



イオン導電性と選択性を 高めた力チオン交換膜

日本原子力研究開発機構
高温ガス炉研究開発センター
カーボンフリー水素研究開発グループ
研究副主幹 田中 伸幸

2022年5月17日

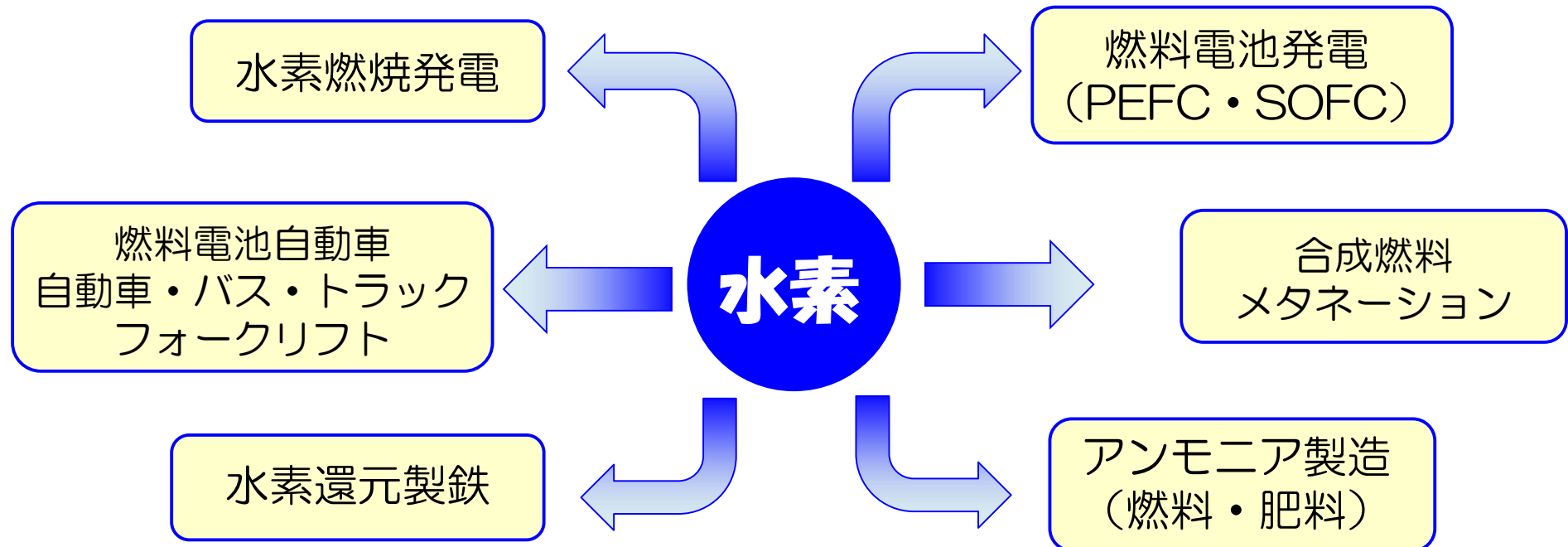
水素エネルギー社会に向けて

原子力機構では、原子力エネルギーを利用した水素製造技術を開発中

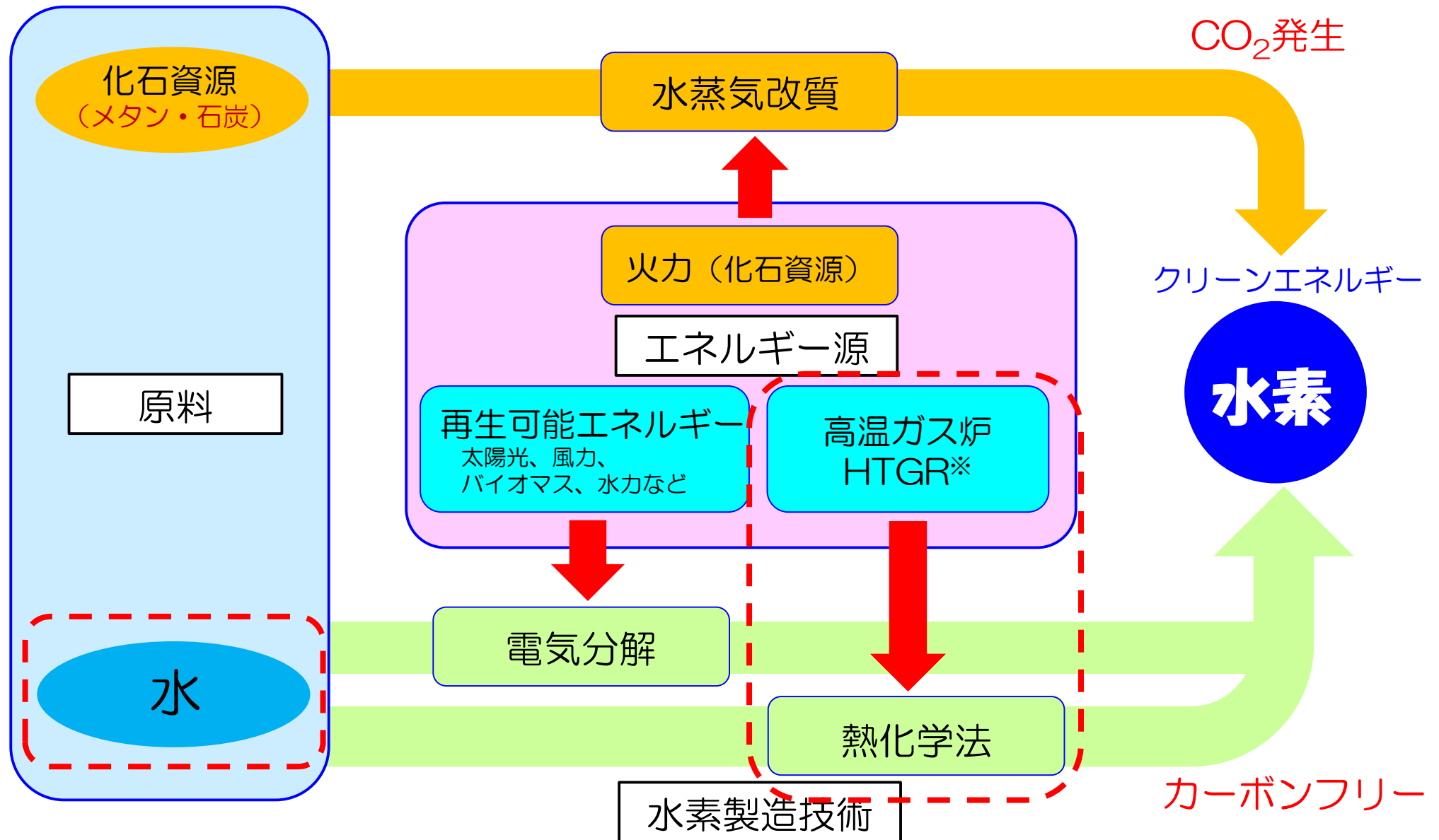
水素： 燃焼や発電などの利用時に、水しか発生しないクリーンなエネルギー

➡ CO₂排出量削減
エネルギーセキュリティ強化

多様な水素の利用方法



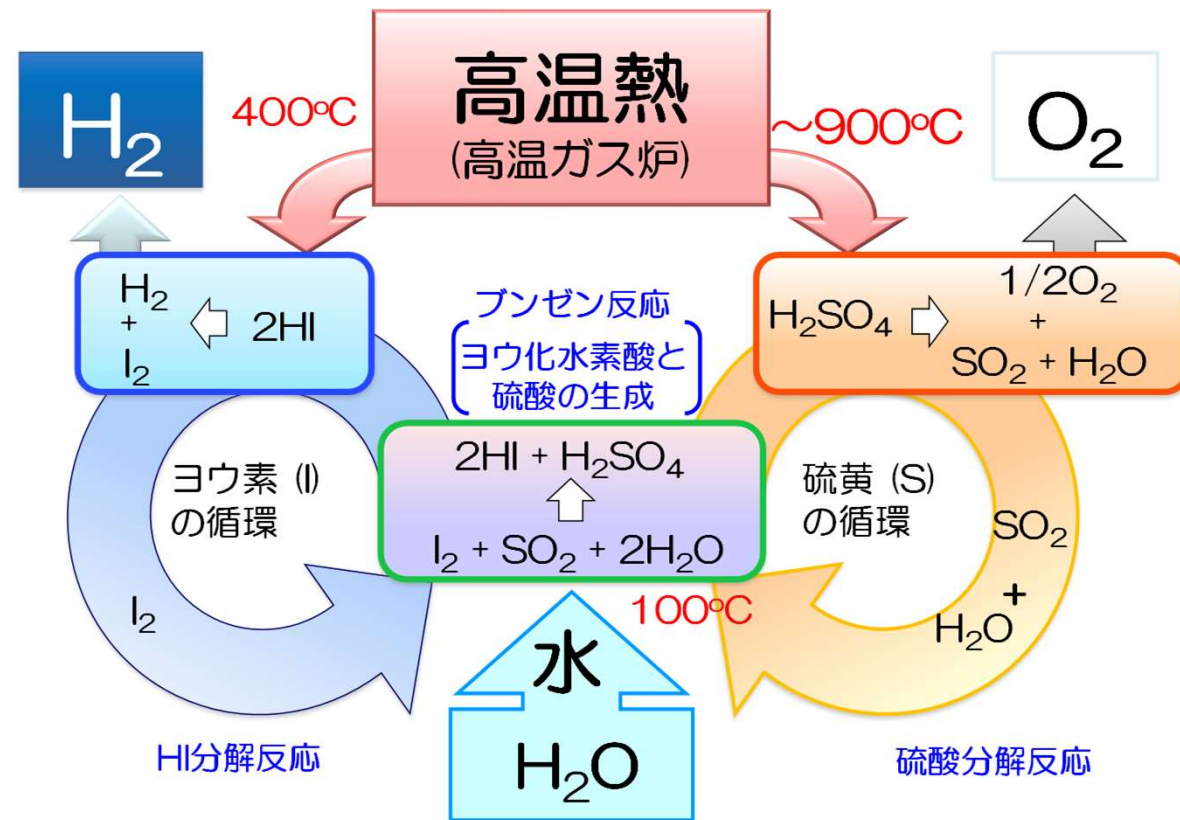
水素利用のために — 様々な水素製造技術 —



※ 高温ガス炉：最大950℃の高温熱を取り出すことが出来る新型原子炉
HTGR (High Temperature Gas-cooled Reactor)

熱化学法ISプロセス —カーボンフリー水素の製造—

- 水の直接熱分解 → 4000°Cの高熱が必要
- ISプロセス → ヨウ素 (I) と硫黄 (S) を利用し、
約900°Cの熱で水を熱分解



- ヨウ素 (I) と硫黄 (S) は
プロセス内で循環
⇒水素・酸素以外の物質を
外部へ排出しない
- 高温ガス炉との組合せ
⇒CO₂を排出しない
カーボンフリー水素製造を実現

熱化学法ISプロセスの概要

熱化学法ISプロセスの技術開発



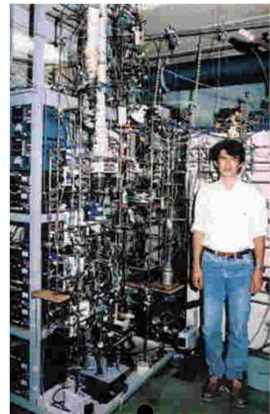
