

論文の内容の要旨

論文題目 イオン交換膜を用いたヨウ化水素濃縮における
膜透過機構に関する研究

(Study on Permeation Mechanism in Ion-exchange Membrane for Hydriodic Acid Concentration)

氏名 田中伸幸

1. 諸言

低炭素社会に向けた水素利用に対する需要の高まりに対して、高温ガス炉を熱源とする熱化学水素製造法ISプロセスが研究されている¹⁾。ISプロセスはヨウ素(I₂)と硫黄を用いた水の熱分解反応により、CO₂排出なしに水素を製造可能な化学プロセスである。ISプロセスの効率向上に向けて、中間生成物であるヨウ化水素酸(HI)をより低エネルギーで濃縮する必要があり、そのためイオン交換膜を用いた電解濃縮法(EED)が適用されている²⁾。現在、EED用の高性能イオン交換膜の研究開発が行われており、その最適な設計のため、膜性能を理論的に予測する必要がある。

本研究では、本系を表す膜透過モデル(EEDモデル)を提案し、膜性能の測定結果とモデルの比較により、モデルの妥当性の評価を行う。さらに、膜性能の温度及び濃度依存性に対して、モデルに基づいた考察を行うことにより、膜物性が膜性能に及ぼす影響について明らかにする。

2. EEDモデル

2.1 膜の性能指標²⁾

EEDは、I₂の酸化還元反応とプロトン(H⁺)選択性イオン交換膜を組み合わせた電解反応により、陰極液でHIを生成し、HI濃縮液を得る。EEDでは、導電率(σ)、H⁺の輸率(t₊)水の透過係数(β)を指標として膜性能が評価される。これら3つの性能指標の理論式を導出するために2つの機構で表されるEEDモデルを導入する。

2.2 イオンの透過モデル：σ、t₊

イオン交換膜中のイオンの透過流束はNernst-Planckの式を用いて記述する³⁾。両極間の濃度差に伴う拡散項の影響は無視できるものとし、イオンの駆動力には電場のみを考慮すると、σ及びt₊に対して以下の式を得る。

$$\sigma = \frac{F^2}{RV_0T} (D_{H^+}^m n_{H^+}^m + D_{I^-}^m n_{I^-}^m) \quad (1)$$

$$= \frac{Y}{t_+ T} \exp\left(-\frac{\Delta U_{H^+}}{RT}\right), Y \equiv \frac{F^2 D_{H^+}^{m0} n_{H^+}^m}{RV_0}$$

$$t_+ = \frac{D_{H^+}^m n_{H^+}^m}{D_{H^+}^m n_{H^+}^m + D_{I^-}^m n_{I^-}^m} \quad (2)$$

$$= \left(1 + B \exp\left(-\frac{\Delta U_{H^+} - \Delta U_{I^-}}{RT}\right)\right)^{-1}, B \equiv \frac{D_{I^-}^{m0} n_{I^-}^m}{D_{H^+}^{m0} n_{H^+}^m}$$

ここで、Tは絶対温度、Rは気体定数、Fはファラデー定数、V₀は単位重量当たりの膜体積、n_i^mは単位膜重量当たりの成分iの含有量、D_i^m、D_i^{m0}は成分iの拡散係数とその頻度因子、ΔU_iは拡散の活性化エネルギーである。

2.3 水の透過モデル：β

水の透過は、イオン交換基により負に帯電した円管内をH⁺に随伴するように流れるものと仮定すると、 β の温度依存性は以下の式で与えられる。

$$\beta = GT^{3/2} \exp\left(\frac{U_\beta}{RT}\right), G \equiv \frac{k\varphi_0 \alpha n_{H_2O}^m}{8\pi e \mu_0 F D_{H^+}^{m0} (n_{H^+}^m)^2} \sqrt{2\epsilon_0 \epsilon_{r0} R V_0}, U_\beta \equiv \Delta U_{H^+} - \Delta U_{vis} - \frac{\Delta U_{\epsilon_r}}{2} \quad (3)$$

