

平成 21 年 6 月 16 日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19560852
 研究課題名（和文） 放射線プロセスで作製したイオン交換膜を用いた膜ブンゼン反応の研究
 研究課題名（英文） Application of radiation grafted polymer electrolyte membrane to the Bunsen reaction

研究代表者
 小貫 薫（ONUKI KAORU）
 独立行政法人 日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究部門・リーダー
 研究者番号：10355018

研究成果の概要：

イオン交換膜を組み込んだ膜反応器を用いたブンゼン反応（膜ブンゼン反応）により、ヨウ素循環量の低減、一体化による機器数の削減など、水素製造プロセスの改善が期待できる。本研究では、優れたプロトン伝導性などが期待できる放射線プロセスで作製したイオン交換膜の膜ブンゼン反応への適用性を検討し、市販膜と比較して当該環境で透過選択性は劣るものの高い導電性が得られることを明らかにした。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
総計	2,600,000	780,000	3,380,000

研究分野：工学

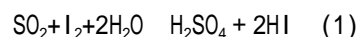
科研費の分科・細目：総合工学， エネルギー学

キーワード：新エネルギー、水素、反応・分離工学、放射線・X線

1. 研究開始当初の背景

熱化学法 IS (Iodine-Sulfur) プロセスは、原子力などから供給される高温の熱を利用して水を分解し水素を製造する化学プロセスであり、将来の水素エネルギー社会実現に不可欠な大規模水素製造技術の有力候補の一つとして、各国（日、米、仏、伊、韓など）で活発な研究開発が行われている。

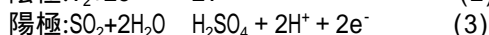
IS プロセスでは、反応(1)に示すブンゼン反応により、原料の水から硫酸とヨウ化水素酸を生成し、ヨウ化水素及び硫酸を熱分解することによって水素及び酸素を生成する。



IS プロセスによる効率的な水素製造を実現するための主要な研究課題は、「ブンゼン反応で生成した硫酸及びヨウ化水素酸の分離及び、分離したヨウ化水素酸からのヨウ化水素分離を如何に効率的に行うか」にある。これに対して、過剰ヨウ素溶存下で生起する液液相分離現象を利用して硫酸とヨウ化水素酸を分離し、抽出蒸留、反応蒸留、電気透析などを利用してヨウ化水素酸からのヨウ化

水素分離を効率化する方法が盛んに研究されている。しかし、液液相分離を利用した分離は、高価なヨウ素を多量に必要とする難点がある。

これに対して、研究代表者らは、土器屋らの発案した「陽イオン交換膜を備えた電解セルを用いてブンゼン反応及び生成物分離を行う」“膜ブンゼン反応”に着目した。この方法では、膜を介して下記の電気化学反応を行わせる。



陰極(カソード)では反応(2)によりヨウ素を還元してヨウ化物イオンを生成し、陽極(アノード)では反応(3)により SO_2 を酸化して硫酸を生成する。陽極側で生成した H^+ は陽イオン交換膜を介して陰極側に選択的に移動させる。これにより、全体としてブンゼン反応(1)を進行させると同時に、生成物である硫酸とヨウ化水素酸の分離を達成する。さらには、高濃度のヨウ化水素酸を得て、引き続きヨウ化水素分離を効率化することも見込める。

この方法は、液液相分離法の課題であるヨウ素使用量の大幅削減のみでなく、機器構成簡素化、ヨウ化水素分離の効率化などの可能性がある。しかし、市販の Nafion 膜を使用した実験において、過電圧が高くエネルギー損失が大きいことや SO_2 の透過などによる副反応が原因と見られる硫黄の析出などの問題が観察されており、本法の適用性に見通しを得るためには、これらの技術課題を克服することが必要である。