- 工業材料（金属やセラミックス）製の試験装置を製作
- 機器の信頼性確認や長時間安定した水素製造の実証

連続水素製造試験装置

工業材料機器試験
2010～

要素技術開発
2005～2009

工学基礎試験
1999～2004



実験室規模試験
1997

ガラス製試験装置により、30L/h、1週間の水素製造に成功

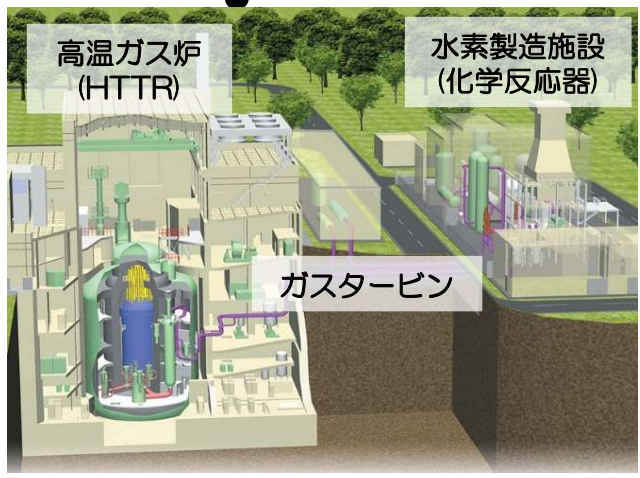


現在

高温ガス炉との
接続試験

民間への技術移転

実用化

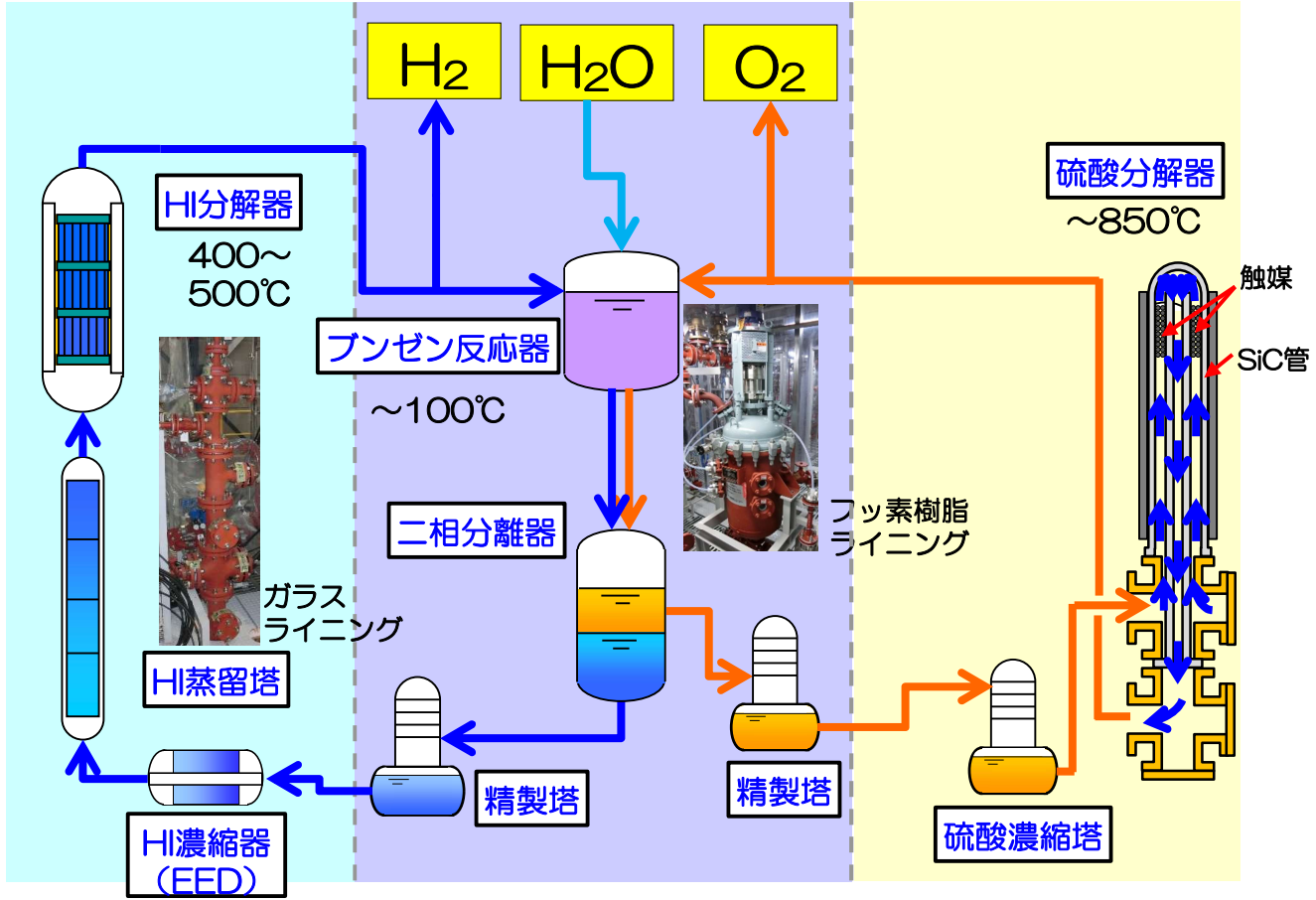


熱化学法ISプロセスの技術課題

- ① 耐食材料の開発：高温強酸環境での使用
- ② プロセス制御技術：反応器を連動して安定に運転
- ③ 熱効率の向上：膜反応器技術の導入

連続水素製造試験装置を用いた検証を実施

ISプロセスの系統概略図



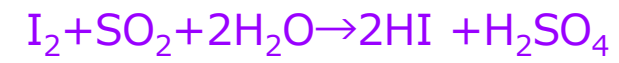
HI分解工程

ブンゼン反応工程

硫酸分解工程

➤ ブンゼン反応工程

・H₂O, I₂, SO₂を反応させて、H₂SO₄/HI溶液を生成



➤ 硫酸分解工程

- ・H₂SO₄ の濃縮・蒸発
- ・H₂SO₄ をSO₂とO₂に分解



➤ HI濃縮～蒸留～分解工程

- ・HI濃縮器 (EED) を用いて、HI溶液を共沸濃度以上に濃縮
- ・HIガスを蒸留により分離
- ・HIガスをH₂とI₂に分解



連続水素製造試験

[幅18.5m×奥行5.0m×高さ8.1m]