ここで、 k はボルツマン定数、 e は単位電荷、 φ_0 は表面電荷、 α は有効透過断面積比、 μ_0 、 ϵ_{r0} はそれぞれ粘度、誘電率の頻度因子、 ΔU_{vis} 、 ΔU_{ϵ_r} はそれぞれ粘度、誘電率の活性化エネルギーである。

3. 実験方法

3.1 イオン交換膜

イオン交換膜には放射線グラフト重合法で作製したスルホン酸型エチレンテトラフルオロエチレン共重合体・グラフト・ポリスチレン(ETFE-St)膜²⁾(イオン交換容量(IEC):1.1 mmol/g)及びNafion 212(IEC: 0.86 mmol/g)を用いた。

3.2 HI-I₂-H₂O(HIx)溶液含有量測定

HIx溶液に膜を4時間浸漬させ、温度及び溶液濃度を変化させた試験を行った。膜中に吸収されるH⁺、I⁻、I₂、H₂Oの4種の含有量(n_i^m)を滴定分析により決定した。

3.3 膜性能測定

イオン交換膜の性能は、HIx溶液のHI濃縮試験から求めた。濃度を調整したHIx溶液を陰極室及び陽極室の両極に温度一定で流した状態で電解し、一定時間の濃度変化を測定することで、 σ 、 t_f 、 β を求めた²⁾。

4. 結果と考察

4.1 HIx溶液浸漬時の膜中のHIx溶液含有量

4.1.1 温度依存性

濃度一定のHIx溶液浸漬により吸収された各成分含有量の温度依存性を測定した。その結果、全ての成分が温度に対して、ほとんど変化を示さず、HIx溶液含有量の温度依存性を無視できることを示唆する結果を得た。

4.1.2 I⁻の含有量

図1は、浸漬するHIx溶液のHI重量モル濃度及びI₂/HIモル比を変化させたときの n_i^m である。 $n_{H^+}^m$ はIEC分だけずれた値で同じ傾向を示す。ETFE-St膜では、HI濃度が7 mol/kg付近に達するまで増加する傾向が見られた。I₂/HIモル比に対しては、0.5付近で最大値を示した。これに対し、Nafion 212のI⁻含有量はI₂/HI=0の時最大で減少し、0.5以上ではHIx溶液の濃度に依らずほとんど吸収が見られなかった。

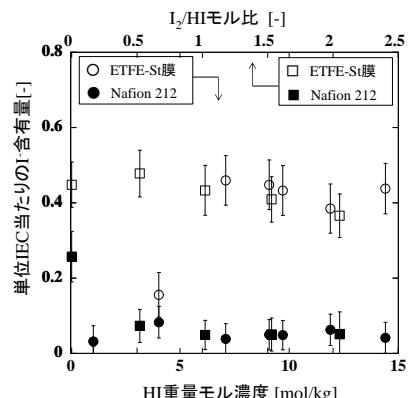


図1 I⁻含有量の溶液濃度依存性

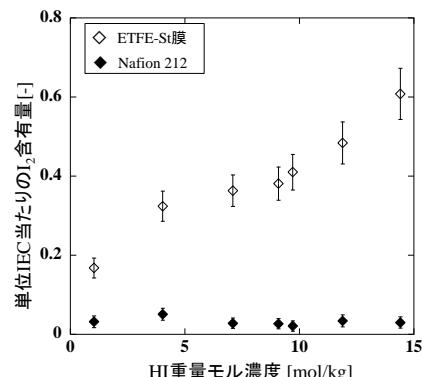


図2 I₂含有量のHI重量モル濃度依存性

4.1.3 I₂の含有量

$n_{I_2}^m$ をHIx溶液のHI重量モル濃度に対してプロットしたのが図2である。ETFE-St膜の $n_{I_2}^m$ はHI濃度とともに単調増加した。これは、浸漬したHIx溶液のI₂濃度も同時に増加することに起因する。これに対し、Nafion 212には濃度に依らずI₂の吸収がほぼ認められなかった。

