究分野：表面科学

キーワード：同位体効果 重水素 電気化学

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

水素の安定同位体である重水素(D)は、IOT および 5G 向けの半導体集積回路の長寿命化、光ファイバーの透過率向上、重水素化医薬品開発、薬物代謝のトレーサーに必要な不可欠な材料である。重水素の製造・精製する手法の一つに、 $H_2$  と  $D_2$  の混合ガスから  $D_2$  を得る深冷蒸留法が知られている。しかしながら、H と D を分ける能力である D 濃縮率(1.5~2 程度)が低いこと、極低温プロセスによる冷却・安全コストといった設備の大規模化により製造コストが高いことが課題となっている。このため、重水素は、その多くを海外からの輸入に頼っているが、戦略物質であることや昨今の世界情勢の不安定化により供給リスクが高くなっている。今後の需要増大と国産化による安定供給の観点から、室温で高い D 濃縮率で動作する低コストの D 濃縮デバイス開発の開拓が重要となっている。

固体高分子形燃料電池(PEM-FC)や電気化学水素ポンピング(PEM-ECHP)に代表される固体高分子形電気化学デバイスは、車や家庭用の電力源、水素ガスの高圧化や高純度化に産業界で利用されている。温和な温度での動作が可能であること、固体電解質膜を用いるため操作性が容易、カスケード接続が容易で拡張性に優れている。

研究代表者は、これまでに固体電気化学デバイスの一つである PEM-ECHP を利用した D 濃縮デバイスに関する研究を行ってきた。その結果、 $H_2$  と  $D_2$  の混合ガスを PEM-ECHP のアノードに供給し反応させると、電極触媒種により、カソードからは H が選択的に排出、アノードの排出口からは、D が濃縮されたガスが排出されるのを見出した。しかしながら、国内生産を可能にする革新的な低コストの D 濃縮デバイスを実現するためにも、さらなる低コストで D 濃縮が可能な電極設計やデバイス開発が必須であるが、これら知見が得られていないのが現状である。

### 2. 研究の目的

本申請案では、これまでの知見を基に、PEM-ECHP および PEM-FC の D 濃縮能に電極触媒種が与える影響について検証し、検証の結果、これらの知見を基に、PEM-ECHP と PEM-FC を組み合わせた常温動作する省エネルギー D 濃縮デバイスの基礎的な動作実証を行うことを目的とする。

### 3. 研究の方法

PEM-FC と PEM-ECHP の電極反応部には、アノードと固体電解質膜、カソードの三層構造からなる膜電極集合体(MEA)を用いた。アノードとカソードの電極触媒材料として、微粒子状でカーボン材料に担持した Pt/C と Pd/C、ナノ薄膜状の Pd を用いた。Pt/C と Pd/C の粉末は、ガス拡散層にそれぞれ塗布 ( $0.5\text{mg}_{\text{metal}}/\text{cm}^2$ ) してガス拡散電極として用い、固体電解質膜(Nafion(NRE212))とホットプレスすることで MEA を作製した。Pd 膜の電極作製は、固体電解質膜の片面のみにガス拡散電極をホットプレスした試料のもう一方の面に、真空蒸着することで Pd 膜(厚さ : 6~12nm)を作製した。作製した MEA の電極の組み合わせの概念図を図 1(a)に示す。アノード-カソードの表記で、それぞれ Pd-Pt/C、Pd/C-Pt/C、Pt/C-Pt/C MEAs を作製した。電極サイズは  $1 \times 1\text{cm}$ 、固体電解質膜のサイズは  $2 \times 2\text{cm}$  である。

図 1(b) に電気化学反応系の概念図を示す。PEM-ECHP における触媒電極種による水素同位体の分離能評価では、アノードのガス供給側に  $H_2$  と  $D_2$  の混合ガス(それぞれ 1.5 sccm)を、カソードのガス供給側には  $H_2O$  で加湿した Ar ガス(2.0 sccm)を流して電極間に所望の電圧を印加して行った。PEM-FC における評価には、アノードのガス供給側に  $H_2$  と  $D_2$  の混合ガス(それぞれ 1.5 sccm)を、カソードのガス供給側には  $H_2O$  で加湿した  $O_2$  ガス(10.0 sccm)を流して行った。水素同位体の濃縮能は、アノードのガス排出側に四重極質量ガス分析装置を接続して評価を行った。D 濃縮能は D/H と規定し、アノードのガス供給側とガス排出側の D と H の割合である(D/H)<sub>in</sub> と

