

令和 3 年 5 月 11 日現在

機関番号：12201

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2020

課題番号：17K06902

研究課題名（和文）水電解による水素キャリア直接合成のための水素化反応促進型水素透過膜触媒電極の開発

研究課題名（英文）Development of hydrogen permeable catalytic membrane electrode for the synthesis of hydrogen carrier

研究代表者

佐藤 剛史（Sato, Takafumi）

宇都宮大学・工学部・准教授

研究者番号：60375524

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：水素を透過するパラジウム膜を利用して、水を電気分解し、膜を用いて水からの水素分離を行い、膜を透過した水素を用いた触媒水素化により水素貯蔵媒体である水素キャリアを製造するシステムを構築した。トルエンのメチルシクロヘキサンの水素化について、ステンレスメッシュ上に担持した白金/アルミナ触媒を用いることで水素化が進行することを見出した。さらに、従来型よりも膜面積が大きく電極間距離の短い改良型の電極セル容器による水電解では、温度上昇により透過水素流量が増大することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

再生可能エネルギー由来の電力の有効利用のためには、電力を用いて水を電気分解して水素を製造するシステムの構築が必要である。本研究で開発したシステムは、水電解に加えて生成した水素を水や酸素から分離することが可能となる利点を有する。また、そこで生成した水素を用いて有機化合物の水素化を行うと水素を液体として貯蔵・輸送することが可能となり、本研究の結果は、その一助となりうるものである。

研究成果の概要（英文）：The system that enables electrolysis of water and hydrogenation for producing hydrogen carrier with hydrogen permeated through the membrane by using hydrogen permeable palladium membrane were developed. The platinum/alumina catalyst supported on stainless mesh promoted the hydrogenation of toluene to produce methylcyclohexane. Further, the modified electrolysis cell whose membrane area was larger and distance between electrodes was shorter was developed and the flow rate of hydrogen permeated through the membrane increased with increasing temperature.

研究分野：化学工学

キーワード：水素透過膜 水電解 水素化 ケミカルハイドライド

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、再生可能エネルギー有効利用の観点から、再生可能エネルギー由来の電力を用いた水電解による水素製造と生成水素による有機化合物の水素化を利用した水素キャリア合成を通じた水素貯蔵技術の開発が期待されている。これらの工程を一度に行うシステムが開発できれば、システム全体がコンパクトになり、様々な場所にて電気エネルギーを水素および水素化合物として貯蔵することが可能となる。

水素透過能を有するパラジウム膜による水電解部と水素化触媒を配置した水素化部を一体化した装置を作製することで、水電解・水素精製・水素化を同時に行うことが可能になり、システム全体がコンパクトになることで狭小地での水素製造・貯蔵への展開が期待できる。このプロセス構築のためには、水電解水素化における水素化触媒の性能の評価や、反応効率を向上させるために装置構造の改良が必要である。

### 2. 研究の目的

(1) 高圧配管内にパラジウム膜と電極を配置しパラジウム膜をカソードとした電解セルを作成して水電解水素化を行い、原料および触媒種が水素化活性に及ぼす影響を明らかにする。

(2) 従来の装置よりも膜面積を増大し電極間距離を短くした電解セルを開発し、水電解による透過水素の発生を確認するとともに透過水素流量の電圧・温度依存性を評価することで、セルの水電解性能を評価する。

### 3. 研究の方法

(1) 図1に、水素透過膜であるパラジウム膜を電極とした水電解水素化装置を示す。装置はパラジウム膜ユニットを介して水電解を行う電解側と水素化を行う透過側に分かれている。実験では、電解側から0.5 Mの水酸化カリウム水溶液を0.5 g/minで供給し、カソードのPd-Ag合金膜とアノードの白金線間に通電して電解した。透過側からは所定流量のN<sub>2</sub>にてバブリングさせて原料を供給した。反応温度100~150℃、電解側圧力0.8 MPaとした。反応物と生成物はベンジルアルコールでトラップし、GC-FIDで分析した。

膜ユニットのうち水素が透過してくる透過側は、Pd-Ag合金膜(Pd 75%-Ag 25%)と触媒層からなるユニットである。触媒層に固体触媒を用いた場合、所定量の5wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、5wt% Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、5wt% Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、5wt% Pt/Cをステンレスメッシュで覆ってPd-Ag合金膜に固定した。

図2に、触媒層に構造体触媒を用いた場合の膜ユニットの断面図を示す。円筒形の空間内に、膜・触媒・反応物供給ラインが配置されている。膜への通電は銅線・供給ライン二本の構造体触媒は、ウォッシュコート法によりPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を担持したステンレスメッシュ(直径8 mm)を構造体触媒とし、それを約100枚重ね約15 mm長としたものである。N<sub>2</sub>でバブリングしたトルエンを膜近傍まで供給した。アノードが存在する電解側には膜近傍まで水酸化カリウムを供給し、膜にて電気分解されて生成した水素の一部が膜を透過し透過側へ供給される。透過側にてトルエンおよび窒素は透過水素と混合され、触媒層を通過してトラップへと排出される。

