

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：12201

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05206

研究課題名（和文）水電解高速水素化反応のための水素移動促進型金属水素透過膜電極セルの開発

研究課題名（英文）Development of the electric cell with hydrogen permeable metal membrane for rapid hydrogenation through the electrolysis of water

研究代表者

佐藤 剛史（Sato, Takafumi）

宇都宮大学・工学部・教授

研究者番号：60375524

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：パラジウム-銀合金膜をカソード電極とした従来よりも膜面積が広く電極間距離が短い電解セルを作成した。水酸化カリウム水溶液を用いた水電解を行い、膜上での電解と膜透過を利用した水素製造および水素精製が進行することを確認した。膜への電流供給方法等の装置内部構造の改良により、従来よりも低電圧にて高電流にて電解が進行する水電解装置とした。また、装置内に担持金属触媒を配置してトルエンを供給することで、水電解によるメチルシクロヘキサンへの水素化反応が進行することを明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水電解による水素製造および水素化は、再生可能エネルギー由来の電力を資源量が豊富な水を利用し、貯蔵や輸送が可能な水素やケミカルハイドライドに変換する水素エネルギー関連にて重要なプロセスである。本研究は金属水素透過膜を電極として利用することを確認にすることにより水素製造、水素精製、水素化を同一装置で一度に行うことを意図しており、狭小地での水素製造や水素化によるケミカルハイドライド合成を可能とすることで、分散型社会に適したエネルギー供給システムの発展に寄与するものである。

研究成果の概要（英文）：An electrolysis cell with a larger membrane surface area and shorter electrode distance using a palladium-silver membrane as a cathode electrode was developed. Water electrolysis with a potassium hydroxide aqueous solution revealed that hydrogen production by electrolysis on the membrane and purification of hydrogen by hydrogen permeation through the membrane. By improving the internal structure of the cell such as the method of supplying current to the membrane, a water electrolysis device that operates at lower voltage and higher current compared to the previous cell was constructed. Furthermore, the hydrogenation of toluene to methylcyclohexane via water electrolysis was performed by placing supported metal catalysts inside the device.

研究分野：膜反応工学

キーワード：水電解 水素 水素透過膜 パラジウム膜 水素化

1. 研究開始当初の背景

水素エネルギー社会の構築に向けて、太陽光や風力由来の電力を用いた水電解、生成した水素の分離精製、その水素を用いた水素化による水素貯蔵媒体の水素キャリア合成が注目されている。狭小スペースを活用し、様々な場所で水素製造・貯蔵を行う分散型エネルギー社会への展開も考えると、水電解・生成水素の分離精製・水素化を同一場で行う省スペース型水素化反応プロセスの構築が期待されている。

水電解トルエン水素化に関して、水電解用のアノード触媒・水素化用のカソード触媒を両側に担持したプロトン性高分子導電膜による例が報告されている。しかし、本膜は膜を湿潤状態に保つ必要があり、無機膜と比較して膜の有機溶媒に対する安定性や耐温性が十分でないなどの特徴を有する。

一方、金属を溶解するパラジウム膜は水素透過膜として機能し、ほぼ 100%の水素透過選択性を有し、高温でも利用できる有機溶媒に対する安定性も高い。パラジウム膜をカソード電極として水電解を行うと、膜上に発生した水素原子がパラジウム金属の結晶格子内を拡散して膜を透過し、パラジウム膜の透過側に水素が発生する。さらに、この場に触媒を導入し被水素化物を供給することで水素化が進行する。

これらのことから、パラジウム金属膜を利用した水電解水素製造・水素化システムの開発と高効率化が期待されている。

2. 研究の目的

まず、従来のセルよりも膜表面積が 5 倍、電極間距離を約 1/10 としてより低電圧での電解を可能とする水電解水素化を行うための電解セルを開発する。開発にあたり、セルの内部構造を改良することで、より安定的な水素製造を目指した。この電解セルを溶液供給部かガス回収部に接続することで、実験装置とする。

次に、作製した装置を用いて水電解水素製造における温度・圧力の影響を評価する。特に透過水素量に関して評価する。

さらに、電解セルの水素透過側に担持貴金属触媒を導入し、そこにトルエンを供給した状態にて水電解を行い、新たな装置での水電解水素化が進行することを検証することとした。