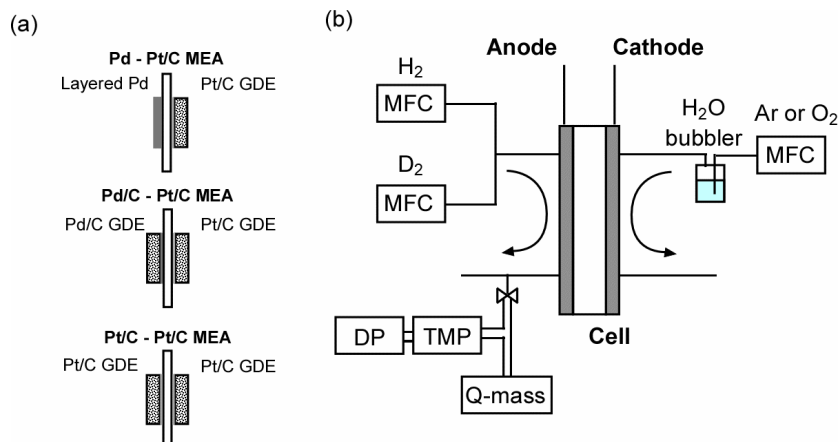


図 1. (a)作製した膜電極集合体と(b)重水素濃縮の評価系の概念図。

(D/H)<sub>out</sub> を用いて、 $D/H = (D/H)_{out}/(D/H)_{in}$  として算出した。本実験での(D/H)<sub>in</sub> は、上記のガス流量の割合から 1 である。ガス排出側の(D/H)<sub>out</sub> は、ガス分析評価装置から検出された H<sub>2</sub> と HD、D<sub>2</sub> のイオン電流から算出した。D/H が 1 より大きいほど、アノードのガス排出側で D が濃縮されることを意味する。この D/H は、電極触媒の同位体効果だけでなく、アノードのガス供給側のガスのデバイスでの使用量によっても変化する。このデバイスの電気化学反応で利用されるガスの割合をガス利用効率とし、各種 MEA を用いた時に対するガス利用効率と D/H の相関性を評価した。ガス利用効率が 30% のときは、アノードのガス供給側から供給された水素同位体ガスの 30% がデバイスの電気化学反応で利用され、残りの 70% がアノードのガス排出側から排出されることを意味する。

#### 4. 研究成果

初めに PEM-ECHP および PEM-FC における触媒金属種が D 濃縮能に与える影響について検証した。その後、上記の両デバイスを利用した省エネルギー D 濃縮デバイスの動作実証を行った。

##### (1) PEM-ECHP における電極触媒種の効果

PEM-ECHP は、アノードとカソードでそれぞれ水素酸化反応と水素発生反応が起きる電気化学反応系である。アノードのガス供給側の水素同位体ガスが水素酸化反応によりイオン化する。このイオンが Nafion 膜中を拡散して、カソードで水素発生反応により水素同位体ガスとして排出される。図 2 は、PEM-ECHP における各種 MEA での D/H とガス利用効率の関係のグラフである。Pt/C-Pt/C MEA では、ガス利用効率が増加するほどわずかではあるが D/H が減少、すなわち H が濃縮されることが分かった。一方、Pd/C-Pt/C と Pd-Pt/C MEAs では、D/H が増加し D が濃縮するのが示され、Pd-Pt/C MEA の方がより大きな濃縮能を有することが明らかとなった。

