

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26870234

研究課題名(和文)水電解と燃料電池を組み合わせた省エネ型トリチウム分離回収技術の研究

研究課題名(英文)Study of electric tritium separation combined with fuel cell

研究代表者

松島 永佳 (Matsushima, Hisayoshi)

北海道大学・工学(系)研究科(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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：福島原子力発電所の汚染水問題で、トリチウムの分離・回収技術の確立が急務とされている。本研究では、水電解と燃料電池を組み合わせた省エネルギー型水素同位体分離法を研究した。実際に、固体高分子形燃料電池では生成水側に水素同位体が濃縮される同位体効果を発見し、水電解と併用することで、高効率かつ少ない電力消費量で水素同位体が分離・濃縮できることを実験的に証明した。

研究成果の概要(英文)：In Japan, a novel separation technology of tritium in Fukushima Daiichi nuclear power plant is urgently required. In this study, electric hydrogen isotope separation combined with fuel cell was proposed. We found that the hydrogen isotope could be concentrated in the production water at solid polymer fuel cell. We succeeded experimentally in separating the hydrogen isotope with lower electric energy.

研究分野：電気化学分野

キーワード：水素同位体分離 水電解 燃料電池

1. 研究開始当初の背景

福島原発事故に関わる汚染水は、日本内だけでなく世界的にも極めて関心の高い問題である。毎日増え続ける汚染水、貯蔵タンクの劣化問題が深刻化するなか、その浄化処理システム開発には猶予が許されない。現在、放射性物質除去装置「アルプス」により、セシウムやストロンチウム等の金属由来の放射性物質は除去が可能とされている。しかし、水の放射性物質であるトリチウム(T)に関しては、そ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である。

水素同位体である重水素やトリチウムの分離濃縮技術は、沸点の違いを利用した蒸留法、軽水素原子と交換置換による水-硫化水素交換法(GS法)、分解電圧の差を利用した水電解法などがある。中でも、水電解法は1933年にG.N.ルイスらが古い電解槽の水を連続的に電解して少量の重水を得たのに始まり、現在でも工業的にこの方法が採用されている。しかし福島原発では毎日大量の汚染水を処理する必要があり、その電力消費量は膨大となり、とても実用的ではない(東京電力調査資料4-1、2013年4月)。そこで電力消費の少ない新しい電解法を提案することが、まさに汚染水問題解決に求められている社会的背景がある。

2. 研究の目的

その解決に向け本研究では、水電解と燃料電池を組み合わせた革新的なトリチウム分離回収法を研究することを目的とする。今まで捨てられていた、水電解槽で発生する水素・酸素ガスを燃料電池発電に使い、電気エネルギーの回収を行う。また燃料電池によって生成したトリチウムを含む水は再び水電解槽に還流させ、トリチウムを取り除かれた水素ガスは大気に放出する。この燃料電池での濃縮反応を考慮すると、さらに高効率にトリチウム分離できる可能性も秘めている。この過程をカスケード方式により連続的に行うことで、最終的に大量の汚染水から少量に濃縮されたトリチウム汚染水を回収することができる。熱力学的には、電気抵抗によるオーム損以外にほぼ電気エネルギーを使うことなく、トリチウムの分離回収が可能となる。

今まで取組んできた重水素分離の研究では、この新手法により消費電力量が従来法より約85%の大幅な削減が見込まれる(松島永佳、博士学位論文(京都大学)2004年)。その試算では、約7トンの海水(重水素濃度:0.0149%)から重水(重水素濃度:99.8%)を1kg得るのに約8メガワットの電力しか消費せず、他の分離濃縮技術よりも格段に省エネかつ経済性に優れた方法である(H. Matsushima et al., Energy 30 (2005) 2413)。ちなみにこの使用電力量は、現在福島復興計画で建設予定されているメガソーラー発電所(10メガワット、森トラストプレスリリー

ス、2012年6月)で賄える電力量であり、約1トンの汚染水処理費用は最大約4万円と見積もられる(1キロワット当たり37.8円:「再生可能エネルギー固定価格買い取り制度」参考)。

しかしその反面、実際のシステム運転に関する知見が皆無であり、その実証実験が急務となっている。水電解や燃料電池での水素同位体効果を明らかにし、水電解・燃料電池による革新的トリチウム分離回収技術を確立させることを最終目的とした。

3. 研究の方法

(1) 水電解の水素同位体効果

アルカリ水電解装置は、横18cm、高さ7.5cmのアクリル製であり、セル内部には約400mLのアルカリ水溶液(水酸化カリウム水溶液)を貯蔵した。装置の中心部分には、大きさ4cm程度の2枚の金網状のニッケル電極を貼り合わせた形となっている。陰極から重水素が希釈された水素ガスが発生し、反対側から酸素ガスが発生する仕組みとなっており、電解槽上部にガスが取り出せる排気口を備え付けた。水電解実験では、この水素ガス排気口を質量分析装置に直接接続し、ガス中の水素同位体比(H/D)を求めた。

