

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05203

研究課題名(和文) イオン飛跡グラフト法によるHI濃縮用カチオン交換膜の創出

研究課題名(英文) Development of cation exchange membranes for hydriodic acid concentration by ion-track grafting technique

研究代表者

田中 伸幸 (Tanaka, Nobuyuki)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・高速炉・新型炉研究開発部門 大洗研究所 高温ガス炉研究開発センター・研究職

研究者番号：10391294

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：熱化学水素製造法ISプロセスで用いるヨウ化水素(HI)濃縮用の高性能カチオン交換膜(CEM)の開発を目指し、イオン飛跡グラフト法を適用することで、分離性能を高め、低い消費エネルギーでHI濃縮を達成することを目的とする。その結果、重イオンビームとして適切なイオン種サイズがあることを示し、Ar照射を行ったCEMについて、従来のCEMと比較して低消費エネルギーでHI濃縮を達成できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で適用したイオン飛跡グラフト法は、特徴的な1次元の円筒状のイオンチャネルを有するカチオン交換膜を作成可能であり、このイオンチャネルが溶液吸収時の膨潤を抑制することで、これまでに達成が困難であったH<sup>+</sup>以外のイオンや水の透過を抑制し、選択性の向上するメカニズムを発現することに成功した。また、本研究の成果により、他分野のカチオン交換膜プロセスを高性能化するために、イオン飛跡グラフト法の応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：In our research, the applicability to the ion-track grafting technique was investigated to develop the cation exchange membrane (CEM) for the HI concentration in the hydrogen production method, IS process. Our target was to improve the separation performance and achieve low consumption energy for HI concentration.

As a result, we showed that the appropriate size of ion species as the heavy ion beam would exist to improve the proton selectivity. The Ar-irradiated CEM successfully achieved the lower consumption energy for HI concentration compared with the conventional membranes.

研究分野：化学工学、膜分離

キーワード：水素製造法ISプロセス カチオン交換膜 イオン飛跡グラフト法 ヨウ化水素濃縮

1. 研究開始当初の背景

熱化学水素製造法 IS プロセスは太陽・原子力などの多種の熱源により、ヨウ素 (I) と硫黄 (S) の化合物反応を介して水を分解し、地球温暖化対策の切り札となる CO<sub>2</sub>フリー水素を製造可能である。IS プロセスは、以下(i)~(iii)の反応からなる。

- (i) ブンゼン反応 (液相) :  $2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (室温~80 °C)
- (ii) 硫酸分解反応 (気相) :  $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_2 + 0.5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (600~900 °C)
- (iii) ヨウ化水素分解反応 (気相) :  $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$  (~400 °C)

反応(i)で生成したヨウ化水素 (HI) 溶液は蒸留され、HI 蒸気が反応(iii)に送給される。蒸留における HI と水の共沸を避けるため、蒸留前に HI 溶液中の HI を共沸組成濃度以上に濃縮する。HI 濃縮は、図 1 のようにカチオン交換膜 (CEM) を用いた電解電気透析で行い、アノード側のプロトン (H<sup>+</sup>) は CEM を透過し、カソード側のヨウ素還元により生成したヨウ化物イオン (I<sup>-</sup>) と併せて、HI を濃縮する。本濃縮プロセスは、低い電解電圧で、高い濃縮 HI 濃度の達成が要求され、そのために適した性能を持つ CEM が必要である。

