

# 終 了 報 告 書

S I P (戦略的イノベーション創造プログラム)

課題名「エネルギーキャリア」

研究開発テーマ名「熱利用水素製造」

研究題目「膜分離新 IS プロセス」

研究開発期間：平成28年4月1日～平成30年3月31日

研究担当者：八巻 徹也

所属研究機関：国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構

## 目次

1. 本研究の目的	1
2. 研究開発目標とマイルストーン	2
3. 研究開発実施内容	2
3-1. 平成28年度の実施内容	
3-2. 平成29年度の実施内容	
3-3. まとめ	
3-4. 今後の課題	
4. 外部発表実績	21
5. 特許出願実績	22
6. 参考文献	22

## 図表一覧

- 図1. ETFE、スチレン、DVB、TAIC の化学構造
- 図2. スチレン/DVB 架橋カチオン交換膜(基材の膜厚 50  $\mu\text{m}$ )の IEC と  $\text{H}^+$ 伝導度の関係
- 図3. スチレン/DVB 架橋カチオン交換膜(基材の膜厚 50  $\mu\text{m}$ )の IEC と水透過率の関係
- 図4. スチレン/DVB 架橋カチオン交換膜(基材の膜厚 50  $\mu\text{m}$ )の含水率と水透過率の関係
- 図5. スチレン/DVB 架橋カチオン交換膜(基材の膜厚 50  $\mu\text{m}$ )の  $\text{H}^+$ 伝導度と水透過率の関係
- 図6. 硫酸浸漬試験の様子
- 図7. 室温での硫酸浸漬前後のカチオン交換膜の外観
- 図8. スチレン/DVB 架橋カチオン交換膜の室温での硫酸浸漬時間と IEC 変化率の関係
- 図9. カチオン交換膜の硫酸浸漬時間と IEC 残存率の関係
- 図10. 放射線グラフト法による非芳香族系の新規カチオン交換膜の作製手順
- 図11. グラフト時間とグラフト率の関係
- 図12. アルキルスルホン酸カチオン交換膜の断面の SEM 像と硫黄原子の分布
- 図13. ETFE 基材膜(25  $\mu\text{m}$ )へのスチレン/DVB グラフト重合時間とグラフト率の関係
- 図14. スチレン/DVB グラフト率と IEC の関係
- 図15. スチレン/DVB 架橋カチオン交換膜(基材の膜厚 25  $\mu\text{m}$ )の IEC と  $\text{H}^+$ 伝導度の関係

係

図 1 6. 60 °Cでの硫酸浸漬前後におけるカチオン交換膜の外観

図 1 7. 60 °Cでの硫酸浸漬時間と IEC 変化率

図 1 8. ETFE 膜(50 μm)への MA/DVB グラフト重合時間とグラフト率の関係

図 1 9. MA/DVB グラフト率と IEC の関係

図 2 0. 非芳香族架橋カチオン交換膜の IEC と含水率の関係

図 2 1. 非芳香族架橋カチオン交換膜の含水率と H<sup>+</sup>伝導度の関係

図 2 2. 膜ブンゼン反応試験装置の外観写真

図 2 3. スチレン/DVB 架橋カチオン交換膜を用いた膜ブンゼン試験における  
電流密度とセル電圧の関係

図 2 4. スチレン/DVB 架橋カチオン交換膜を用いた膜ブンゼン試験における過電圧

図 2 5. 大型グラフト膜の成膜装置

表 1. アルキルスルホン酸カチオン交換膜の特性

## 1. 本研究の目的

水を直接分解するには 4000 °C 以上の温度が必要となり、この温度を達成するのは困難である。これに対して複数の化学反応を組み合わせることによって、水をより穏やかな条件下で分解することができる熱化学水素製造法が検討されている。熱化学 IS プロセスは、原料水をヨウ素(I)や硫黄(S)の化合物と反応させて得られるヨウ化水素酸や硫酸を 1000 °C 以下で熱分解することによって、水素と酸素を製造するものである。この方法は、製造過程においてヨウ素や硫黄の化合物をプロセス内部で循環使用するため、外部に有害物質を排出しないという特長を有する。一方、太陽集熱で得られる温度は 650 °C 程度であるため、より低温で IS プロセスを進行させる技術開発が必要となる。そこで、生成物の分離技術や触媒を用いて、現状の反応温度を低温化し、再生可能エネルギーを用いても水素製造が可能な技術「膜分離新 IS プロセス」の要素技術を開発する。

熱化学法 IS プロセスでは、原料の水(H<sub>2</sub>O)をヨウ素(I<sub>2</sub>)及び二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)と反応させてヨウ化水素(HI)と硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)を作り、それらを熱分解して水素と酸素を製造する。



現在、ブンゼン反応((1)式)では、生成物(HI と H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)分離に過剰のヨウ素を用いており、その循環に起因する効率低下が課題である。そこで、カチオン交換膜を用いて電気化学的に HI を陰極側、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を陽極側で合成することにより、ヨウ素量低減、エネルギーロス低減を図る。この膜ブンゼン反応について、カチオン交換膜の最適化を行う。さらに、カチオン交換膜を組み込んだ膜ブンゼン反応試験を行い、ヨウ素量低減を確認する。

HI は、400~500 °C で分解((2)式)するが平衡転化率が低いいため、水素を選択的に透過させる分離膜を開発し、転化率を向上させる。水素透過膜の候補として、耐熱性、耐食性から、シリカ系分離膜等を取り上げ、水素分離膜の最適化を図る。また、(2)式を低温で実施するため、HI 分解触媒の高活性化、耐久性向上などを行う。以上の成果を基に、水素分離膜と触媒を組み込んだ HI 分解反応試験を行い、転化率向上を確認する。

硫酸は、蒸発に際して水と三酸化硫黄(SO<sub>3</sub>)に分解し、さらに高温(約 800 °C)で SO<sub>2</sub> と酸素(O<sub>2</sub>)に分解する((3)式)。この反応を 600°C 程度の低温で行うために、酸素透過膜を用いて反応平衡をずらすことを目指して、シリカ系の酸素分離膜の最適化を試みる。また、(3)式を低温で実施するため、バナジン酸等の有望な SO<sub>3</sub> 分解触媒候補を検討し、高活性化、耐久性向上などを行う。並行して、材料技術として、耐食性を有する金属材料について、硫酸分解反応を模擬した環境で腐食データの取得・評価を行い、使用寿命を提示する。耐食部と強度部からなる耐食材を試作し、評価する。また、腐食データなどの成果を基に、金属材料を用いて硫酸分解器要素部材の試作を行う。

さらに、システム設計として、従来の IS プロセスの機器・系統構成を基にシミュレーションモデルを作成し、水素製造効率を評価できるようにする。次に要素技術の成果を取り入れ、膜反応器などによるエネルギー低減効果を評価するとともに、熱物質収支の最適化を行い、向上させた水素製造効率をシミュレーション技術で評価する。

本研究開発で上記の要素技術の開発の後、新たな小型試験装置により運転／制御技術を開発することにより、商用プラントを実証するためのパイロットプラント試験への移行を可能とする。

## 2. 研究開発目標とマイルストーン

量子科学技術研究開発機構（以下、「量研機構」）は、ブンゼン反応について以下の研究開発を行う。

IS プロセスは  $I_2$  を循環物質として用いる必要があり、本研究開発項目では高効率化のためにこの循環している  $I_2$  量削減を目指す。従来のブンゼン反応 ( $SO_2 + I_2 + H_2O \rightarrow 2HI + H_2SO_4$ ) では生成する 2 種の酸を重量差で分離するために過剰の  $I_2$  を添加していたが、2 種の酸の液-液分離操作を回避するために、カチオン交換膜を用いた電極反応により、過剰な  $I_2$  の添加を削減することを目標とする。この膜反応技術を開発するため、カチオン交換膜、電極触媒を開発し、これらを組み合わせた膜反応器を用いてブンゼン反応を行い  $I_2$  添加の削減を検証する。平成 28 年度からは、カチオン交換膜の開発を原子力機構から量研機構へ移行し、膜ブンゼン反応器試験装置の製作及び HI と硫酸を生成する膜ブンゼン反応試験を原子力機構が行う。反応試験の結果はカチオン交換膜の開発にフィードバックをかける。

### ○各年度のマイルストーン

- ・平成 28 年度 カチオン交換膜：1,000 h 浸漬後でイオン交換容量の低下 < 5%/1,000 h
- ・平成 29 年度 カチオン交換膜：1,000 h 浸漬後でイオン交換容量の低下 < 2%/1,000 h

## 3. 研究実施内容

### 3-1. 平成 28 年度の実施内容

#### (1) カチオン交換膜の最適化研究<sup>3)</sup>

膜ブンゼン反応では、アノード側にて  $SO_2$  の酸化反応 ( $SO_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2H^+ + 2e^-$ ) が起き、これにより生じた  $H^+$  はカチオン交換膜を透過し、カソード側にて  $I_2$  の還元反応 ( $I_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow 2HI$ ) が起きる。このときカチオン交換膜の  $H^+$  透過選択性が低いと、カソード側の  $I_2$  の還元反応で生成した  $I^-$  がアノード側に流れてしまい、反応効率が大きく低下する。電流に占める  $H^+$  透過の寄与率は  $H^+$  輸率と呼ばれ、これを向上させることが膜ブンゼン反応における主要な課題の一つである。また、カチオン交換膜を介したカソード液及びアノード液の相互汚染とそれによる副反応の抑制のためには、 $I^-$  に加えて  $SO_2$  や  $SO_4^{2-}$  などの透過量低減も必要である。このような膜内の物質移動には水が関与していることを踏まえ、カチオン交換膜の水透過抑制にも着目している。

本研究におけるカチオン交換膜の作製では、量研機構 高崎量子応用研究所で実績があり、分子設計の自由度が高い放射線グラフト重合法を利用している<sup>1,2)</sup>。具体的には、放射線グラフト重合の基材として、フッ素系高分子の一種で化学的に極めて安定なエチレン・テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE) の薄膜 (旭硝子、膜厚 50  $\mu m$ ) を用いた。Ar で満たしたアンプル内で ETFE 膜に  $\gamma$  線を 15 kGy (線量率：15 kGy/h) 照射した。照射後、Ar バブリングで脱酸素したスチレンモノマー溶液を注入し、60°C でグラフト重合

