

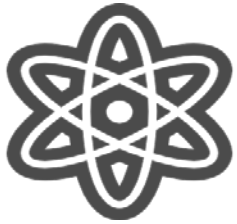


北海道大学

危機を乗り越える燃料電池技術の新たな展開 －水素同位体分離技術－

北海道大学
大学院工学研究院

松島 永佳



原子核工学

2004年：学位論文

強磁場中における鉄電析と新規な電気化学的重水素分離システムへの応用



(Wikipedia)

－ 留学期間 －



山梨大学

2010年：特任助教

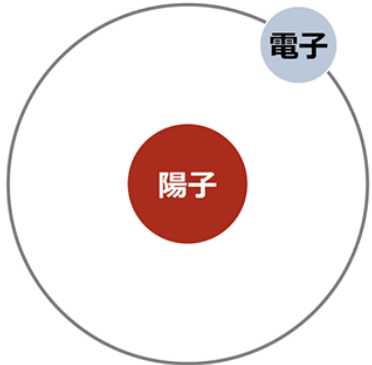
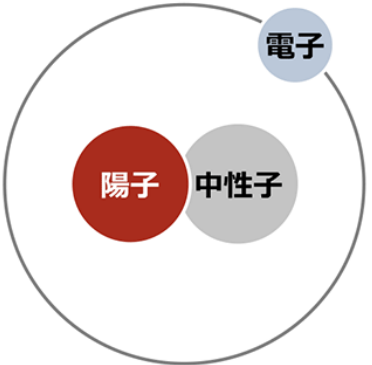
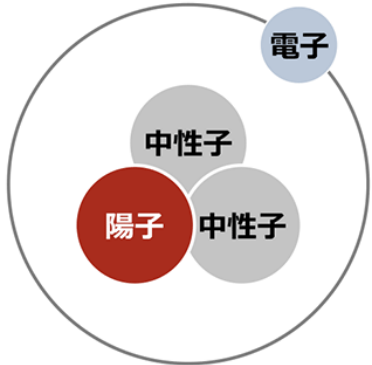
分光装置を使ったPEMFC内部評価



北海道大学

2013年：准教授

水電解や燃料電池を使った水素同位体分離研究

模式図			
原子核	陽子1つ	陽子1つ、中性子1つ	陽子1つ、中性子2つ
日本語名	軽水素 ※一般的な水素	重水素	三重水素
英語名	hydrogen ハイドロジェン	deuterium デュートリウム	tritium トリチウム
表記	^1H または H	^2H または D	^3H または T

出典:三菱総合研究所

H

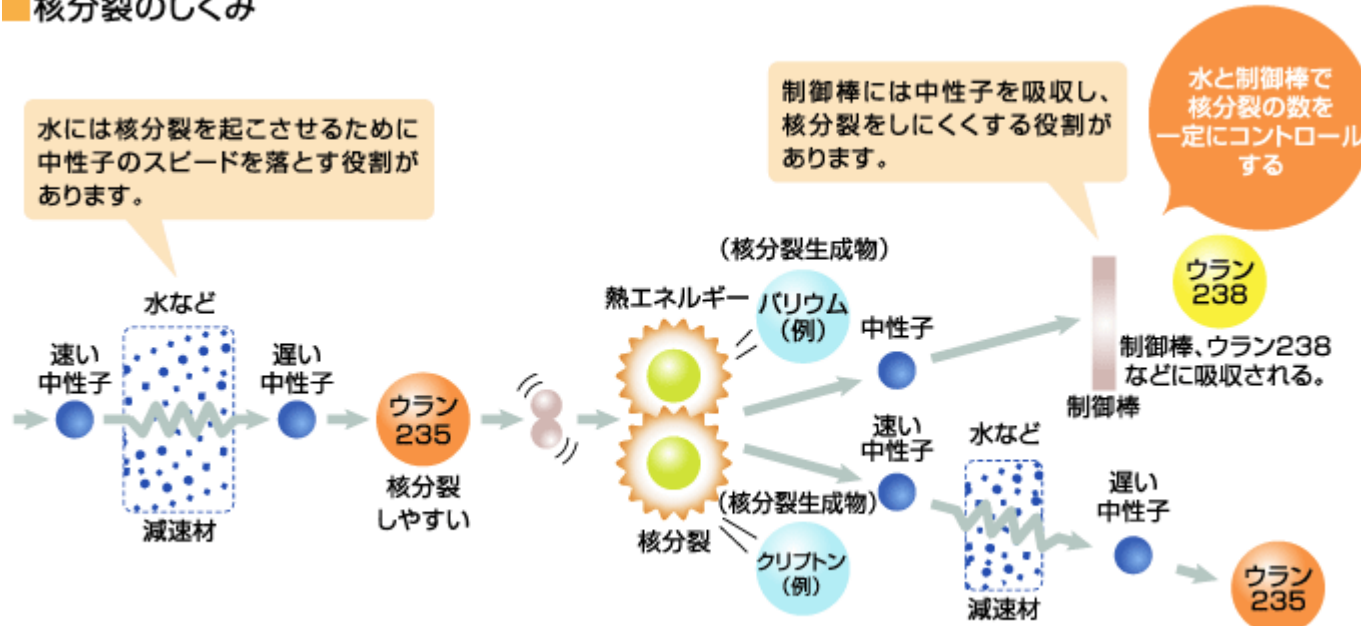
D

T

3種類の同位体が存在

原子力発電所

核分裂のしくみ



減速材に使用

出典:電気事業連合会「原子力コンセンサス2015」

医療分野

放射線治療

材料分野

半導体・光ファイバー

福島処理水の現状

＜我々が乗越えるべき課題＞








量：膨大な汚染水
(～200 t / 日)



質：トリチウム除去
(効率的な方法)

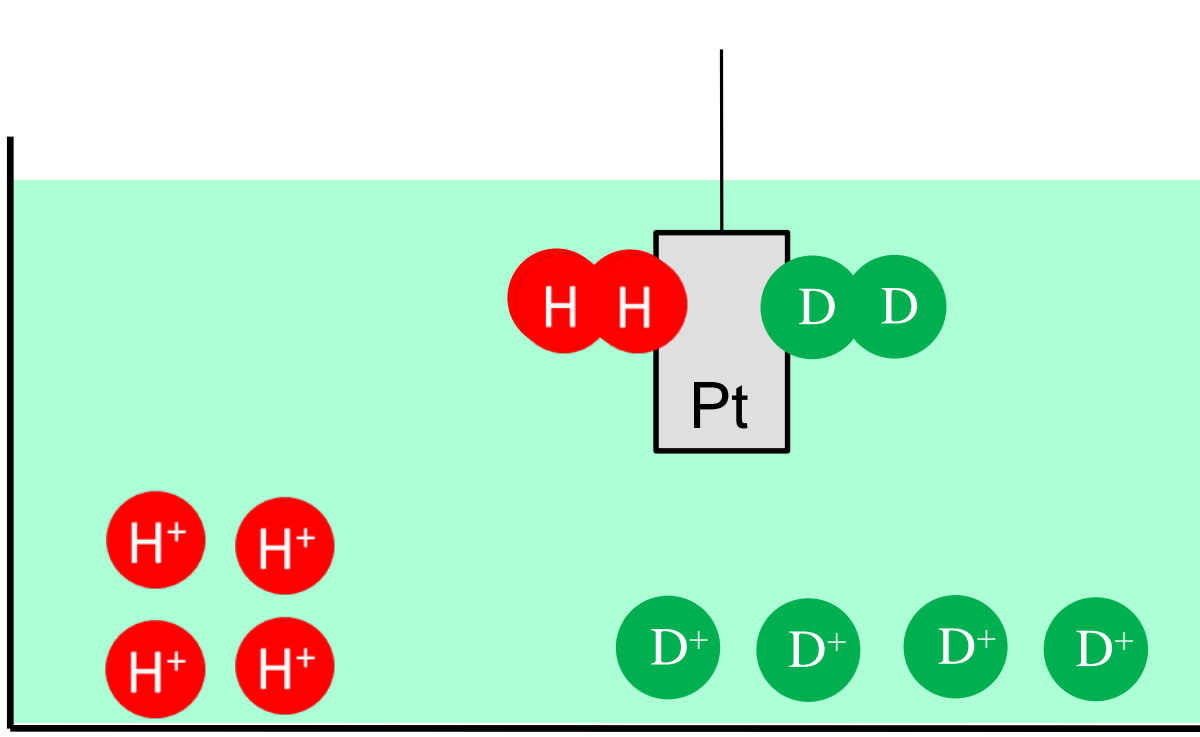
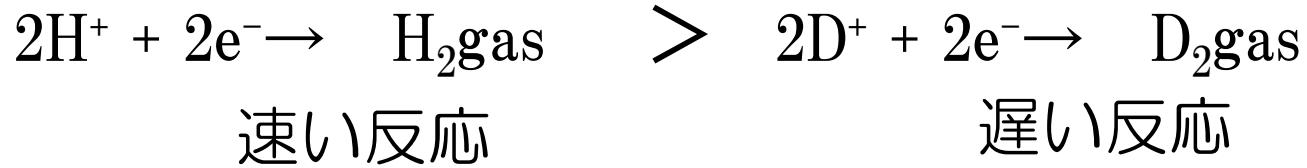
放出 or 回収