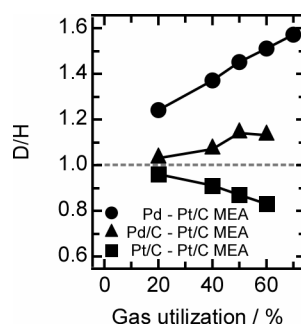


図 2. PEM-ECHP における各種 MEA での D/H とガス利用効率の関係のグラフ。

##### (2) PEM-FC における電極触媒種の効果

PEM-FC はアノードとカソードでそれぞれ水素酸化反応と酸素還元反応が起きる電気化学反応系である。アノードのガス供給側の水素同位体ガスが水素酸化反応によりイオン化して Nafion 膜中を拡散、カソードで酸素と電子と反応し水を生成する。図 3 は、PEM-FC における各種 MEA での D/H とガス利用効率の関係のグラフである。Pt/C-Pt/C MEA では、PEM-ECHP と同様に、ガス利用効率の増加に伴い D/H が減少して H が濃縮されるが、その濃縮能は ECHP よりも大きいことが分かった。一方、Pd/C-Pt/C MEA では、H が濃縮するのが観察され PEM-ECHP 時とは異なる挙動を示したのに対し、Pd-Pt/C MEA では、PEM-ECHP 時と同様に D が濃縮するのが明らかとなった。

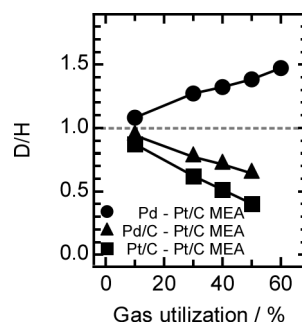


図 3. PEM-FC における各種 MEA での D/H とガス利用効率の関係のグラフ。

以上の PEM-ECHP と PEM-FC の結果から、電極触媒種とその形状が ECHP の D 濃縮能に大きな影響を与えることが分かった。Pt/C と Pd 膜をそれぞれアノードに用いた場合は、どちらの電気化学反応系においても H および D 濃縮が起きる。

Pt/C での水素同位体ガスは表面上で水素酸化反応が起きるのに対し、Pd 膜では Pd 膜に吸収され原子状水素として内部を拡散、その後、イオンとして放出する多段階反応が起きる。この反応機構の違いが、それぞれの濃縮能の違いに反映されたものと示唆される。一方、Pd/C をアノードに用いた場合には、ECHP と FC で、D および H 濃縮がそれぞれ起きることが示されたが、この

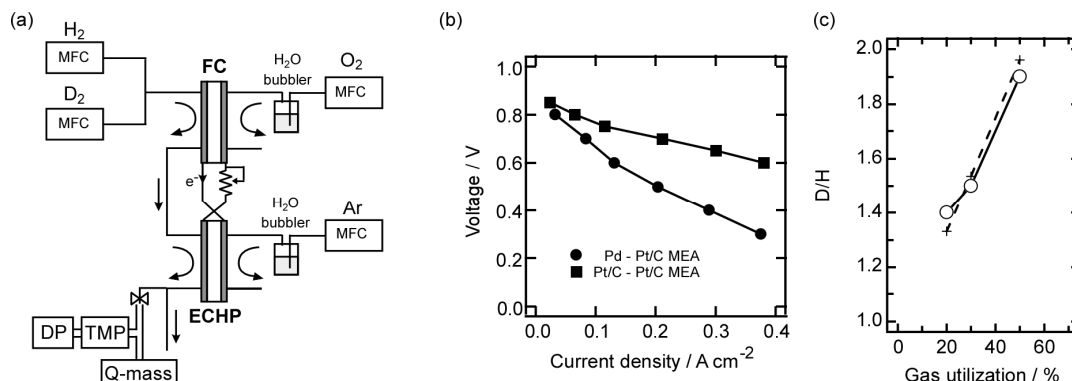


図 4. (a) PEM-ECHP と PEM-FC を組み合わせた省エネルギー駆動 D 濃縮システムのセットアップ。(b) 各 MEA の発電性能のグラフ (25 °C での評価)。(c) D/H のガス利用効率依存性のグラフ。○は実験値で + は計算値。

違いについては今後の詳細な検証が必要である。

(3) PEM-ECHP と PEM-FC のカスケード化による省エネルギーD濃縮デバイスの動作実証

上記の結果から、PEM-ECHP および PEM-FC の両方において D 濃縮が発現する Pd-Pt/C MEA を用い、省エネルギーで動作する D 濃縮デバイスの動作実証を行った。