を1~10 h 行った。ここで、スチレンモノマーの希釈溶媒にトルエンを用い、モノマー濃度を100、50、25、12.5vol%とした。また、グラフト鎖に架橋構造を付与するため、それぞれ二、三官能性モノマーであるジビニルベンゼン(DVB)、またはトリアリルイソシアヌレート(TAIC)をスチレンに対して5vol%の割合で混合した。ETFE及びスチレン、DVB、TAICの化学構造を図1に示す。グラフト重合終了後、膜を取り出してトルエンに12 h 浸漬し、膜内に残留した未反応モノマーおよびホモポリマーを洗除した。次いで、得られたグラフト膜を50℃で6 h 真空乾燥させた。グラフト重合前後の膜重量  $W_0$  と  $W_1$  から、(4)式を用いてグラフト率を算出した。

$$\text{グラフト率 [\%]} = 100 (W_1 - W_0) / W_0 \quad (4)$$

今回の実験では、グラフトモノマー濃度やグラフト重合時間に応じて、グラフト率を4~110%の広範囲に渡って制御できた。最後に、グラフト膜を50℃の0.2 M クロロスルホン酸(ジクロロエタン溶媒)に6 h、次いで50℃の純水に24 h 浸漬させることで、グラフト鎖のベンゼン環にスルホン酸基を導入してカチオン交換膜を得た。

カチオン交換膜のイオン交換容量(Ion Exchange Capacity, IEC)は、膜を50℃の3 M 食塩水に浸漬し、対イオンの交換( $H^+ \rightarrow Na^+$ )によって食塩水中に遊離した  $H^+$  を定量し、これを膜の乾燥重量で除すことで算出した。遊離した  $H^+$  の定量は、0.01 M 水酸化ナトリウムを用いた中和滴定、もしくは食塩水の屈折率変化の測定(平成28年度に購入した屈折率計:RX-5000i(株式会社アタゴ)を使用)、のいずれかの手法によって行った。今回の実験では、グラフト膜のスルホン化により、IECが0.3~3.1 mmol/gのカチオン交換膜を作製した。

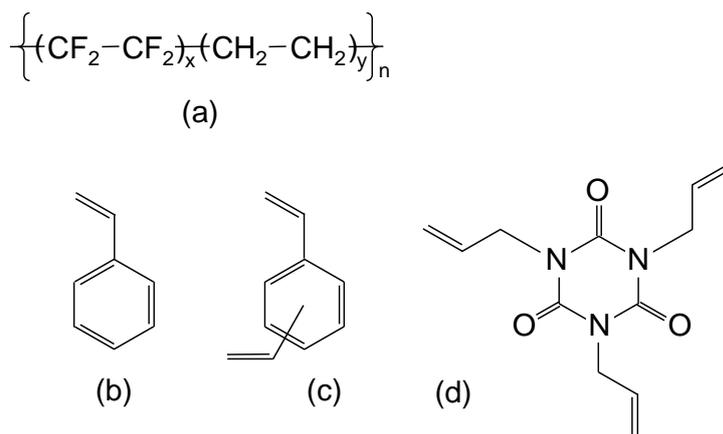


図1 (a)ETFE、(b) スチレン、(c)DVB、(d)TAICの化学構造

カチオン交換膜の含水率は、室温の純水中での平衡状態における膜の重量  $W_w$  と乾燥

重量  $W_D$  から(5)式によって算出した。

$$\text{含水率 [\%]} = 100 \times (W_w - W_D) / W_D \quad (5)$$

カチオン交換膜の  $H^+$ 伝導性は、2端子 AC インピーダンス法によって求めた。帯状(幅 1 cm、長さ 2 cm 程度)に切り出した膜の両端を白金電極で挟み、LCR メーター(HIOKI 3522-50)を用いて電極間に振幅 0.1 V の正弦波交流電圧を印加し、抵抗値  $R$  を測定した。電極間距離  $L$ 、膜断面積  $S$  から(6)式によって  $H^+$ 伝導度を算出した。

$$H^+ \text{伝導度 [S/cm]} = L / (R \times S) \quad (6)$$

カチオン交換膜の水透過性は浸透気化法によって求めた。所定の 2 室型セルの中央に膜を配置し、膜の上流側に 25 °C の純水を供給し、下流側を真空脱気した。膜を透過した水をコールドトラップで採集してその重量  $W$  を測り、透過面積  $S$  と透過時間  $t$  から(7)式によって水透過率を算出した。

$$\text{水透過率 [kg/m}^2 \text{ h]} = W / (S \times t) \quad (7)$$

図 2 に IEC と  $H^+$ 伝導度の関係を示す。スチレン/DVB 架橋カチオン交換膜の  $H^+$ 伝導度は IEC とともに上昇し、3.1 mmol/g のときに最大値 0.19 S/cm に達した。これは Nafion212<sup>®</sup> の伝導度 0.083 S/cm の 2.3 倍に相当する高い値である。図 3 に IEC と水透過率の関係を示す。スチレン/DVB 架橋カチオン交換膜の水透過率は、IEC とともに高くなるものの、最大値は 3.1 mmol/g のときの 14 kg/m<sup>2</sup> h であり、Nafion212<sup>®</sup> の水透過率 18 kg/m<sup>2</sup> h よりも低かった。IEC によって含水率は大きく異なることから、含水率に対して水透過率をプロットしたので図 4 に示す。Nafion212<sup>®</sup> と同程度の含水率で比べると、スチレン/DVB 架橋

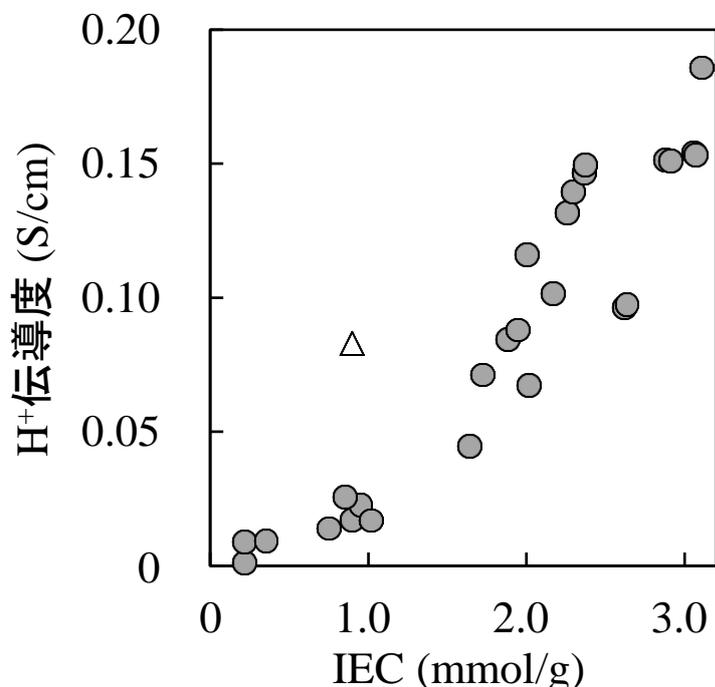


図 2 スチレン/DVB 架橋カチオン交換膜(基材の膜厚 50  $\mu$ m)の IEC と  $H^+$ 伝導度の関係 (● : スチレン/DVB 架橋カチオン交換膜、△ : Nafion212<sup>®</sup>)

カチオン交換膜は著しく低い水透過率を示した。この結果から、膜ブンゼン反応試験中、 $H^+$ 以外の化学種の透過が抑制されることが期待できる。図5に  $H^+$ 伝導度と水透過率の関係を示す。スチレン/DVB 架橋カチオン交換膜は、Nafion212<sup>®</sup>よりも高い  $H^+$ 伝導度と低い水透過率を発現しており、膜ブンゼン反応への適用に好適な特性をもつことがわかった。

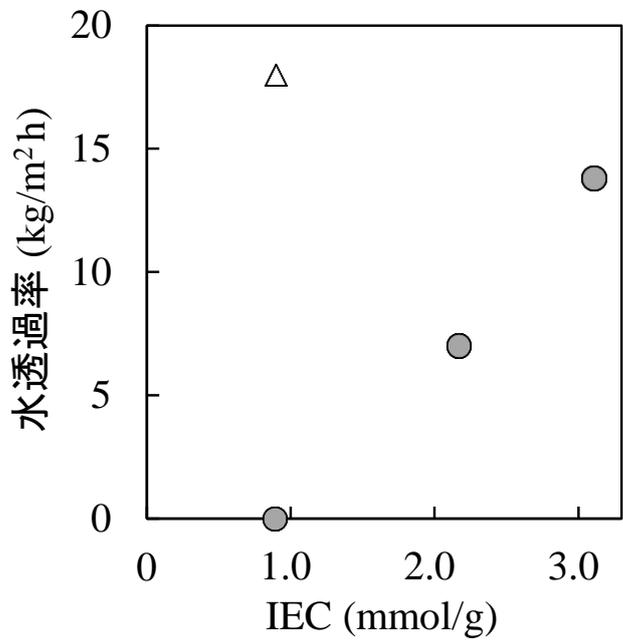


図3 スチレン/DVB 架橋カチオン交換膜(基材の膜厚 50  $\mu\text{m}$ )の IEC と水透過率の関係 (● : スチレン/DVB 架橋カチオン交換膜、△ : Nafion212<sup>®</sup>)