- 水蒸留法 <H₂O, HTO, T₂O の蒸気圧を利用>
  分離係数（効率）が悪い、大規模な設備
- 水-水素交換法 <H, T原子の交換反応を利用> CECE法
  高濃度トリチウム分離を対象、多段化が困難
- 二重温度交換法 <同位体化学平衡シフトを利用>
  重水素分離技術のみ対応
- 水電解法 <電解電位差を利用>
  電力消費量が膨大  分離係数が格段に高い



反応速度の違いを利用して、軽水素（H）と重水素（D）を分離する



同位体効果

質量数が大きいと、
過電圧が高くなる

電解液中に重水素は濃縮・分離される

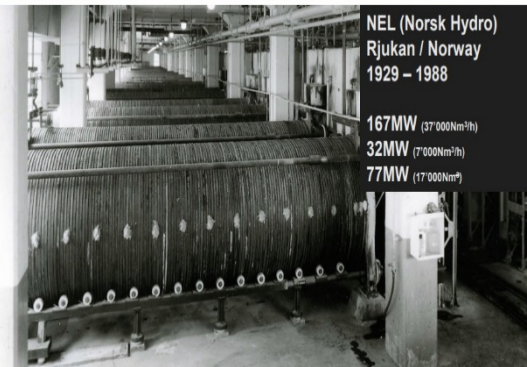
分離係数 α (Separation Factor)

濃縮効果の指標 → 濃度比

$$\alpha = \frac{([D]/[H])_{\text{電解液}}}{([D]/[H])_{\text{ガス}}} \quad [M]: M \text{濃度}$$

$\alpha > 1$: Dが水中に濃縮

Probably the oldest business for water electrolysis from hydroelectricity



NEL (Norsk Hydro)
Rjukan / Norway
1929 - 1988

167MW (37'000Nm³/h)
32MW (7'000Nm³/h)
77MW (17'000Nm³/h)

1919年より稼働
重水素: 0.014% → 99.9%
(天然水)

THE ELECTROLYTIC SEPARATION OF DEUTERIUM; THE INFLUENCE OF TEMPERATURE AND CURRENT DENSITY AT VARIOUS CATHODE METALS.

BY H. F. WALTON AND J. H. WOLFENDEN.

Received 9th December, 1937.

α 金属
低温
で高分離

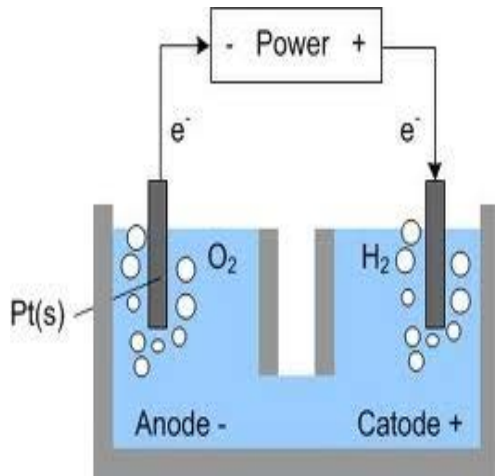
The overpotential is that corresponding to a current density of 0.5 to 1 milliamp./cm.² at the higher temperature.

Cathode.	Separation Factor.		
	15°.	95°.	95° (expon.).
Group II { Hg Sn	3.5 ₅	3.4	2.7
	3.5 ₅	4.0	2.7
Group I { Ag Pt Ni	6.8	4.3	4.3 ₅
	20°.	85°.	85° (expon.).
	5.0	3.2	3.7
	7.8 ₅	5.7	5.3 ₅

電力消費を抑えるには・・・

エネルギーリサイクル？

水電解



濃縮された
重水素水

✓ 高い分離係数

直接輸送する



燃料電池



再濃縮の可能性？



実証実験 1

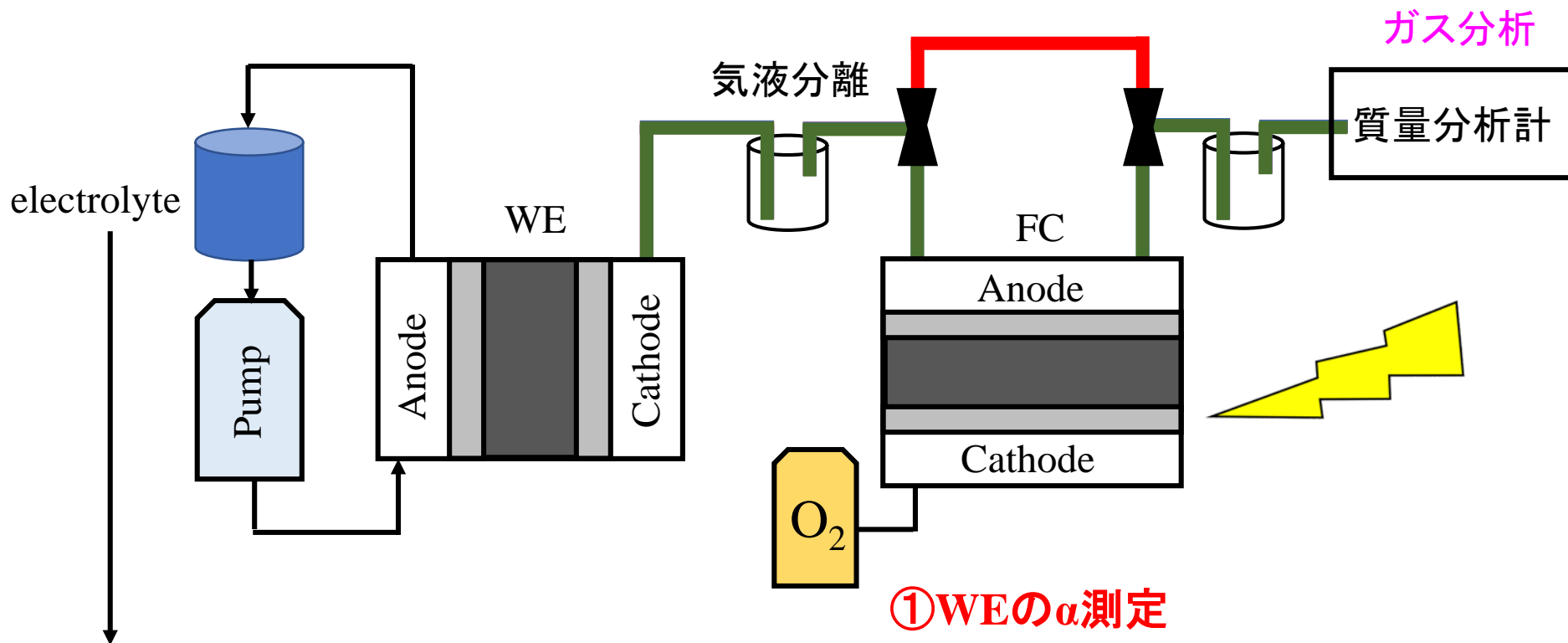
- ✓ PEM形水電解および燃料電池を調べる
- ✓ 燃料電池の効果を検証する（分離係数、消費電力量）

R. Ogawa et al., *Energy*, **149** (2018) 98



実験方法

➤ 水電解(WE) + 燃料電池(FC)



異なるD濃度の0.05 M H₂SO₄電解液
(1, 30, 50, 70, 90, 99 at%)を作製

$$\text{分離係数} : \alpha = \frac{\{[H]/[D]\}_{\text{発電前}}}{\{[H]/[D]\}_{\text{発電後}}}$$