一方、研究分担者らは、放射線プロセスを利用したイオン交換膜の開発研究を進めており、フッ素系高分子膜等に対して放射線グラフト重合及び放射線架橋を施してイオン伝導性を有する高分子電解質膜を作製する手法を開発して、耐久性及びプロトン伝導性に優れた燃料電池用電解質膜の開発に成果を収めている。この放射線プロセスは、イオン交換容量やグラフトモノマーの種類などの製膜条件の制御が容易であり、プロセスに応じた最適な膜設計を可能とする方法である。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえて、本研究では、透過選択性、電気抵抗などの膜特性を支配するイオン交換容量などの制御が容易な放射線プロセスを利用した製膜技術を活用して二酸化硫黄透過抑制、膜抵抗低減などの膜ブンゼン反応の課題解決を図る可能性に着目して、この独自技術で作製したイオン交換膜を用

いた膜ブンゼン反応の研究を行い、放射線プロセスで作製したイオン交換膜の IS プロセスへの適用性を評価することを目的とした。

3. 研究の方法

イオン交換膜の作製は、前照射・後グラフト法で行った。基材膜には厚さ $50\ \mu\text{m}$ のエチレン-テトラフルオロエチレン(ETFE)膜を用いた。グラフトモノマーには、メチルスチレン(MeSt)、ブチルスチレン(tBuSt)あるいはそれらの混合物を用い、官能基としてスルホン酸基を導入した。グラフト率の調整により所定のイオン交換容量(IEC)に調整した。供試膜の例を Table 1 に示す。なお、市販の Nafion117 を参照膜として用いた。

Table 1 試作イオン交換膜

ID	グラフト モノマー	IEC [mmol/g]
RG1	MeSt	1.4
RG2	MeSt/tBuSt(1:1)	1.4
RG3	tBuSt	1.0

膜ブンゼン反応実験は、Figure 1 に示す実験装置を用いて行った。反応セルとして、黒鉛電極を備えた有効膜面積 $5\ \text{cm}^2$ の燃料電池用セルを使用した。陰極液として HI , I_2 の質量モル濃度をそれぞれ $10\ \text{mol/kg}$ に調整した HIx 溶液を、陽極液として SO_2 を飽和させた H_2SO_4 質量モル濃度 $10\ \text{mol/kg}$ の硫酸を $300\ \text{g}$ づつ用いた。実験では、40 の試験液を循環させつつ、定電流条件 ($200\ \text{mA/cm}^2$) で、3 時間の連続通電を行った。通電中、1 時間間隔で試験液をサンプリングし、採取した試験液を滴定による濃度分析に供した。

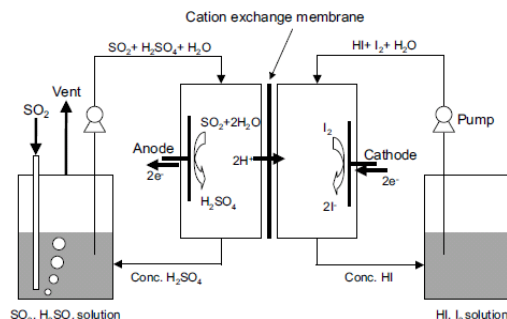


Fig.1 実験装置概略図

4. 研究成果

(1) 結果と考察

Figure 2 に、RG1 膜を用いた膜ブンゼン反応実験における陰極液及び陽極液の成分濃度の経時変化を示した。各成分濃度は通電時間にほぼ比例して変化し、陰極液の HI 濃度は実験前後で 10.1 mol/kg から 11.0 mol/kg に、また、陽極液の硫酸濃度は 10.1 mol/kg から 10.7 mol/kg に増加した。一方、 I_2 及び SO_2 の濃度は通電時間とともに減少した。これらの変化は、反応(1)及び(2)によるブンゼン反応の進行を仮定することによって定性的に説明できる。これにより、放射線プロセスによって作製したイオン交換膜が膜ブンゼン反応に適用可能であることを確認した。