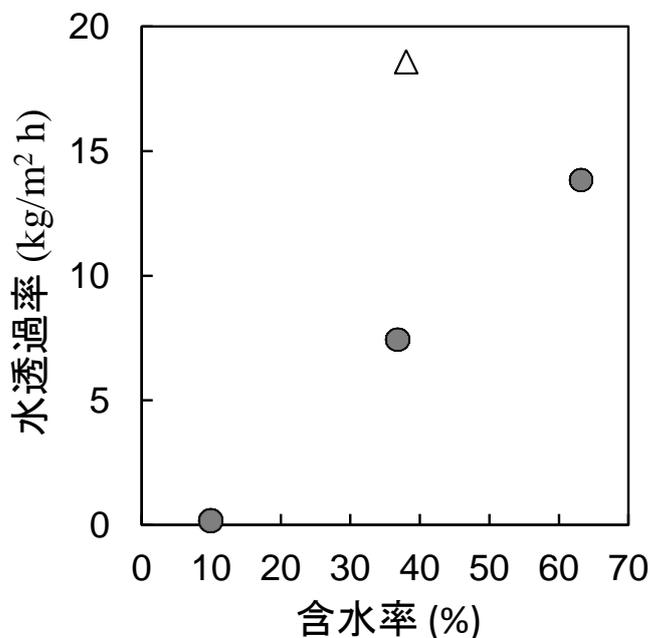


図4 スチレン/DVB 架橋カチオン交換膜(基材の膜厚 50  $\mu\text{m}$ )の含水率と水透過率の関係 (● : スチレン/DVB 架橋カチオン交換膜、× : Nafion212<sup>®</sup>)

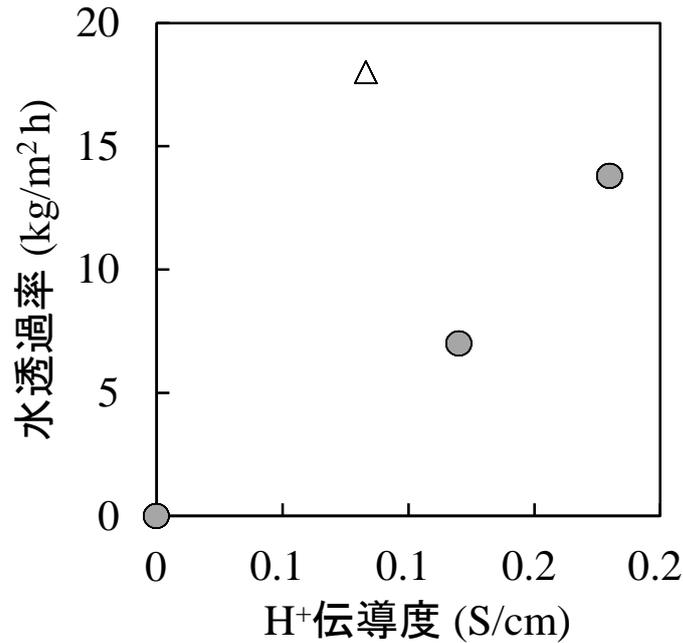


図5 スチレン/DVB 架橋カチオン交換膜(基材の膜厚 50  $\mu\text{m}$ )の  $\text{H}^+$ 伝導度と水透過率の関係 (● : スチレン/DVB 架橋カチオン交換膜、△ : Nafion212<sup>®</sup>)

## (2) カチオン交換膜の高濃度硫酸耐久性試験

膜ブゼン反応中、カチオン交換膜は高濃度の硫酸と接触するので、そのような環境下においても優れた安定性を示さなければならない。そこでカチオン交換膜の高濃度硫酸に対する耐久性を調べた。スチレン/DVB 架橋カチオン交換膜を  $2 \times 3 \text{ cm}$  程度のサイズに切り出し、はじめに上述の中和滴定法もしくは屈折率測定法によって IEC を測定した。初期の IEC は  $1.9 \text{ mmol/g}$  であった。図 6 のように、カチオン交換膜を室温の 90% の硫酸水溶液中に浸漬し、300~2000 時間保置した。所定時間経過後、カチオン交換膜を取り出し、純水中に 12 時間浸漬して膜の表面や内部に残留した硫酸、および分解生成物を洗除した。カチオン交換膜を真空乾燥させた後、その IEC を再び測定した。

硫酸浸漬前後における膜の外観を図 7 に示す。浸漬前のカチオン交換膜はほぼ透明であった。浸漬後の膜は、全体がごく僅かに茶色く変色していたものの、1000 時間浸漬後においても外観に顕著な変化は見られなかった。硫酸浸漬前後の IEC をそれぞれ  $\text{IEC}_0$ 、 $\text{IEC}_1$  とし、膜劣化の指標となる IEC 変化率を(8)式から算出した。

$$\text{IEC 変化率} = 100 \times (\text{IEC}_1 - \text{IEC}_0) / \text{IEC}_0 \quad (8)$$

カチオン交換膜の IEC 変化率を硫酸浸漬時間に対してプロットしたのが図 8 である。浸漬時間とともに IEC 変化率は減少したが、1000 時間の浸漬では  $-4.7\%$  にとどまった。したがって、平成 28 年度のマイルストーン(1000 時間の浸漬で IEC 変化率が  $-5\%$  未満)をクリアすることができた。その後、2000 時間まで浸漬時間を長くしたときでは、IEC 変化率は  $-6.8\%$  にまで低下した。

放射線グラフト法で作製したカチオン交換膜の劣化の原因として、(a)ポリスチレンスルホン酸グラフト鎖の分解・脱離、または(b)スルホン酸基のみの脱離、の2つが挙げられる。このうち、(a)の劣化は膜重量の大幅な減少を伴うが、今回の実験では、硫酸浸漬前後で膜重量は大きく変化しなかった。したがって硫酸浸漬によって(b)の劣化が生じた可能性が高いと考えられる。

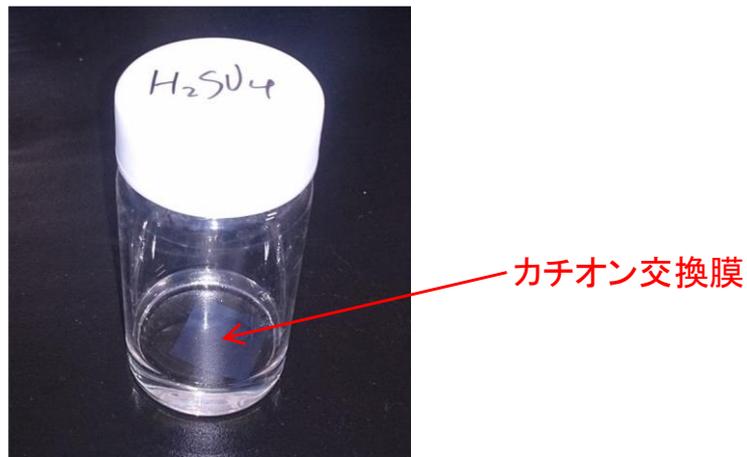


図6 硫酸浸漬試験の様子

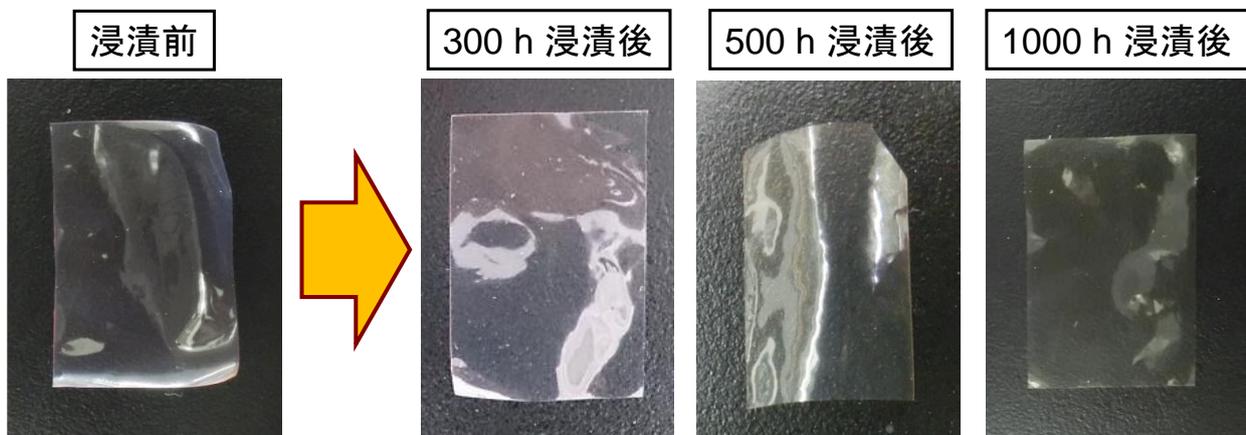


図7 室温での硫酸浸漬前後のカチオン交換膜の外観

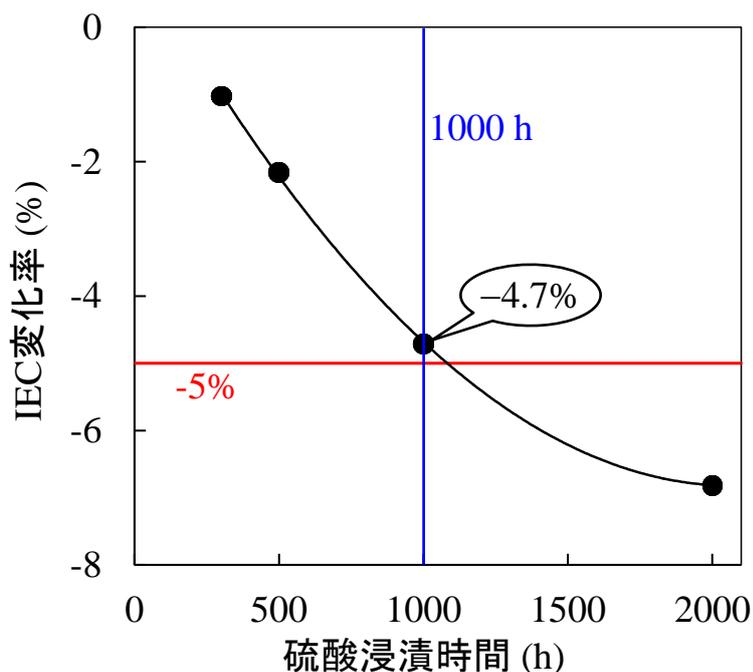


図8 スチレン/DVB 架橋カチオン交換膜の室温での硫酸浸漬時間と IEC 変化率の関係

カチオン交換膜の劣化現象をさらに詳細に解析するために、IEC 残存率  $R$  を(9)式から算出した。

$$\text{IEC 残存率 } R = 100 \times \text{IEC}_1 / \text{IEC}_0 \quad (9)$$

$R$  を硫酸浸漬時間  $t$  に対してプロットしたのが図9である。

ここで  $R$  の時間変化に関して、以下の3つの特徴を仮定した。

- (I) 硫酸浸漬開始から時間  $t_0$  が経過するまでは、膜劣化は生じず  $R$  は低下しない(誘導期)。
- (II) 硫酸浸漬において劣化するのは、全体のうち  $A\%$  の不安定なスルホン酸基のみである。  
したがって十分な時間経過後、 $R$  は一定値  $(100-A)$  に漸近していく。
- (III) 不安定なスルホン酸基の脱離速度は、スルホン酸基の量に比例する  
( $dA_t / dt = -k \times A_t$ )。

