

# 液相エタノールからの直接水素製造システムの創製および評価

大島一真\*, 勝又滉平\*

## Characterization and development of a system of direct hydrogen production from liquid ethanol

Kazumasa Oshima\*, Kohei Katsumata\*

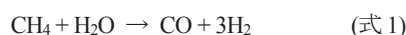
Abstract: Direct conversion of liquid ethanol is a promising way of hydrogen production for a compact society. In our laboratory, an efficient conversion system using an electrical assistance (< 100 V) and loaded metal particles, has been developed. In this study, we evaluated this system in order to apply for water splitting and direct ethanol conversion, and investigated the factors for an effective hydrogen production. From results, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was a suitable material as the loaded metal particle charged between the electrodes, and showed a high efficiency for the water splitting. The volume of gas formation and the conversion efficiency depended on the number of particles and the imposed voltage. The maximum efficiency for the water splitting on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reached 210 % at the 65 V of imposed voltage. And from the investigation of the direct ethanol conversion, it was found that the suitable concentration of liquid ethanol was 60 wt%, and NaOH addition as an electrolyte increased the efficiency.

Key Words: Hydrogen production, Direct ethanol conversion, Electrochemical process

### 1. 緒言

近年、エネルギー集中型の産業形態から、エネルギー分散型への社会システムの移行が進んでいる。エネルギーの地産地消により成立するエネルギー分散型社会においては、各地域の特性に合わせた原料に対して、適切なエネルギー変換および物質変換システムを構築しなければならない。その上には装置上の制約が多く存在し、熱交換器を設置できないため排熱回収が出来ない、循環システムを設置できないため高転化率が要求される、といった小型プロセス運用が要求される。

水素製造を例に考えると、エネルギー集中型の産業においては、天然ガス(メタン)を原料とした水蒸気改質法(式1)により製造される。

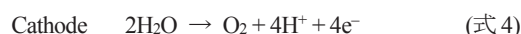
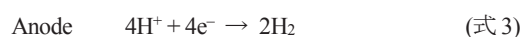


$$\Delta H = 206 \text{ kJ mol}^{-1}$$

本プロセスは、固体触媒を用いているため、高い水素生成速度を達成できるが、大きな吸熱反応であるため600℃以上の高温が必要となる。一方で高温を要しない小型の水素製造法として、水の電気分解(式2)が挙げられる。



本プロセスは電気化学反応を用いているため、常温で駆動することが可能であるが、式3,4の半反応式に示す通り、生成量と電子数に量論関係が成立するため、十分な生成速度が達成できない。



多様な原料および運転条件に対応できるプロセスを設計・構築するためには、これらの利点を兼ね備えた「低温」かつ「高い生成速度」を有した反応システムが有効となる。そこで本研究においては、電気化学反応の生成量増大を狙い、図1に示す反応システムを提案する。二電極式電気化学セルの電極間に、図1に示すような金属微粒子を高分散させた担持金属粒子を充填させる。電極上加えて、充填した担持金属粒子上でも反応を進行させることで、回路間の電子あたりの生成量を増大させることを狙う。

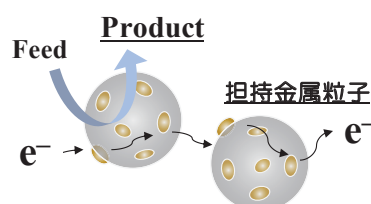


図1 本研究で提案する電気化学反応システム

\*物質工学科

水の電気化学反応を例に考えると、式 3,4 より 4 電子あたりのガス( $H_2+O_2$ )発生量は 3 分子となる。この電気化学量論に基づくガス発生量を 100 % と定義し、充填した担持金属粒子上で複数回の反応を進行させることで、効率 100 % を上回るシステムの構築を目指す。具体的には、水の電気分解(式 2)およびエタノールの電解酸化(式 5)による物質変換を本反応システムにて実施し、電気的特性や充填粒子がガス発生および生成効率に及ぼす効果を検討する。



水の電気分解やエタノールの電解酸化には、Pt 電極が有効であることが知られている[1]。本研究では担持金属粒子として Pt を用いて、絶縁体であるアルミナボールに担持した担持金属粒子 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いて検討を行う。