①WEの α 測定

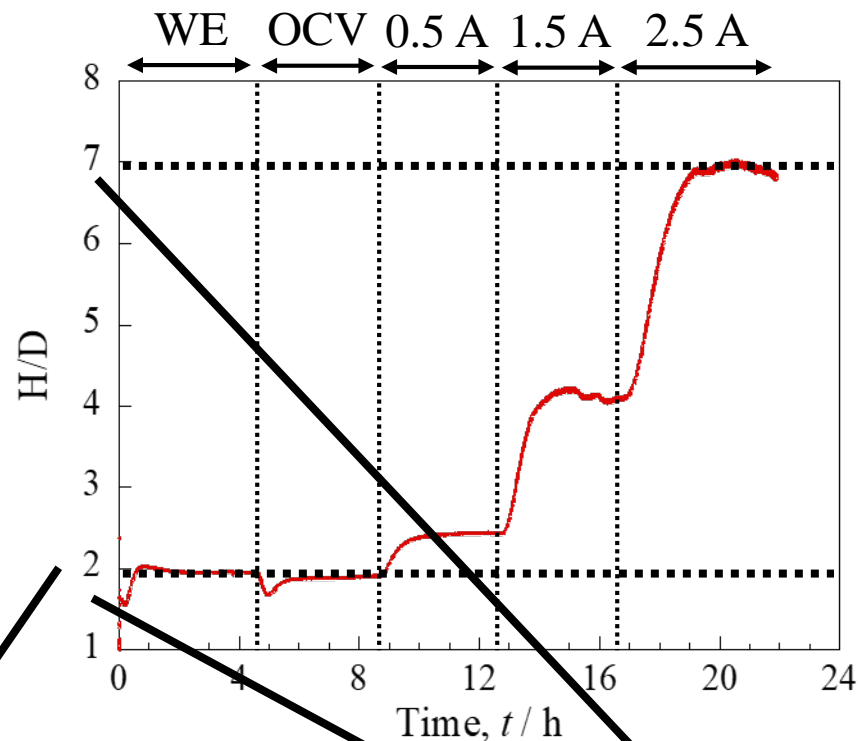
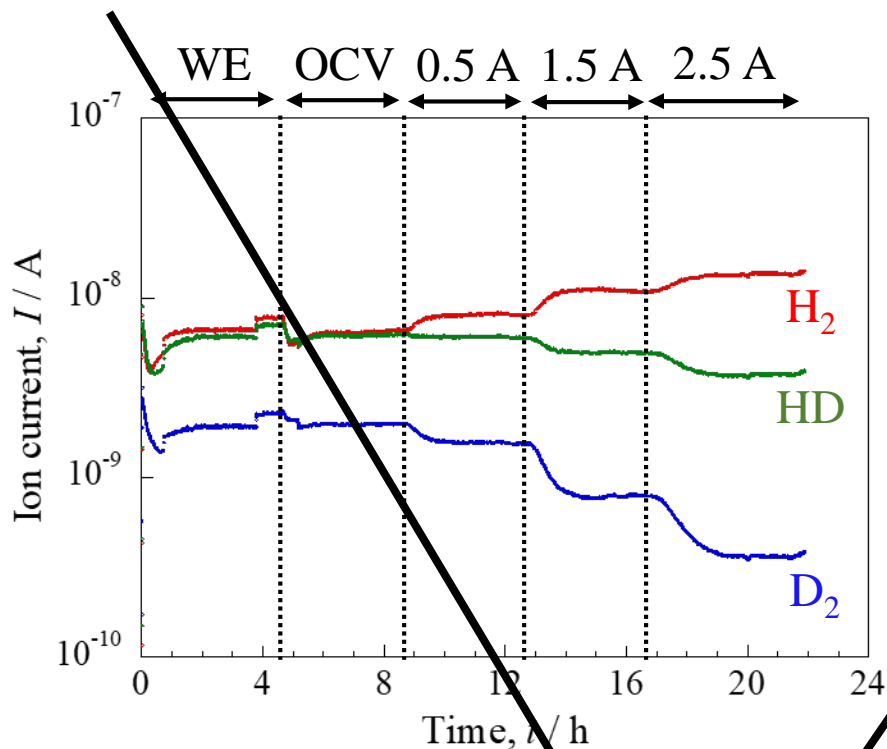
②燃料電池に水素を供給するが
発電しない状態(OCV)の α 測定

③発電時の α 測定

$\alpha > 1$: Dが生成水に濃縮

結果 ーイオン化電流値・H/Dグラフー

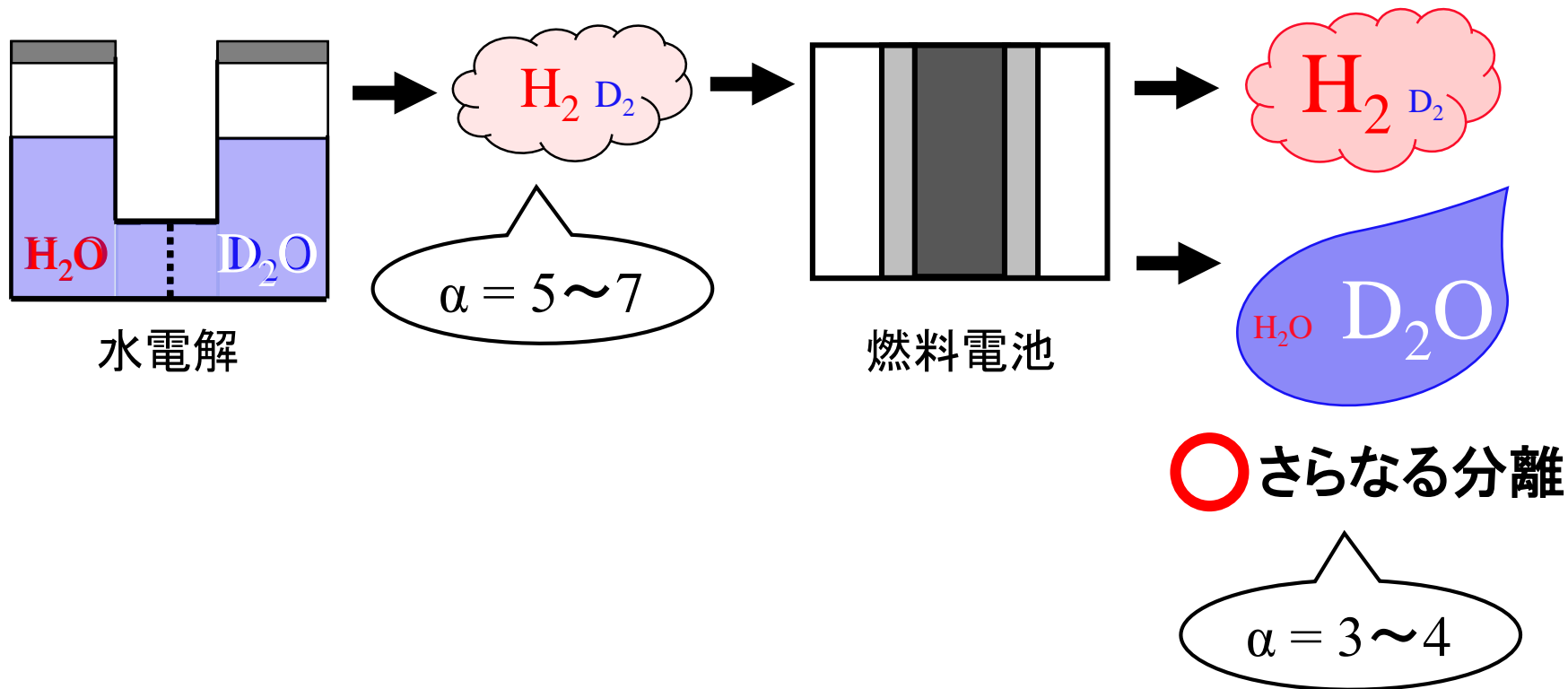
➤ 70%D電解液を用いた場合



$$\text{WEの}\alpha = \frac{\text{WEのH/D}}{\text{電解液のH/D}} = \frac{2}{30/70}$$

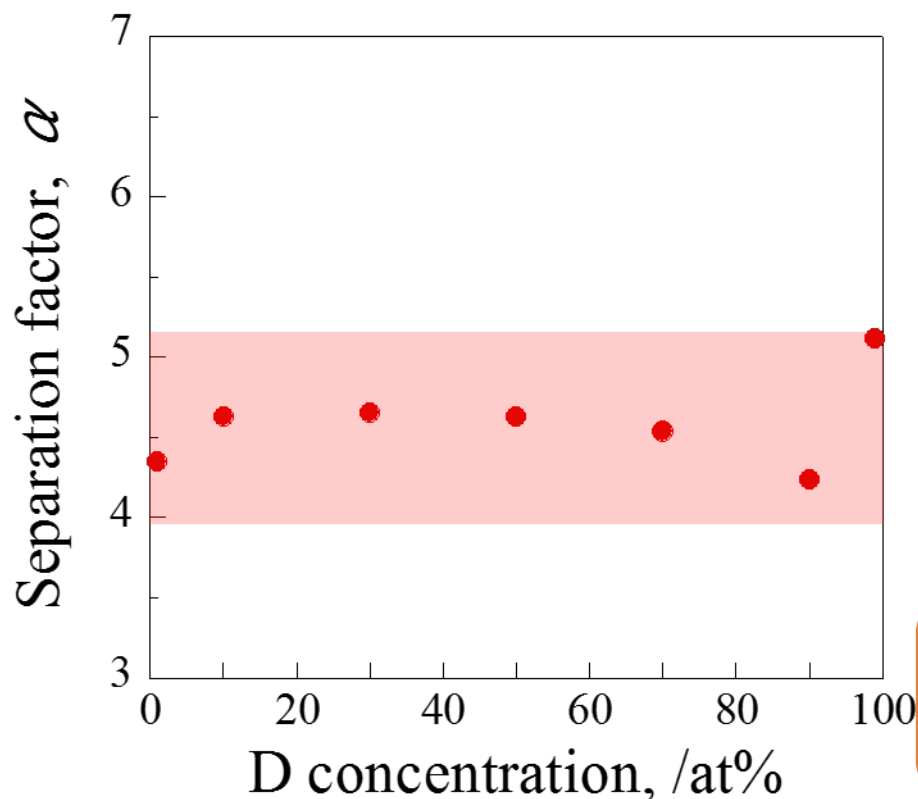
$$\text{FCの}\alpha = \frac{\text{各電流値のH/D}}{\text{OCVのH/D}} = \frac{7}{2}$$