(I)~(III)の仮定に基づくと、 $R$  は硫酸浸漬時間  $t$  の関数として(10)式のように表せる。

$$\begin{aligned} R &= 100 \quad (0 < t < t_0) \\ R &= A \times \exp\{-k(t - t_0)\} + 100 - A \quad (t > t_0) \end{aligned} \quad (10)$$

実験値を(10)式で最小二乗カーブフィッティングして得られた曲線を図9に示す。近似曲線は実験値と非常によく合致することから、上記(I)~(III)の仮定は妥当であると言える。このとき、 $t_0$ 、 $A$ 、 $k$ の3パラメータはそれぞれ210 h、7.5、0.00131であったことから、カチオン交換膜の劣化特性は以下のように解釈できる。すなわち、硫酸浸漬開始から210

h までは膜劣化は生じず(特徴(I))、それ以後は全体の 7.5%に相当するスルホン酸基が 1 時間あたり約 0.13%の割合で脱離し(特徴(II),(III))、IEC は浸漬前の 92.5%で一定となる(特徴(III))。本解析から、カチオン交換膜の耐久性を向上させるには、 $t_0$ を増加させ、 $A$  と  $k$  を低減させるような分子設計が必要であることが見出された。

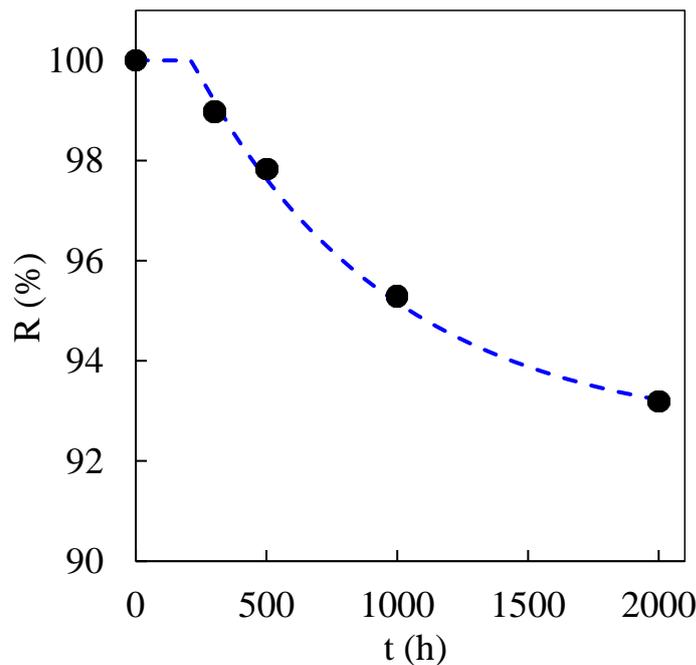


図9 カチオン交換膜の硫酸浸漬時間と IEC 残存率の関係 (●：実験値 点線：(10)式の近似曲線)

### (3) 新規カチオン交換膜の開発

膜ブンゼン反応の過電圧をさらに低減するためには、 $H^+$ 伝導性の高いカチオン交換膜を用いる必要がある。そのため高伝導性を発現するカチオン交換膜の分子構造を検討した。カチオン交換膜の内部では、親水性グラフト鎖が水と凝集し、 $H^+$ 伝導を担うイオンチャンネルを形成する。したがって連結性の良いイオンチャンネルの形成は、グラフト鎖の分子運動性に依存すると考えられる。(2) で作製した従来カチオン交換膜は、ポリスチレンスルホン酸グラフト鎖という芳香環からなる高分子鎖を有しており、このような芳香族系高分子鎖は剛直であるため分子運動性は高くないという欠点をもつ。そこで、放射線グラフト重合法によって、芳香環をもたない新規カチオン交換膜を作製することを考えた。非芳香族グラフト鎖は分子運動性が高く、互いに凝集してイオンチャンネルを形成し易く、結果として  $H^+$ 伝導性が向上するのではないかと期待した。

図10に新規カチオン交換膜の作製手順を示す。Arで満たしたアンブル内でETFE膜に $\gamma$ 線を20 kGy（線量率：10 kGy/h）照射した。照射後、Arバブリングで脱酸素したアクリル酸メチル(MA)モノマー溶液を注入し、60℃でグラフト重合を1～6 h行った。MAモノマーの希釈溶媒として1-プロパノールを用い、モノマー濃度を50%とした。グラフト重合終了後、膜を取り出してトルエンに12 h浸漬し、膜内に残留した未反応モノマーおよびホモポリマーを洗浄除去した。次いで、グラフト膜を50℃で6 h真空乾燥させた。グラフト重合前後の膜重量  $W_0$ 、 $W_1$  から(4)式を用いてグラフト率を算出した。次に、0.2 Mのクロロスルホン酸と0.2 Mのジオキサンを含む1,2-ジクロロエタンにグラフト膜を浸漬して60℃で6 h反応させた。このスルホン化反応により、MAユニットはアクリル酸ユニットまたはアルキルスルホン酸ユニットに変換された。最後に、得られたカチオン交換膜を50℃の純水に12 h浸漬して洗浄した。

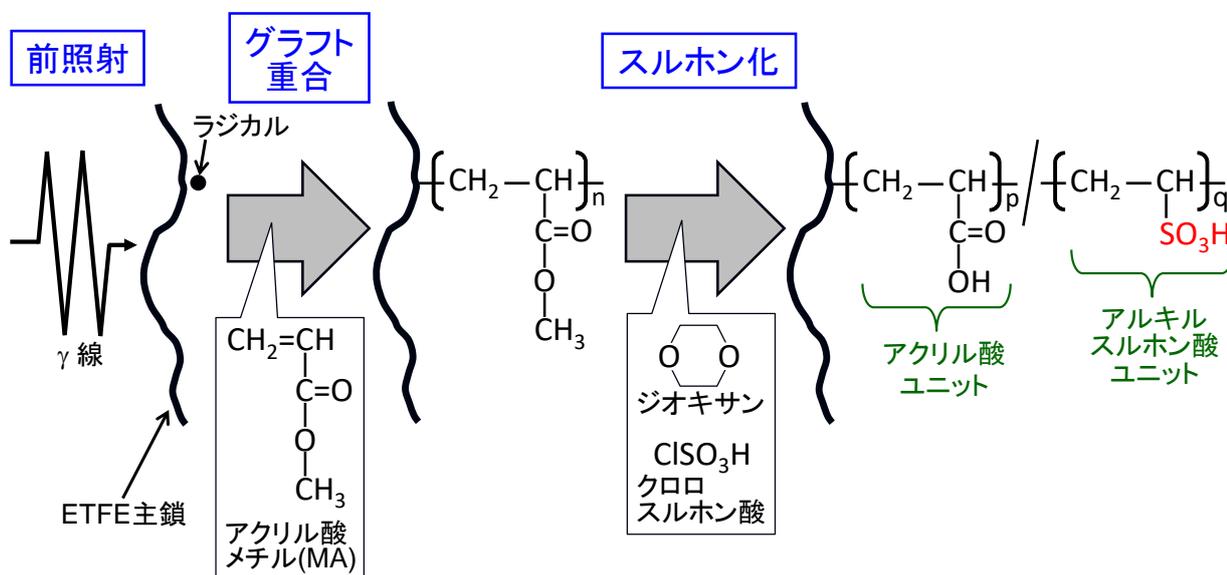


図10 放射線グラフト法による非芳香族系の新規カチオン交換膜の作製手順

作製したカチオン交換膜を0.1 M水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、室温で24 h 保置した。これにより、アルキルスルホン酸ユニットのスルホン酸基とアクリル酸ユニットのカルボキシル基の対イオンを  $\text{H}^+$  から  $\text{Na}^+$  に変換した。対イオン変換に伴う水酸化ナトリウムの消費量から、膜内のスルホン酸基とカルボキシル基の合計物質量を求め、これを膜の乾燥重量で除すことで IEC を算出した。次に、今度はカチオン交換膜を3 M 食塩水に浸漬し、スルホン酸基のみの  $\text{H}^+$  を遊離させ、(2)と同じ手法でスルホン酸基のみのイオン交換容量  $\text{IEC}_{\text{SO}_3\text{H}}$  を算出した。膜におけるスルホン酸基とカルボキシル基の割合は、それぞれ(11)、(12)式から求めた。

$$\text{スルホン酸基の割合} = 100 \times \text{IEC}_{\text{SO}_3\text{H}} / \text{IEC} \quad (11)$$

$$\text{カルボキシル基の割合} = 100 \times (\text{IEC} - \text{IEC}_{\text{SO}_3\text{H}}) / \text{IEC} \quad (12)$$

膜の含水率と  $H^+$ 伝導度は、スチレン/DVB 架橋カチオン交換膜の場合と同じ手順により、それぞれ(5)、(6)式から求めた。カチオン交換膜の断面は、走査型電子顕微鏡(SEM)、およびそれに接続された X 線分光分析(EDX)装置によって観察した。

図 1 1 にグラフト時間とグラフト率の関係を示す。グラフト率はグラフト重合初期に急激に立ち上がり、以後は時間に依存せずに 80%前後を示した。グラフト膜をスルホン化して得た  $IEC=0.79\sim 0.90\text{ mmol/g}$  のカチオン交換膜の特性を表 1 に示す。スルホン酸基の割合は 15~17%、カルボキシル基の割合は 83~85%であり、膜間で大きな違いは見られなかった。また  $H^+$ 伝導度は  $0.10\sim 0.11\text{ S/cm}$  であり、同条件での Nafion<sup>®</sup>の  $0.083\text{ S/cm}$  よりも高い値であった。図 1 2 にカチオン交換膜の断面の SEM 像、および EDX で求めた硫黄原子の分布を示す。硫黄原子は膜厚方向に均一に分布しており、スルホン酸基は均一に導入されたことがわかった。今後、今回作製した非芳香族系カチオン交換膜を用いて膜ブンゼン反応試験を実施したい。

