

# イオン液体を用いた高効率水電解

機能素材加工課 國方伸亮\*1 山岸英樹 佐藤智

## 1. 緒言

エネルギー安全保障と地球温暖化対策としての位置付けから、水素社会の実現に向けた研究開発が国内外で盛んである。水素は電気や石油などの一次エネルギーを利用することで得られる二次エネルギーであり、コスト面で一次エネルギーと比較して不利であるため、より効率的な水素製造のための技術開発が普及の促進に必要である。

安価かつ大規模な水素製造手法である水電解において、反応温度が上昇することで、電解に必要な電気エネルギーの割合が熱力学的に小さくなる<sup>1)</sup>ことが知られている。また、温度上昇させることで電極反応速度が増加するため電極過電圧の低下も期待される。しかしながら、一般に水電解に使用する電解液は腐食性の高い強アルカリ性であるため、商用電解では90℃程度の作動にとどまっている。そこで、イオン液体をKOHやNaOHなどの従来の電解質の代替として用いることで、100℃以上でも安定に動作可能な反応系を開発できるのではないかと考えた。イオン液体は一般に100℃以下に融点をもつ有機塩であり、電気伝導性や比較的高い熱的安定性など様々な特徴を有する。カチオンとアニオンのイオン種や組成を工夫することで、水電解における活性を高めることができるのではないかと期待される。

また、水素製造コストの低減には再生可能エネルギーの利用が有効と考えられる。本県は日本海側に位置するため冬季日照時間が少なく、風力発電のポテンシャルも低い<sup>2)</sup>が、急流河川や農業用水など水資源は豊富であるため、再生可能エネルギーとして小水力発電が有望である。小水力発電は、風力などに比べると少ないものの、自然条件の変化や設備メンテナンスなどに伴う急激な出力変動が頻繁に生じると想定され、水電解の電源として用いる場合、システムの劣化を促す要因となる。強アルカリ条件下でアノード電極に金属Niを用いた場合、電解の副生物としてニッケルの酸化物や水酸化物が生じるため、電解を行うための電力が供給されなくなると、これらが還元されることによる逆電流が生じ、電極触媒の脱離を促進する。そのため、電力変動のもとでも安定に動作する反応系の構築が必要であり、イオン液体は強アルカリ電解質のような腐食性を示さない点で有望である。

以上のことから本研究では、水素発生効率と耐久性に優れた電極系を開発することを目的として、イオン液体

を水電解の添加剤として用いて電解効率と電解による材料の劣化挙動を研究する。本研究が目指す水素生成の高効率化は水素価格の低減や水素エネルギーの地産地消を目的とした基盤研究であり、SDGsへの取り組みとして水素利活用の推進に取り組む本県にとって非常に重要であると考えられる。

本研究は令和元年度下期から令和2年度にかけての計画であり、今回は中間報告として材料の合成と評価までを報告する。

## 2. 実験方法

水電解の添加剤として用いるイオン液体を合成することを目的として、等モル量の1-ブチルイミダゾール(1-Butylimidazole: Blm)とビストリフルオロメタンスルホンアミド(bis(trifluoromethanesulfonyl)imide: HTFSA)を純水中にて24時間混合し、90℃で真空乾燥させることで、褐色の粘稠な液体BlmH-TFSAを得た。また、HTFSAの代わりに硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)を用いて、同様の手法でBlmH-HSO<sub>4</sub>を得た。得られた試料を所定のモル比で純水と混合させ、水分子との相溶性を確認した。

試料の評価として、JASCO社製FT/IR-6700を用い、ダイヤモンドATRを用いて室温にて測定を行った。TG-DTAはRigaku製TG 8120を用い、温度範囲は室温-500℃、スキャンレートは5℃/min.とした。蓋のないAl製サンプルパンを使用し、大気雰囲気下にて測定を行った。

## 3. 実験結果および考察

酸塩基反応にて合成されたイミダゾリウム系イオン液体BlmH-TFSAおよびBlmH-HSO<sub>4</sub>の化学式と写真をFig. 1に示す。HTFSAとH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>はいずれもブレンステッド酸としてBlmと相互作用することで、イオン液体のカチオンとアニオンを構成する。BlmH-TFSAを純水に混和させた結果、水層と油層に分離したことから、疎水性であることを確認した。また、同様の操作をBlmH-HSO<sub>4</sub>に行ったところ、均一相に混和したことから、親水性であることを確認した。水電解の電解質に用いる場合には水分子と混和する必要があることから、水電解の添加剤にはBlmH-HSO<sub>4</sub>を用いることとする。

Fig. 2に、BlmH-HSO<sub>4</sub>のFT-IRスペクトルを示した。イミダゾリウム環側鎖のC-H対象伸縮振動(2965cm<sup>-1</sup>および2930cm<sup>-1</sup>)や、硫酸水素イオンのS-OおよびS-OH伸縮振動(それぞれ1222cm<sup>-1</sup>および1023cm<sup>-1</sup>)などに帰属