当初は、カチオン交換膜 (CEM) として用いられていた市販の Nafion は、H<sup>+</sup>伝導に対する膜抵抗が高いため、電解電圧が高くなる問題があった。そこで、研究代表者は、ガンマ (γ) 線グラフト法によって HI 濃縮用 CEM の開発を進めてきた[1-3]。CEM の作製は、基材膜へのγ線照射、生成ラジカルを起点にグラフト鎖モノマーの重合、スルホン化、という手順で行う。グラフト鎖の導入量に応じて CEM のイオン交換容量 (IEC) を広範囲で制御できる特徴を持つ。高 IEC の CEM を用いた HI 濃縮試験では、市販 CEM よりも H<sup>+</sup>伝導に対する膜抵抗が低く、電解電圧を低減できた。ところが、膜抵抗が低い膜は、H<sup>+</sup>の伝導性が上がるが、それに付随して、HI 濃縮に余計な水や I<sup>-</sup>イオンも分離できず透過量の増加が見られ、HI 濃縮の分離性能が低下する傾向が見られた。したがって、電解電圧を低く、かつ濃縮 HI 濃度を高くするには、CEM は低い膜抵抗と低い水・I<sup>-</sup>透過性を兼ね備える必要があった。

膜透過モデルに基づく、γ線グラフト CEM 中では、グラフト鎖と膜内水が会合してイオンチャネルを形成している (図 2)。グラフト鎖は膜全体にランダムに導入され、基材高分子領域から相分離したイオンチャネルは 3 次元状の不規則なネットワークを形成する。含水率が低いとき、ネットワークの連結性は悪く、H<sup>+</sup>輸送が抑制されるため膜抵抗は著しく高い。含水率を上げると、チャネルの連結性が改善し膜抵抗は下がる。この時、吸収した溶液はチャネル自体の膨張を起こし、水や I<sup>-</sup>の透過も活発になり、H<sup>+</sup>の選択性としては相対的に低下してしまう。即ち、現状の CEM では、溶液吸収による膨潤が 3 次元的に広がったイオンチャネルを過剰に肥大化させることが原因であり、イオンチャネルの過剰な膨潤のために、HI 濃縮に必要な H<sup>+</sup>伝導性と、水や I<sup>-</sup>の分離性能に相反関係があることが示唆された。HI 濃縮用の CEM を高性能化するためには、この相反関係を打破して、膨潤を抑制できる構造を持ちながらも、H<sup>+</sup>伝導性と分離性能の両方を高めることが出来る CEM を製膜する必要があった。

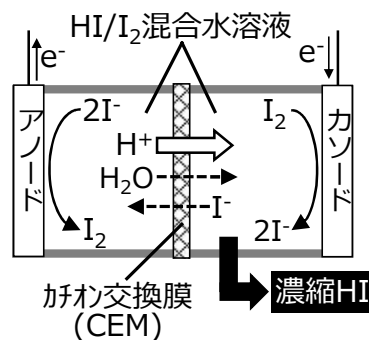


図1 HI濃縮のセル構成と透過モデルの概略図

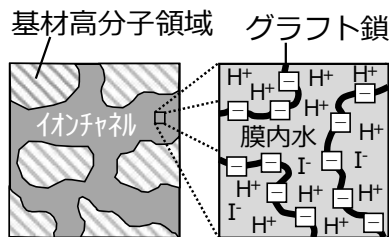


図2 CEMの内部構造

2. 研究の目的

膨潤抑制が可能な構造を持つ CEM を開発するため、図 3 に示すイオン飛跡グラフト法[4]に着目した。本手法では、まず基材高分子膜へ重イオンビームを照射し、膜を貫通する 1 次元円柱状の損傷領域 (イオン飛跡) をつくる。イオン飛跡の生成ラジカルを起点にグラフト鎖モノマー

