

令和 2 年 5 月 22 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03528

研究課題名(和文) 高速制御によるナノ規則構造触媒による省エネ型水素同位体分離法の研究

研究課題名(英文) Study on Energy Saving Hydrogen Isotope Separation with Catalyst controlled by in-situ observation

研究代表者

松島 永佳 (Matsushima, Hisayoshi)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：30578026

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,600,000円

研究成果の概要(和文)：水素同位体の新しい分離方法として、水電解と燃料電池を組み合わせたシステムを研究した。さらにプローブ顕微鏡を使い、ガス発生反応中の触媒劣化の原因となるガス発生をナノスケールで観察することにも成功した。重水素を使った同位体分離研究では、固体高分子型燃料電池および水電解を使い、燃料(電解)利用率と同位体分離係数との関係を明らかにした。これにより、効率的に重水素を濃縮するための最小電力消費量を見出す知見が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

トリチウム等の水素同位体は、核融合炉燃料の原料や医療材料として重要である。さらに福島原発事故に関わる汚染水は、トリチウムの効果的な分離方法が見つからず、今でも汚染水処理の最大の懸案事項となっている。本研究は、その解決になり得る可能性を秘めている。この研究では、燃料電池を使ったエネルギー有効活用技術を利用し、さらに水素同位体分離という別の応用面に着目することで、非常に独創性ある付加価値の高い工業プロセスに着目している。本研究は「自然再生可能型水素エネルギーシステムの確立」と「汚染水の浄化処理」の両面に役立ち、地球を汚さず、きれいにするWグリーンエネルギーシステムとして社会貢献が可能である。

研究成果の概要(英文)：As a new hydrogen isotope separation method, a new system combining water electrolysis and fuel cell was studied. We have succeeded in observing gas evolution at the nano-scale by scanning probe microscope, which causes catalyst degradation during the gas evolution reaction. In the isotope separation study using deuterium, the relationship between the fuel (electrolysis) utilization and the isotope separation factor was clarified using a polymer electrolyte fuel cell and water electrolysis. As a result, it was found that the minimum power consumption to concentrate deuterium efficiently was found.

研究分野：電気化学

キーワード：水素同位体分離 燃料電池 水電解

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

重水素やトリチウムの水素同位体は、核融合炉燃料の原料や医療材料として重要である。さらに福島原発事故に関わる汚染水は、トリチウムの効果的な分離方法が見つからず、今でも汚染水処理の最大の懸案事項となっている。その解決に向け本研究では、再生可能型水素エネルギー社会をモデルにした、水電解と燃料電池を組み合わせた省エネ型水素同位体分離法を研究する。この研究では、燃料電池を使ったエネルギー有効活用技術を利用し、さらに水素同位体分離という別の応用面に着目することで、非常に独創性ある付加価値の高い工業プロセスに着目している。また最終的に汚染水処理に繋がることで、本研究は「自然再生可能型水素エネルギーシステムの確立」と「汚染水の浄化処理」の両面に役立ち、地球を汚さず、きれいにするWクリーンエネルギーシステムとして社会貢献が可能である。汚染水処理のような大規模なクリーンエネルギーシステムを世界に先駆けて運用することは、今後の燃料電池や水電解開発を中心とした、日本が世界をリードするエネルギー産業の育成に大きく寄与する。

現在まで、固体高分子型燃料電池 (PEFC) での水素同位体分離は実証できたが、一方で分離効果が弱く消費電力量が想定値の約 20%程度しか削減されなかった。また水電解や燃料電池では、重水素やトリチウムの水素同位体を使用すると、白金等の電極触媒の溶解が促進される触媒劣化の問題があり、目指している水素同位体分離法の確立には高活性・高耐久な電極触媒が必要不可欠となっている。

触媒開発に関しては、ナノ技術を応用した研究が世界で行われている。特に 1980 年代の走査型プローブ顕微鏡の発明により、真空中で探針 (プローブ) を使った原子スケールの観察や原子操作技術に道筋がついた。現在、そのプローブ顕微鏡技術研究は発展をし、室温や水溶液中といった複雑な環境でも対応可能となっている。その技術を活用し、水電解や燃料電池で関与する触媒近傍での気泡発生や、その際に生じる触媒劣化挙動のオペランド観察が期待される。