なおこのような電気による反応アシストの先行研究例として、プラズマアシスト[2,3]や NEMCA(Non-Faradaic Electrochemical Modification on Catalytic Activity)[4,5]が挙げられる。高いエネルギー密度を有するプラズマは、常温で駆動させることが可能であるが、1.0 kV 以上の高い印加電圧を必要とし、エネルギー効率が低い。また NEMCA は、数 V の低電圧アシストで反応促進が達成されるが、そのシステムを駆動するのに 600 °C 以上の高温を必要とする。本研究により提案するシステムは両者の特性を兼ね備えた、低電圧(< 100 V)・常温駆動が達成される反応システムを目標とする。

## 2. 実験操作

### 2. 1 担持金属粒子の調製

充填する担持金属粒子は、含浸法により調製した。担体にはアルミナボール(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 mmφ)を用い、白金の前駆体にはテトラアンミン硝酸白金(Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)を用いた。担持金属量はアルミナボールに対して 0.36 wt% とし、焼成は 500 °C で 3 h 行った。

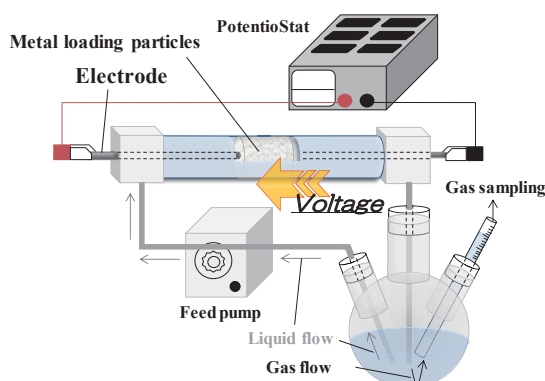


図 2 実験装置図概要

### 2. 2 システム評価試験

システムの性能評価は図 2 に示す装置を用いて実施した。ガラス製反応管の両端から電極(Anode : Copper (2.0 mmφ), Cathode : Carbon (2.0 mmφ))を挿入し、電極間(4.0 cm)に調製した担持金属粒子を充填した。原料である水およびエタノール水溶液は、電解液として過塩素酸(HClO<sub>4</sub>)もしくは水酸化ナトリウム(NaOH)を 0.05 M となるように添加し、ペリスタポンプにて 90 mL min<sup>-1</sup> で供給した。電子の投入は電圧制御(CV)にて行い、電流モニターを用いて反応中の投入電子数を算出した。生成ガスは水上置換法により採集・定量し、GC-TCDにて定性を行った。なお水の電気分解においては、全て、水素と酸素が 2 : 1 で生成していることを確認している。また生成効率は、式 3,4 の電気化学量論に則るガス発生量を 100 % とし、エタノール電解酸化においても同様の算出方法を採用した。

## 3. 結果および考察

### 3. 1 水の電気分解での検討

まず水の電気分解(式 2)において、本システムが生成効率 100 % を上回ることが可能なシステムであるかを検討した。図 3 に各粒子を充填した場合の、電流に対するガス発生量を示す。なお図中の実線は電気化学量論(式 3,4)に則った場合の、電流(電子)に対するガス( $H_2+O_2$ )生成速度を示している。電極間に粒子を充填していない Blank、および金属を担持していない Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ボールのみを充填した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では、ガス生成速度が電気化学量論(実線)に達せず、生成効率が約 80 % に留まった。これに対して、活性点となる Pt を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ボールに担持させた Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を電極間に充填した場合、生成効率が 100 % を上回り、最大で約 110 % に達した。この結果より、電極上加えて、金属担持粒子上でも反応が進行することで、生成効率 100 % を上回るシステムが構築されたことが示された。