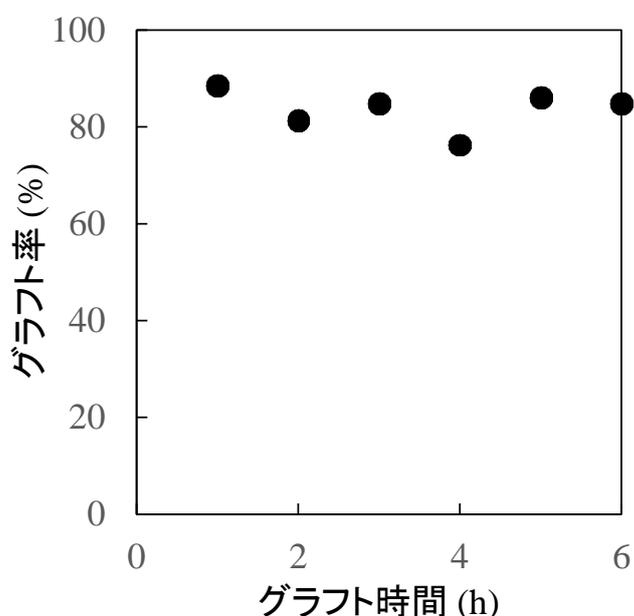


図 1 1 グラフト時間とグラフト率の関係

表 1 アルキルスルホン酸カチオン交換膜の特性

試料	IEC (mmol/g)	スルホン酸基の割合 (%)	カルボキシル基の割合 (%)	含水率 (%)	$H^+$ 伝導度 (S/cm)
1	0.79	15.1	84.9	62	0.11
2	0.84	17.0	83.0	55	0.10
3	0.84	15.7	84.3	65	0.11
4	0.90	16.0	84.0	57	0.11

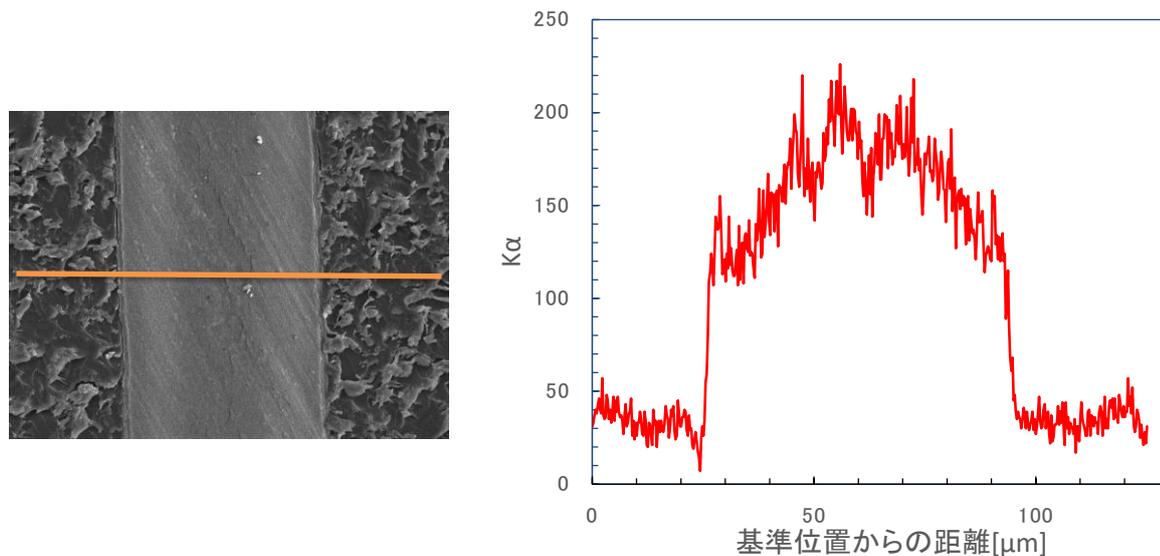


図 1 2 アルキルスルホン酸カチオン交換膜の断面の SEM 像(左)と硫黄原子の分布(右)

### 3-2. 平成 29 年度の実施内容

#### (1) カチオン交換膜の最適化研究<sup>4,5)</sup>

平成 28 年度では、厚さ 50 μm の ETFE 膜を基材としてカチオン交換膜を作製し、膜特性評価および膜ブンゼン反応試験を行った。平成 29 年度では、膜ブンゼン反応試験における過電圧の低減を図った。そのための方策としては、まず IEC を上げることが考えられる。ところが上述したように、IEC が高くなり過ぎると水透過率も高くなり、膜ブンゼン反応時に H<sup>+</sup>以外の化学種も膜を透過するという問題が懸念される。そこで今年度は、過電圧低減のための別の方策、すなわち薄膜化を試みた。

厚さ 25 μm の ETFE 膜を基材に用いた以外は、3-1 (1) と同じ手順により、放射線グラフト重合でスチレン/DVB 架橋カチオン交換膜を作製した。なお、モノマー溶液の組成は、スチレン : DVB : トルエン = 25 : 5 : 70 vol% とした。膜の IEC、含水率、H<sup>+</sup>伝導度は、3-1 (1) で記載した手順で測定した。

グラフト重合時間とグラフト率の関係を図 1 3 に示す。基材膜の厚さが 50 μm の場合と同様に、グラフト率は時間と共に単調に増加し、6 時間では 81% に達した。このスチレン/DVB グラフト膜をスルホン化して得たカチオン交換膜のグラフト率と IEC の関係を図 1 4 に示す。グラフト率に応じて IEC を 1.3~2.3 mmol/g の範囲で制御できた。図 1 5 に IEC と H<sup>+</sup>伝導度の関係を示す。IEC の制御によって、H<sup>+</sup>伝導度は最大で 0.12 S/cm に達し、Nafion<sup>®</sup>の値(0.083 S/cm)を上回った。高い H<sup>+</sup>伝導度に加え、膜厚が薄いことから、3-1 (1) の膜よりも抵抗は大幅に下がり、膜ブンゼン反応試験における過電圧の低減を期待できる。

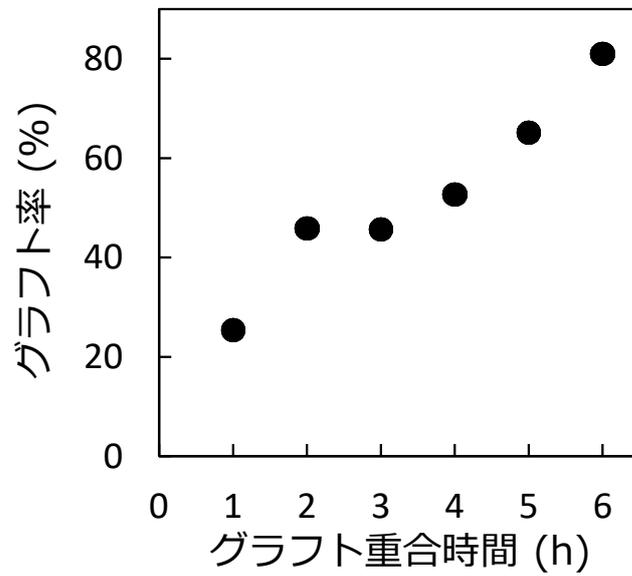


図 1 3 ETFE 基材膜(25  $\mu\text{m}$ )へのスチレン/DVB グラフト重合時間とグラフト率の関係

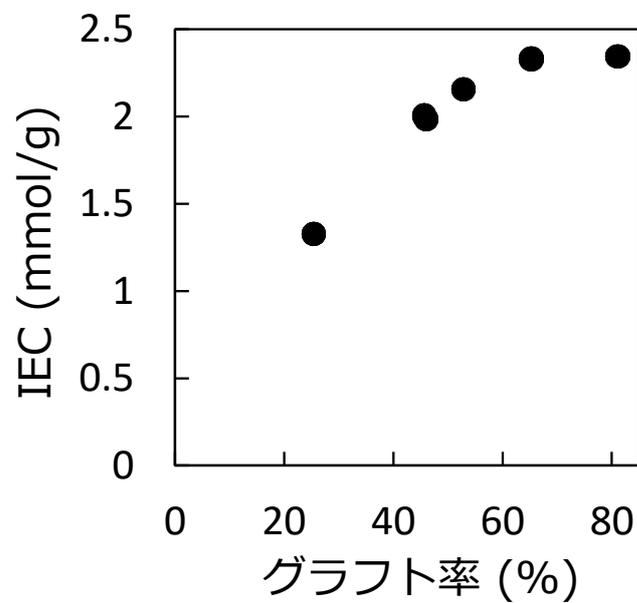


図 1 4 スチレン/DVB グラフト率と IEC の関係

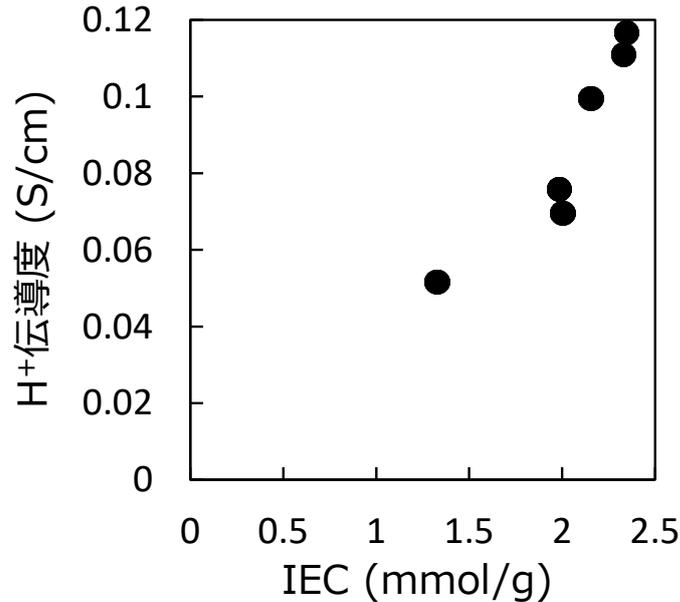


図 1 5 スチレン/DVB 架橋カチオン交換膜(基材の膜厚 25  $\mu\text{m}$ )の IEC と H<sup>+</sup>伝導度の関係

## (2) カチオン交換膜の高濃度硫酸耐久性試験

図 8 の結果より、室温での 1000 h の硫酸浸漬試験では、IEC は 4.7%減少した。したがって同じ膜の場合、平成 29 年度のマイルストーン(1000 h 浸漬で IEC の減少率 < 2% / 1000 h)を達成できない。そこで、膜の劣化は膜の含水率と関係があるという予想から、図 8 の膜の含水率(34%)よりも含水率を低く(17%)制御したカチオン交換膜を作製した。