本実験において、通電時間の経過に伴い、陽極液（硫酸溶液）が透明から黄色に変色した。また、試験後、陽極液に接した膜面に、白色析出物が認められた。これらの観察結果は、陽極液において硫黄生成反応が進行したことを示唆している。膜ブンゼン反応系における硫黄生成については、市販の Nafion 膜を用いた既往の研究で、陰極液に硫黄生成を観察しており、原因として陽極液の溶存 SO_2 が膜を拡散透過して陰極液の HI と反応したためと考えられた。本実験では、陰極液ではなく、陽極液で硫黄が生成した。

この相違の原因を調べるため、膜のイオン透過選択性を検討した。検討に際して、本反応系におけるイオン交換膜のイオン透過選択性の指標として、膜のプロトン輸率 t_+ を次式で定義して用いた。

$$t_+ = \frac{F \Delta M_{HI}}{I \cdot t} \quad (4)$$

ここで、 F 、 ΔM_{HI} 、 I 、 t は、それぞれ、ファラデー定数[C/mol]、陰極液の HI 変化量[mol]、通電電流[A]、通電時間[s]を表す。

Figure 3 に、Table1 に示した試作膜及び Nafion117 の反応実験結果から算出した輸率を示す。Nafion117 の輸率は 0.98 と高い値を示したが、RG1 は 0.72 と低い値であった。この低い輸率は、試作膜を用いた反応実験において有意な量のヨウ化物イオン(I^-)の膜透過が生じたことを示しており、これから、陽極液に観察された硫黄は、陽極液に透過したヨウ化物イオンが溶存 SO_2 と反応して生成したものと考えられる。膜ブンゼン反応系では硫黄生成を可能な限り抑制することが求められるが、以上の結果は、膜に対してヨウ化物イオン及び溶存 SO_2 の両者の透過を完全に抑制するという極めて高度な透過選択性が求められることを示しており、今後の膜開発における重要課題と考えられる。

