

令和元年6月14日現在

機関番号：12401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K18287

研究課題名(和文) 穏和な条件で水素貯蔵媒体から水素を取り出す電極触媒システムの構築

研究課題名(英文) Electrochemical Hydrogen Production from Hydrogen-Storage-Medium at Mild Conditions

研究代表者

荻原 仁志(Ogihara, Hitoshi)

埼玉大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：60452009

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：クリーンエネルギーとして水素が注目される背景から、水素貯蔵媒体の研究が活発である。水素をインフラ利用するには、穏和な条件で水素発生できるシステムが望ましい。そこで本研究では常温常圧で水素貯蔵媒体から水素を取り出せる電解プロセスの開発を行った。いくつかの水素貯蔵媒体を検討したところ、メタノールが最も低電力で水素を発生した。生成物の分析からメタノール電解では水素と同時にCO₂が生成することがわかった。純水素を取り出すため、電解系にCO₂吸収剤を添加した。いくつかの吸収剤は電解系に悪影響を与えたが、ポリエチレンジイミンを用いると電解電圧に影響することなく、CO₂を吸収して純水素の製造を可能とした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

持続可能な社会の構築を目的として、再生可能エネルギーを使って製造される水素が注目されている。水素は常温常圧で気体であるため、コンパクトな形で水素を貯蔵・輸送する技術が求められる。このような背景から、水素貯蔵媒体に関する研究が活発である。そこで本研究では、反応のオン/オフが瞬時に切り替えられる電気化学プロセスに注目して、電気化学的な水素貯蔵媒体の脱水素反応を検討した。その結果、低電力で水素を発生可能な水素貯蔵媒体としてメタノールを見出し、さらに電解溶液に工夫を施すことで純粋な水素ガスを製造できることを見出した。本研究により、燃料電池に水素を供給するための新しいプロセスを提案する。

研究成果の概要(英文)：Researches on hydrogen storage medium are active for the purpose of using hydrogen as clean energy. In order to use hydrogen in the infrastructure, a system that generates hydrogen quickly under mild conditions is required. In this study, we developed an electrolysis system that can extract hydrogen from hydrogen storage medium at normal temperature and pressure. Among several hydrogen storage medium, methanol generated hydrogen at the lowest electrolytic voltage. Analysis of the product showed that methanol electrolysis produced CO₂ simultaneously with hydrogen. Therefore, CO₂ absorbents were added to the electrolysis system to produce pure hydrogen. Although some CO₂ absorbents negatively affected the electrolytic system, it was possible to produce pure hydrogen by using polyethyleneimine without giving negative effect on electrolytic voltage.

研究分野：触媒化学

キーワード：水素貯蔵媒体 電解反応 電極触媒 水素製造

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

持続可能な社会の構築を目的として、再生可能エネルギーを使って製造される水素が注目されている。水素は常温常圧で気体であるため、コンパクトな形で水素を貯蔵・輸送する技術が求められる。このような背景から、水素貯蔵媒体（メチルシクロヘキサン、メタノールなど）に関する研究が活発である。

水素をインフラとして利用するには（定置用・車載燃料電池、水素ステーションなど）、穏和な条件から瞬時に水素を発生できるシステムが望ましい。そのためには反応のオン/オフが瞬時に切り替えられる電気化学プロセスが有望な技術となりえる。ところが、電力を利用した水素貯蔵媒体の脱水素反応の研究例は少ない。

つまり、穏和な条件での水素発生の重要性は広く認識されているにもかかわらず、国内外において水素貯蔵媒体の電気化学的脱水素反応はまだ検討が十分になされていない状況にある。

2. 研究の目的

水素貯蔵媒体の脱水素を行うための電解プロセスを構築する。とくに電極触媒に注目して、電解脱水素に要するエネルギー（=電力）の低減を図る。

3. 研究の方法

水素貯蔵媒体の脱水素反応は図1に示す膜-電極接合体（MEA）を用いて行った。水素貯蔵媒体を含む溶液にMEAを浸漬し、ポテンシオ/ガルバノスタットにより定電流を印加した。発生する水素などの生成物はガスクロマトグラフにより分析した。電極触媒（Pt/Cなど）は含浸法により調製し、水素還元した。