膜ブンゼン反応試験における過電圧を下げるには、(1)で述べたようなカチオン交換膜の薄膜化のみならず、反応温度を高くすることも有効であると予想される。ただし、3-1(2)では、カチオン交換膜の硫酸耐久性試験は室温でのみ行われており、膜の高温での耐久性に関する知見は得られていない。そこで平成 29 年度は、スチレン/DVB 架橋カチオン交換膜を 60 °C の高濃度硫酸に浸漬し、その耐久性を調べた。

3-1(2)の手順に従って、スチレン/DVB 架橋カチオン交換膜を 60 °C の 90%硫酸に所定時間浸漬させ、膜を純水で洗浄後に乾燥させ、その IEC を測定した。図 1 6 に硫酸浸漬前後における膜の外観写真を示す。1000 h 浸漬後では、膜が微かに変色しているのが見られた。図 1 7 に硫酸浸漬時間と IEC 変化率の関係を示す。IEC 変化率は浸漬時間に依らず 0%であった(平成 29 年度のマイルストーンを達成)。この結果から、スチレン/DVB 架橋カチオン交換膜は、60 °C の膜ブンゼン試験にも供せると考えられる。

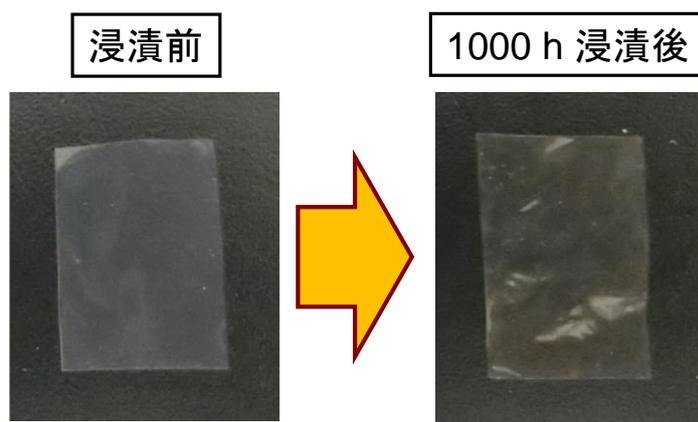


図 1 6 60 °Cでの硫酸浸漬前後におけるカチオン交換膜の外観

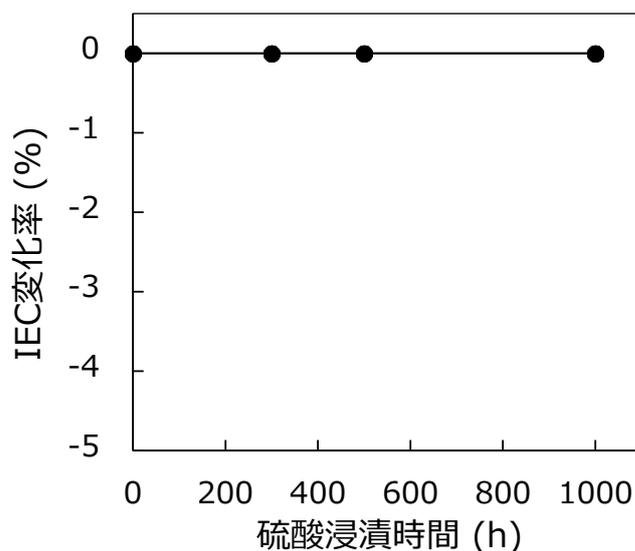


図 1 7 60 °Cでの硫酸浸漬時間と IEC 変化率

### (3) 新規カチオン交換膜の開発

平成 28 年度の研究成果を踏まえて、非芳香族系カチオン交換膜の開発を進めた。平成 29 年度では、水透過性の低減と耐久性の向上を図るため、DVB 架橋構造を付与することを考えた。すなわち、MA と DVB の共グラフト重合とスルホン化によってカチオン交換膜を作製し、その特性を評価した。

放射線グラフト重合の手順は 3-1 (3) と同様であるが、MA だけでなく DVB を混合したモノマー溶液を重合に用いた。溶媒として 1-プロパノールを用い、モノマー溶液に対する MA の体積分率を 50vol%、DVB の体積分率を 2.5、5、10vol%とした。グラフ

ト重合後、膜を洗浄してから真空乾燥させ、(4)式を用いてグラフト率を算出した。続いて3-1 (3)と同じく、0.2 M クロロスルホン酸によるスルホン化、純水による洗浄、を経てカチオン交換膜を作製した。カチオン交換膜の IEC は3-1 (3)、含水率と H<sup>+</sup>伝導度は3-1 (1)に記載された手順で測定した。なお、ここで測定した IEC は、膜のスルホン酸基とカルボキシル基の合計量に相当する。

グラフト重合時間とグラフト率の関係を図18に示す。グラフト率が重合時間に依存しない図11の結果とは異なり、グラフト率は重合時間とともに単調に増加した。また DVB 濃度が 2.5 または 10vol% のときグラフト率は同程度であるのに対し、5vol% のときにグラフト率は最も高くなった。この理由については、現在検討しているところである。図19にグラフト率と IEC の関係を示す。興味深いことに、グラフト率が広範囲で変わるにも関わらず、IEC は大きくは変化しなかった。図20に IEC と含水率の関係を示す。同じ IEC においても、DVB 濃度が高くなるほど含水率は著しく低下した。DVB による高密度架橋構造が膜の含水を抑制した結果である。図21に含水率と H<sup>+</sup>伝導度を示す。DVB 濃度 10% で作製されたカチオン交換膜では、含水率が低いために H<sup>+</sup>伝導度も低かった。これに対して、DVB 濃度を 2.5% まで下げたときでは、含水率の向上にともなって H<sup>+</sup>伝導度も高くなり、最大で 0.044 S/cm に達した。このように DVB 濃度を変えることで含水率を制御し、高 H<sup>+</sup>伝導性のカチオン交換膜を作製できた。