実験に使った電極材料は、酸素極に純Ni電極、水素極には幾何面積が35cm²のNi、NiCo₂O₄、NiCo_{0.2}La_{0.8}O₃の3種類を用いて、温度範囲を25~70の範囲にて電解を行った。

(2) 燃料電池の水素同位体効果

電極反応速度を調べる電気化学測定は、水素雰囲気下で回転ディスク電極(RDE)を用いて行い、作用極・対極には白金、参照極には硫酸水銀電極を用いた。実験開始前に作用極は、アセトンで30分間の超音波洗浄し、ガスバーナーで2分間加熱、その後純水にてクエンチを行った。RDEの回転数は400、900、1600、2500及び3600rpmとし、実験温度は298Kとした。電解液は軽水素硫酸溶液(0.05M H₂SO₄ + H₂O)と重水素硫酸溶液(0.05M D₂SO₄ + D₂O)を用いた。測定は浸漬電位から±300mVの範囲で、掃引速度10mV s⁻¹にてリニアスイープボルタムメトリー(LSV)を行い、軽水素または重水素の酸化反応(HOR or DOR)及び還元反応(HER or DER)による電流値を記録した。

固体高分子形燃料電池には、固体高分子形燃料電池(JARI cell, 英和社製)を用いた。このPEFCはNafion膜と白金触媒を用いた電解質膜電極(MEA:50×50mm, Pt loading:0.52mg cm⁻²)で構成されている。PEFCの大きさは、縦横11cm、厚さが5cmであった。電池中央部は炭素材料にガス流路と呼ばれる溝が掘られ、この部分を水素ガスが流れる仕組みとなっている。このガスに接するように、Nafion膜と呼ばれる導電性高分子膜と触媒層と呼ばれる白金を担持したMEA膜を挟み込

んだ。燃料電池は一定電流の発電電流に制御するため、可変抵抗器(KIKUSUI ELECTRONICS CORPORATION, PLZ164WA)に接続した。この可変抵抗器は、時間と電流を自動制御できるため、電流の時間変化を連続的に取得できた。またこのときの電池セル温度は、25 とした。

燃料電池に供給する水素ガスおよび酸素ガスは、ガスフローメーターによって流量をコントロールし、重水素濃度を調整した。

4. 研究成果

(1) 水電解の水素同位体効果

重水素濃度 10% を含む 1 M KOH 中で水電解を行い、カソードより発生した気体を質量分析装置(Q-mass, ULVAC 社製)に導入した。このとき電流密度 1A の定電流で電解し、定常状態となるまで約 3 時間保持した。その後水素気体中の各イオン化電流値を計測した後、溶液中の濃度とガス中の重水素濃度比を計算し、同位体分離係数 を算出した。

電解開始 3 時間後では、測定系中の空気ガスが陰極から発生した水素ガスに置き換わり、各ガスのイオン化電流が定常となることを確認した。得られた減損分離係数に関して、各電解質温度および電極材料における の関係を図 1 に示す。いずれの電極材料でも、

の値は今回の実験温度範囲では電解質温度に大きく依存しないことがわかった。本実験では、 は 6~8 の範囲であった。この値は一般的に報告されている Ni 等の遷移金属での重水素分離係数、 =7 前後と良く一致していた。また、電極材料の効果について検討すると NiCo₂O₄ が最も大きい =8.1 を記録し、Ni 単体金属に Co や La などの水素発生反応に対する触媒金属を添加することで、Ni 単体よりも分離係数が大きくなること示された。さらに興味深いことに、Co 含有量の増加によって の値も増加していた。

これは、Jacksik[1]らが報告している Roland 効果によるものと考えられる。すなわち、Co 金属が強い還元力を示すために電極表面上に形成される Ni 酸化被膜を還元させ、Ni 金属原子が直接電解液と触れることのできる bare な状態にすることで、水素同位体分離係数の向上に寄与したと考えられる。

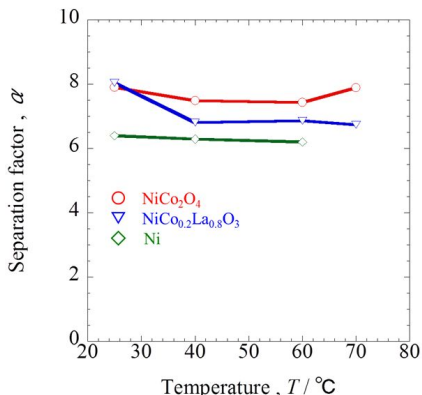


図 1 電解温度と水素同位体分離係数の関係

(2) 燃料電池の水素同位体効果

軽水素及び重水素硫酸溶液における水素酸化反応(HOR 及び DOR)の結果を図 2 に示す。HOR の Tafel 勾配の値は、0.091 V/dec、DOR の値は 0.055 V/dec であった。よって、二つの反応の Tafel 勾配を比較すると HOR>DOR となり水素の酸化反応においては DOR の反応が起こりやすいことが分かった。また、Fig.1 から交換電流密度を求めると HOR は 5.7×10^{-2} mA/cm²、DOR は 13×10^{-2} mA/cm² であった。これは、Tafel 勾配の結果と同様に DOR の反応が起こりやすい事が分かった。以上の速度論的考察から燃料電池において、水素同位体である重水素は液体として分離・濃縮できることが確かめられた。