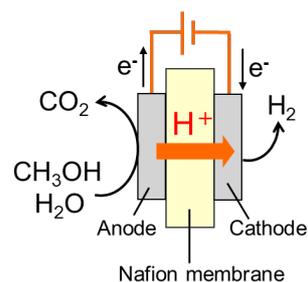


図1 電解に用いた膜-電極接合体の模式図。

4. 研究成果

a) CO₂吸収剤の添加

典型的な水素貯蔵媒体としてメチルシクロヘキサンとメタノールを用いて電解脱水素を行った。メチルシクロヘキサンは電解に必要な電力が大きかったのに対して、メタノール水溶液では定電流を印加すると速やかに水素を発生した。メタノール水溶液の電解は以下の反応式に従って進行すると考えられる。



そこで生成物の分析を行ったところ、H₂、CO₂に加えてギ酸メチル（HCOOCH₃）の生成が観測された（図2）。ギ酸メチルは構造中に水素を含んでいるため、メタノールの水素利用効率の観点から好ましくない生成物と見なされる。今後は、ギ酸メチルの副生を抑制する電解系の開発が必要となる。

本研究ではメタノール水溶液の電解脱水素で生成するCO₂に注目した。CO₂は温室効果ガスであるため、大気に排出せずに回収・利用できることが望ましい。そのためには電解系にCO₂の回収機構が備えられていればよい。このような観点から、メタノール水溶液に種々のCO₂吸収剤（ポリエチレンジアミン：PEI、エタノールアミン、エチルアミン、炭酸カリウム）を添加して、メタノールの電解脱水素を行った。その結果、いずれのCO₂吸収剤を用いても気相でCO₂およびギ酸メチルは観測されず、CO₂の見かけのファラデー効率は0%であった。つまりCO₂吸収剤を添加することで純粋な水素を発生できることがわかった。

CO₂吸収剤を添加したときの電解電圧に注目すると、PEI以外のCO₂吸収剤を用いると、いずれも電解電圧が増大した。つまり、メタノール水溶液の電解に要するエネルギーを変えずにCO₂を液相に保持できる吸収剤としてPEIのみが機能することがわかった。

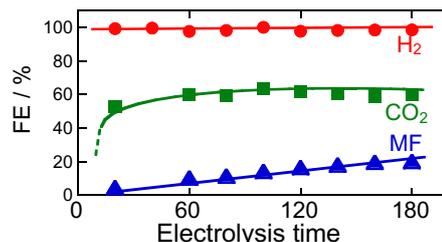


図2 50 mA/cm²での定電流電解におけるH₂、CO₂、ギ酸メチル（MF）のファラデー効率の経時変化。カソード、アノードともにPt/Cを電極触媒に使用。

CO₂ 吸収剤がメタノール水溶液電解の電圧を変化させる機構を解明するため、電気化学的交流インピーダンス法 (EIS) を用いて Nafion 膜の膜抵抗を測定した。各種吸収剤を添加したメタノール水溶液に MEA を浸して EIS 測定を経時的に行ったときの、60 分後の EIS 測定でのナイキスト線図を図 3 に示す。いずれのスペクトルにおいても、拡散に由来するインピーダンス成分が観測された。高周波数域に誘導性挙動が見られたが、電解セルの金線に由来するインダクタンス成分である。金線等の IR ドロップは十分に小さいため、ナイキスト線図において原点とインピーダンススペクトルの Z' 軸との交点の距離を Nafion 膜の膜抵抗とみなした。