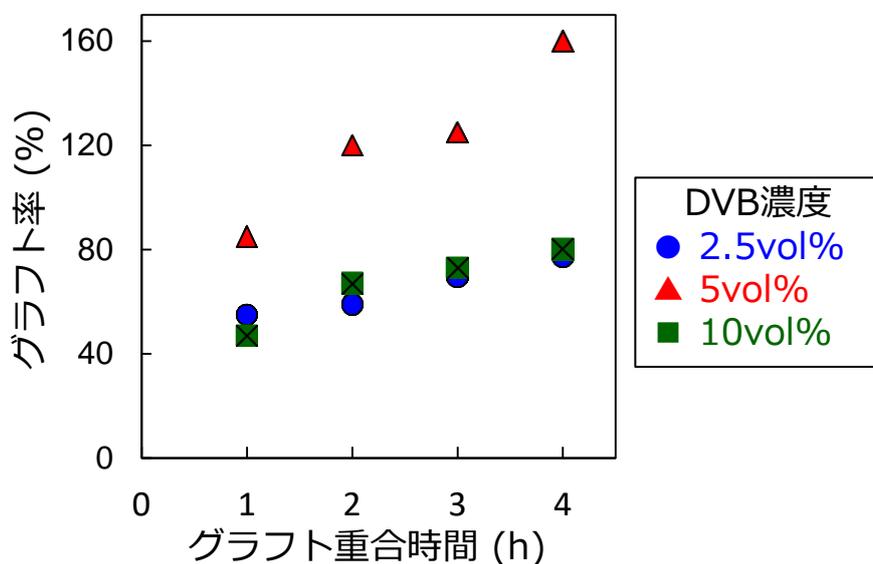


図18 ETFE 膜(50 μm)への MA/DVB グラフト重合時間とグラフト率の関係

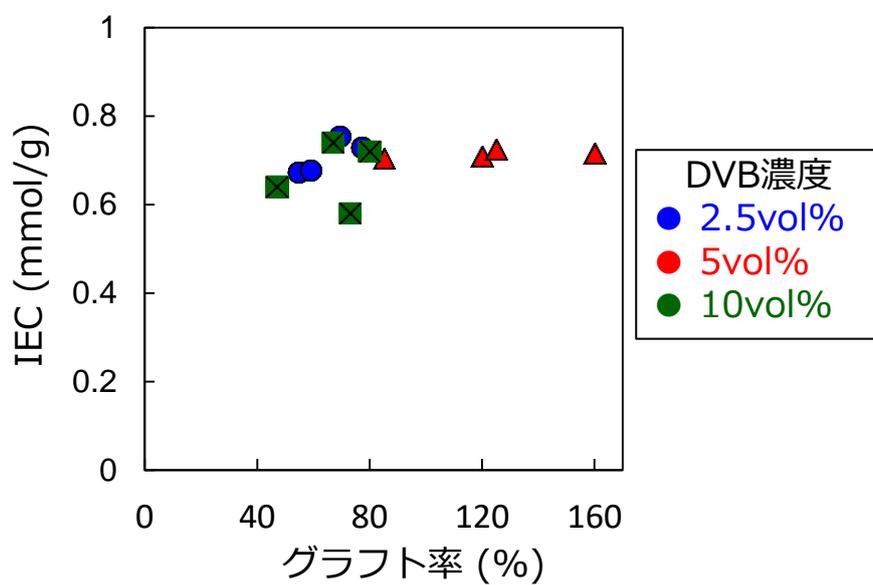


図 1 9 MA/DVB グラフト率と IEC の関係

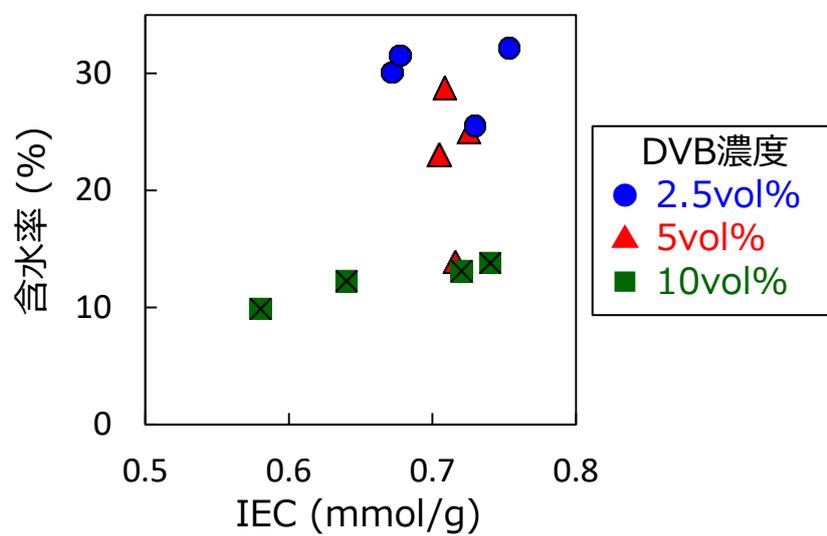


図 2 0 非芳香族架橋カチオン交換膜の IEC と含水率の関係

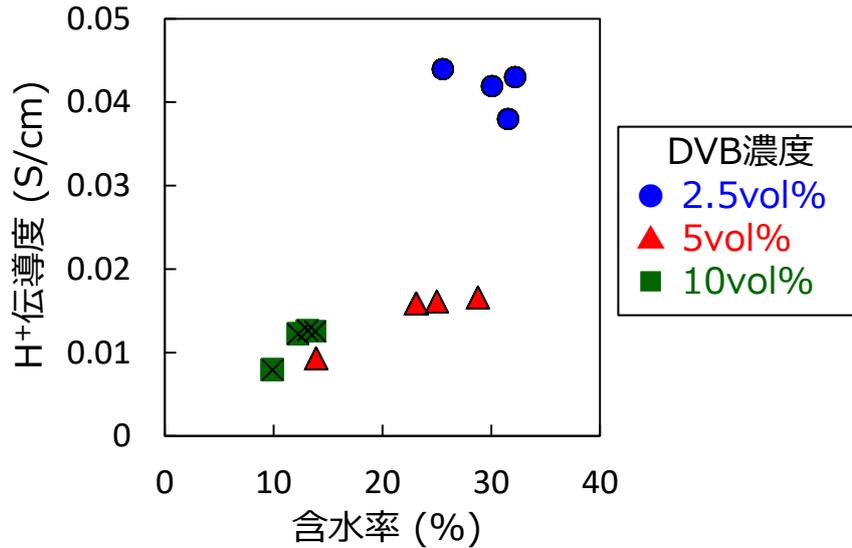


図 2 1 非芳香族架橋カチオン交換膜の含水率と H<sup>+</sup>伝導度の関係

#### (4) 膜ブンゼン反応試験

膜ブンゼン反応試験装置の外観写真を図 2 2 に示す。はじめに試験セル中にカチオン交換膜を配置した。電極には、Pt プレート、または今年度に芝工大で開発された Ti/Au プレートを用いた。次いで 3.2 mol/kg の硫酸と 1.2 mol/kg の SO<sub>2</sub> を含む水溶液、および 2.5 mol/kg の HI と I<sub>2</sub> を含む水溶液を所定温度に保持した後、それぞれをアノード、カソード側にポンプで循環供給した。200 mA/cm<sup>2</sup> の一定電流で所定時間の連続電解を行い、アノード側、カソード側における反応物質の濃度を経時測定した。反応物質濃度は、NaOH(0.1 mol/L)、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.1 mol/L)を用いた滴定によって測定した。また定電流電解試験後、電流密度を 0~200 mA/cm<sup>2</sup> の範囲で変化させ、そのときの電流密度-セル電圧特性を調べた。

膜厚が 25 または 50 μm の ETFE 基材膜からスチレン/DVB 架橋カチオン交換膜を作製し、この膜を用いて温度 20 または 50 °C にて膜ブンゼン試験を行った。全ての試験条件において、電解時間とともに H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と HI の濃度は上昇し、逆に SO<sub>2</sub> と I<sub>2</sub> の濃度は低下したことから、膜ブンゼン反応の進行が確認された。電流密度とセル電圧の関係を図 2 3 に示す。いずれの試験条件においても、電流密度と共にセル電圧は上昇した。電流密度 0 と 200 mA/cm<sup>2</sup> におけるセル電圧の差を過電圧と見なし、図 2 4 にまとめて示した。基材 ETFE の膜厚が 50 μm で温度が 20 °C のとき(条件①)、過電圧は 0.40 V であった。

温度を 20 °C から 50 °C に上昇させたとき(条件②)、過電圧は 0.33 V に低下した。温度上昇によって電極反応が活性化し、またカチオン交換膜の H<sup>+</sup>伝導度が高くなったことが原因であると考えられる。

次いで基材 ETFE の膜厚を 25 μm と薄くしたとき(条件③)では、過電圧はさらに低減して 0.23 V に達した。薄膜化によって膜抵抗が低くなったからである。