連続水素製造試験装置

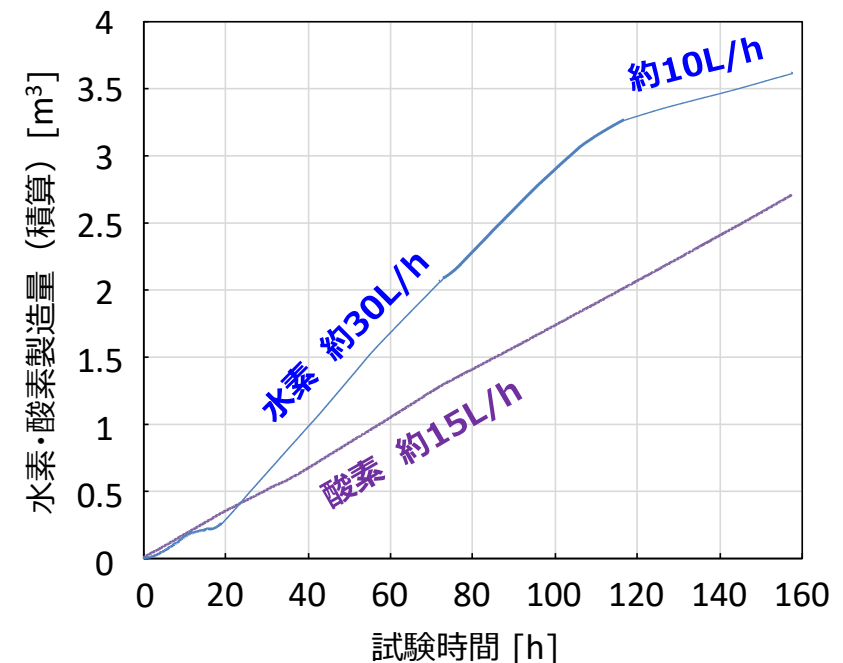
工業材料製耐食機器を開発

→統合した連続水素製造試験装置を製作

- ✓ 全システムを工業材料製機器で製作
- ✓ 水素製造量 $\sim 0.1 \text{ Nm}^3/\text{h}$
- ✓ 加熱源として電気ヒータを使用

連続水素製造試験を実施し、運転制御技術を検証

- 世界で初めて工業材料製装置による150時間の連続運転を達成 (2019年1月)
 - ✓ 各反応器の性能を確認
 - ✓ 起動・停止を含めた運転制御性を確認



連続水素製造試験結果 (2019.1)

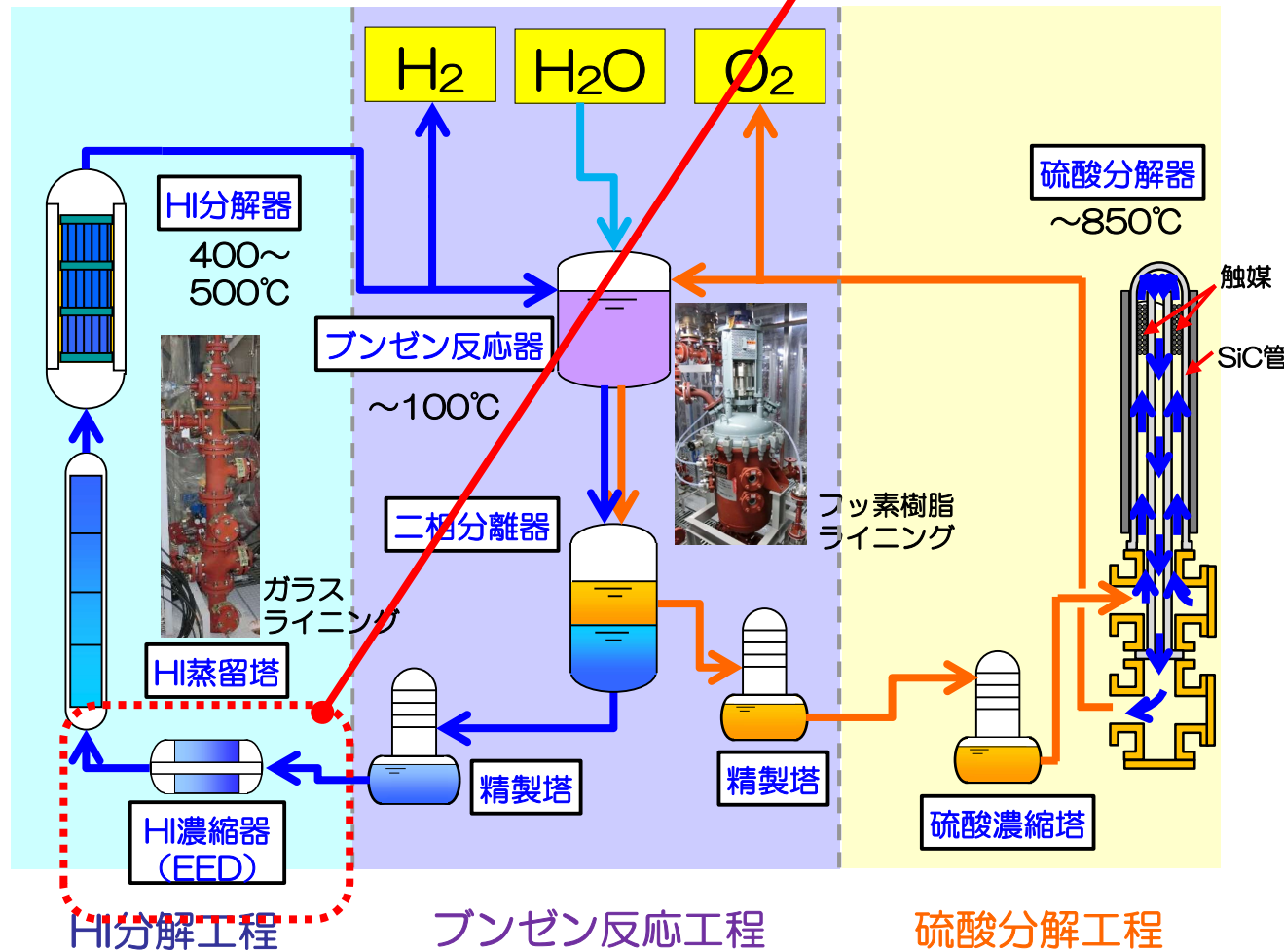
今後は実用化に向け、自動制御システム、高効率膜反応器技術の確立を目指す

熱化学法ISプロセスの技術課題

- ① 耐食材料の開発：高温強酸環境での使用
- ② プロセス制御技術：反応器を連動して安定に運転
- ③ 熱効率の向上：膜反応器技術の導入

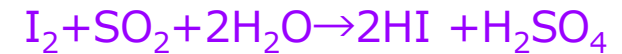
連続水素製造試験装置を用いた検証を実施

ISプロセスの系統概略図



ブンゼン反応工程

• H_2O , I_2 , SO_2 を反応させて、 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HI}$ 溶液を生成