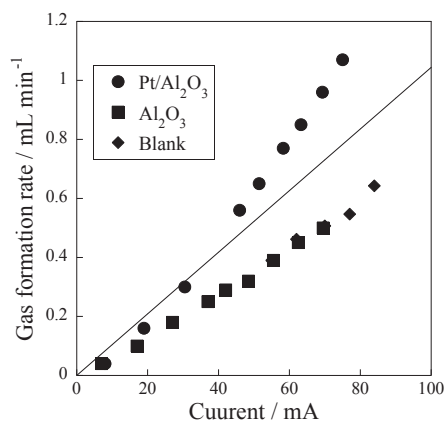


図 3 本システムにおける水の電気分解の結果

更なるガス発生量および生成効率の向上を狙い、充填する金属担持粒子の充填粒子数の依存性を測定した。その結果を図4に示す。充填粒子数の増加に伴い、ガス発生量が増大し、生成効率も向上した。粒子数30粒、印加電圧65Vの際に最も高い生成効率を示し、その値は200%を上回った。200%を上回るためには、図1に示すシステムにおいて、複数の粒子上で反応が進行しなければならない。すなわち、複数の金属担持粒子が反応に関与し、目的である電極間での複数回の反応が達成された。なお図4の白抜きプロットに示す通り、充填粒子数の増大に伴い、電流値が減少する傾向が示された。これは充填粒子数の増大に伴い生成ガスが滞留しやすくなったため、電極間の抵抗が増大したものと考えられる。ただし生成効率に大きく影響を及ぼすほどの変化ではなく、図4に示すの生成効率向上はガス発生量の増大によって達成されたものである。

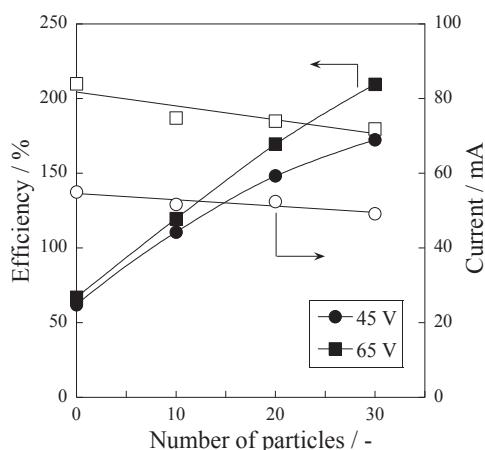


図4 水電解における生成効率の充填粒子数依存性

更に、活性点となるPtの担持量について検討するため、金属担持量の依存性を測定した。その結果を図5に示す。図5に示す通り、本系においては担持金属量に依存せずガス発生量および生成効率は一定となった。図1に示す本プロセスの狙いを考慮すると、担持金属量の増大に伴い活性点が増加するため、ガス発生量および生成効率は向上するはずである。この原因を検討するために、担持金属粒子のSEM観察を実施した。その結果、担持した白金が $\text{Al}_2\text{O}_3$ ボール上に全体的に薄く覆うように存在していることが分かった。本システムの狙いが達成されるためには、図1に示すような金属粒子が十分に形成されている必要がある。しかしながら本調製法では、担持金属粒子が大きな1つの金属粒子として存在していたため、担持金属量増加に伴う生成量増加が達成されなかったと考えられる。更に生成量を増大するためには、本システムの狙いに沿った担持金属粒子を調製する手法を検討しなくてはならない。

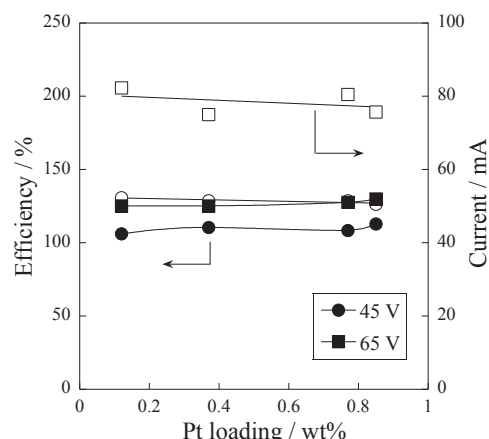


図5 水電解における生成効率の担持金属量依存性

### 3. 2 エタノールの電気化学反応での検討

前節の水の電気分解を用いたシステム評価より、生成率が100%を上回る電気化学的物質変換システムの構築が達成された。そこでエタノール電解酸化による直接転換での水素製造について評価した。種々のエタノール濃度および添加電解液に対するガス発生量および電流値を図6に示す。エタノール濃度の増加に伴い、塩基性条件および酸性条件ともに、エタノールの低い電気伝導率のために電流値が減少した。一方でガス発生量は、20 wt%から60 wt%の間でほぼ同じ値を示した。水の電気分解のみが進行した場合、図3に示す通り電流値が減少すれば、それに伴ってガス発生量も減少するはずである。このことから、エタノール濃度20 wt%から60 wt%の領域においては、水の電気分解に加えて、エタノールの電気化学反応も進行している可能性がある。この結果について詳細に検討するため、エタノール濃度に対する生成効率依存性を求めた。その結果を図7に示す。なお生成効率の算出方法は、前節の水の電気分解と同様の計算式を用いた。