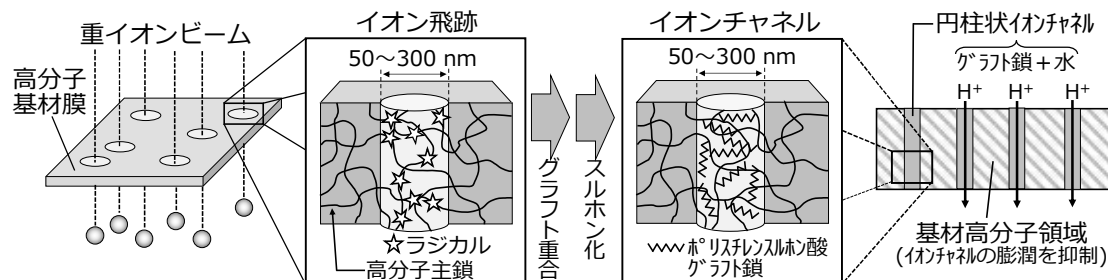


図3 イオン飛跡グラフト法によるCEMの作製

をグラフト重合した後、スルホン化して CEM を作製する。つまりイオン飛跡は、そのままイオンチャンネルに変換される。従来のガンマ線グラフト CEM のランダムな 3 次元イオンチャンネル (図 2) と比較し、図 3 の 1 次元的な円柱状イオンチャンネルは分岐も曲折もない。そのため H<sup>+</sup> を効率的に輸送可能で低い膜抵抗を期待できる。さらに、周囲の未改質の基材高分子領域はイオンチャンネルの過度の膨潤を防ぎ、水や I<sup>-</sup> の透過を抑制すると考えた。

本研究では、イオン飛跡グラフト法により、HI 濃縮に適した CEM を作製することを目的とした。初めに様々な条件でイオン飛跡グラフト CEM を作製し、その基本特性として HI 溶液の含有率を測定し、膜作製条件と基本特性の関係を調べる。次いで HI 濃縮試験により、導電率と試験後の HI 濃縮濃度を測定し、膜透過モデルを基にした解析により、膜の分離性能として H<sup>+</sup> 輸率 ( $t_+$ ) と水透過係数 ( $\beta$ ) とを求める。これらの測定結果を基に、HI 濃縮に伴う消費エネルギーを評価することで、HI 濃縮に適した CEM の条件を明らかにし、従来の  $\gamma$  線グラフト CEM を超える高性能 CEM を開発することを目指す。

### 3. 研究の方法

#### (1)カチオン交換膜の作製

イオン飛跡グラフト法による CEM の製膜には、厚み ( $d$ ) 25 $\mu$ m のエチレン・テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE) を基材膜として用いた。基材膜への重イオンビーム照射は、量子科学技術研究開発機構のサイクロトロン加速器を用いて実施した。ビーム照射のイオン種として、560MeV <sup>129</sup>Xe, 520MeV <sup>40</sup>Ar, 56MeV <sup>14</sup>N を使用した。また、イオン腫の照射強度 (照射フルエンス) は、それぞれ  $3 \times 10^8$ ,  $1 \times 10^9$ ,  $5.7 \times 10^9$  ions/cm<sup>2</sup> とした。原子量の大きいイオン種ほど基材膜に与える損傷は大きく、個々のイオン飛跡、つまり、イオンチャンネルの孔径が大きくなるので、その影響について検討した。

ビーム照射した基材膜に対して、スチレンモノマーをグラフト重合した後、スチレンユニットをスルホン化して CEM を得る。この時、グラフト鎖の重合量 (グラフト率) を変化させて、イオン交換容量 (IEC) が 1.0~2.3 mmol/g の CEM を作成し、IEC の影響について検討を行った。また、性能比較のため、従来の  $\gamma$  線グラフト膜で製膜した CEM の測定結果を参照した [1-3]。

#### (2)カチオン交換膜の基本特性評価

製膜した CEM の基本特性として HI 溶液の含有率、導電率を以下の手順で測定した。  
 <HIx 溶液の含有率> 乾燥させた CEM を 40°C、HI-I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (HIx) 溶液 ([HI]=[I<sub>2</sub>]=10 mol/kg) に浸漬する。CEM を HIx 溶液から取り出し、ヨウ化カリウム水溶液中に浸漬することで、膜内に取り込まれた I<sup>-</sup> や I<sub>2</sub> を遊離し、それらをヨウ素滴定、ヨウ素滴定により定量し、膜内に取り込まれた HIx 溶液の含有率を算出した。