2. 研究の目的

そこで本研究では、走査プローブ顕微鏡を活用し、高効率な水素同位体分離に向けた電極触媒を開発する。そこで、ナノ気泡観察や重水素を使った水素同位体分離実証を行い、将来的に福島汚染水処理を目指した省エネ型トリチウム分離回収技術に繋がる知見を得る。

3. 研究の方法

水電解中のナノ気泡観察は、液中観察用セルを用いて行った。セル内には、作用極として高配向性熱分解グラファイトや触媒材料となる金属単結晶を用いた。対極に Pt 板、参照極に水素吸蔵 Pd 線を使い、電解液は硫酸酸性溶液を用いた。

水素同位体分離実験では、電極に Ni を用いたアルカリ水電解を行った。電解質は重水を含むアルカリ水溶液とし、定電流で電気分解した。PEFC では Nafion 膜を電解質とした MEA 膜を用いた。水電解装置から発生させた水素ガスを用いて PEFC で発電を行い、排出した水素ガス中に含まれる同位体比を測定した。

4. 研究成果

図 1 は、Ni 単結晶に発生させた電解中のナノ気泡の様子である。電解前の作用極表面は、比較的均一な表面であった。一方、約数分間のカソード電流を通電させた後、作用極表面を観察すると電極前面に細かい気泡が無数に発生した。また、その気泡径の大きさは電流値の増加に応じて増大することを確認した。得られた画像から、数個の気泡が寄り集まって、会合せずにクラスターを形成していることが分かった。

次に、水電解と燃料電池を組み合わせたシステムにおける、水素同位体分離を調べた。ここでは、PEFC における PEFC のエネルギー効率を考慮するために、燃料利用率 U_f を、 $U_f = V_f / V_w$ と定義した。ここで V_f は PEFC で消費されるガス量であり、 V_w は水電解システムから供給されるガス量である。図 2 に燃料電池での重水素分離係数 α_f の値を U_f に対してプロットした。明らかに線形関係を示しており、 α_f は U_f に依存することがわかった。 U_f の値が低いと、供給ガスのほとんどは酸化反応に寄与することなく、ガス拡散層 (GDL) を多量の水素ガスが通過する。したがって、 U_f の増加に伴って未反応ガスの割合が減少し、線形関係がみられたと考えられる。

水電解の電解電流を固定し、システム全体の総括分離係数 α_c を測定した。PEFC の発電電流値を変化させ、四重極質量分析計を用いて燃料電池から排出される気体中の水素同位体濃度を測定した。このとき α_c は、 $\alpha_c = ([H]/[D])_{\text{after}} / ([H]/[D])_{\text{electrolyte}}$ とした。また、システム全体の消費電力 P_c を、 $P_c = P_w - P_f$ と定義した。ここで、 P_w は水電解の消費電力を意味する。図 3 は、 α_c と P_c の関係を示す。図中に赤で示した PEFC を発電しなかった場合、すなわちアルカリ水電解のみの分離係数であり $\alpha_c = 9.4$ は、一般的に報告されている係数よりも大きかった。この分離係数増加は、これまでに報告されているように、アノード側から拡散した少量の D_2 がカソード側の水蒸気と結合する可能性を示唆している。発電をしていない状態でも、Nafion 膜中の解離イオン (H^+ また

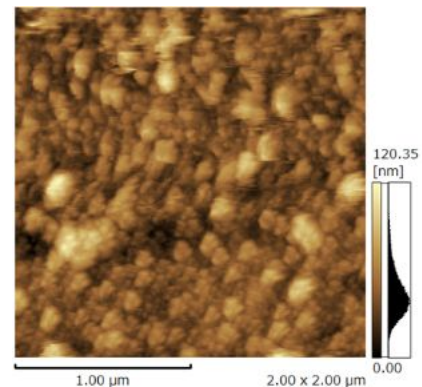


図 1

は D^+) と陰極ガス中の蒸気 (H_2O) の間で交換反応が起こり、わずかな重水素分離が観察されたと考えられる。

エネルギー消費に関して、 P_c は P_f の増加とともに減少した。本実験では $U_f=0.75$ で 21% の最大電力回収率が得られた。エネルギー損失に寄与する主な要因は、既に検討したように、PEFC における活性化過電圧と AWE からの気泡の発生である。分離係数は P_c の低下とともに顕著に増加し、 $P_c=6.4\text{ W}$ で $\alpha_c=30.2$ を記録した。その値は、水電解および燃料電池での分離係数の積の値にほぼ等しかった。従って CEFC システムは、同位体分離において、水電解と燃料電池の相乗効果を得ることができると結論付けられた。さらに、CEFC システムは高温で運転を行うと、より少ない電気エネルギーで同位体を分離できると予想される。