固体触媒を用いた実験では、被水素化物としてトルエン、p-キシレン、フルフラールを、構造体触媒を用いた実験では、トルエンを原料とした。

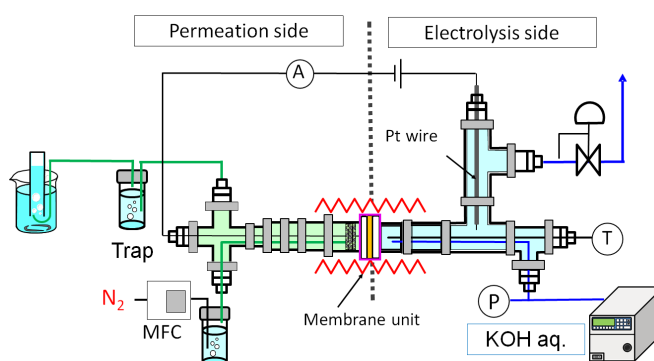


図1 水素透過膜水電解水素化装置

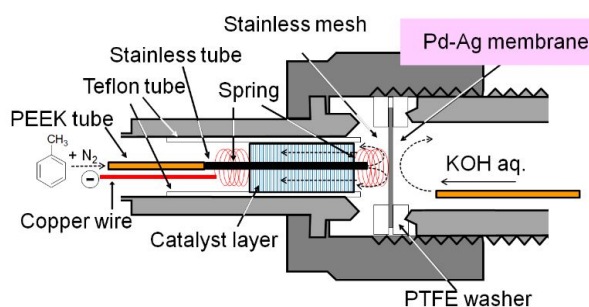


図2 構造体触媒を用いた膜ユニット

(2) 図1および2に示した装置と比較して、膜面積が約4倍の4 cm<sup>3</sup>、電極間距離が約1/10の1 cmとなる新規電解ユニットを新たに作成した。その電解ユニットを図1の膜ユニットおよびPt電極の部分と置き換え、水電解を行った。その際の、電流値や透過水素流量の温度・圧力依存性を評価した。

#### 4. 研究成果

(1) 図1、図2に示す装置にて水電解水素化を行った。

まず、電圧4.5~7.0 V, KOH水溶液濃度0.5 M, KOH水溶液流量0.5 cm<sup>3</sup>/min, 電解側圧力0.8 MPa, 触媒担持量0.05~0.16 g, 試験時間1時間にて、各種触媒を用いた水素化反応を行った。表1に、各触媒種と各反応物種における水素化反応結果を示す。が水素化反応が進行し、×が進行しなかった場合を示す。トルエンについては120 にてPt/C, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を用いた反応を行い、そのうちRh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒では水素化がほとんど進行しなかった。また、温度100 にてp-キシレンについてRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を、フルフラールについてRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を用いて反応させたが、水素化物は確認されなかった。

表1 触媒種および反応物種と水素化反応結果

	トルエン <sup>a</sup>	p-キシレン	フルフラール
5wt% Pt/C	○	-	-
5wt% Ru/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	×	×	×
5wt% Rh/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	×	-	-
5wt% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	×	-

ここで、トルエン水素化におけるPt/C触媒の反応活性を詳細に評価した。図3に、接触時間とトルエン転化率の関係を示す。図中には、既往の研究により反応活性が確認されているPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒での結果も示す。いずれの触媒でも、水素化物としてメチルシクロヘキサンのみが得られた。いずれの触媒種でも接触時間の増大によりトルエン転化率が増大し、90%以上となった。Pt/C触媒を用いた場合には、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を用いた場合よりも反応温度が高いにも関わらず、トルエン転化率は低くなった。これは、Pt/C触媒と比較してPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の反応活性が高いことを示している。

次に、構造体触媒を用いたトルエン水素化反応を行った。この際の生成物はメチルシクロヘキサンのみであった。図4に、温度とトルエン転化率の関係を示す。低窒素流量(0.3 cm<sup>3</sup>/min)ではトルエン供給量に対する透過水素量で表せる水素過剰率が高いため、トルエン転化率は50%以上の高い値であった。これに対し、高窒素流量(0.5 cm<sup>3</sup>/min, 1.0 cm<sup>3</sup>/min)ではトルエン供給量の増大にともなう水素過剰率の減少によってトルエン転化率が低下したと推測される。また、反応温度が高いほどトルエン転化率が高くなった。これは温度上昇による反応速度の増大によるものと考えられる。