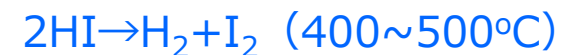
硫酸分解工程

- H_2SO_4 の濃縮・蒸発
- H_2SO_4 を SO_2 と O_2 に分解



HI濃縮～蒸留～分解工程

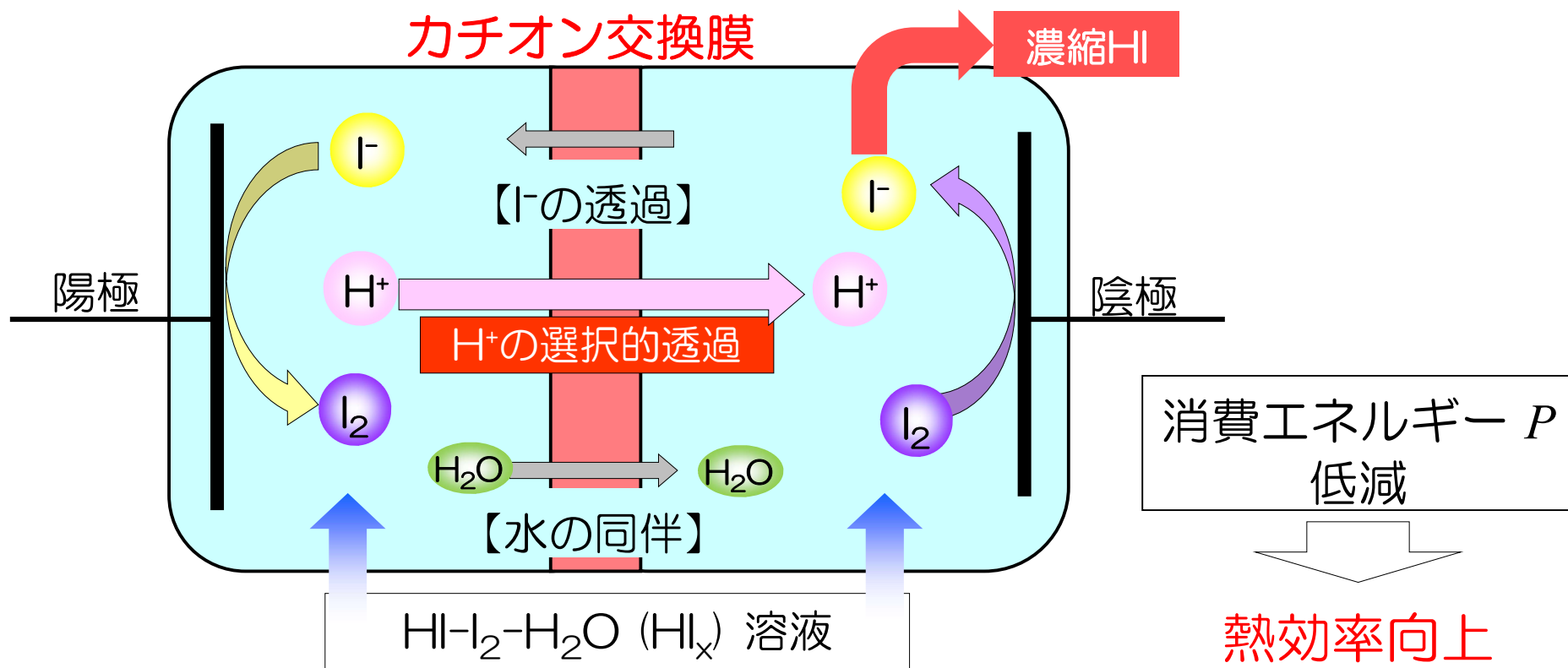
- HI濃縮器 (EED) を用いて、HI溶液を共沸濃度以上に濃縮
- HIガスを蒸留により分離
- HIガスを H_2 と I_2 に分解



カチオン交換膜を用いたHI濃縮

HI濃縮の原理

ブンゼン反応で生成したHI溶液を濃縮



膜依存のパラメータ

記号

課題

開発戦略

セル電圧 ($\propto P$ /電流)

E

課題抽出

膜の
“どこが”
問題か?

分子設計

H⁺輸率 (H⁺透過量/H⁺ 及び I⁻ 透過量)

t_+

“どうやって”
実現するか?

水の透過係数 (水透過量/H⁺ 透過量)

β

カチオン交換膜の高性能化を目指して

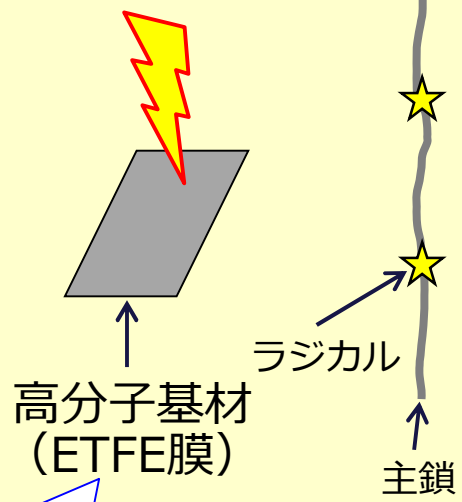
-放射線グラフト重合法-

従来のカチオン交換膜：Nafion（市販膜）の一択

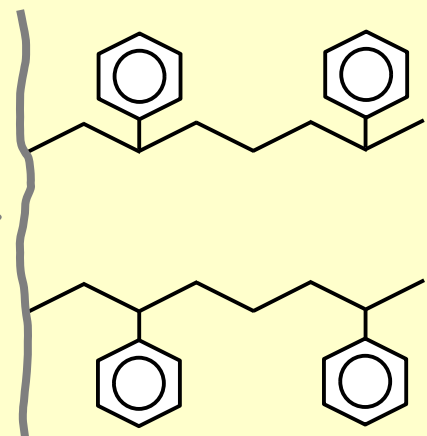
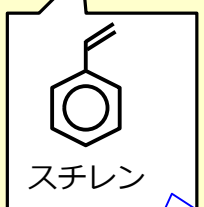
➡ 膜を設計できる新たな製膜法を適用