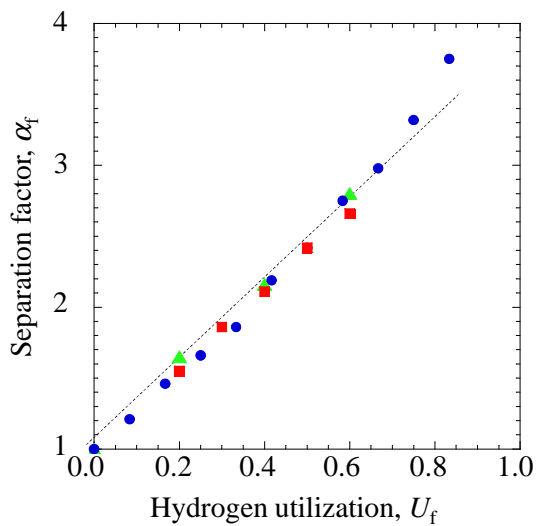


図 2

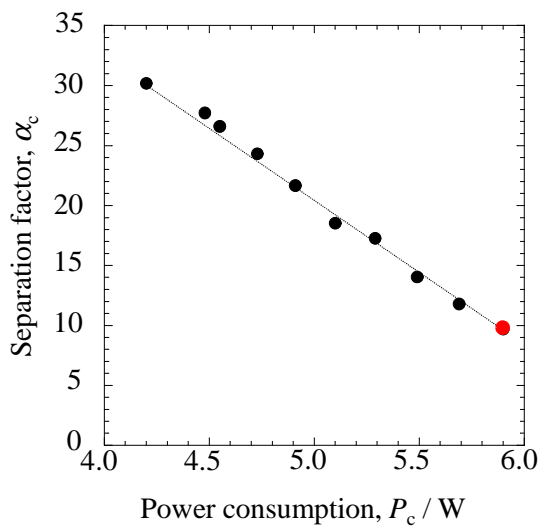


図 3

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tanii Risako, Ogawa Ryota, Matsushima Hisayoshi, Ueda Mikito	4. 巻 44
2. 論文標題 Measurement of deuterium isotope separation by polymer electrolyte fuel cell stack	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 1851 ~ 1856
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2018.11.170	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 -

1. 著者名 Ogawa Ryota, Tanii Risako, Dawson Richard, Matsushima Hisayoshi, Ueda Mikito	4. 巻 149
2. 論文標題 Deuterium isotope separation by combined electrolysis fuel cell	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Energy	6. 最初と最後の頁 98 ~ 104
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.energy.2018.02.014	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 該当する

1. 著者名 Yoshioka Taiki, Matsushima Hisayoshi, Ueda Mikito	4. 巻 302
2. 論文標題 In situ observation of Cu electrodeposition and dissolution behavior on Au(111) by high speed AFM	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 422 ~ 427
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.02.044	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6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 谷井 理沙子、佐藤 華子、松島 永佳、上田 幹人
2. 発表標題 固体高分子形水電解と燃料電池を用いた重水素同位体分離の濃度依存性
3. 学会等名 電気化学学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉岡 大騎、松島 永佳、上田 幹人
2. 発表標題 高速AFMを用いた銅電析初期過程における電位依存性の研究
3. 学会等名 電気化学学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原田 健児、松島 永佳、上田 幹人、関根 史明、堤 康行
2. 発表標題 PEFCを用いた水素ポンピングによる重水素同位体分離の研究
3. 学会等名 電気化学学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安田洋平, 吉岡大騎, 松島永佳, 上田 幹人
2. 発表標題 高速AFM によるAu (111) 基板上的でのPEG 吸脱着 のその場観察
3. 学会等名 表面技術協会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤 華子、小河 亮太、松島 永佳、上田 幹人
2. 発表標題 各種電解液を用いた固体高分子型水電解における重水素同位体分離
3. 学会等名 電気化学会第85回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉岡大騎, 松島永佳, 上田幹人
2. 発表標題 高速AFMによるAu(111)上への銅電析初期過程のその場観察
3. 学会等名 表面技術協会第137回講演大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----