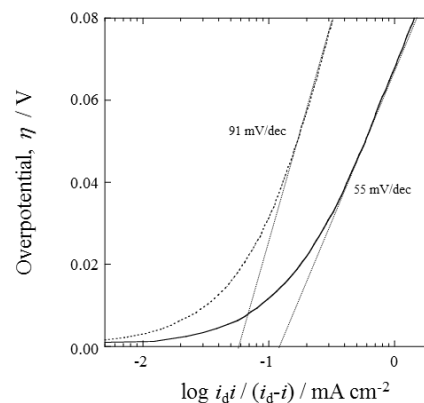


図 2 水素酸化反応における電流と電位の関係

実際に固体高分子形燃料電池 (PEFC) を使って、重水素同位体分離を行った。図 3 には、供給中の重水素濃度をパラメータとして、水素燃料利用率 40% で発電させたときの、重水素濃度と分離係数の関係を示す。なおこのときの分離係数は、供給ガスに対して未利用のガス中にどの程度重水素が濃縮されたかを意味する。重水素濃度が高いほど の値も大きくなっていることが分かる。本実験では、重水素のどが 1% のとき、 は 10.5 で最大となった。一方、図 3 からから重水素濃度が低濃度側にいくにつれ、その分離係数は約 2-4 前後の値で収束した。すなわち、極微量の水素同位体が含まれている燃料水素ガスを使っても、PEFC では発電しながら効率的に重水素同位体分離が可能であり、排ガス中にその同位体が濃縮されることを意味している。

これは回転電極を使った図 2 での実験結果(図 2)と併せて考えると、PEFC での水素同位体分離は、一般的に知られている水電解と同様に、同位体効果による電極反応速度の差に起因する事が分かった。

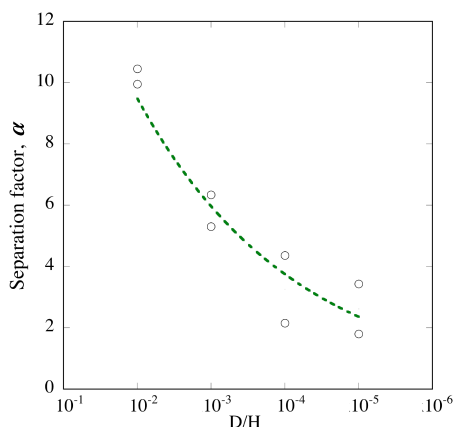


図3 ガス中の重水素濃度と PEFC での同位体分離係数の関係

参考文献

[1] M. M. Jaksic, B. Johansen, R. Tunold, *Int. J. Hydrogen Energy*, **18**, 817 (1993).

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 1 件) 査読有

S. Shibuya, H. Matsushima, M. Ueda, "Study of Deuterium Isotope Separation by PEFC", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.163, F704-707 (2016).

〔学会発表〕(計 7 件)

小河亮太、松島永佳、上田幹人、アルカリ形燃料電池・水電解による重水素同位体分離係数の測定、電気化学会第 83 回大会、大阪大学 (2015)

S. Shibuya, H. Matsushima, M. Ueda, Kinetic study of hydrogen isotope effect on hydrogen electrode reactions, The International Chemical Congress of Pacific Basin Society 2015, Honolulu USA(2015)

H. Matsushima, S. Shibuya, R. Ogawa, M. Ueda, A New Challenge for Hydrogen Isotope Electrolytic Separation System Combined with Fuel Cell, 228th Electrochemical Society Meeting, Phoenix USA (2015)

H. Matsushima, S. Shibuya, R. Ogawa, M. Ueda, Kinetic Isotope Effect on Hydrogen Evolution and Oxidation Reaction, 66th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Taipei Taiwan (2015)

渋谷章太、松島永佳、上田幹人、固体高分

子形燃料電池を用いた水素同位体分離係数の測定、2015 年電気化学会秋季大会、埼玉工業大学 (2015)

渋谷章太、兵野篤、松島永佳、上田幹人、水素電極反応における同位体分離の速度論的考察、2014 年電気化学秋季大会、北海道大学 (2014)

渋谷章太、松島永佳、上田幹人、水素電極反応における同位体効果の速度論的考察、化学系学協会北海道支部 2014 年冬季研究発表会、北海道大学 (2014)

〔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

6. 研究組織

(1)研究代表者
松島 永佳 (MATSUSHIMA, Hisayoshi)
北海道大学大学院工学研究院・准教授
研究者番号：30578026

(2)研究分担者 ()

研究者番号：

(3)連携研究者 ()

研究者番号：