最後に、Ti/Au 多孔触媒を電極に使用する(条件④)ことによって、過電圧はほぼ 0.2 V にまで低下させることができた。

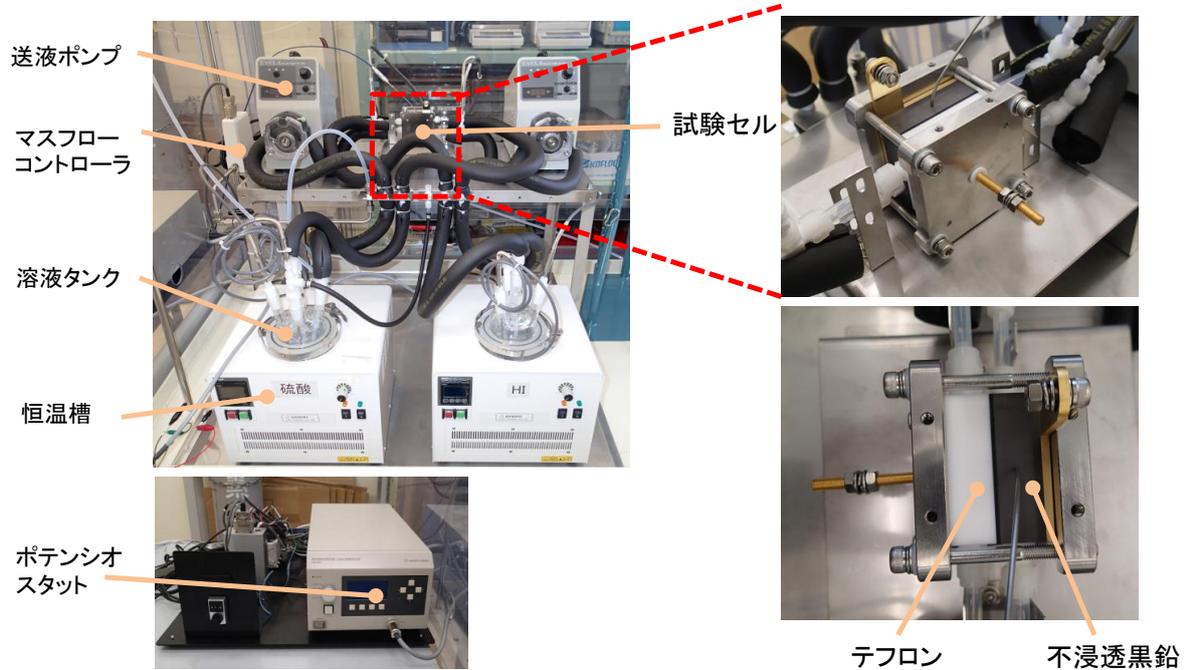


図 2.2 膜ブンゼン反応試験装置の外観写真

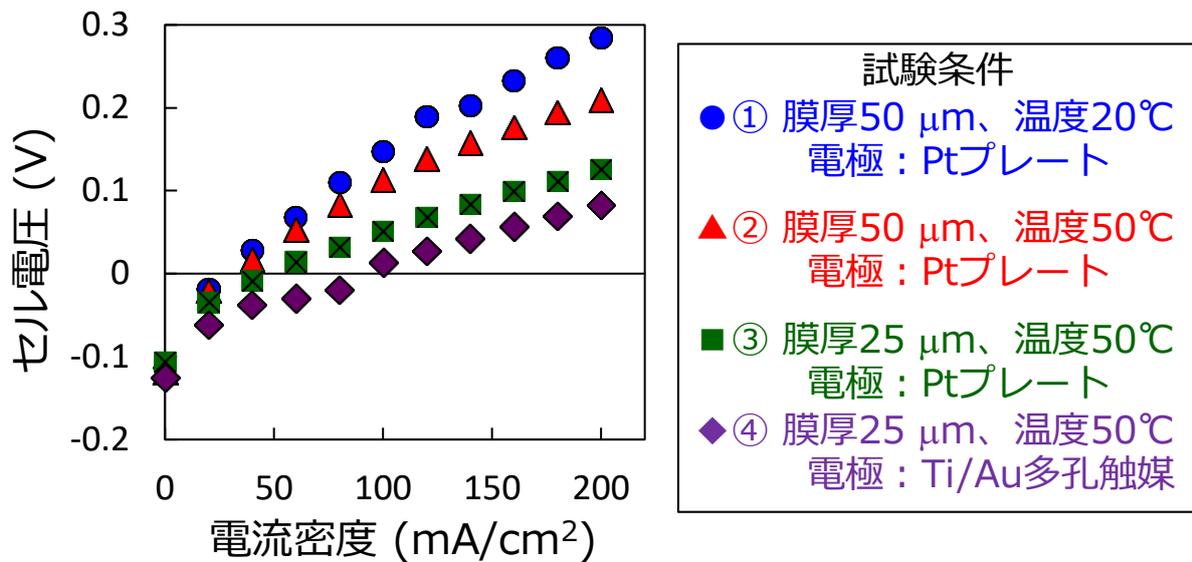


図 2.3 スチレン/DVB 架橋カチオン交換膜を用いた膜ブンゼン試験における電流密度とセル電圧の関係

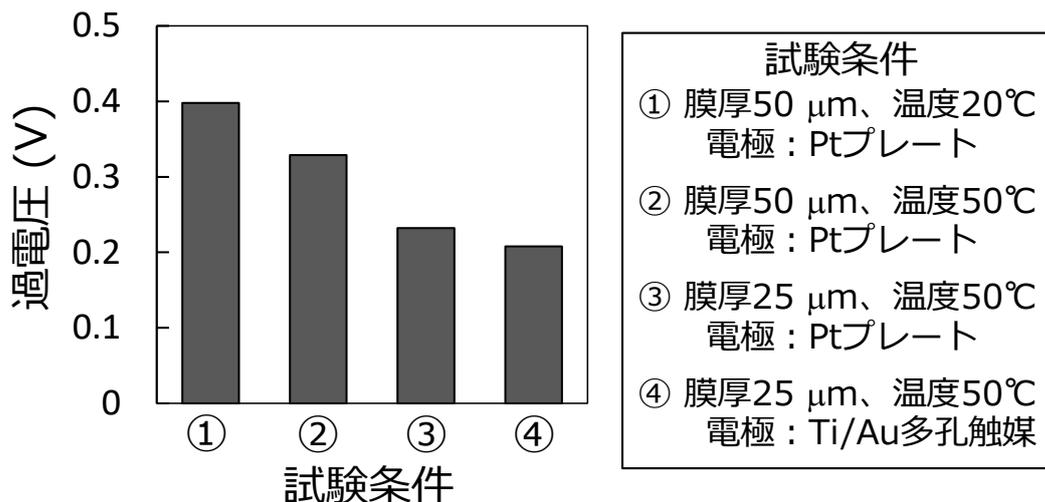


図 2 4 スチレン/DVB 架橋カチオン交換膜を用いた膜ブンゼン試験における過電圧

### 3-3. まとめ

平成 28 年度は、ETFE 膜に対するスチレンと DVB の放射線グラフト重合とスルホン化によってカチオン交換膜を作製した。この膜は、Nafion<sup>®</sup>膜よりも高い H<sup>+</sup>伝導度と低い水透過率を示すことがわかった。得られたスチレン/DVB 架橋カチオン交換膜の高濃度硫酸浸漬試験を行った。室温で 1000 時間の浸漬後も、膜の IEC 変化率は -4.7%に留まり、平成 28 年度のマイルストーンをクリアできた。また、膜ブンゼン反応における過電圧低減を目的とし、MA の放射線グラフト重合とスルホン化によって非芳香族カチオン交換膜を作製した。

平成 29 年度は、膜ブンゼン反応の過電圧を低減させるため、(i)カチオン交換膜を薄くすること、(ii)膜ブンゼン反応の温度を上げること、の 2 点を検討した。(i)では、昨年度よりも薄い 25 μm の ETFE 膜を基材としてスチレン/DVB 架橋カチオン交換膜を作製した。(ii)では、温度 60 °Cでの膜ブンゼン反応試験の実施を考え、カチオン交換膜の 60 °Cでの高濃度硫酸試験を行った。膜の IEC は、1000 時間の浸漬後もほぼ 0 であり、平成 29 年度のマイルストーンをクリアした。さらに膜ブンゼン反応試験では、カチオン交換膜の薄膜化、反応温度の上昇、によって過電圧を大幅に低減できた。

### 3-4. 今後の課題

放射線グラフト重合法で作製したカチオン交換膜は、Nafion<sup>®</sup>などの従来膜と比較して、膜ブンゼン反応への適用性に優れることがわかった。今後の展開としては、膜ブンゼン反応工程を含む IS プロセスの実証試験が必要である。そのためには、これまでよりも大型のサイズのカチオン交換膜が必要となる。図 2 5 に示すように、我々は既に大型の成膜装置を製作している。この装置を使用すれば、複数の A4 サイズのカチオン交換膜を同

時に作製できる。今後、カチオン交換膜の製造メーカーと連携を進めるべきと考える。

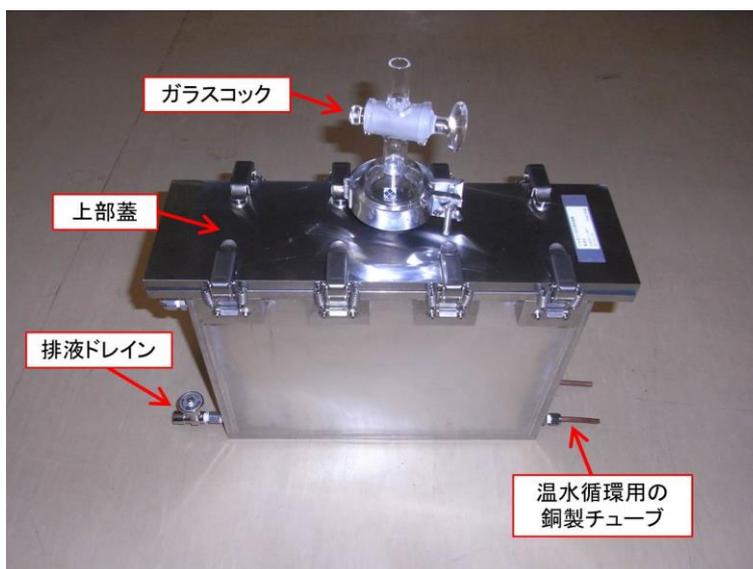


図 2 5 大型グラフト膜の成膜装置

#### 4. 外部発表実績

##### (1) 論文発表

<査読付き> 1件

1. 八巻徹也、小平岳秀、澤田真一、田中伸幸、久保真治、野村幹弘、“放射線グラフト重合法による膜ブンゼン反应用カチオン交換膜の開発”、膜(Membrane) 41(3) (2016) 114-120. (JAEA、芝工大との共著)

<査読なし(総説等含む)> 1件

1. “熱化学水素製造 IS プロセスに向けた陽イオン交換膜の開発”, 澤田真一, 小平岳秀, 田中伸幸, 久保真治, 野村幹弘, 放射線と産業, 141 (2016) 12-15. (JAEA、芝工大と共著)

##### (2) 学会、展示会等発表

<招待講演> 海外 1件

1. T. Yamaki, “Quantum beam technology for creating new polymeric membranes toward a hydrogen society (Invited)”, International Conference on Innovation in Polymer Science and Technology 2016 (IPST2016), Medan (Indonesia), November 8, 2016.

<口頭発表>

なし

<ポスター発表> 海外 1 件

1. T. Yamaki, T. Kodaira, S. Sawada, N. Tanaka, S. Kubo, M. Nomura, “Cation exchange membranes prepared by radiation-induced graft polymerization for the electrochemical Bunsen reaction”, The 7th World Hydrogen Technology Convention, Prague Congress Centre (Prague, Czech Republic), July 9-12, 2017, ESN-HP-P045.

(3) プレス発表

発表日：2017年3月2日

発表機関：芝浦工業大学、量子科学技術研究開発機構、科学技術振興機構

概要：芝浦工大及び量研機構は、放射線グラフト法を利用して、既存の膜よりも水透過を大きく抑制でき、理論限界レベルの高いH<sup>+</sup>輸率を示す膜ブンゼン反応用の新規カチオン交換膜を開発した。また芝浦工大は、貴金属複合触媒を開発し、これをカソードに採用した膜ブンゼン反応器を動作させ、カソードの消費電力が従来から半減することを確認した。以上の研究成果は、熱化学水素製造 IS プロセスの実現に大きく貢献すると期待される。

(4) マスメディア等取材による公表

化学工業日報、2017年3月7日、「イオン交換膜型ブンゼン反応器 CO<sub>2</sub>フリー水素 効率生産 IS プロセス実用化へ第一歩」

5. 特許出願実績

	出願番号	発明の名称	出願年月日	出願人
1	2016-026841	熱化学水素製造ヨウ素-硫黄 (IS) プロセスの膜ブンゼン反応器に使用するカチオン交換膜の製造方法	平成28年2月16日	量子科学技術研究開発機構

6. 参考文献

1. S. Sawada, S. Hasegawa, Y. Zhao, and Y. Maekawa, “Block-type proton exchange membranes prepared by a combination of radiation-induced grafting and atom-transfer radical polymerization”, J. Membr. Sci., 532, 105-114 (2017)
2. T. Yamaki, N. Nuryanthi, A. Kitamura, H. Koshikawa, S. Sawada, K.-O. Voss, D. Severin, and C. Trautmann, “Fluoropolymer-based nanostructured membranes created by swift-heavy-ion irradiation and their energy and environmental applications”, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, in press (2018).

3. T. Kodaida, K. Oura, A. Ikeda, E. Matsuyama, S. Sawada, T. Yamaki, and M. Nomura, “Water permeation through cation exchange membranes prepared by a radiation-graft polymerization method”, JAEA-Review, 2014-050, 1-49 (2015).
4. M. Nomura, T. Kodaira, T. Kimura, A. Ikeda, Y. Naka, H. Nishijima, S. Imabayashi, S. Sawada, T. Yamaki, N. Tanaka, and S. Kubo, “Development of radiation-grafted cation-exchange membranes for redox-type reactors in the IS process”, QST Takasaki Annual Report 2015, 1-17 (2017).
5. M. Nomura, T. Kodaira, A. Ikeda, Y. Naka, H. Nishijima, S. Imabayashi, S. Sawada, T. Yamaki, N. Tanaka, and S. Kubo, “Development of ion exchange membranes for the membrane Bunsen reaction of the thermochemical hydrogen production IS process”, J. Chem. Eng. Jpn., in press.