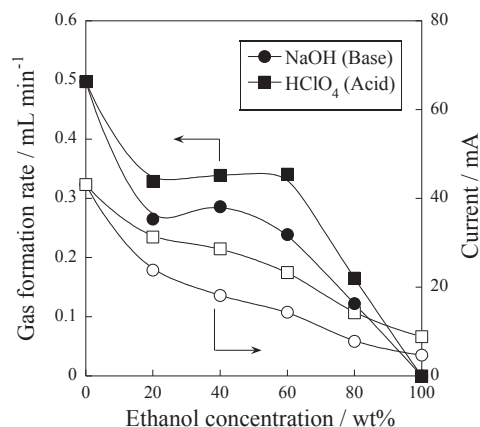


図6 エタノール電解酸化におけるエタノール濃度がガス発生量および電流に及ぼす影響

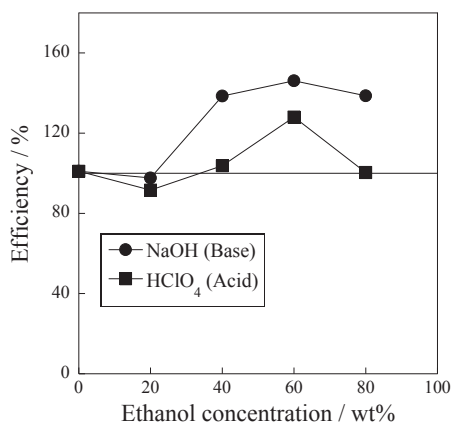


図 7 エタノール電解酸化における生成効率の濃度依存性

電流値減少に伴うガス発生量の減少が見られなかったエタノール濃度 40 wt%および 60 wt%においては、図 7 に示す通り、水の電気分解(エタノール濃度 0 wt%)と比較して生成効率が向上した。この結果から水の電気化学反応に加えて、エタノール電気化学反応も進行していることが分かった。エタノールの電気化学反応としては、電解酸化によるアセトアルデヒド生成が考えられる。



この反応が進行している場合、水素のみが生成するため、生成物の水素割合が増大するはずである。実際、GC-TCD による生成ガスの組成分析の結果、水素が酸素に対して 2 倍以上生成していることが分かった。この結果より、本システムを用いることで液相エタノールの直接転換が達成され、エタノールから水素を製造できることが示された。なお更なる水素生成量の増大を達成するためには、前節の水の電気分解の結果と同様に、本システムおよび反応に適した充填粒子を設計・調製することが重要であると考えられる。

#### 4. 結論

電極間に担持金属粒子を充填したシステムを構築し、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上で水の電気分解およびエタノールの電解酸化を行った結果、電気化学量論の制約を見かけ回避した高いガス発生量を達成した。水の電気分解の結果より、印加電圧および充填粒子数がガス発生量に大きく寄与し、電気化学量論に従うガス発生量を 100 % とすると、本システムでは最大で 200 % を上回る生成効率を達成した。またエタノール水溶液を原料の用いた場合、水の電気分解に加え、エタノールの電解酸化によって水素発生量が増大した。原料としては 60 wt% エタノール水溶液で最も高い生成効率を示し、電解条件としては塩基性が有効であることが示された。

以上の結果より、本システムは常温駆動で高い生成効率を有する水の電気分解およびエタノールの電解酸化による水素製造システムとして有効であることが示された。

#### 5. 参考文献

- [1] H. Hitmi, E.M. Belgsir, J.M. Leger, C. Lamy, R.O. Lezna, *Electrochimica Acta*, 39 (1994) 407.
- [2] A. Marafee, C. Liu, G Xu, R. Mallinson, L. Lobban, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 632.
- [3] K. Oshima, T. Shinagawa, Y. Sekine, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 56 (2013) 11.
- [4] G.C. Vayenas, S. Bebelis, S. Ladas, *Nature*, 343 (1990) 625
- [5] S. Bebelis, G.C. Vayenas, *J. Catal.*, 118 (1989) 125.