<導電率> 電解セルの中央に CEM を配置し、左右両室に 10 mol/kg の HIx 溶液を循環する。ポテンシオスタットを用いて、0~200 mA/cm<sup>2</sup> の電流密度 ( $i$ ) で変化させて、その時の電圧 ( $E$  [V]) を測定した。溶液抵抗などは無視できるものとして [1]、以下の式により膜の導電率 ( $\sigma$  [S/m]) を算出した。

$$\sigma = id/E$$

#### (3)HI 濃縮電気透析試験

(1)で作製した CEM を電解セルに装着して HI 濃縮試験 (図 1) を行う。電解セルに HIx 溶液 ([HI]=[I<sub>2</sub>]=10 mol/kg) を 40°C で循環し、定電流下での電解電圧の経時変化を測定した。4 時間の濃縮試験を行い、試験中、カソード溶液を経時的に採取し、HIx 溶液濃度を中和及びヨウ素滴定法で測定し、HI 溶液の濃度の経時変化を取得した。

研究代表者が考案した膜透過モデルによれば、試験中のカソード液の HI 濃度 ( $C_{HI}(t)$  [mol/kg]) は右式で表せる。実測した HI 濃度の経時変化を、フィッティングすることで  $t_+$  及び  $\beta$  を求めた。また、各 CEM の性能を総合的に評価するため、測定結果を基に右式を用いて、各 CEM を用いた場合における IS プロセスの HI 濃縮に伴う消費エネルギーを算出した。

<HI濃縮によるHI濃度変化>

$$C_{HI}(t) = \frac{n_{HI}(0) + J_{H^+}St}{(n_{H_2O}(0) + J_{H_2O}St)M_{H_2O}}$$

ただし、 $J_{H^+} = t_+ \frac{I}{F}$ ,  $J_{H_2O} = \beta J_{H^+}$

$n_k$ :成分kの物質質量  $I$ :電流  $F$ :ファラデー定数  
 $j_k$ :成分kの透過流束  $M_{H_2O}$ :水の分子量  $S$ :膜面積

<HI濃縮に伴う消費エネルギー>

$$P = 4.21 \times 10^5 \frac{E}{t_+(1 - \beta/C_0)} \text{ [kJ/mol]}$$

$C_0$ :初期HIx溶液のH<sub>2</sub>O/HIモル比

### 4. 研究成果

#### (1) 製膜

イオン飛跡グラフト法により製膜した CEM について、グラフト率と IEC の関係を図 4 に示す。全ての膜においてグラフト率に比例して IEC が増加し、同程度の値を示した。これは、イオン飛跡のサイズに依らず合成されたスチレンのグラフト鎖が同程度スルホン化し、イオン交換基が導入されていることを表している。また、図 4 には、従来の  $\gamma$  線照射で作成した CEM のグラフト率と IEC の関係を併せて示している。この結果、同じグラフト率に対して、従来と同

程度の IEC を示した。従って、本研究で作成したイオン飛跡グラフト法の CEM でも従来と同程度のイオン交換基の導入ができており、グラフト率を制御することで、欲しい IEC を持つ CEM をイオン飛跡グラフト法で製膜できることを確認した。

### (2) イオン飛跡グラフト膜を用いた HI 濃縮

まず、本研究により製膜した CEM を用いて HI 濃縮が進行可能かを検討した。 $^{129}\text{Xe}$  照射により IEC = 1.9 mmol/g の CEM を用いて HI 濃縮試験を実施し、その時のカソード液及びアノード液の組成の経時変化を測定した (図 5)。カソードの液は、時間経過とともに HI 濃度が増加し、 $\text{I}_2$  濃度が減少した。逆に、アノード液は HI 濃度が減少し、 $\text{I}_2$  濃度が増加した。この結果は、イオン飛跡グラフト法で作成した CEM を用いて、適切に HI 濃縮が進行していることを示す結果である。以下の分離性能評価では、各 CEM に対して、同様の組成の経時変化の測定結果を基に算出した。

