

イオン液体を用いた高効率水電解

電子デバイス技術課 國方伸亮、ものづくり研究開発センター 山岸英樹 佐藤智

1. 緒言

地球環境問題やエネルギー安全保障への関心から、水素社会の実現に向けた取り組みが注目を集めている。水素生成の手法として一般的な水の電気分解において、水素は電気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、より効率的な水素生成のための技術開発が水素エネルギーの普及に必要である。

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、安価な水素製造法として一般的なアルカリ水電解において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。また、動作中の電解液濃度は安定せず、電解に供する原料も強アルカリ水溶液となるため取り扱いに注意を要する。そこで、KOHやNaOHなどの従来の電解質の代替としてイオン液体を用いることで、より高温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、非常に低い蒸気圧など様々な特徴を有することから、ユニークな液体材料として知られている。多くのイオン液体は疎水性で水と相溶性を示さず、一般的に電解質として使用する場合は不純物として残存する水分を真空乾燥によって除去し、不活性雰囲気下で取り扱う必要がある。しかしながらイオン液体を水電解の反応場としてとらえると、イオン液体の熱的および化学的安定性を利用した新規なデザインが可能となると考える。Grotthuss機構によるプロトン移動を示すプロトン性イオン液体や、金属カチオンなど複数のイオン種を有する多元系イオン液体など、非常に興味深い。そこで本研究では、水素発生効率と安定性に優れた水電解系を開発することを目的として、イオン液体を水電解の反応場として用い、従来の強アルカリ水溶液と比較した。

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。

2. 実験方法

水電解の反応場として用いるイオン液体を合成することを目的として、アニオン交換法によりイオン液体を合成した。等モル量の1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド (1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride: EMImCl) とビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミドリチウム (Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide: LiTFSA) をそれぞれ水溶液とし、これらを50℃にて混合し反応させた。得られた油相を純水で洗浄し、95℃にて真空乾燥させることでイオン液体 EMImTFSA を得た。これを純水と24h攪拌させた後、静置することで試料とした。同様の手法で1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド (1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride: BMImCl) をカチオン源として使用し、イオン液体 BMImTFSA を得た。これらは非プロトン性のイオン液体である。また、ブレンステッド酸塩基反応により1-メチルイミダゾール (1-Methylimidazole)、1-エチルイミダゾール (1-Ethylimidazole)、1-プロピルイミダゾール (1-Propylimidazole)、1-ブチルイミダゾール (1-Butylimidazole)、N,N-ジエチルメチルアミン (N,N-Diethylmethylamine) をそれぞれビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド (Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide: HTFSA) と等モル比で混合することで、プロトン性イオン液体 MHImTFSA、EHImTFSA、PHImTFSA、BHImTFSA、DEMATFSA を合成し、非プロトン性イオン液体と同様の手法にて水分を含ませた。

イオン液体中の水分含有量は京都電子工業製カールフィッシャー水分計 MKV-710S にて測定した。得られたイオン液体を電解質とし、東陽テクニカ製 Si1287 を用いて電気化学測定を行った。作用極に Pt および Ni 板、対極には Pt 線を使用し、大気雰囲気下にて測定を行った。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 にカールフィッシャー水分計による容量滴定の結果と、水分量から得られた水とイオン液体の純物質同士のモル比を示した。イオン液体は一般的にかさ高く分子量が大きいため、数 wt% 程度の含水率でも水分子のモル比は大きくなる。プロトン性イオン液体は非プロトン性と比べて含水率が大きく、水分子のモル比は EHImTFSA で最大となり、イオン液体の1つのカチオン-アニオン対に対して水分子が2つとなることが確認された。エチルからブチルへの変化による含水率の低下は、ア