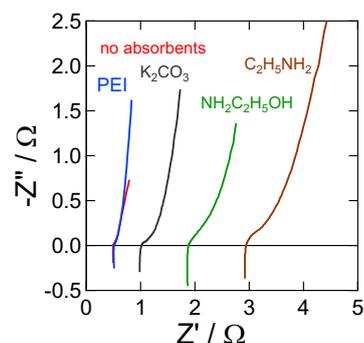


図 3 CO₂ 吸収剤を含むメタノール水溶液中での Pt/ナフィオン/Pt MEA のナイキスト線図。

図 4 に Nafion 膜の膜抵抗を示す。PEI の添加では時間経過により、膜抵抗の増加は見られず、吸収剤が無添加のときと同様であった。エタノールアミンを添加した場合、経時的に膜抵抗が増加し、約 1.8 Ω まで増加した。エチルアミン、炭酸カリウムでも同様に膜抵抗の増加が観測され、膜抵抗の大きさはエチルアミン、エタノールアミン、炭酸カリウムの順に大きくなった。この序列は吸収剤を添加したメタノール水溶液の電解反応での両極間電圧と同じ傾向であり、定電流電解時の両極間電圧の経時変化と膜抵抗の経時変化に対応することがわかった。

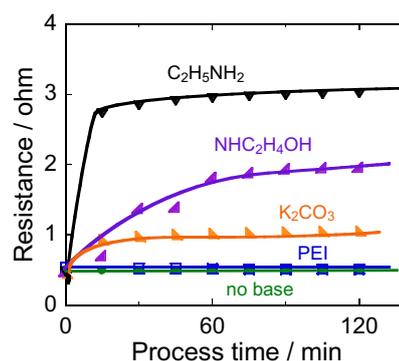


図 4 CO₂ 吸収剤を含むメタノール水溶液中での Pt/ナフィオン/Pt MEA の膜抵抗の経時変化。

b) 水電解との比較

(1) 式より、メタノール水溶液の電解では水 (H₂O) から水素を取り出している。つまりメタノール水溶液の電解は、水電解とメタノール脱水素を組み合わせた系と見なせる。また (1), (2) 式から示されるようにメタノール水溶液の理論電解電圧は 0.04 V であり、水電解の理論電解電圧 1.23 V より大幅に低い。つまり、メタノールを水に添加することで、水電解に要するエネルギー (電力) を大きく低減できる可能性がある。水を 50 mA/cm² で定電流電解すると、水電解に要した電圧は 1.6 V 程度であり、電極反応の過電圧等により理論電解電圧以上の値を示した。一方、メタノール水溶液電解の電圧は約 0.7 V であり、理論電解電圧を大きく上回った。メタノール電解ではアノード反応の過電圧が極めて高いことが知られており、これが理論電解電圧の増大をもたらしたと考えられる。それでも 2 つの溶液系を比較すると、メタノール水溶液は水よりも 60% ほど低い電圧で電解が進んだ。つまり、メタノールの添加は水電解の省エネルギー化に貢献することが明らかとなった。

c) 選択酸化反応への展開

メタノールの電解研究を通して、カソード上での水素発生だけでなく、アノード上での有機分子の選択酸化を示唆する結果が得られた。2019 年の秋に学会発表予定であり、平行して論文投稿の準備を進めている。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 3 件)

- ① 荻原仁志, 山中一郎, プロトン伝導膜と電極触媒が協同する物質転換プロセスの開拓, 分離技術会年会 2018, 2018 年 5 月 (依頼講演)
- ② 岸怜児, 荻原仁志, 黒川秀樹, メタノール水溶液の電解改質による水素発生に有効な Pt 電極触媒の開発, 第 23 回 JPIJS 若手研究者のためのポスターセッション, 2018 年 5 月
- ③ 柴沼知哉, 荻原仁志, 山中一郎, 純水素合成を目的としたメタノール水溶液電解系の開発, 第 118 回触媒討論会, 2016 年 9 月

6. 研究組織

(1) 研究協力者

研究協力者氏名：山中 一郎

ローマ字氏名：YAMANAKA Ichiro

研究協力者氏名：柴沼 知哉

ローマ字氏名：SHIBANUMA Tomoya

研究協力者氏名：岸 怜児

ローマ字氏名：KISHI Ryoji

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。