### (3) 膜性能

#### ① HIx 溶液の含有量

図 6 に Xe 及び Ar 照射により製膜した CEM を HIx 溶液に浸漬し、膜内に吸収された HIx 溶液の各成分の含有量を測定した結果を示した。全ての CEM で、IEC の増加とともに各成分の吸収量は増加した。また、従来の  $\gamma$ 線照射の CEM と比較しても、膜内に吸収される溶液の各成分の量について、大きな差は見られなかった。つまり、溶液内に吸収される HIx 溶液の量と成分の割合は、およそ IEC に依存して決まり、イオン飛跡や  $\gamma$ 線照射による違いはあまり影響しないことが明らかとなった。

#### ② 膜抵抗

図 7 に製膜した CEM の導電率の測定結果を示した。それぞれの CEM について、IEC の増加に伴い、導電率が増加する傾向が見られた。これはイオン交換基が増加したことにより導電性がよくなったためである。また、イオン種の違いによる影響を見ると、僅かではあるが、Ar 照射の CEM が高い導電率を示しており、イオン飛跡のサイズにより導電率が変化することが示唆される。また、従来の  $\gamma$ 線膜との比較を見ると、イオン照射の膜は導電率が半分程度の低い値を示し、抵抗が大きいことが確認された。これは当初期待していた導電率の向上とは、逆の結果であるが、イオン飛跡膜は、イオン照射されていない基材部分にはイオン交換基が導入されないことから、その部分が抵抗となり、膜全体としてはイオンの透過には不利に働いたと考えられる。

#### ③ 分離性能

図 8 に輸率( $t_+$ )と IEC の関係を求めた結果を示した。全ての膜に対して、IEC の増加に伴い、 $t_+$ は減少する傾向を示した。また、イオン種の違いによる影響はあまり見られず、同程度の値を示しており、イオン飛跡グラフト法で製膜した CEM 中の  $\text{H}^+$ の選択性に大きな差はないことが分かった。一方で、 $\gamma$ 線グラフト法で製膜した CEM と比較すると、IEC が 1.5mmol/g 以下の低い IEC の範囲において、イオン飛跡グラフト膜の方が高い値を示しており、 $\text{H}^+$ の選択性が向上