放射線グラフト重合法 ⇒ 膜を自由に設計できる

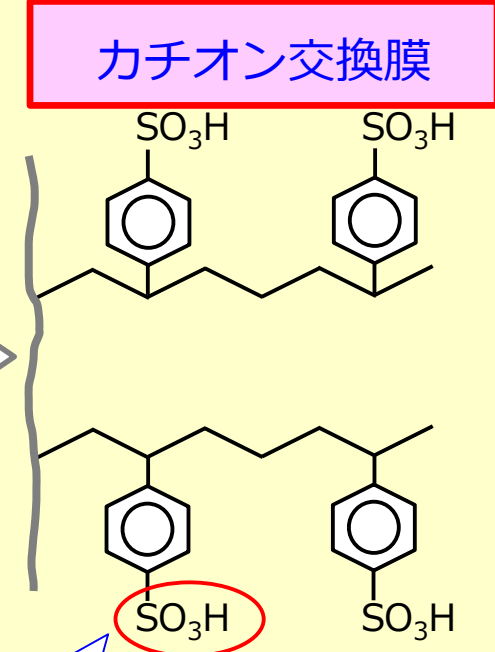
γ線（放射線）



グラフト重合



スルホン化



スルホン酸基

フッ素系基材に重合
→高い耐食性

多くのモノマーから選択
→様々な用途に対応

重合量を増やすことが容易
→高い導電性を実現

従来技術との比較：セル電圧

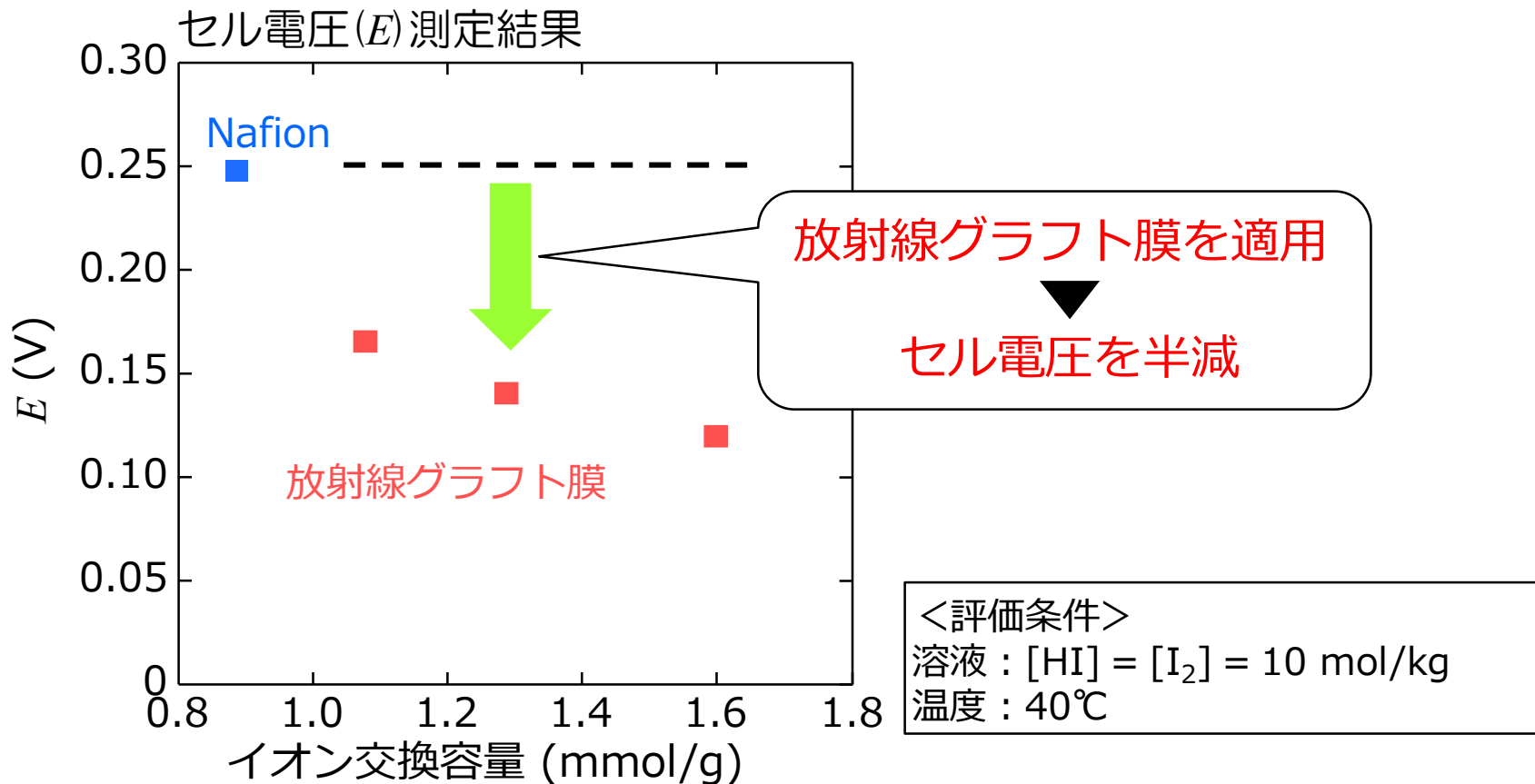
従来膜 (Nafion) : イオン導電性が低く、セル電圧が上昇

➡ EEDの消費エネルギーが増加



放射線グラフト膜 : イオン交換基の重合量を増やす

➡ イオン導電性が大幅に向上

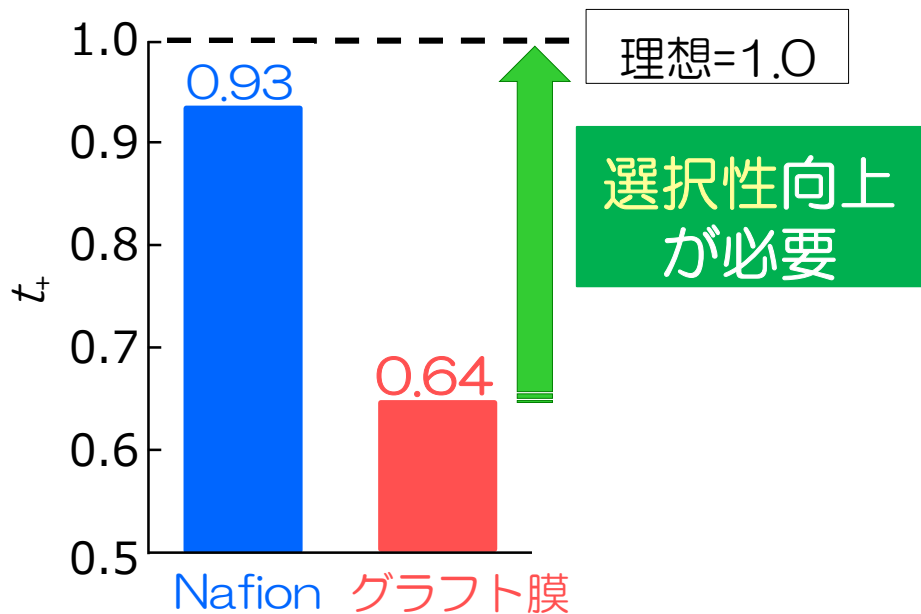


従来技術との比較：イオンと水の選択性

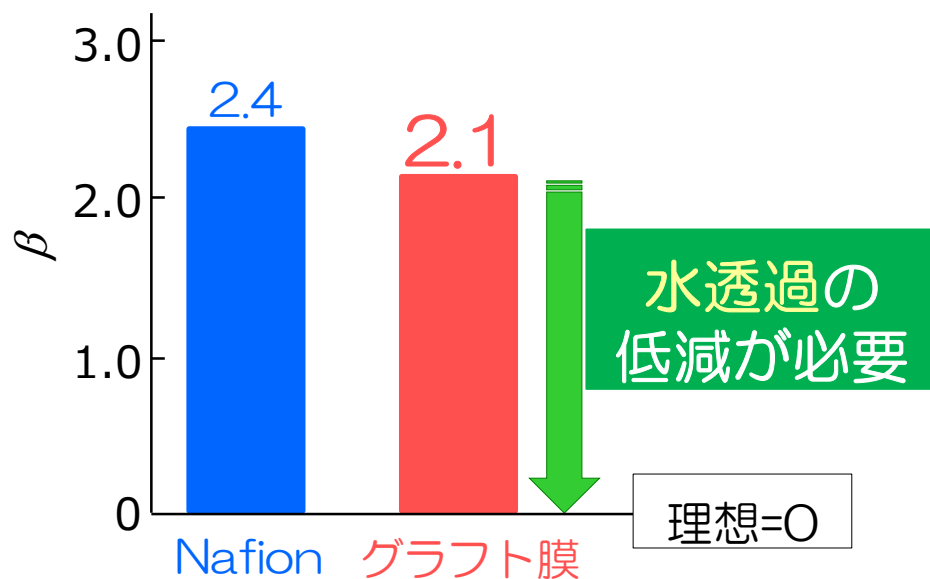
イオンと水の選択性：放射線グラフト膜は従来膜と同等か低い

➡ 選択性の向上に適した膜を設計する必要がある

t_+ : H⁺イオンの選択性



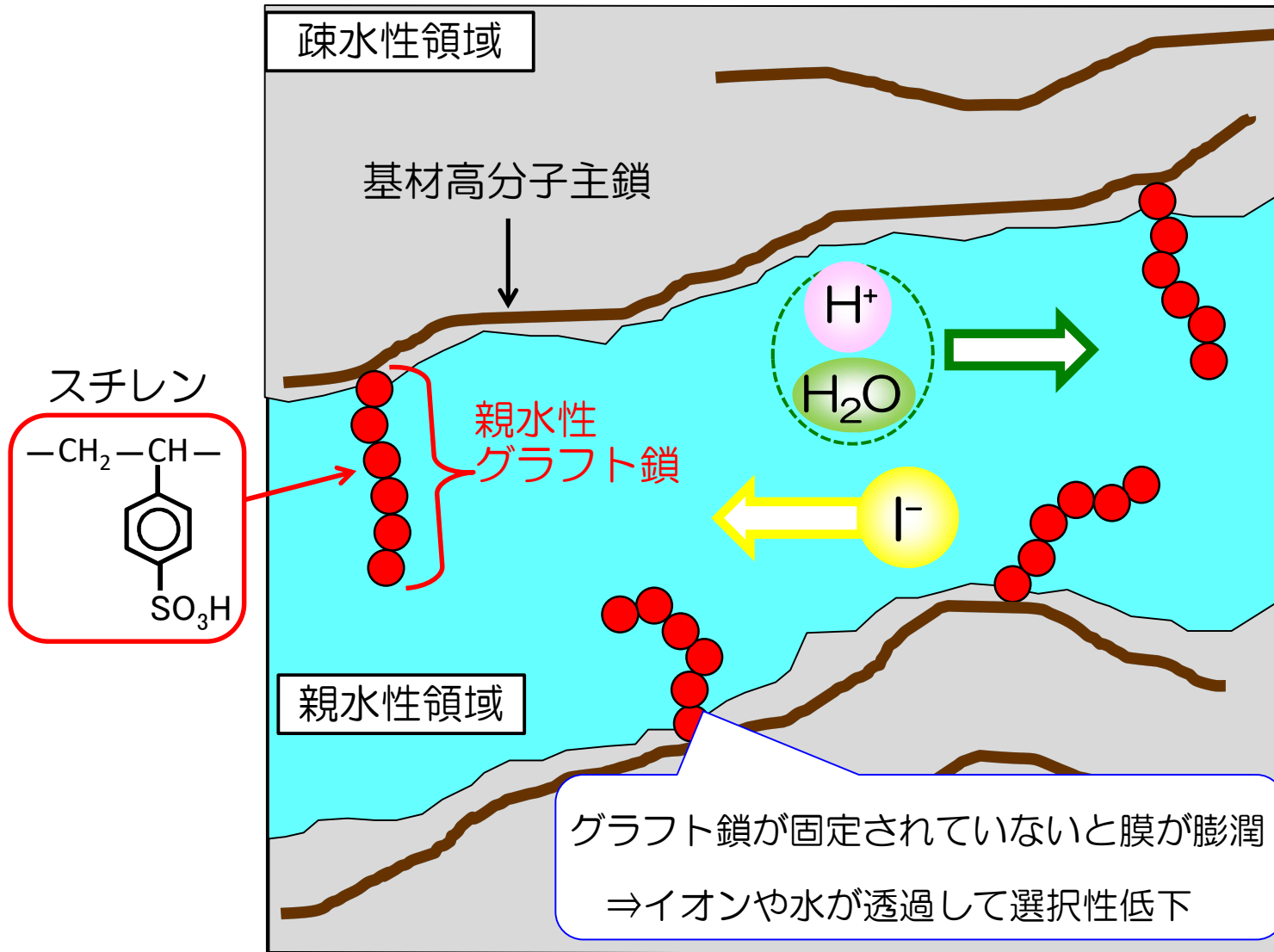
β : 水の透過



イオン交換容量：1.1 mmol/g
 溶液：[H] = [I₂] = 10 mol/kg
 温度：100°C