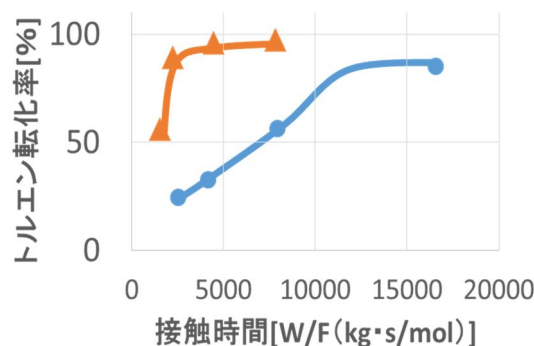


図3 接触時間とトルエン転化率の関係 (Pt/C触媒( : 120 , 7 V)とPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒( : 100 , 4 V))

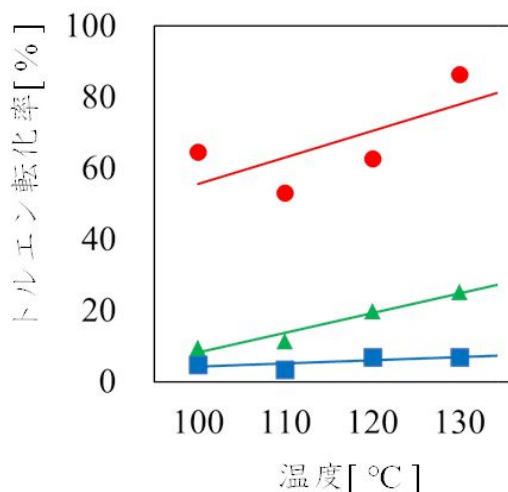


図4 温度とトルエン転化率の関係 (KOH aq. 0.5 mol/L, 0.8 MPa, 7 V, 窒素流量 : 0.3 cm<sup>3</sup>/min, : 0.5 cm<sup>3</sup>/min, : 1.0 cm<sup>3</sup>/min)

図5に、接触時間(W/F)とトルエン転化率の関係を示す。W[kg]は触媒重量、F[ $\text{mol/s}$ ]はトルエン流量である。窒素流量の増加によってW/Fは小さくなる。すなわち、反応物と触媒との接触時間が短くなることを意味する。接触時間の増加によりトルエン転化率が增大する傾向を示した。接触時間が大きい低窒素流量域では、反応物と触媒との接触時間が長くなったことと、供給トルエン流量に対する水素流量の比である水素過剰率が大きいため、接触時間の増加にともないトルエン転化率が增大したものと考えている。また、温度上昇により転化率が增大しており、高W/Fほどその傾向が顕著になることから、特に低流量域の高温ほど水素化反応に有利であることもわかった。

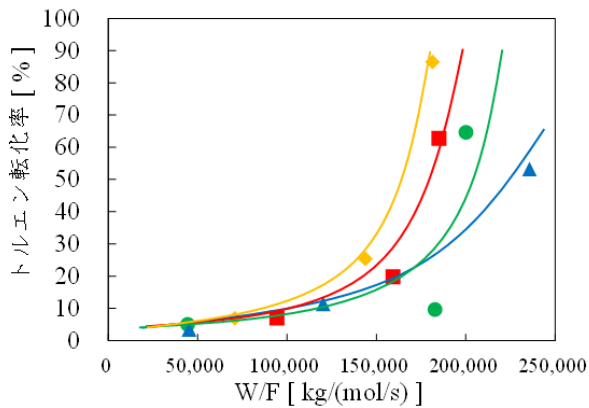


図5 接触時間(W/F)とトルエン転化率の関係 (KOH aq. 0.5 mol/L, 0.8 MPa, 7 V, 温度 : 100 , :110 , :120 , :130 )

以上のことは、水素透過膜を用いた水電解水素化において、構造体触媒の適用が選択肢の一つとなりうることを示している。

(2) 新規電解ユニットを用いた水電解水素化実験を行った。

図6に、電圧と電流値、透過水素流量および未透過水素流量の関係を示す。電流値は印加電圧の増加にともない直線的に増加した。このことから、オームの法則のように電気分解における抵抗値はほぼ一定であり、電圧に依存しないことがわかる。電圧と透過水素流量および水素透過率の関係について、透過水素流量は印加電圧とともに増加した。これは電流値の増加つまり、発生した水素量が増加したために透過した水素の量も増加したためと考える。一方、全発生水素流量に対する透過水素流量である水素透過率は電圧2 Vにて最大約75%の高い値を示した。電圧2 Vの際には発生水素が少量であったため、透過水素流量が少量であっても高い値になったと考えられる。また、高電圧における未透過水素流量の増大は、水素発生速度に対して水素透過速度が十分でない状態になったためと考える。