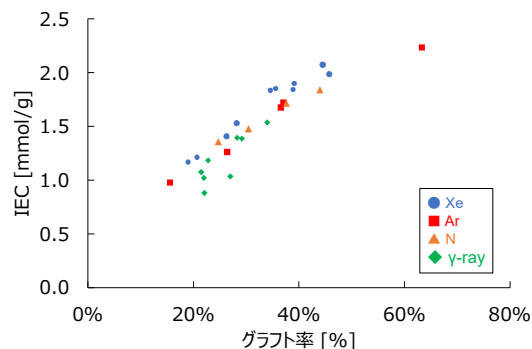


図4 グラフト率とIECの関係

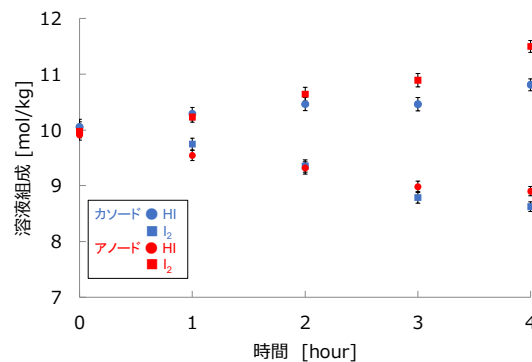


図5 HI濃縮試験時の組成の経時変化

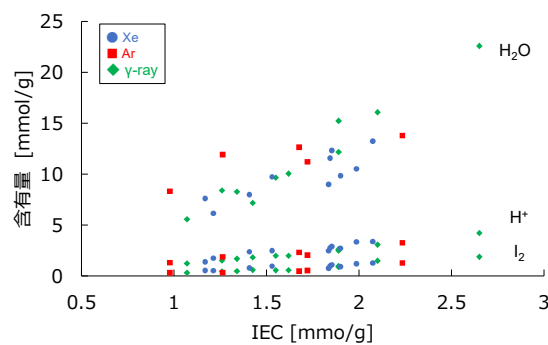


図6 CEMに対するHIx溶液の含有量の測定結果

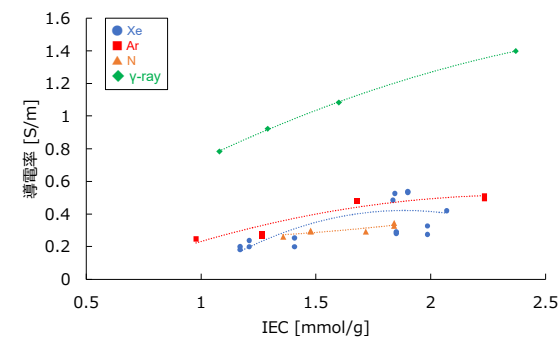


図7 CEMに対する導電率の測定結果

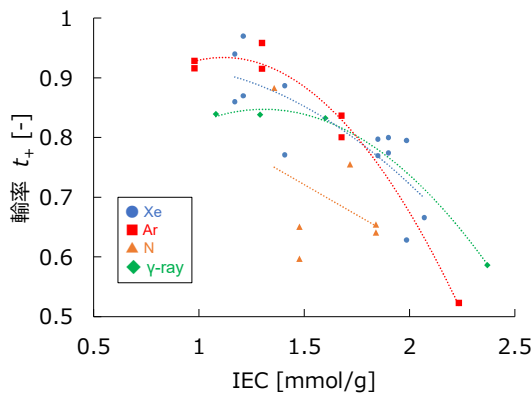


図8 輸率 $t_+$ とIECの関係

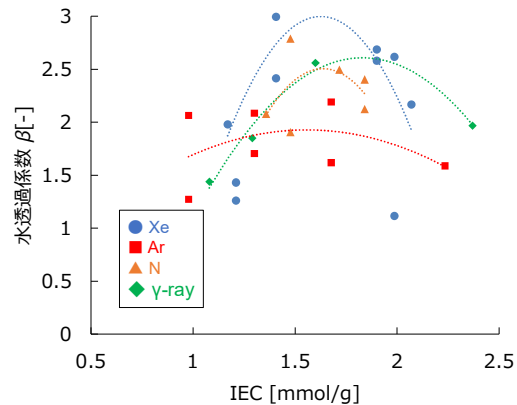


図9 水の透過係数 $\beta$ とIECの関係

した。

図9は、水の透過係数 ( $\beta$ ) の IEC 依存性の結果を示す。 $^{129}\text{Xe}$  及び  $^{14}\text{N}$  で製膜した CEM と  $\gamma$ 線グラフト法で製膜した CEM 膜は、同様の傾向を示し、 $\text{IEC}=1.5\text{mmol/g}$  付近で最大値を持つことが分かった。一方で、 $^{40}\text{Ar}$  を照射した CEM は、他の膜と比べて値の変化が小さく、水の透過が抑えられる傾向が得られた。これらの結果を基に、水の透過に対しては、適切なイオン飛跡サイズが存在していることが示唆された。

#### ④ HI 濃縮に伴う消費エネルギー

本研究では、新規に CEM を開発し、IS プロセスにおける HI 濃縮に伴う消費エネルギーを低減することが目的である。図10に製膜した CEM を用いた場合における HI 濃縮に必要な消費エネルギーを求めた結果を示す。Xe 及び N 照射の CEM については、IEC に対して、最大値を持つ傾向を示し、従来の $\gamma$ 線照射膜と比較して、大きな消費エネルギーとなることが分かった。一方で、Ar 照射膜については、IEC に対して、 $\text{IEC}=1.7\text{mmol/g}$  付近で最小値を持つような傾向を示しており、この時、従来の $\gamma$ 線照射膜よりも低い消費エネルギーを示した。この結果をもって、イオン飛跡グラフト法により、従来の CEM を超えて、低消費エネルギーで HI 濃縮が可能な CEM を開発することが出来たと言える。