結果 —水電解と燃料電池での分離作用—



結果—D濃度影響 水電解—

➤ 水電解(WE)時における分離係数 α のD濃度依存性



電解液: 1, 10, 30, 50, 70, 90, 99 at% D

0.05 M H_2SO_4

ポンプ: 30 ml/min

電流値: 3.0 A

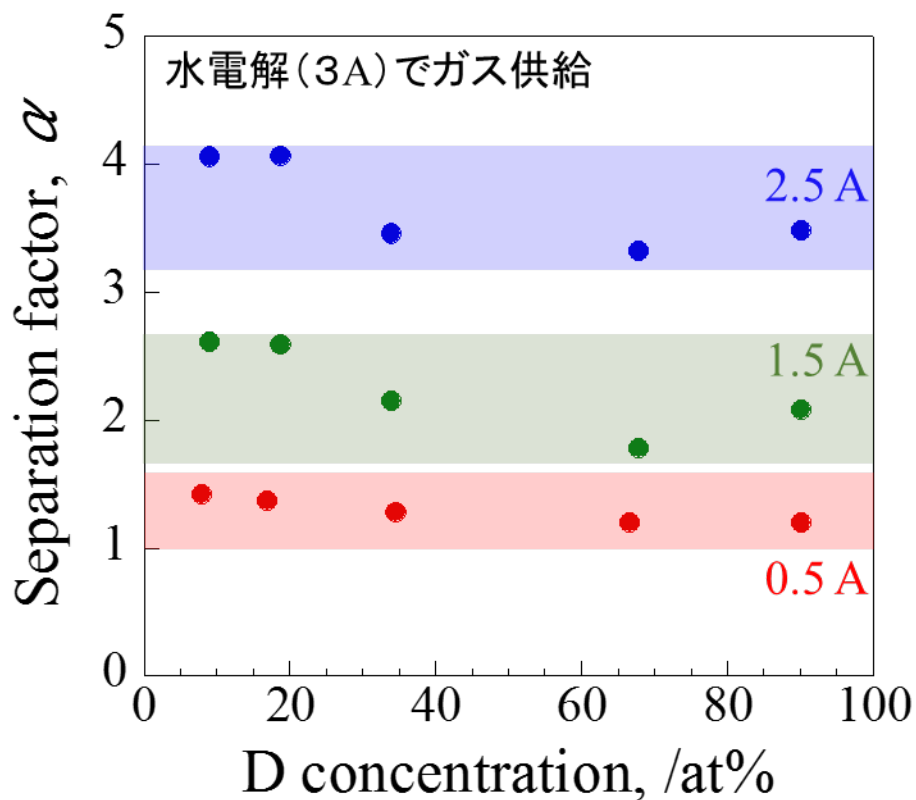
すべてのD濃度において

分離係数 $\alpha = \text{約}4 \sim 5$

⇒ 分離係数 α の顕著な
電解液D濃度依存性は見られない

結果 —D濃度影響 燃料電池—

➤ 各発電電流における分離係数 α のD濃度依存性



各電解液を用いて水電解
→ OCV時のH/Dを測定しD濃度を計算

発電電流: 0.5 A, 1.5 A, 2.5 A
カソード: O₂ (40 ml/min)

2.5 A: 約3~4

1.5 A: 約1.5~2.5

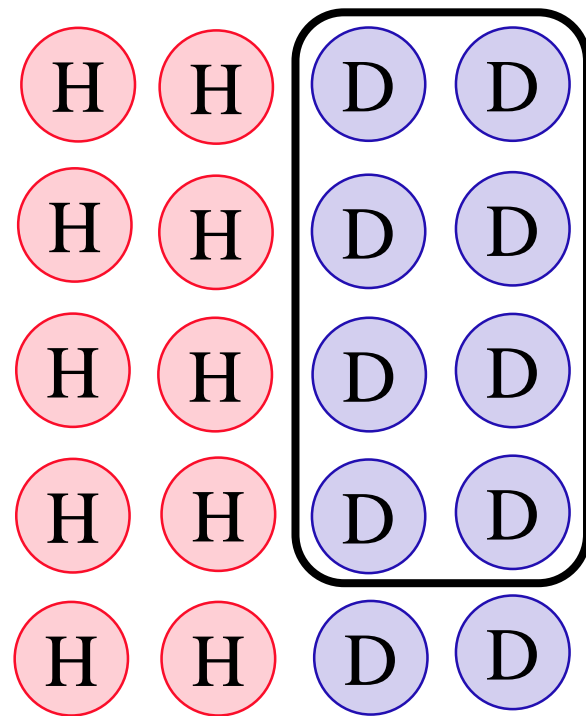
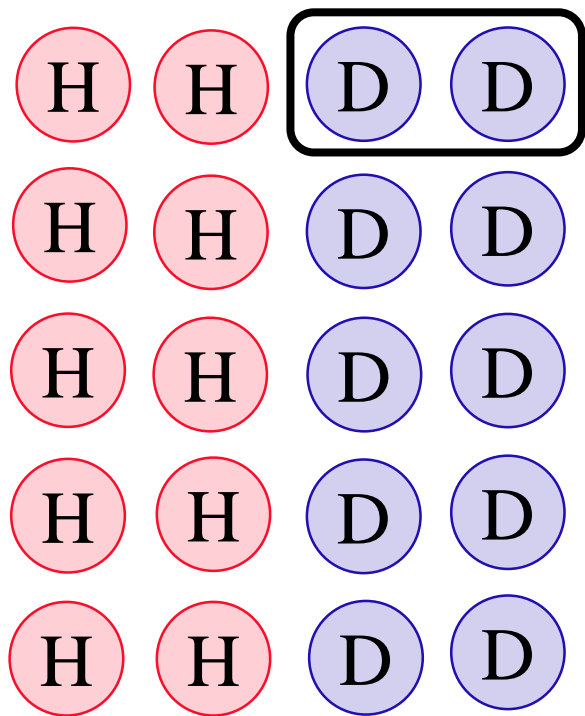
0.5 A: 約1~1.5