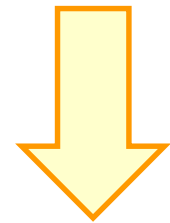
イオンや水の透過現象に合わせた膜の設計

放射線グラフト膜内の透過現象を表すモデル

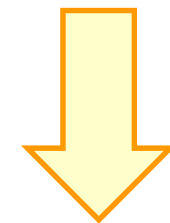


【膜の設計】

グラフト鎖に架橋構造を付与して固定



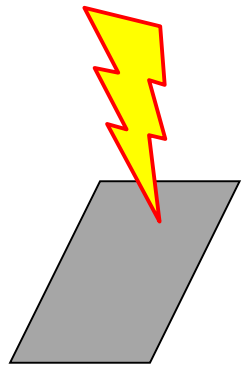
親水性領域の膨潤を抑制



- 水の透過の低減
- H^+ 輸率の向上

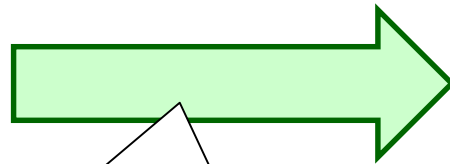
架橋グラフト膜の作製

γ線 (放射線)

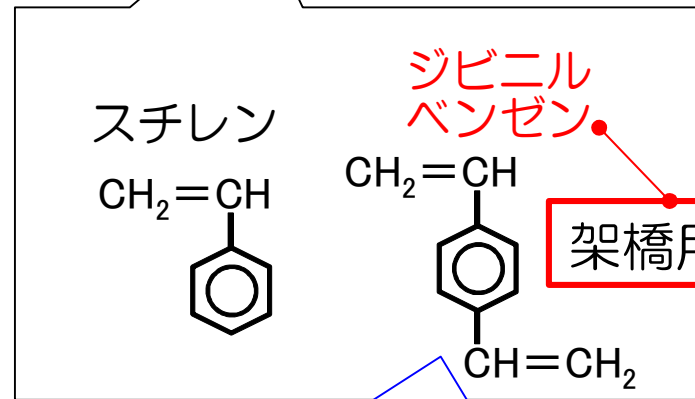
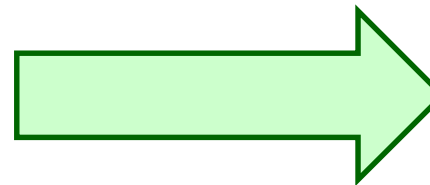


ETF膜

グラフト重合



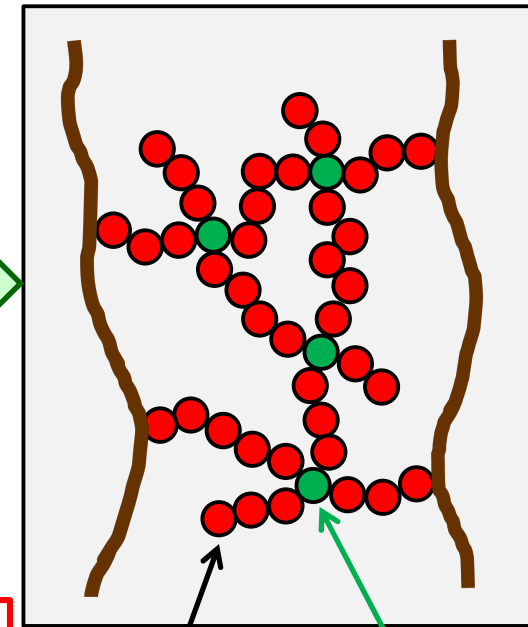
スルホン化



架橋用モノマー

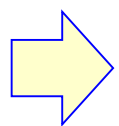
20種類以上の架橋用モノマーから用途に応じて選択できる

架橋グラフト膜



グラフト鎖

架橋

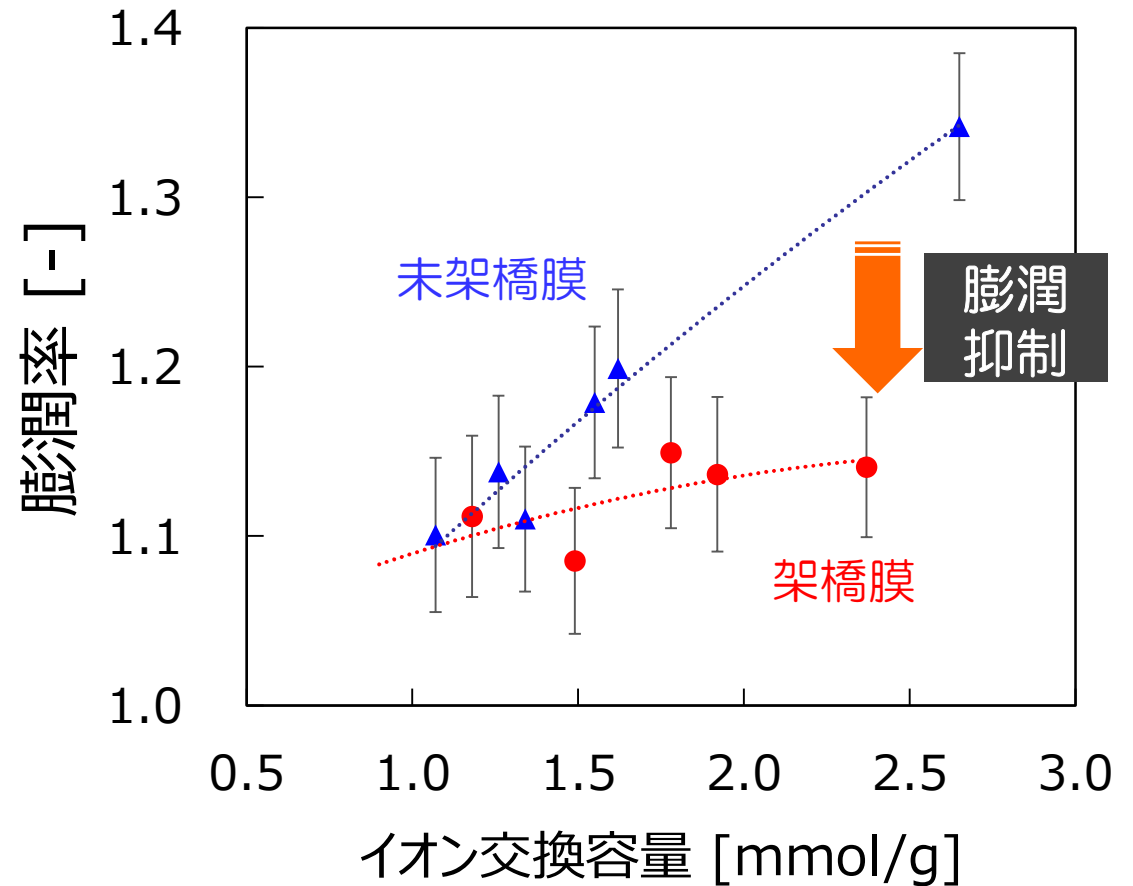
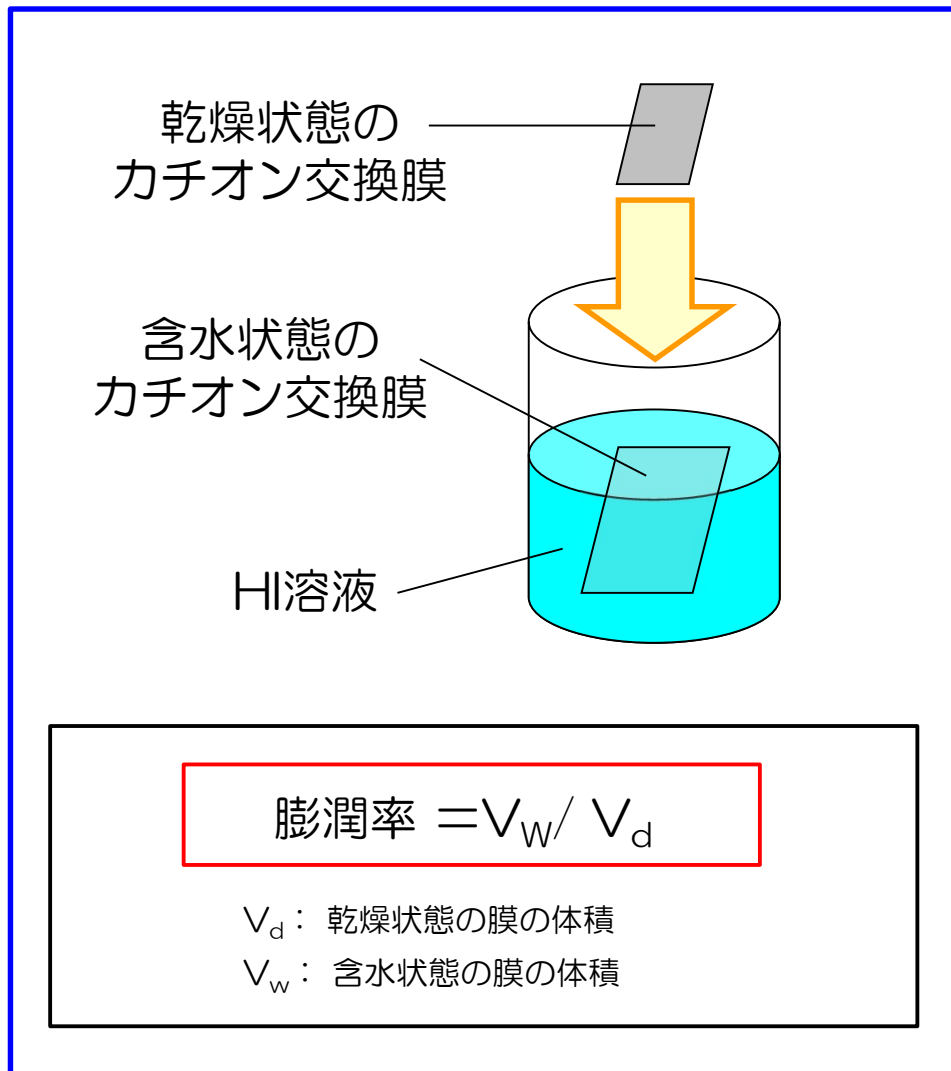