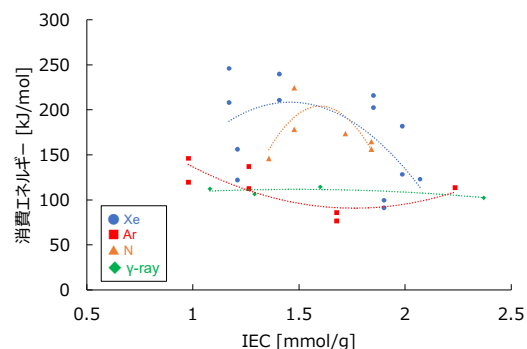


図10 HI濃縮に伴う消費エネルギーとIECの関係

#### (4) まとめと今後の展望

本研究は、熱化学水素製造法 IS プロセスの効率向上を目指すため、主要単位操作である HI 濃縮用の高性能カチオン交換膜 (CEM) を開発するため、イオン飛跡グラフト法の適用を試みた。イオン飛跡グラフト法で製膜した CEM は、従来の3次元的なネットワークのイオンチャネルとは異なる1次元の円柱状のイオンチャネルを持つ特異な構造を有しており、HI 濃縮において透過モデルから予測される性能向上に実現できると期待した。

製膜した CEM の性能評価を行ったところ、導電率に関しては期待に反し、従来よりも低下する傾向が見られたが、膜の分離性能を表す  $\text{H}^+$  輸率、水の透過係数については向上する製膜条件があることを示し、この時、照射するイオン種のサイズにおいて、適切なサイズがあることを確認した。また、総合的な指標として、HI 濃縮に伴う消費エネルギーを評価したところ、従来の CEM よりも低い消費エネルギーで運転可能な CEM があることを示し、従来よりも高性能な CEM を開発するという目標を達成することが出来た。

今後の展望としては、本研究の範囲では低下が見られた導電率の向上や分離性能の更なる向上を目指すための製膜条件の最適化を行いつつ、実用化の上で必要となる耐久性の向上を行う必要がある。また、今回の成果において、従来の CEM よりもイオン飛跡グラフト法で高性能な CEM を作成することが出来た。このことは、IS プロセスの HI 濃縮以外の他分野の CEM プロセスを高性能化するために、イオン飛跡グラフト法が応用できるものと期待する。

参考文献 [1] N. Tanaka *et al.*, *J. Membr. Sci.* 346 (2010) 136-142, [2] N. Tanaka *et al.*, *J. Membr. Sci.* 411-412 (2012) 99-108, [3] N. Tanaka *et al.*, *J. Membr. Sci.* 219 (2019) 117171 [4] S. Sawada *et al.*, *Bull. Soc. Sea Water Sci.*, Jpn. 73 (2019) 208.

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 Nobuyuki Tanaka, Shin-ichi Sawada, Chihiro Sugimoto, Tetsuya Yamaki	4. 巻 QST-M-33
2. 論文標題 Development of proton exchange membranes for hydriodic acid concentration by ion-track grafting technique	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 QST Takasaki Annual Report 2020	6. 最初と最後の頁 37
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Nobuyuki Tanaka, Shin-ichi Sawada, Chihiro Sugimoto, Tetsuya Yamaki
2. 発表標題 Development of proton exchange membranes for hydriodic acid concentration by ion-track grafting technique
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中伸幸、澤田真一、杉本千紘、八巻徹也
2. 発表標題 イオン飛跡グラフト法によるHI濃縮用カチオン交換膜の開発
3. 学会等名 QST高崎サイエンスフェスタ 2021
4. 発表年 2021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
研究分担者	澤田 真一  (Sawada Shinichi)  (70414571)	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構・高崎量子応用研究所 先端機能材料研究部・上席研究員    (82502)	

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
---------	---------