4.1.4 HIx溶液の吸収機構

膜間のI₂に対する親和性の違いは、ETFE-St膜では芳香環を有し、I₂と電荷移動錯体を形成可能であるが³⁾、Nafion 212はそのような錯形成ができないためであると推定される。さらに、ETFE-St膜中ではそのI₂とI⁻が安定なI₃⁻錯体を形成して存在しやすい。一方で、Nafion 212は、I₂の関与はなく、I⁻の吸収はイオン径と濃度による効果で説明される。

4.2 膜性能の温度依存性とモデルの妥当性

(1)–(3)式を用いて性能指標の温度依存性の測定結果を回帰分析すると、 Y 、 B 、 G 、 ΔU_{H^+} 、 ΔU_{I^-} 、 U_β は温度に依存しない膜固有のパラメータとして、精度よく再現することを確認した。これらの結果は、提案したEEDモデルがEEDの透過機構を表現するのに妥当なモデルであることを示している。(1)–(2)式より σ 及び t_H^m は共に D_i^m と n_i^m を主要なパラメータとすることがわかる。 n_i^m の温度依存性は実験的に認められなかつたことから、 σ 及び t_H^m の温度依存性は D_i^m の温度依存性を反映することが示される。 β の温度依存性は、 U_β の値によって変化する。 U_β は、H⁺の拡散・粘度・誘電率の3つの物性値のバランスによって決まっており、 β は正負どちらの温度依存性も示すことが出来る。

4.3 膜性能の濃度依存性

4.3.1 濃度依存性測定結果

膜性能の濃度依存性に対しては、モデルを用いて、物性値の影響を考察することが可能な σ 及び t_H^m の結果を示す。図3に示す σ のHI重量モル濃度依存性の測定結果は、両膜ともに減少傾向を示した。ただし、その減少幅は、ETFE-St膜の方が小さかった。さらに、ETFE-St膜のI₂/HIモル比依存性は、I₂の増加につれて、僅かに減少する傾向を示した。一方、Nafion 212では、測定のばらつきの範囲で一定に推移した。

図4から t_H^m はHI重量モル濃度に対して、どちらの膜も減少傾向を示したが、その減少幅は図3とは逆に、ETFE-St膜の方が大きかった。また、I₂/HIモル比に対しては、Nafion 212は最大値を持ち、反対にETFE-St膜は最小値を持つ傾向が見られた。

4.3.2 イオン含有量

(1)–(2)式より、 σ 、 t_H^m は $n_{H^+}^m$ 及び $n_{I^-}^m$ をパラメータとして含む。4.1節の結果から、本節の試験範囲では、前節の結

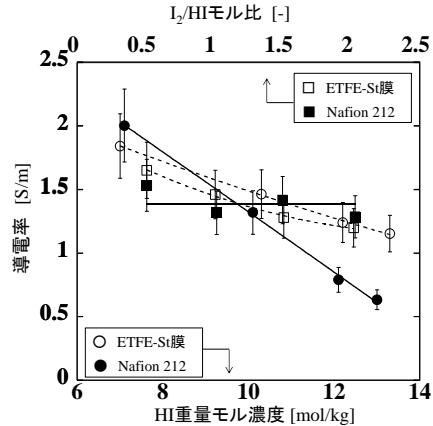


図3 導電率の溶液濃度依存性

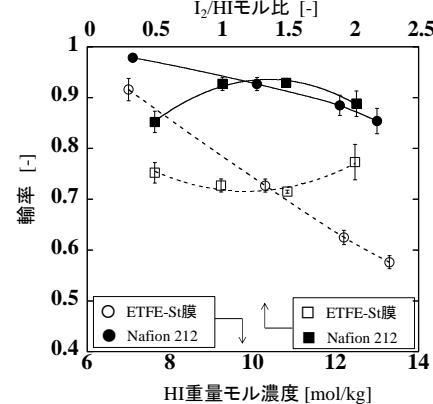


図4 輸率の溶液濃度依存性

果を説明するには、それぞれの膜の $n_{H^+}^m$ 及び n_I^m の変化は σ 、 t_n の濃度依存性に対して十分小さかった。

4.3.3 拡散係数

(1)–(2)式より、 σ 及び t_n の濃度依存性は $D_{H^+}^m$ 及び D_I^m の濃度依存性を強く反映し、イオンの拡散が最も重要な現象になる。 $D_{H^+}^m$ 及び D_I^m を求めた計算結果を図5–6に示す。この結果を基に、 H^+ 及び I^- の拡散機構について考察する。