図 4(a)は、PEM-ECHP と PEM-FC を組み合わせた D 濃縮デバイスの概念図である。まず、水素同位体ガスを PEM-FC のアノードの供給側に流し、そのガスの一部を発電エネルギーに変換しながら D を濃縮する。D 濃縮されたガスは PEM-ECHP のアノードの供給側に流し、さらに D 濃縮をする。PEM-ECHP の駆動エネルギーには、PEM-FC で発電したエネルギーを用いる。

上記システムを動作させるため、初めに Pd-Pt/C MEA の発電性能の確認を行った。図 4(b)は、室温における Pd-Pt/C MEA の発電性能のグラフである。一般的な燃料電池の電極系である Pt/C-Pt/C MEA と比べて出力電圧の減少量は大きい、発電可能であることが分かった。この発電性能を基にし、PEM-FC でのガス利用効率を 20、30、50%として設定、それぞれの発電エネルギーで PEM-ECHP を駆動させたときの D/H のグラフを図 4(c)に示す。ガス利用効率の増加に伴い D/H が増加し、50%のガス利用効率で D/H が 1.9 程度の値が得られることが分かった。図 2、3 の PEM-ECHP と PEM-FC のガス利用効率と D/H のグラフから、D 濃縮システムのガス利用効率に対する D/H を算出することができる(図 4(c)中の+)、得られた実験値は計算値と良い一致を示した。このように、本提案の D 濃縮システムが、PEM-FC の発電エネルギーで PEM-ECHP を駆動可能であり、実質的にガス流量制御器(MFC)を駆動させるエネルギーのみで D を濃縮できることを実証した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yasuda Satoshi, Matsushima Hisayoshi, Harada Kenji, Tanii Risako, Terasawa Tomo-o, Yano Masahiro, Asaoka Hidehito, Gueriba Jessiel Siaron, Dino Wilson Agerico, Fukutani Katsuyuki	4. 巻 16
2. 論文標題 Efficient Hydrogen Isotope Separation by Tunneling Effect Using Graphene-Based Heterogeneous Electrocatalysts in Electrochemical Hydrogen Isotope Pumping	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 14362 ~ 14369
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsnano.2c04655	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 保田諭、松島永佳、朝岡秀人、福谷克之
2. 発表標題 固体高分子形電気化学セルを用いた水素同位体ガス分離の研究
3. 学会等名 第4回ハイドロジェノミクス研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 保田諭、松島永佳、朝岡秀人、福谷克之
2. 発表標題 水素ポンピング法によるグラフェン-金属ヘテロ電極を用いた水素同位体ガスの分離
3. 学会等名 第82回 応用物理学会 秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 保田諭、松島永佳、矢野雅大、寺澤知潮、朝岡秀人、J. S. Gueriba、W. A. Dino、福谷克之
2. 発表標題 グラフェン パラジウム電極の量子トンネル効果による水素同位体分離能の発現
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yasuda Satoshi、Matsushima Hisayoshi、Terasawa Tomo-o、Yano Masahiro、Asaoka Hidehito、Gueriba Jessiel Staron、Dino Wilson Agerico、Fukutani Katsuyuki
2. 発表標題 Hydrogen Isotope Separation by Tunneling Effect used Graphene-based Heterogeneous Electrocatalysts in Electrochemical Hydrogen Pumping
3. 学会等名 The 22nd International Vacuum Congress, Sapporo (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 保田諭、松島永佳、矢野雅大、寺澤知潮、朝岡秀人、J. S. Gueriba、W. A. Dino、福谷克之
2. 発表標題 グラフェンの量子トンネル効果による水素同位体分離
3. 学会等名 第70回 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計4件

産業財産権の名称 水素同位体濃縮装置	発明者 保田諭、朝岡秀人、 松島 永佳	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特開2022-139472	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 水素同位体濃縮装置	発明者 保田諭、朝岡秀人、 松島 永佳	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特開2022-139473	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 Hydrogen isotope concentrating apparatus	発明者 S. Yasuda et al	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、US 2022・0288532	出願年 2022年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 Hydrogen isotope concentrating apparatus	発明者 S. Yasuda et al	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、CA 3151601	出願年 2022年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------