放射線グラフト重合法を用いることで、モデルに基づくHI濃縮に適した設計通りのカチオン交換膜を作製

架橋の導入：溶液吸収による膨潤の抑制

架橋を施したカチオン交換膜を試作し、HI溶液による膨潤率を測定

HI溶液浸漬試験



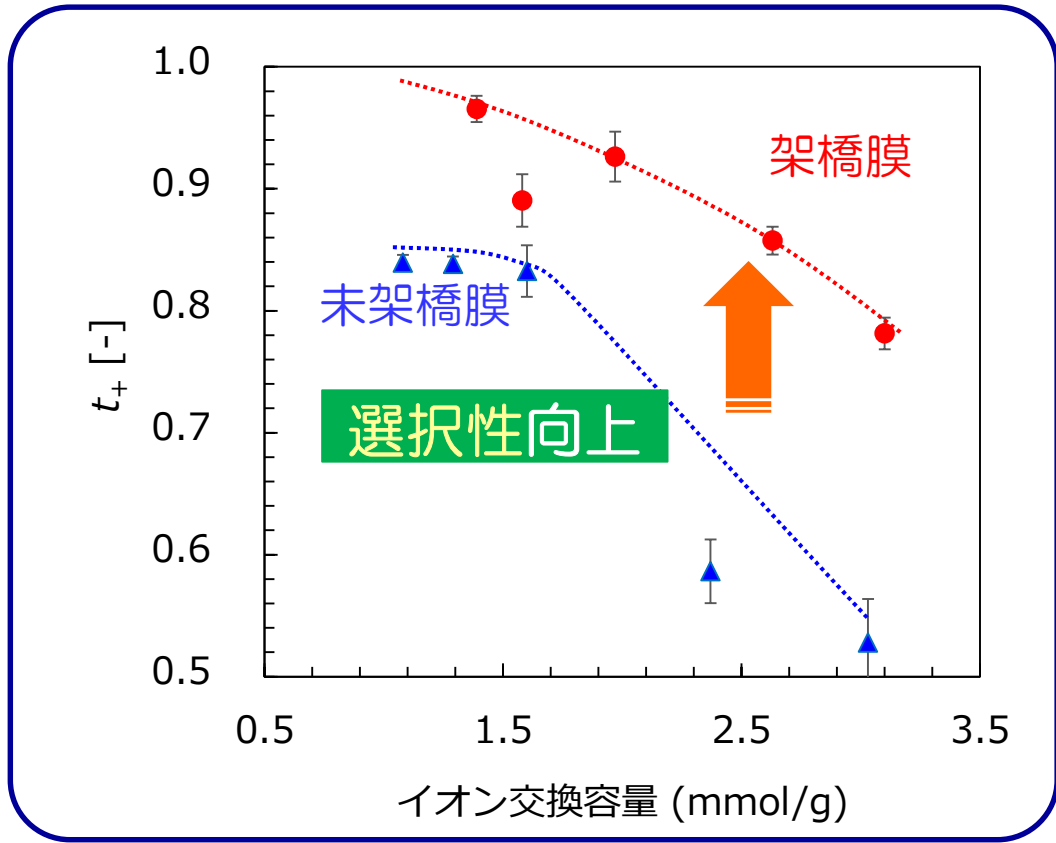
架橋により、カチオン交換膜の膨潤を設計通りに抑制

架橋の導入：イオンと水の選択性向上

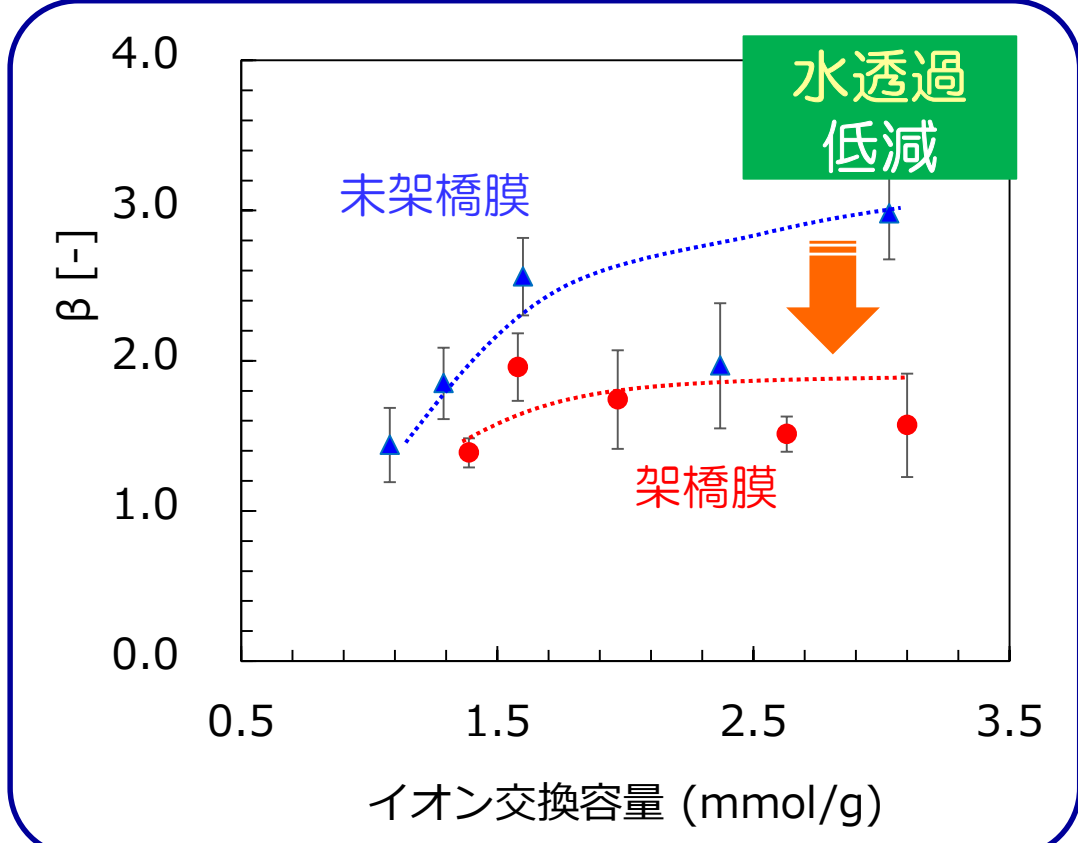
架橋を導入：放射線グラフト膜のイオンと水の選択性が向上

➡ EEDに適した選択性を持つカチオン交換膜の設計に成功

t_+ : イオンの選択性



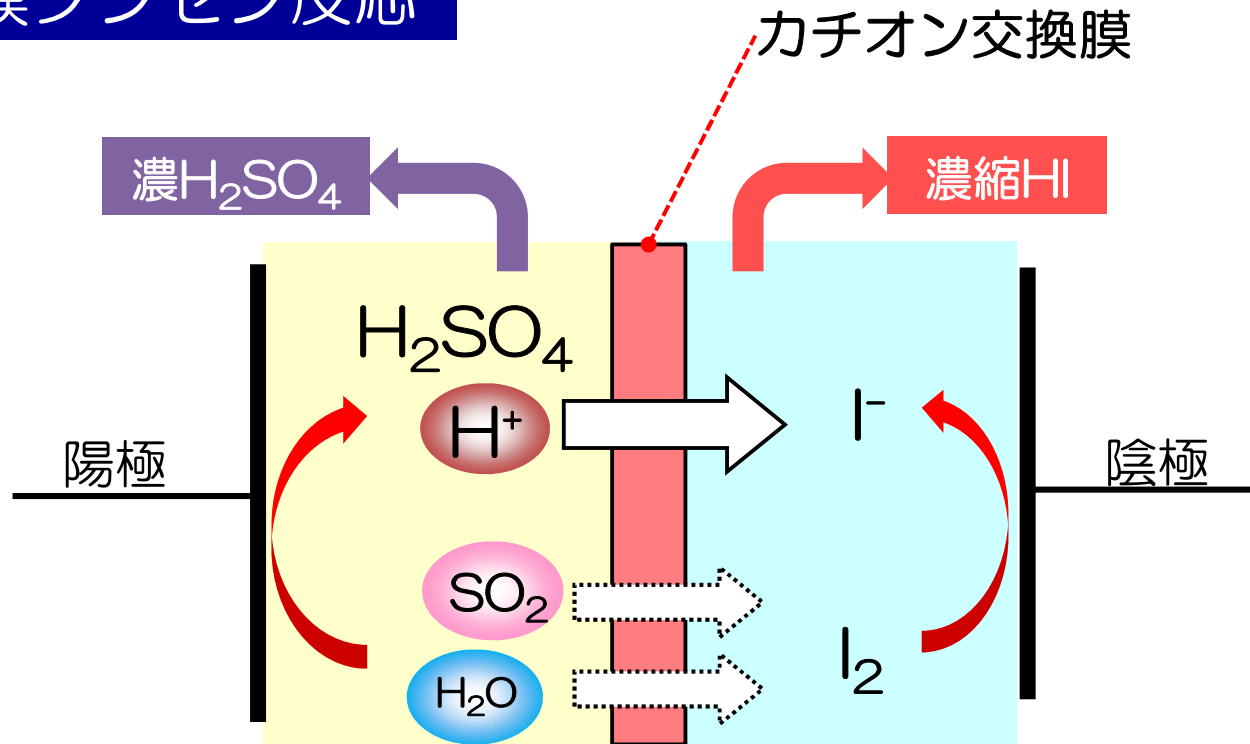
β : 水の透過



溶液：[HI] = [I₂] = 10 mol/kg
 温度：40°C

カチオン交換膜の応用 —膜ブンゼン反応—

膜ブンゼン反応



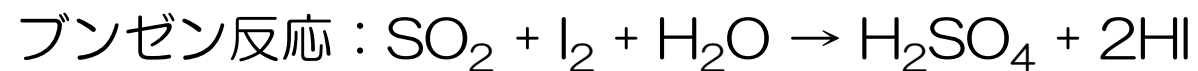
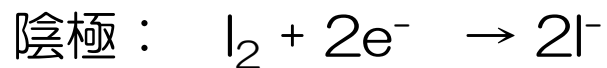
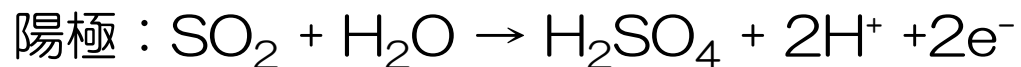
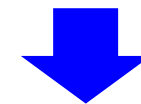
HI/H₂SO₄生成
(ブンゼン反応)

+

分離

+

濃縮



ISプロセスの主要な操作を
一つの反応器で実現

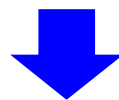
放射線グラフト重合法による課題の解決

【膜ブンゼン反応の課題】

カチオン交換膜をSO₂が透過して副反応が発生

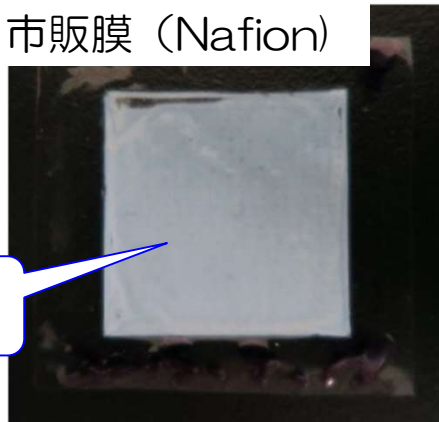


➡ 硫黄（固体）が析出して配管などの閉塞発生



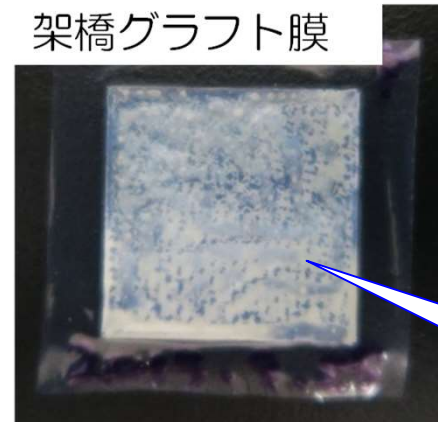
放射線グラフト重合法で製膜した架橋グラフト膜により
SO₂の透過を抑制することで課題を解決

市販膜 (Nafion)



硫黄析出により白濁

架橋グラフト膜



硫黄生成が減少

新技術の特徴・従来技術との比較

- カーボンフリー水素を製造可能な熱化学法ISプロセスを開発
- ヨウ化水素酸濃縮用のカチオン交換膜を放射線グラフト重合法を用いて作製
- 重合量を自由に制御して、イオン導電性を従来膜の2倍以上に向上
