

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26630379

研究課題名（和文）プロトン導電性固体電解質を利用した電気泳動法による水素同位体分離

研究課題名（英文）The hydrogen isotope separation by electrophoresis using a high temperature oxide protonic conductor

研究代表者

栗田 典明（KURITA, NORIAKI）

名古屋工業大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：20242901

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：高温酸化物プロトン伝導体を用いて、電気泳動による水素同位体分離の研究を行った。水素と重水素の質量差（2倍）および電極反応の反応特性の僅かな違いを利用した同位体分離手法の検討を行った。結果は、印可電圧の印可手法の違いにより透過する水素（プロトン）と重水素（デューテロン）の流量比が異なることが明らかとなった。従って、印可手法および電極材質をより工夫することで水素同位体の分離の可能性があることがわかった。

研究成果の概要（英文）：We studied hydrogen isotope separation by electrophoresis using a high temperature oxide protonic conductor. We studied isotopic separation method using difference in mass (2 times) of hydrogen and deuterium and slight difference in reaction characteristics of electrode reaction. The results revealed that the flow ratio of hydrogen (proton) and deuterium (deuteron) differs depending on the difference in the applied voltage application method. Therefore, it was found that there is a possibility of separation of hydrogen isotope by more devising the application method and the electrode material.

研究分野：冶金物理化学

キーワード：プロトン デューテロン 水素 重水素 三重水素 同位体分離 固体電解質 プロトン導電体

### 1. 研究開始当初の背景

今日のエネルギーや環境問題解決の切り札として“水素”の活用が上げられる。水素は燃焼しても化石燃料とは異なりその廃棄物は“水”だけである。また燃焼により得られるエネルギーも非常に大きく、燃料電池のエネルギー源として期待されている。一方、水素には同位体として自然界には約150ppm程度の重水素が含まれている。また自然界には殆ど存在しない放射性の三重水素も存在する。これらの水素同位体は化学的な特性が似ているため分離が困難であり、一般には非常に大がかりな蒸溜装置などの分離装置が必要となる。また、水素同位体には例えば重水素は原子炉の減速材や新水素エネルギーへの利用、三重水素は医療用トレーサーなどそれぞれが非常に有用な特徴をもっている。従って、より簡便な方法で分離が可能であればその利便性が飛躍的に向上すると考えられる。

### 2. 研究の目的

プロトン導電性固体電解質は、その材料内をプロトンとして電気化学的に移動させることが可能である。一方水素同位体は化学的特性が極めて似通っており、一般に化学的に分離することは大がかりな装置が必要となる。しかしながら、その質量は重水素で2倍、三重水素で3倍と大きく異なり、質量を利用した簡便な分離法が求められている。そこで、この固体電解質を利用し電気化学的に固体電解質内で泳動させることで質量の異なる水素同位体の分離が容易に行えると考えられる。本研究はプロトン導電性固体電解質を用いたより簡便な水素同位体分離手法の可能性を検討する。

### 3. 研究の方法

プロトン導電性固体電解質を隔壁として水素同位体分離装置を左右二つのチャンバーに分離する。左側のチャンバーには重水蒸気(あるいは重水素)を一定量含んだ軽水、重水混合ガス(あるいは軽水素、重水素混合ガス)を循環させる。右側のチャンバーには軽水(あるいは軽水素)のガスを循環させる。この状態で例えばパルス電圧をプロトン導電性固体電解質に印可する。プロトン導電性固体電解質中には初期状態でプロトンあるいはデューテロンが溶解していないとする。始めに印可した時はプロトンもデューテロンも左側のチャンバー中の軽水と重水の濃度比で電解質中に溶解する。一定値になった後、電圧を0Vにするとプロトンの方の移動度が大きいので先に電解質中より放出され、固体電解質中にデューテロンが濃縮される。その後、逆方向に電圧を加えることで濃化した重水素が得られる。濃化された重水素は重

水として、右側のチャンバーに蓄えられてゆく。

これらの実験に当たり、検討しなくてはならない事項は、チャンバー内の雰囲気、具体的気には軽水(あるいは軽水素)と重水(あるいは重水素)の最適な混合比、固体電解質および電極の材質、通電パルスの形状、などと分離効率や分離量などとの相関である。

### 4. 研究成果

プロトンとデューテロンの分離手法の検討において実際の研究においては以下の点に改めて着目した。(1)プロトンとデューテロンは質量の違いが倍有り、プロトン導電性固体電解質内での動きは理論的には約1.4倍程度異なる。(2)一般には化学的特性はほぼ等しいとして取り扱われるが、厳密には多少異なることが予想されるため、その電極反応特性も僅かながら違いが生じると考えられる。上記の2つの違いに主に着目して研究を遂行した。その結果を以下の結論を得た。

(1) 図1に最終的に行った実験装置の模式図を示す。左側のチャンバーには水素と重水素を含む雰囲気ガスを流している。右側のチャンバーには質量分析器を設置し、電解質を透過する水素あるいは重水素の透過流量の測定を行っている。所定の温度に上昇させた後、電解質に所定の一定電圧を印可し、定常的に透過してくる水素と重水素の量を測定したところ、約1.4倍となり質量比から想定される比となった。一方、印可電圧を周期的に所定に変化させた場合は、それとは異なる値となった。また、印可の仕方(電圧、印可時間、印可サイクルなど)その差に変化があることがわかった。

