

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 田中 伸幸

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。ISプロセスはヨウ素 ( $I_2$ ) と硫黄を用いた水の熱分解反応により、炭酸ガス排出なしに水素を製造することが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ことが効果的であり、そのためイオン交換膜を用いた電解濃縮法 (EED) が提案されている。EEDによるHI濃縮を効率化するためには高性能なEED用イオン交換膜の開発が必須となる。イオン交換膜の最適な設計のためには膜性能を理論的に予測する必要があるが、EEDと同様の環境でイオン交換膜が利用された例はほとんどないため、理論的な知見は皆無に等しい。本論文では、本体系を表す新規な膜透過モデル (EEDモデル) を提案し、EEDモデルに基づく考察により、膜性能の温度及び濃度依存性に対して、膜物性が膜性能に及ぼす影響について明らかにすることを目標として行った研究成果を取りまとめたもので、全体で8章から構成されている。第1章は序論であり、本研究の背景と目的について述べている。

第2章では、イオン交換膜の透過機構を表す新規な数理モデルであるEEDモデルを提案し、EEDにおける膜性能指標となる3つのパラメータである導電率、プロトン ( $H^+$ ) の輸率、水の透過係数について理論的に定式化している。提案したEEDモデルについては、以降の章において、実験値との比較により、妥当性が確認されている。

第3章では、EEDモデルに基づく時に重要なパラメータとなるイオン交換膜中におけるヨウ化水素酸-ヨウ素溶液 ( $HI_x$ 溶液) の各成分の含有量について、Nafion 212及び放射線グラフト (ETFE-St) 膜を用いた実験による検討を行った結果について述べている。イオン交換膜の材質の違いにより、特にヨウ化物イオン ( $I^-$ ) の含有量に対して特徴的な違いが見られたが、その違いは、イオン交換膜のヨウ素 ( $I_2$ ) に対する親和性の違いに起因するものであり、 $I_2$ に対して強い親和性を示すほど、 $I^-$ の含有量が増加することが明らかとなった。この結果を基にして、実験結果を説明することが可能なイオン交換膜中における $HI_x$ 溶液の吸収機構を提示している。その吸収機構においては、ETFE-St膜では芳香環を有しているため、膜中の $I_2$ と電荷移動錯体を形成可能であるが、Nafion 212はそのような錯形成ができない。さらに、ETFE-St膜中ではその $I_2$ と $I^-$ が安定な $I_3^-$ 錯体を形成して存在しやすいが、Nafion 212では $I_2$ 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としている。

次に、第4章および第5章では、膜性能指標に対してEEDモデルを基にした解析を実施し、EEDにおいて重要な運転条件である温度及び溶液濃度に対する依存性についての評価を行った結果について述べている。温度及び溶液濃度依存性に対しては、イオ

ン交換膜中におけるイオン ( $H^+$ 及び $I^-$ ) の拡散が特に重要な役割を演じていることが明らかにされた。加えて、第6章では、本研究で得られた結果を基にして、イオンの拡散機構についての検証を行い、 $H^+$ については、主にイオン交換膜中における水との水素結合を介した拡散機構であることを示唆する結果を得ている。また、 $I^-$ については、その拡散機構がイオン交換膜中における $I_2$ の含有量の違いによって変化しており、 $I_2$ を多く含む時は $I_2$ を介した拡散機構であり、 $I_2$ が少ない時は水を介した拡散機構であることが示唆されるとしている。

第7章では、本研究結果をもとに、今後の研究開発の展開について述べている。本研究成果の膜開発へのフィードバックと本研究で構築したモデルの信頼性向上が重要であるとしている。第8章は本研究成果の総括である。本研究では、EEDにおける膜透過機構を表す数理モデルを提案することで、イオン交換膜の膜性能について、理論的に解析を行うことを可能にした。実際の膜に対する解析の結果、膜性能の温度及び溶液濃度依存性に対しては、特にイオンの拡散係数が重要な役割を演じることが示唆された。

以上を総括するに、本研究は、ISプロセスの効率化において必須の課題であるが、従来、試行錯誤的に行われてきたEED用高性能イオン交換膜の開発において、理論的なアプローチを可能にすることにより、今後のイオン交換膜開発に大きく寄与するものであり、原子力工学に貢献するところが少なくない。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。