↑ 発電電流に伴い
 α 増大

⇒ 分離係数 α の顕著な
供給ガスD濃度依存性は見られない

結果 —発電電流と分離係数の関係—

✓ 発電電流(燃料利用率)と分離係数 燃料量を一定時



- 燃料利用率: 10%の場合

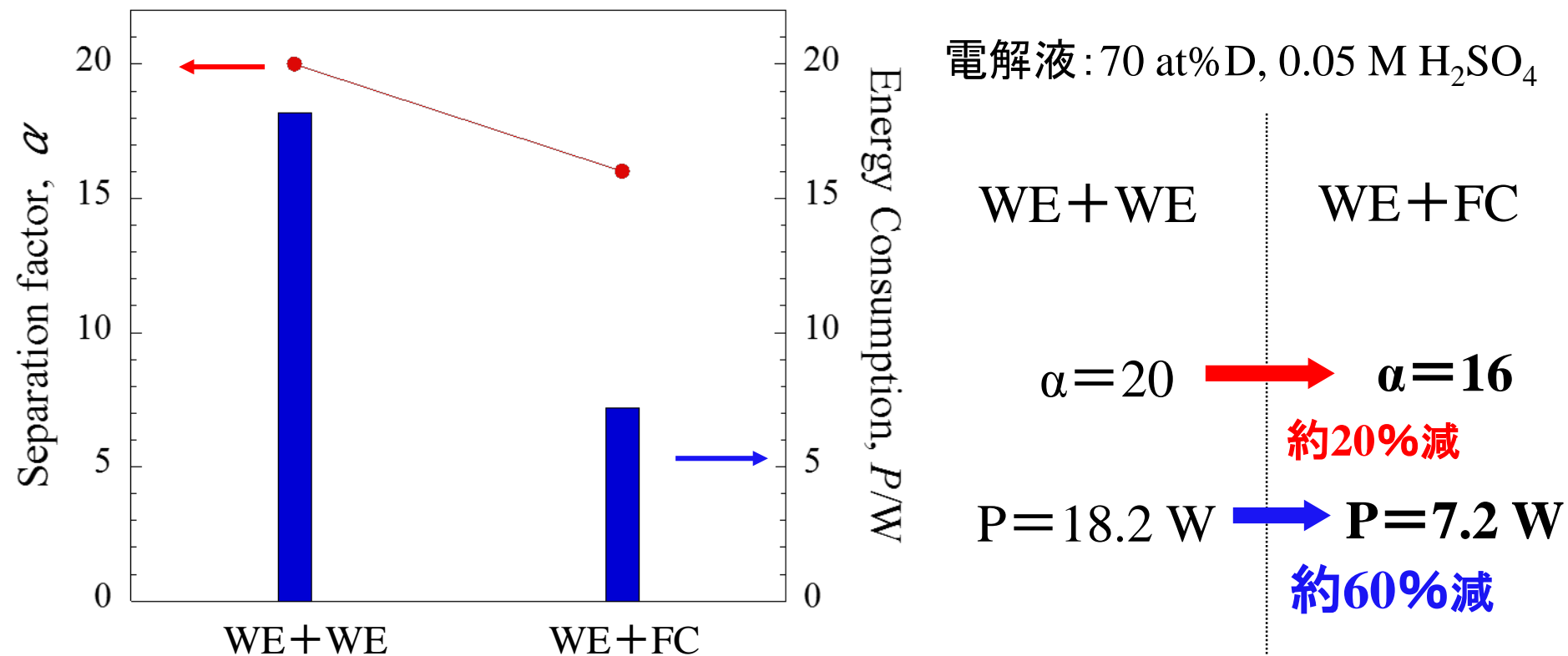
$$H/D = 1 \rightarrow H/D = 1.25$$

- 燃料利用率: 40%の場合

$$H/D = 1 \rightarrow H/D = 5$$

結果 —WEとFCを組み合わせた時—

➤ 水電解＋燃料電池の分離係数と消費電力



水電解と燃料電池を組み合わせることで、
消費電力が減少 ⇒ 水電解の“消費電力が大きい”という欠点を補う



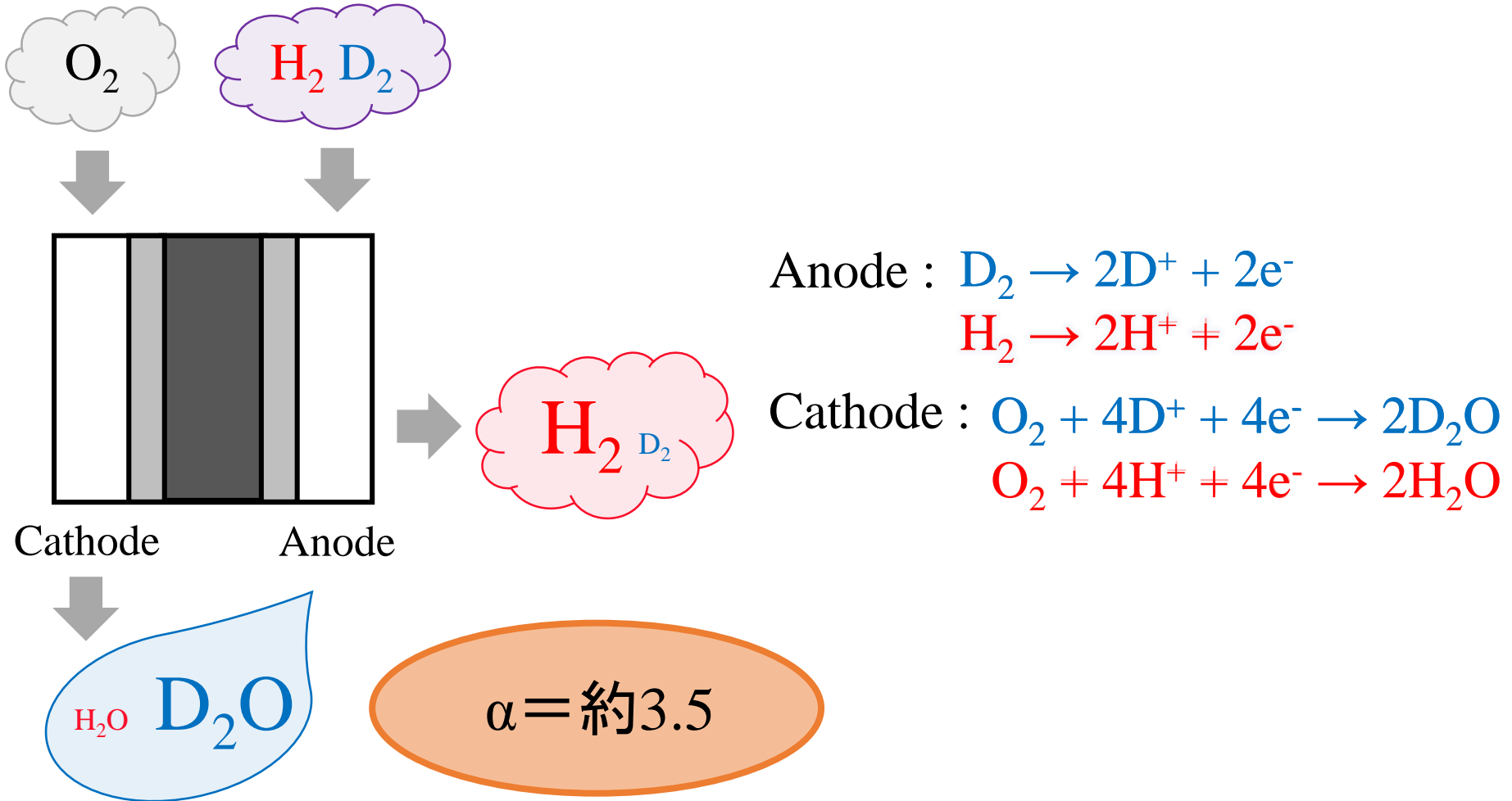
実証実験 2

- ✓ P E F Cスタックセルでの重水素分離の検証

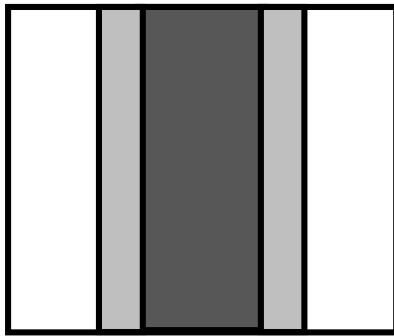
R. Tanii et al., *J. Hydrog. Energy*, **44** (2019) 1851



✓ 固体高分子型燃料電池(PEFC)

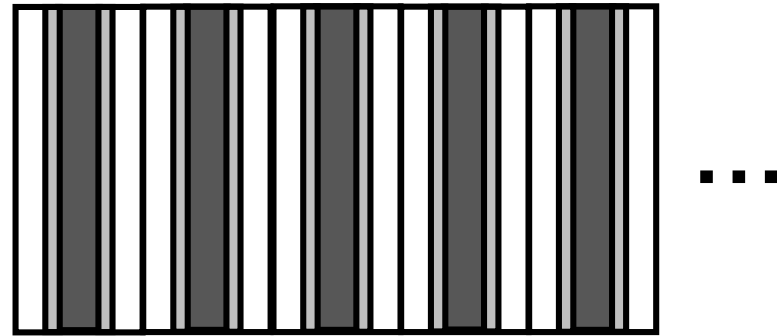


PEFC



1セル: 1V以下

PEFCスタック



燃料電池スタック

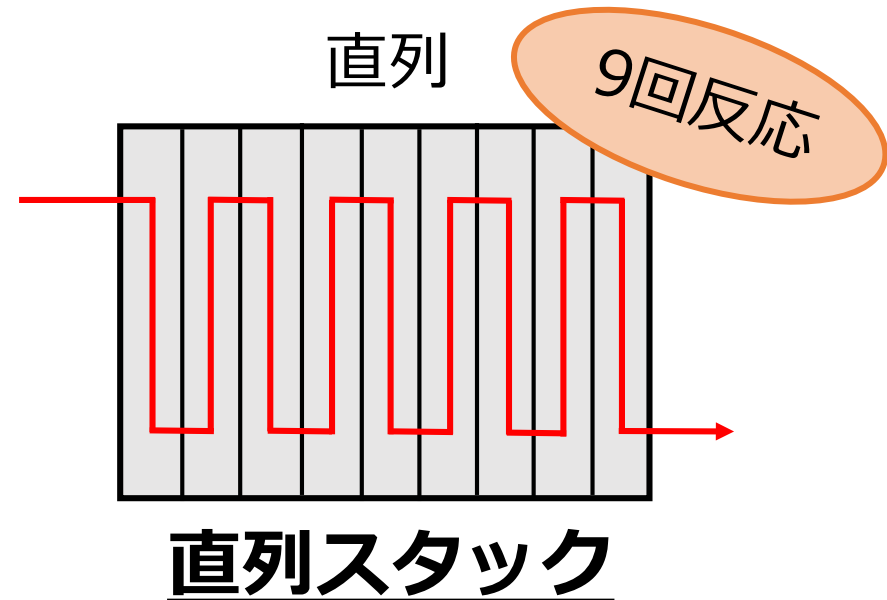
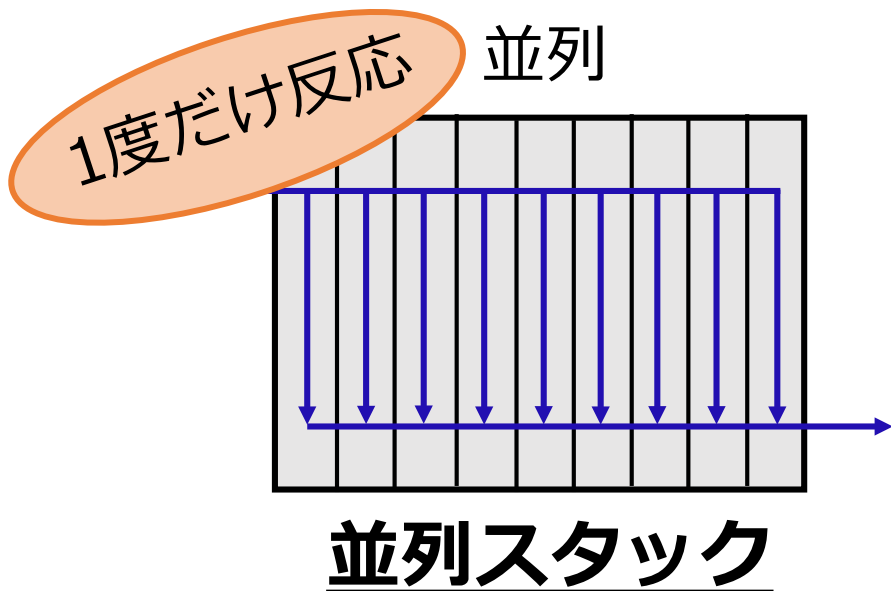
分離係数向上の可能性