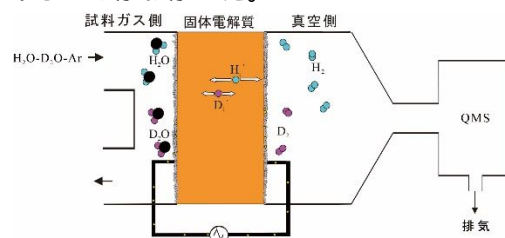


図1 実験装置の模式図

(2) プロトン伝導体・白金多孔質電極の半電池に対するプロトンとデューテロンの電極反応の違いを明確にするために、再クリックボルタメトリー法を用いて測定を行った。その結果を図2、図3に示す。得られた電圧-電流特性から質量分析器にて水素あるいは重水素の流束に変換したものが図2である。また、印可電圧に対してその流束の比をプロットしたものが図3である。水素雰囲気と重水素雰囲気を得られた流束値が1.4倍とは異なる値となったが、波形的には大きな違いは観察されなかった。

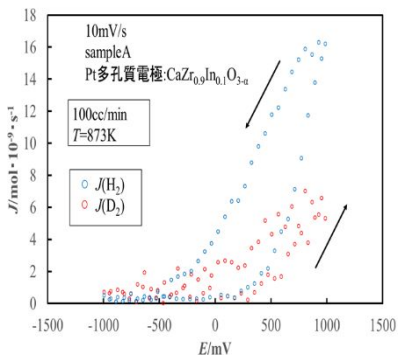
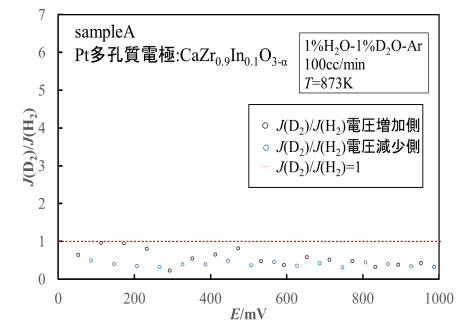


図2 透過した水素、重水素の流束の比較

図3 水素と重水素の流束比



以上の結果より、プロトン導電体中を水素あるいは重水素を透過させた場合に透過する側に水素が質量比以上に濃縮されることがわかった。従って研究期間内に当初期待していたようにプロトン導電体を透過してきたガス中の重水素の濃縮は難しいが、印可電圧およびその印可手法の工夫により水素を透過させることで原料ガス側での重水素の濃縮の可能性があることがわかった。よって、今後さらに原料ガス側での重水素の濃縮手法やそれをアシストする電圧印可手法の工夫を行う事で、より効率的な重水素の濃縮法の確立の可能性があることが明らかとなった。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0件)

〔学会発表〕(計 10件)

栗田典明、西澤哲人、武津典彦、吉成修、「プロトン伝導性 アルミナの第一原理計算による検討」、日本金属学会、2014.9.24-26、名古屋大学(愛知県名古屋市昭和区)

栗田典明、西澤哲人、戸室元、武津典彦、吉成修、「プロトン伝導性 アルミナの第一原理計算による解析」、固体イオニクス学会、2014.11.16-18、東京工業大学(東京都目黒区大岡山)

栗田典明、眞弓英明、柴垣直幸、奥山勇治、武津典彦、「Yをドーブした SrZrO<sub>3</sub> のプロトン伝導特性」、資源素材学会、2016.9.10、松山大学(愛媛県松山市)

栗田典明、上田泰輔、金子修、神谷将大、奥山勇治、武津典彦、「アルミナを電解質として用いた溶融銅用水素センサーの標準極活物質の探索」、日本銅学会、2015.11.3、大阪大学(大阪府吹田市)

堀尾卓矢、栗田典明、「安定化ジルコニアを用いたリン脱酸用酸素センサーの開発」、日本金属学会、2015.11.19、名豊ビル(愛知県豊橋市)

河田哲昌、栗田典明、「プロトン伝導性固体電解質を用いた水素同位体分離」、日本金属学会、2015.11.19、名豊ビル(愛知県豊橋市)

栗田典明、武津典彦、鈴木翔平、「SrZrO<sub>3</sub>基プロトン伝導性固体電解質の電気伝導度の H/D 同位体効果」、日本金属学会、2017.11.5-6、大阪大学(大阪府豊中市)

栗田典明、武津典彦、吉成修、戸室元、「Tiをドーブした アルミナのプロトン溶解特性」、中部関学関係学協会、2017.11.5-6、豊橋技術科学大学(愛知県豊橋市)

栗田典明、武津典彦、鈴木翔平、「SrZrO<sub>3</sub>基プロトン伝導性固体電解質の電気伝導度の H/D 同位体効果」、固体イオニクス会、2017.12.5-7、名古屋国際会議場(愛知県名古屋市中区)

栗田典明、戸室元、武津典彦、吉成修、「Tiをドーブした アルミナのプロトン溶解特性」、固体イオニクス学会、2017.12.5-7、名古屋国際会議場(愛知県名古屋市中区)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

関係なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

栗田典明 (KURITA, Noriaki)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：20242901

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：

(4) 研究協力者

( )