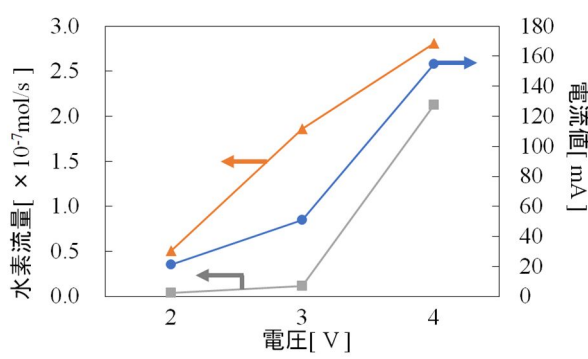


図6 電圧と電流値、透過水素流量および未透過水素流量の関係 (0.5 M KOH aq., 100 , 電解側圧力 0.5 MPa, 3 V, : 電流値, : 透過水素流量, : 未透過水素流量)

次に、0.5 M KOH 水溶液, 電解側圧力 0.5 MPa, 3 V と設定し、温度を 60 ~ 140 の間で変化させた実験を行った。図7に、温度と電流値、透過水素流量および未透過水素流量の関係を示す。温度上昇にともない電流値も増加した。これは温度上昇により電解質の拡散速度が増加したことで電流値も増加したと推測される。次に、温度と透過水素流量および未透過水素流量の関係に着目する。透過水素流量は温度の上昇にともない増大し、未透過水素流量は減少する傾向を示した。これは発生水素量の増大によるものだけでなく、パラジウム膜の水素透過係数が温度上昇により増大することで水素の透過量そのものも増大することが要因として挙げられる。実際に水素透過率は100 以上では80%以上と高い値であった。このように、高温ほど高い水素発生量と水素透過流量となることがわかった。以上のことから、新規電解ユニットでの水素供給が可能であることを確認した。

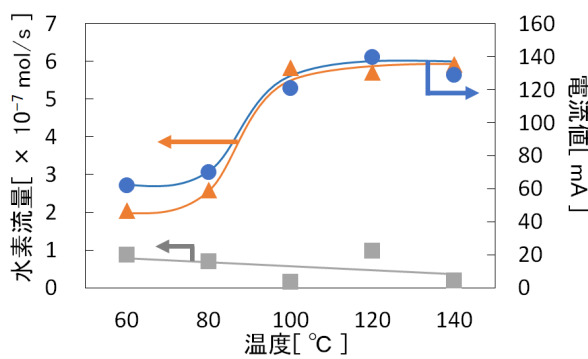


図7 温度と電流値、透過水素流量および未透過水素流量の関係 (0.5 M KOH aq., 電解側圧力 0.5 MPa, 3 V, : 電流値, : 透過水素流量, : 未透過水素流量)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sato Takafumi, Ikeya Yoshiro, Adachi Shin-ichi, Yagasaki Kazumi, Nihei Ken-ichi, Itoh Naotsugu	4. 巻 117
2. 論文標題 Extraction of strawberry leaves with supercritical carbon dioxide and entrainers: Antioxidant capacity, total phenolic content, and inhibitory effect on uric acid production of the extract	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Food and Bioproducts Processing	6. 最初と最後の頁 160 ~ 169
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fbp.2019.07.003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takafumi Sato, Takuya Takahata, Tetsuo Honma, Masaru Watanabe, Masayoshi Wagatsuma, Shiho Matsuda, Richard Lee Smith, Jr., Naotsugu Itoh	4. 巻 57
2. 論文標題 Hydrothermal extraction of antioxidant compounds from green coffee beans and decomposition kinetics of 3-o-caffeoylquinic acid	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Ind. Eng. Chem. Res.	6. 最初と最後の頁 7624-7652
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.iecr.8b00821	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Takafumi Sato, Hinaki Shimamura, Naotsugu Itoh
2. 発表標題 Hydrogenation of toluene by electrolysis of water with hydrogen permeable palladium membrane electrode and structured catalyst
3. 学会等名 14th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hinaki Shimamura, Takafumi Sato, Naotsugu Itoh
2. 発表標題 Chemical hydride synthesis with hydrogen permeable Pd-Ag membrane electrode and structured Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst
3. 学会等名 The 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCCHE 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 島村 雛季、佐藤剛史、伊藤直次
2. 発表標題 水素透過パラジウム膜を用いた水電解におけるセル特性評価
3. 学会等名 化学工学会第85年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 島村 雛季, 佐藤 剛史, 伊藤 直次
2. 発表標題 水素透過膜電極と構造体触媒を用いた水電解によるケミカルハイドライド製造
3. 学会等名 第21回化学工学会学生発表会(東京大会)
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 N. Itoh, M. Vasquez, T. Sato
2. 発表標題 Methane steam reforming using wall-tube reactor combined with palladium membrane as hydrogen extractor
3. 学会等名 APCChE 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	伊藤 直次	宇都宮大学・工学部・特任教授	
	(Itoh Naotsugu)		
	(90356478)	(12201)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------