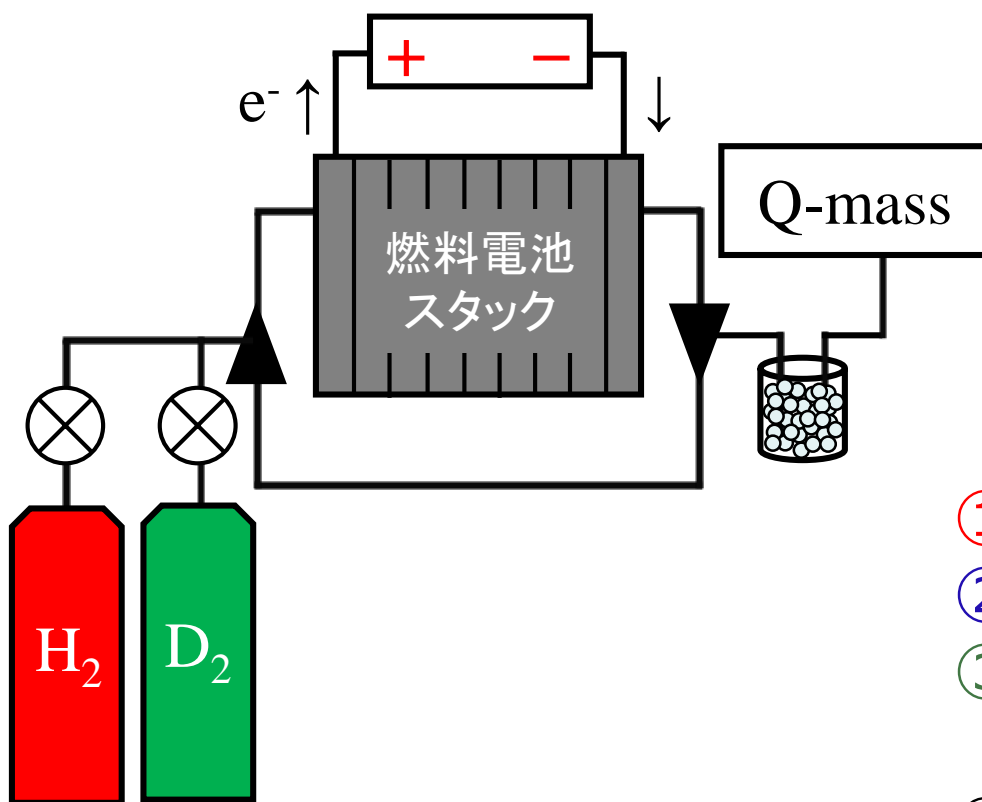
✓ 燃料電池スタック

セル数：PEFC 9セル
高分子電解質膜：Nafion膜
触媒：Pt

✓ 水素ガス流路



✓ 水素同位体分離実験



電流値 (A)	H_2 (ml/min)	D_2 (ml/min)
------------	-------------------	-------------------

0.5	35	0.35
-----	----	------

直列スタック、並列スタック

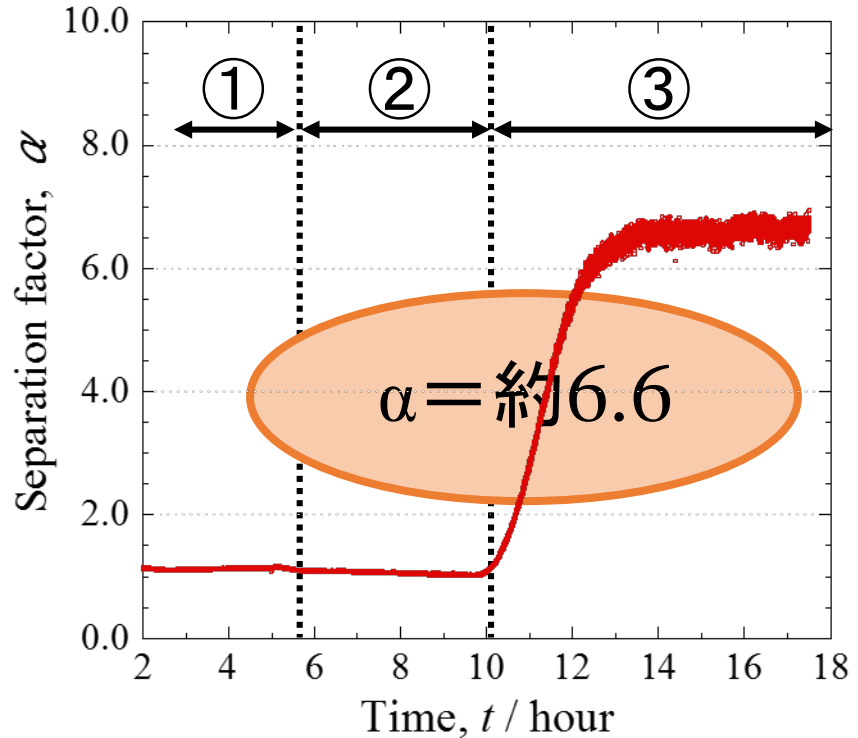
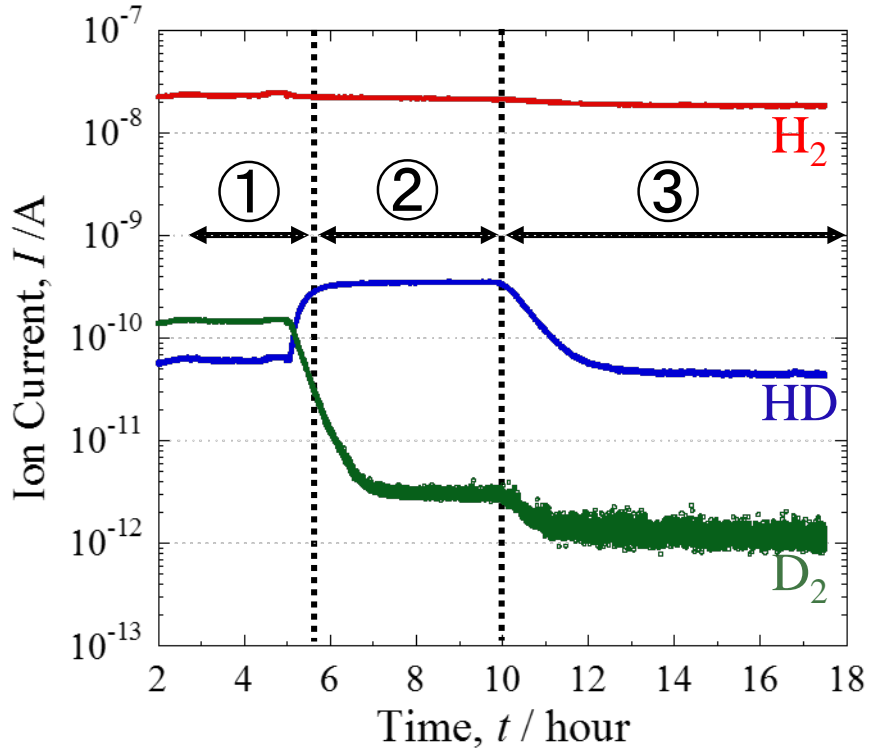
- ① 燃料電池を通さない時
- ② 発電しない時
- ③ 発電した時