4.3.3.1 H^+ の拡散

両膜の ΔU_{H^+} は水素結合のエネルギー⁴⁾と同等であり、膜中も H^+ の拡散に対して水素結合の乖離が律速になっていると推定される。さらに、低水分含有量では、スルホン酸基の影響が加わり、拡散が阻害される。 I_2 の影響は間接的に障害物のように拡散を阻害していると説明できる。

4.3.3.2 I^- の拡散

ETFE-St膜中の I^- の拡散は、 I_3^- 錯体の乖離・再結合による I_2 を伝わった移動が考えられる。この時、 I_2 が増えるにつれて I^- の拡散が促進されるが、 I_2 が過剰になると伝わるべき I_2 が増え、 I^- の拡散が阻害される。同様にして、HI重量モル濃度に対する依存性も I_2 含有量の影響として説明できる。

Nafion 212中では、 I_2 との錯形成は期待できないため、 I^- は H_2O により水和されて存在していると考えられる。得られた ΔU_{I^-} は、水和水と I^- の結合エネルギーよりも小さく、律速段階には水和水の周囲の数か所の水素結合が関与していると考えられる。 H_2O やイオンのエネルギー状態が変化することは各成分の過剰Gibbs自由エネルギーの評価により確認した。具体的な機構は不明だが、拡散の律速段階における相互作用の強さが変化していることが推定される。

5. 結言

EEDにおける膜透過機構を表す数理モデルを提案し、膜性能の測定結果との比較によりその妥当性を確認した。モデルに基づく考察により、特に、 σ と t_n の温度及び濃度依存性は拡散係数が主因子となることが示された。また、膜に対するHIx溶液の吸収機構及び膜中のイオンの拡散機構に対する考察から、膜の I_2 に対する親和性やイオン、水のエネルギー状態が膜の透過機構に対して重要な役割を示すことが示唆された。

<参考文献> 1) Yan, X.L: Nuclear Hydrogen Production Handbook (2011). 2) Tanaka, N. et al., J. Membr. Sci., 346, 136 (2010). 3) Benesi, H. et al., J. Am. Chem. Soc., 71, 2703 (1949). 4) Kreuer, K.D. et al., Chem. Rev., 104, 4637 (2004)

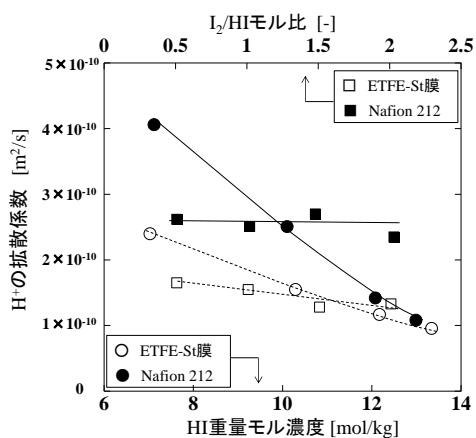


図5 H^+ 拡散係数の溶液濃度依存性

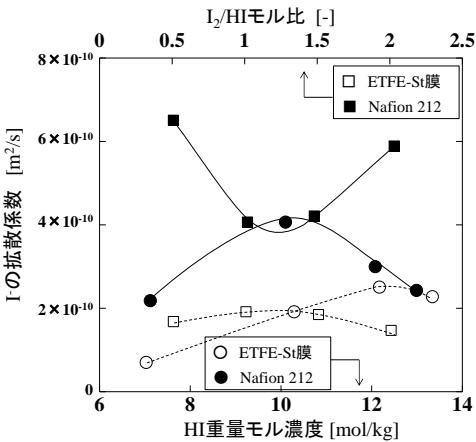


図6 I^- 拡散係数の溶液濃度依存性