- 透過モデルに基づく設計通りの製膜を可能にし、高いイオンや水の選択性を実現

放射線グラフト重合法の特徴

□ 20種類以上のモノマーから選択：

用途に応じて膜を自由に設計可能

□ 重合量を自由に制御：高いイオン導電性

□ フッ素系基材への重合：高い耐食性

想定される用途


放射線グラフト重合法によるカチオン交換膜の利用

◆ 熱化学水素製造ISプロセスの以下の操作に使用

- ヨウ化水素酸の濃縮
- 電気化学反応を用いたブンゼン反応

◆ カチオン交換膜が適用される様々な化学プロセスに用いることが可能

- 燃料電池
- 海水の淡水化や濃縮 など

 用途に応じたカチオン交換膜を自由に設計でき、
導電率やイオン選択性等の性能向上が期待できます

実用化に向けた課題

- 熱化学法ISプロセスに用いるHI濃縮用膜に必要なイオン導電性・選択性を実証済み
- 100時間程度の耐久性は確認済み。さらに長時間での耐久性確認が必要。
- 実用化に必要な技術
 - 大型（1m級）カチオン交換膜の製膜技術
 - 大型電解セルの組立技術
 - 大規模システムの制御技術

企業への期待

- 熱化学水素製造法ISプロセスの実用化に向けて
 - カチオン交換膜の製膜
 - 大型の電解セルの組立て
 - 大規模な電解装置のシステム制御技術

⇒これらの技術を持つ企業との共同研究を希望
- カチオン交換膜を利用する他の化学プロセス分野への応用
 - 導電率やイオン選択性等の膜性能を向上したい企業に有効な技術



新たな用途、様々な分野への応用し、製膜技術やカチオン交換膜による分離に対する知見を増やし、本技術を発展させていきたい

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：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
- 登録番号：特許第6861329号
- 出願人：日本原子力研究開発機構、量子科学技術研究開発機構、芝浦工業大学
- 発明者：八巻徹也、澤田真一、久保真治、田中伸幸、野村幹弘



お問い合わせ先

日本原子力研究開発機構

JAEAイノベーションハブ 社会実装推進課

TEL : 029-284-3420

e-mail : seika.riyou@jaea.go.jp

URL : <https://tenkai.jaea.go.jp/sangaku.html>