①～③のH/DをQ-massで測定



✓ 直列スタック

イオン化電流値 = 分子の分圧

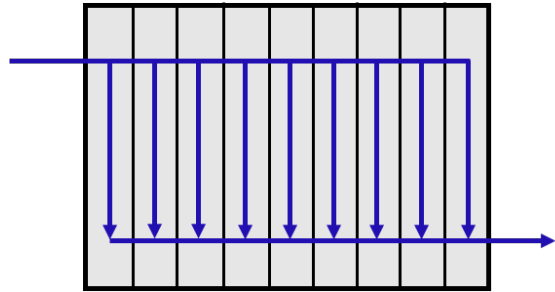


- ① 燃料電池を通さない時
- ② 発電しない時
- ③ 発電した時

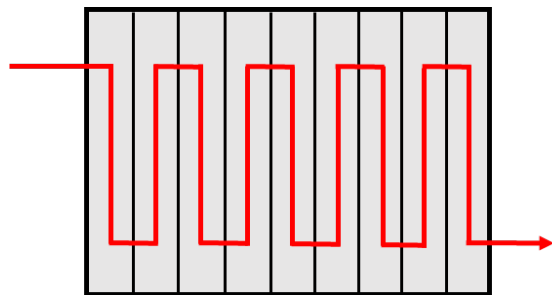


✓ 分離係数

並列スタック ≡ 1セル

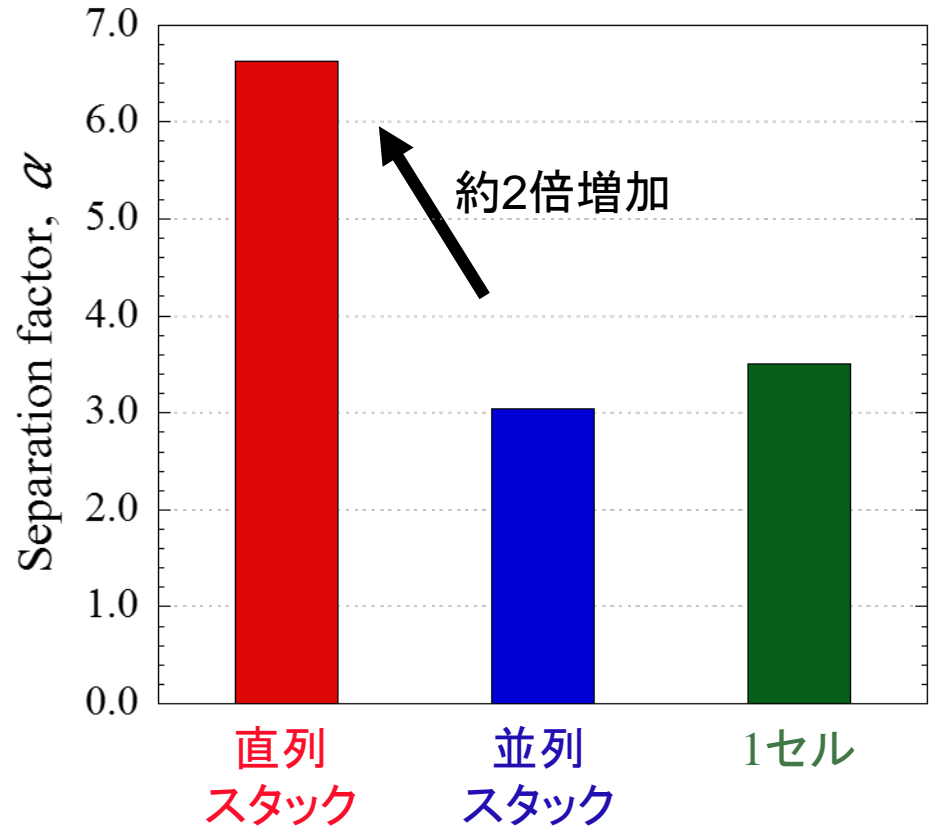


直列スタック



3.5倍 3.5倍
3.5倍 ...

分離工程が9回繰り返し



各セルでの分離係数比較

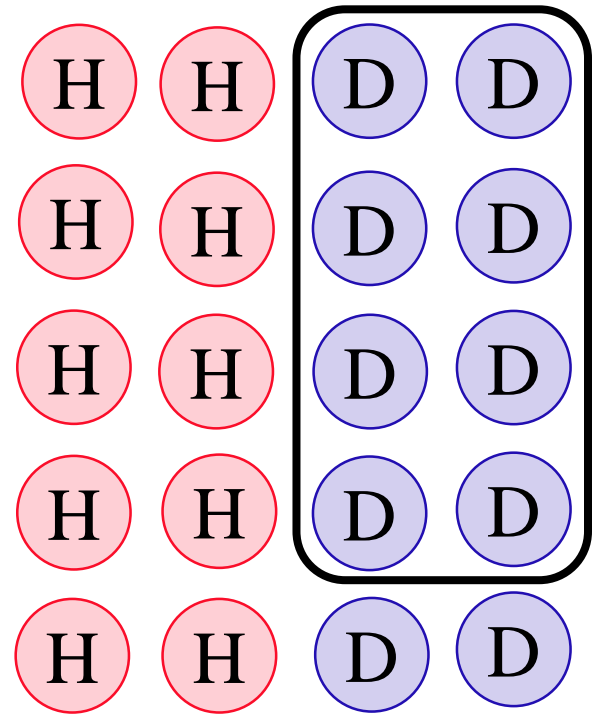
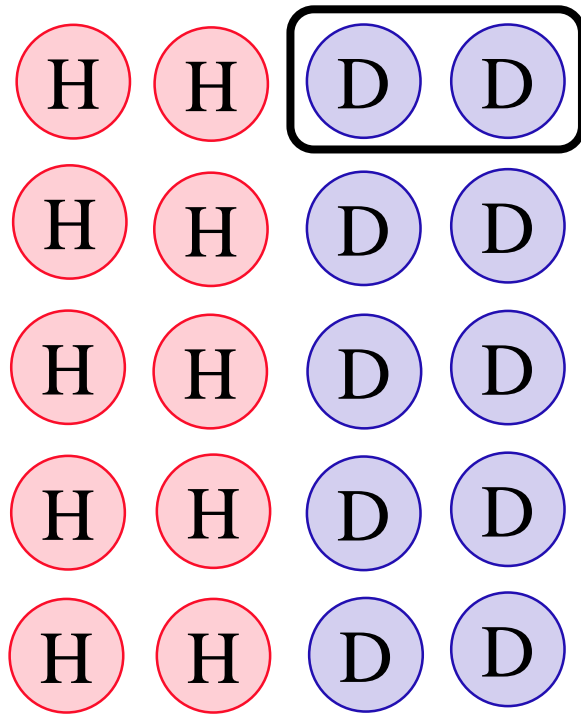
連続的なら分離効果は指数的に増加