ルキル基の増加に伴う疎水性の増大によるものと考えられる。

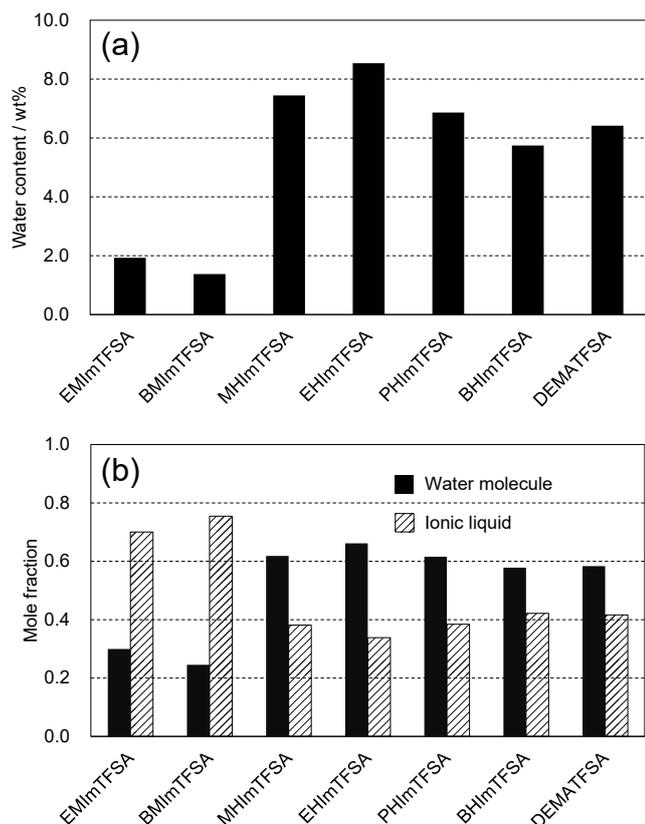


Fig. 1 (a) Water content and (b) mole fraction of each samples determined using Karl Fischer titration method

Fig. 2 には電気化学測定によるリニアスイープボルタメトリーの結果を示した。Pt を作用極としてプロトン性イオン液体 EHImTFSA 中にて卑に分極したところ、-1.4V 付近から電流値の増加と共に電極表面から気泡の生成を確認し、イオン液体を電解質とした水電解が可能であることを示す結果が得られた。従来法にて電解質に用いられる KOH 水溶液と比較したところ、電流の立ち上

がり電位は同程度であったが、電流量は KOH 水溶液のほうが高く、気泡の発生量も大であった。これは電解質の粘性および電気伝導度の違いに起因するものと思われ、さらに研究が必要である。非プロトン性イオン液体の EMImTFSA については過電圧がより大きく、電流値の立ち上がりは-2.0V 以上で見られた。また、Ni を作用極としたところ、同様に水分解できることを確認した。

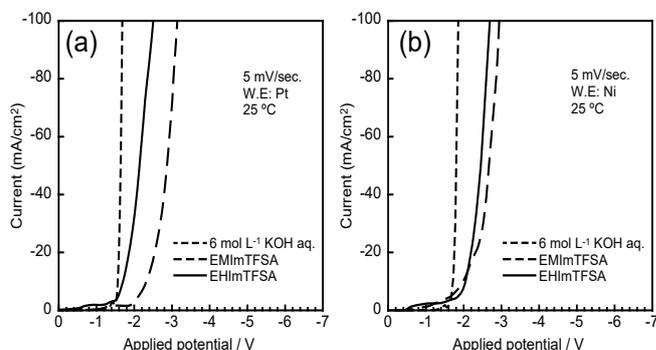


Fig. 2 Linear sweep voltammetry using two-electrode cell with (a) Pt and (b) Ni as working electrode

4. 結言

水と分相性のイオン液体を電解質とし、不純物として含まれる水を電気分解して水素ガスを得ることができることを確認した。

参考文献

- 1) 客野貴広 他: 電学論 B, 124 (4) (2004) pp. 605-611.

謝辞

カールフィッシャー水分計の使用については富山県薬事総合研究開発センターの竹林憲司主任研究員にご協力いただいた。この場をお借りして御礼を申し上げる。

キーワード：水電解、水素、イオン液体、異相

Water Splitting of Electrolyte Solution Promoted by Ionic Liquid

Electronics and Device Technology Section; Nobuaki KUNIKATA, Monozukuri Research and Development Center; Hideki YAMAGISHI and Masaru SATO

Protic and aprotic ionic liquids were synthesized for the purpose of using it as a reaction field for water splitting. We confirmed the water content by Karl Fischer titration. Although the amount of hydrogen generation was inferior to that of an alkaline aqueous solution, electrochemical measurements have revealed that ionic liquids, especially protic ionic liquids, are promising candidates for water splitting.