なお、Fig.3 に見られるように、放射線ブ

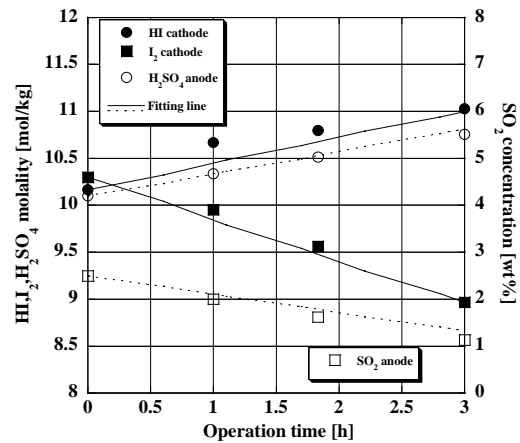


Fig.2 RG1 を用いた膜ブンゼン反応実験における溶液成分濃度変化

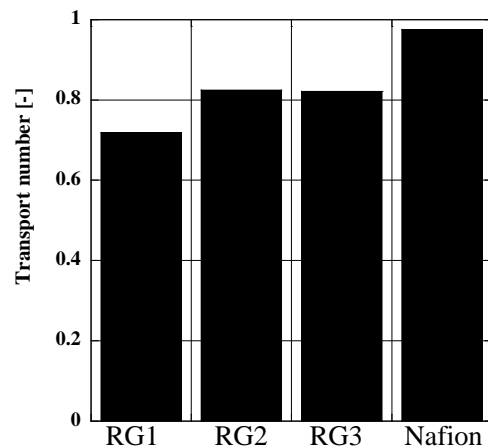


Fig.3 輸率の測定結果

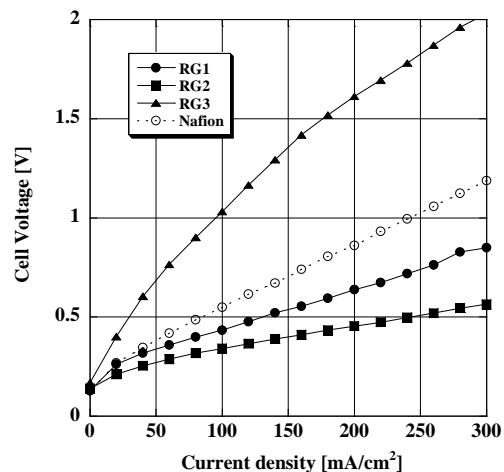


Fig.4 セル電圧の測定結果

ロセスで作製したイオン交換膜はいずれも 0.7~0.8 と Nafion に比べて選択性が低かったが、試作膜のなかでは MeSt と tBuSt を共重合させたグラフト鎖を有する RG2 膜が最も高い輸率を示した。

Figure 4 に、セル電圧と電流密度の関係を示す。試作膜のセル電圧は、膜ごとに大きく異なり、RG3>>RG2>RG1 の順に小さく、RG1 のセル電圧は RG3 の約 1/4 であった。RG1 及び RG2 のセル電圧は、参照の Nafion に比べても小さく、RG1 の電圧は Nafion117 の約半分であった。このことから、放射線プロセスで作製したイオン交換膜の電気抵抗は従来の市販膜と比較して非常に低く、優れた導電性を有していることが分かった。

以上、本研究では、独自の放射線プロセスで作製したイオン交換膜を用いた膜ブンゼン反応の実験的検討を行い、放射線プロセスで作製した膜は、市販膜に比べて、当該環境において、透過選択性では劣るものの、はるかに優れた導電性を示すこと、すなわち、重要な性能指標である所要エネルギーの点で優れていることを明らかにした。

なお、研究の過程で観察された硫黄生成現象の考察から、膜ブンゼン反応に用いるイオン交換膜における透過選択性機能の重要な開発目標が、ヨウ化物イオン及び溶存 SO₂ の透過抑制の両立にあることが明らかとなった。また、このような膜の開発に向けた今後の製膜研究に一つの指針を与える結果として、本研究で試作した膜のなかで、RG2 膜が輸率及び導電性の両面で最も優れた性能を示したことが注目される。この結果は、MeSt と tBuSt の共重合グラフト鎖を有する RG2 膜において、MeSt をグラフトした RG1 膜の高導電性の特長と、tBuSt をグラフトした RG3 膜の(比較的)高い選択性の特長を併せ持った性能が生み出されたことを示唆しており、今後、これらの知見を踏まえて、グラフトモノマー及びグラフト率などを適切に選択して膜の最適化を図り、膜ブンゼン反応系に適した膜の創造に繋げることが期待される。

5 . 主な発表論文等

[学会発表](計2件)

田中伸幸、浅野雅春、前川康成、小貫薫、
放射線プロセスを利用した高分子電解質膜のブンゼン反応プロセスへの応用、化学工学会第73年会、平成20年3月19日、静岡大学。

N.Tanaka, M.asano, Y.Maekawa, K.Onuki,
Application of radiation-grafted polymer electrolyte membrane to the Bunsen reaction, AIChE 2008 Annual

Meeting, Nov. 18, 2008, Philadelphia USA.

6 . 研究組織

(1)研究代表者

小貫 薫 (ONUKI KAORU)

独立行政法人 日本原子力研究開発機構・
原子力基礎工学部門・リーダー

研究者番号：10355018

(2)研究分担者

田中 伸幸 (TANAKA NOBUYUKI)

独立行政法人 日本原子力研究開発機構・
原子力基礎工学部門・研究員

研究者番号：10391294

前川 康成 (MAEKAWA YASUNARI)

独立行政法人 日本原子力研究開発機構・
量子ビーム応用研究部門・リーダー

研究者番号：30354939

浅野 雅春 (ASANO MASAHARU)

独立行政法人 日本原子力研究開発機構・
量子ビーム応用研究部門・研究主幹

研究者番号：50370341