$$\alpha = 3.5 \times 3.5 \times \dots$$

↓
実際の結果は異なる

結果 —発電電流と分離係数の関係—

分離係数は燃料利用率に依存する



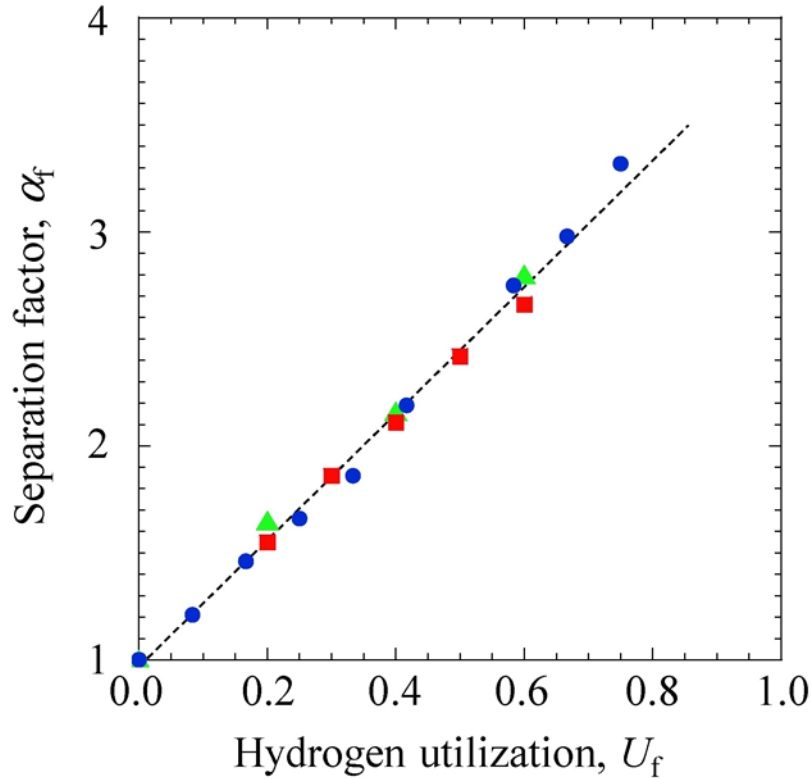
- 燃料利用率：10%の場合

$$H/D = 1 \rightarrow H/D = 1.25$$

- 燃料利用率：40%の場合

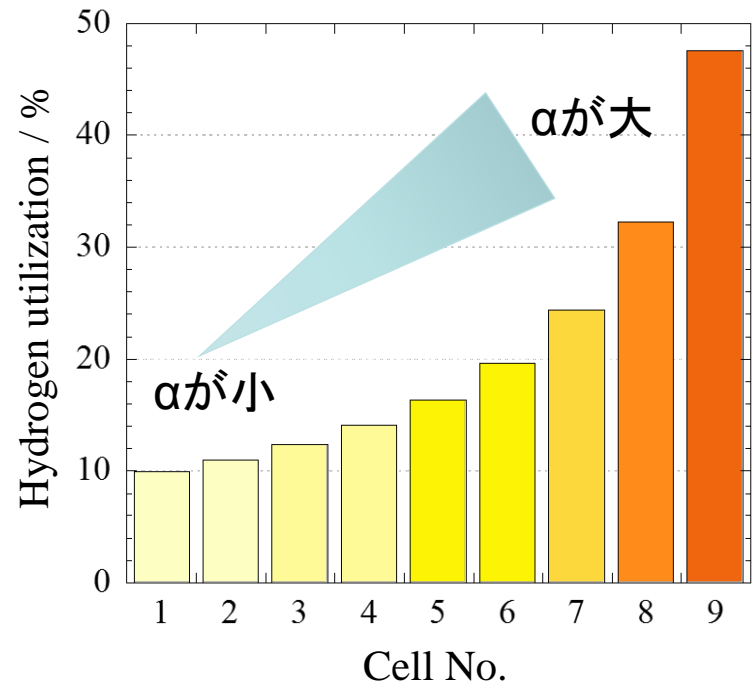
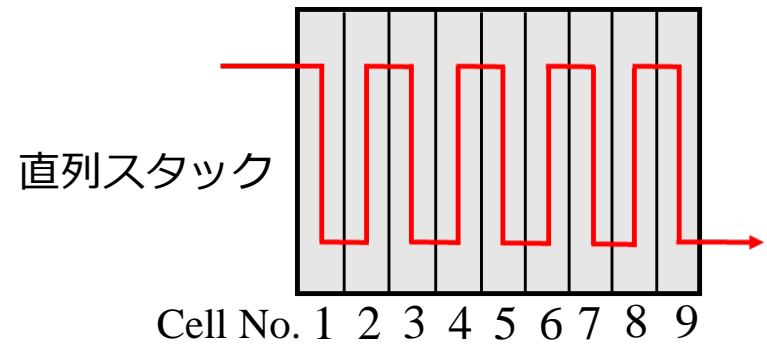
$$H/D = 1 \rightarrow H/D = 5$$

JARIセルでの利用率と分離係数の関係



✓ 水素利用率 = $\frac{\text{水素消費量}}{\text{水素供給量}}$

水素消費量の増加 → 分離係数増加
(排ガス中のH濃度が増加)



各セルで水素利用率が異なる



ガス利用率の効率化

同位体分離への燃料電池研究の課題

FC種類

AFC SOFC 等でも可能？

触媒関係

触媒種類

触媒構造

と分離係数の関係？
(反応機構の解明)

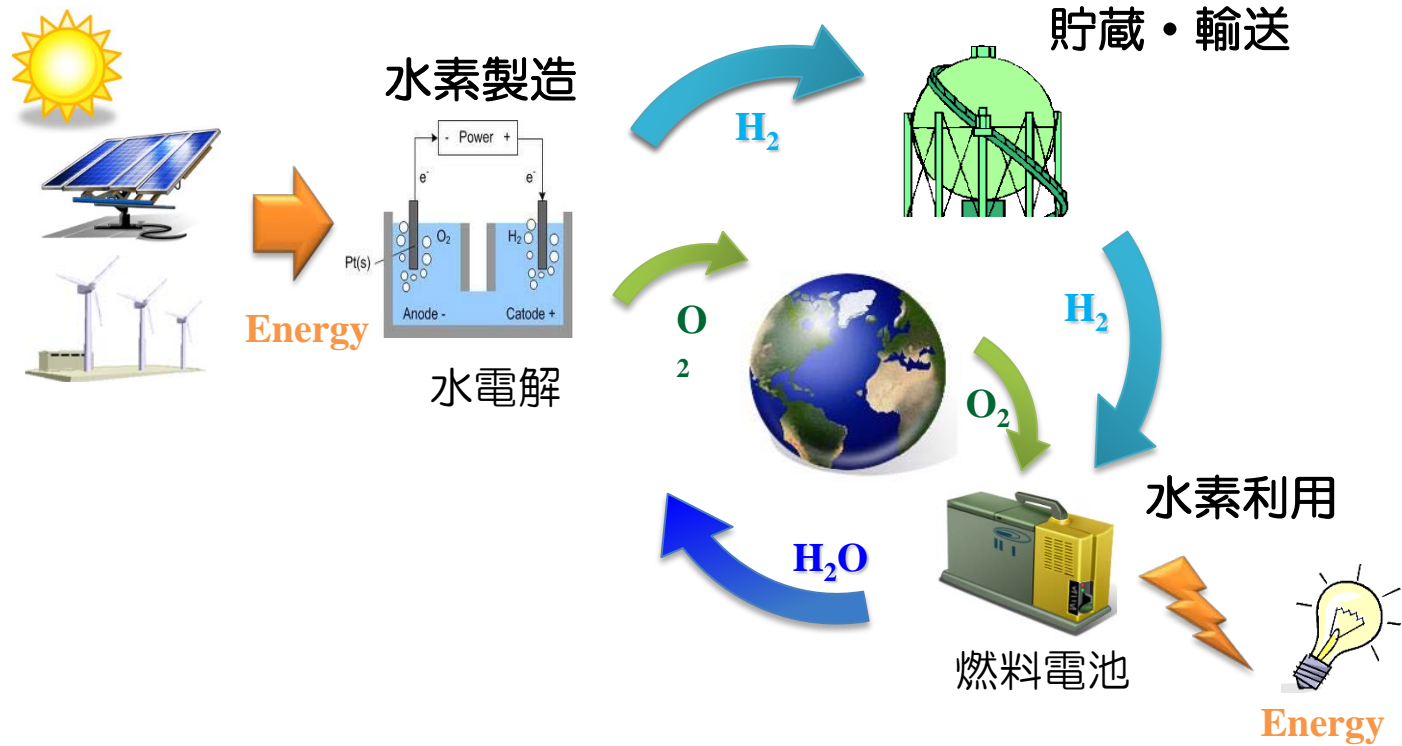
システム関係

ガス利用率等の最適化？



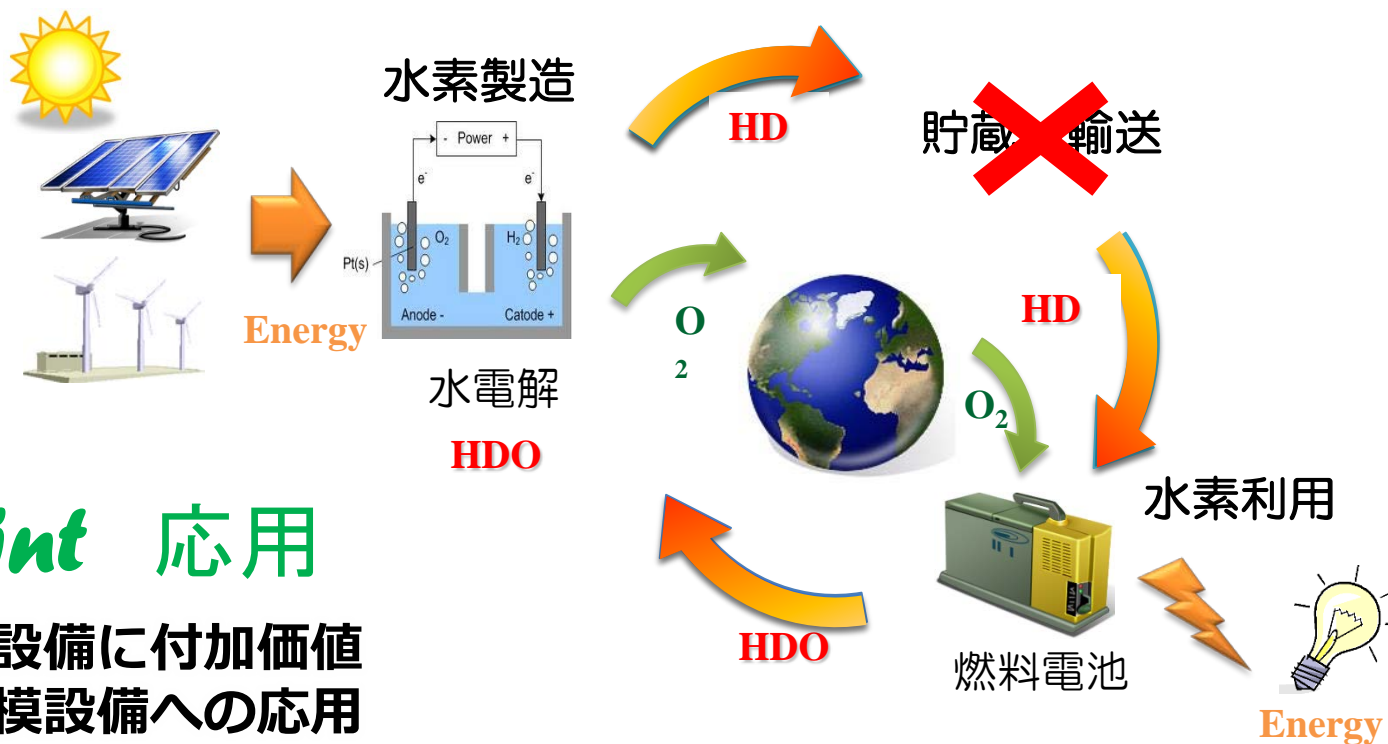
水素社会の応用

水素エネルギーシステム



水素社会の応用

水素エネルギーシステム



Point 応用

既存設備に付加価値
大規模設備への応用
汚染水処理