\*1 現 機械電子研究所

されるバンドが確認されたことから、イオン液体 BImH-HSO<sub>4</sub> が合成されたことを示唆する<sup>3)</sup>。

Fig. 3 に、TG-DTA の結果を示した。図より、BImH-HSO<sub>4</sub> においては 3 段階の重量減少が確認される。室温から約 170 °C までの数%の重量減少はどちらのイオン液体も同程度であり、液中に含まれる水分によるものと考えられる。2 段階目の 200 °C 付近での重量減少は BImH-TFSA には見られないことから、BImH-HSO<sub>4</sub> における硫酸水素アニオンの分解に伴うものと考えられ、SO<sub>x</sub> ガスが発生していると推定される。また、300 °C 付近での 3 段階目の重量減少はカチオンを含むイオン液体全体の熱分解であり、累積ではほぼ 100%の重量減となった。この結果から、BImH-HSO<sub>4</sub> は 170 °C 以下の温度範囲であれば熱的に安定に使用可能であることが確認された。

#### 4. 結言

水電解の添加剤として用いることを目的として、イオン液体 BImH-HSO<sub>4</sub> を合成し、FT-IR にてスペクトルの帰属を行った。BImH-HSO<sub>4</sub> が親水性を示し、熱分解温度が約 170 °C であることを確認した。その一方、BImH-TFSA は純水と混和せず、疎水性であることを確認した。

今後、研究を継続し、BImH-HSO<sub>4</sub> を用いた水溶液系の電解効率や電解による材料の表面状態の変化を確認していく。

#### 参考文献

- 1) 客野貴広 他: *電学論 B*, **124** (4) (2004) pp. 605-611.
- 2) 一般社団法人日本風力発電協会資料: *風力発電ポテンシャルマップ*
- 3) L. Zanchet 他: *Ionics*, **25** (2019) pp.1167-1176.

キーワード：水電解、水素、イオン液体、小水力発電

## Water Splitting of Electrolyte Solution Promoted by Ionic Liquid

Core Manufacturing Technology Section; Nobuaki KUNIKATA<sup>\*1</sup>, Hideki YAMAGISHI and Masaru SATO

Preparing reagents and experimental equipment, the ionic liquid BImH-HSO<sub>4</sub> was synthesized for the purpose of using it as an additive material for water splitting. We assigned FT-IR spectra of the BImH-HSO<sub>4</sub> and underwent TG-DTA analysis. The thermal decomposition temperature of BImH-HSO<sub>4</sub> was about 170 °C. BImH-HSO<sub>4</sub> mixed with pure water showing a homogeneous phase. We continue this research investigating electrolysis efficiency of the aqueous solution system containing BImH-HSO<sub>4</sub>.

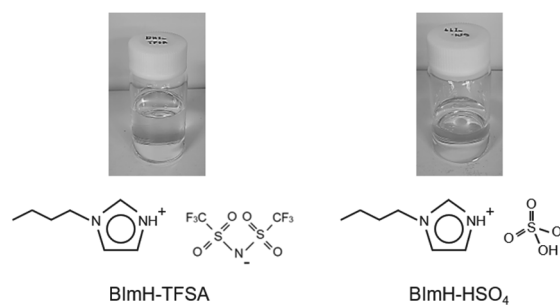


Fig. 1 Pictures and chemical structures of BImH-TFSA and BImH-HSO<sub>4</sub>.

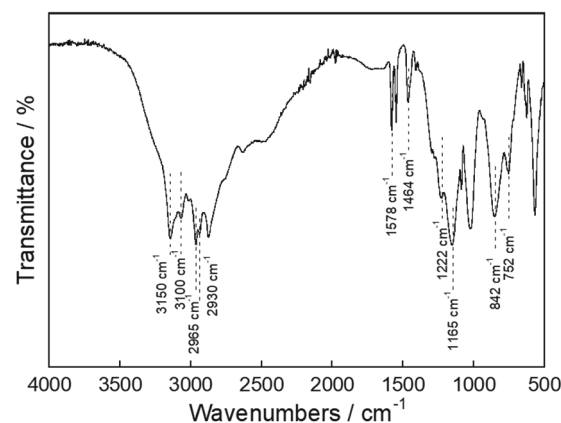


Fig. 2 FT-IR spectrum of BImH-HSO<sub>4</sub>.

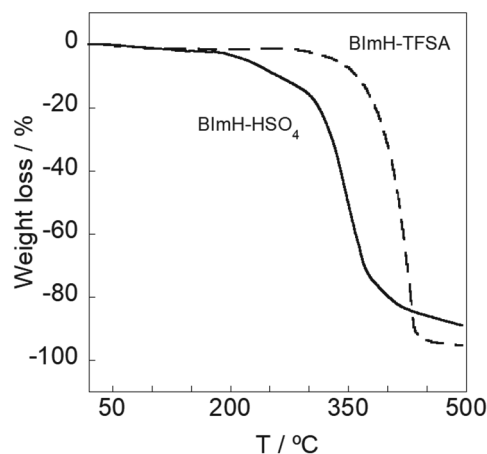


Fig. 3 TG curves of BIm-TFSA and BImH-HSO<sub>4</sub>.