3. 研究の方法

図 1 に、水電解を行う膜セルの最終的な構造を示す。カソードはパラジウム-銀 (Pd-Ag) 膜電極 (Pd75wt%-Ag25wt%, 20×20 mm, 0.1 mm 厚) で、アノードは白金網である。透過側はテフロンブロックを組み合わせて所定の空間を形成した。カソード用の導線としてステンレス線 (直径 0.9 mm) の先端を折り曲げたものとし、電極との接触面積を大きくし確実に接触するものとした。電解液の 0.5 mol/L 水酸化カリウム水溶液は、双方の電極近傍の入口からセルに供給する構造となっている。

電解時には、電極間に所定電圧にて通電する。この際、アノード上では酸素生成 ($4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$) が、カソード上では水素生成 ($4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2 + 4\text{OH}^-$) が生じ、生成水素の一部が原子状となり Pd-Ag 膜を透過する。膜の透過側のポートからスイープガスの窒素を供給し、透過気体と共に排出した。

図 2 に実験装置全体を示す。膜セルは恒温槽内に設置し、溶液は HPLC ポンプ、スイープガスの窒素はマスフローコントローラーにより約 1 cm³/min にて供給し、電解側圧力は背圧弁にて調整した。排出気体は水上置換後に GC-TCD にて定性・定量した。

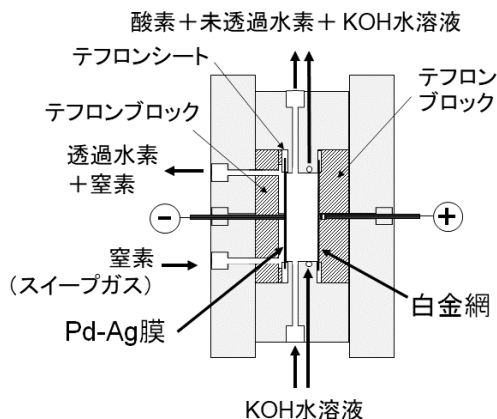


図 1 膜セルの構造

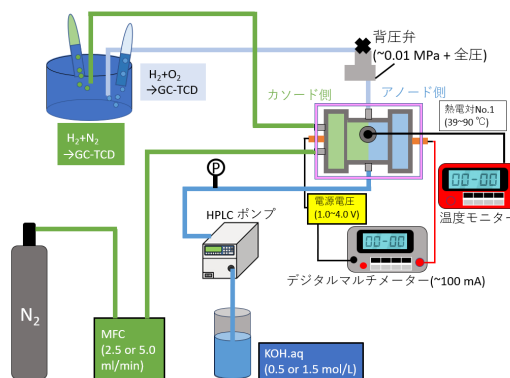


図 2 実験装置全体

また、水電解水素化実験の際には、膜セルの透過側に空間が形成されるような構造とし、そこに 5 wt% Pt/Al₂O₃ 粉末触媒を孔径 390 μm のステンレス網で包んだ状態にて導入した。この場合、膜への通電はステンレス網を通じて行われる。ここに、窒素をスイープガスとしたバブリングによりトルエンを供給することで、水電解時に膜を透過した水素によるトルエン水素化を試みた。

4. 研究成果

まず、水電解水素製造実験の結果について説明する。図 3 に、2.3 V, 0.5 mol/L KOH aq., 0.15 MPa, 79 °C における電流値・透過水素流量・水素透過率の経時変化を示す。電流値は開始 6 時間までほぼ一定であった。以前は少なくとも 4 V の電圧を必要とした透過水素流量が、より低電圧にて達成できている。透過水素流量と水素透過率は、Pd-Ag 膜に水素が吸収され、実際に膜の反対側に透過するまでに時間を要することから、最初は安定しない。経過時間 3 時間以降にて電流値と透過水素流量、水素透過率がほぼ一定となり、装置が安定した状態となることがわかった。以後、装置が安定した領域での実験を行った。

図 4 に、2.3 V, 0.5 mol/L KOH aq., 0.15 MPa における電流値・透過水素流量・水素透過率と温度の関係を示した。温度上昇につれて電流値は微増し、40 °C では 77 mA であったのに対して 90 °C では 97 mA だった。これは、温度上昇による電解液粘度の低下により電極周囲の物質移動速度が増大したためと考える。水素透過率は 90% 前後であり、発生水素のほとんどが膜を透過することがわかった。透過水素流量と水素透過率も温度上昇により微増した。これは電流値増大効果による水素発生量増大に加え、金属膜の水素透過速度も増大する効果によるものと考えられる。

図 5 に、2.3 V, 0.5 mol/L KOH aq., 79 °C における電流値・透過水素流量・水素透過率と電解側圧力の関係を示す。圧力に関わらず電流値はほぼ一定であった。通常の水電解では、圧力上昇による気泡縮小効果にて電流が流れやすくなるが、本装置では気泡排出が適切に行われておりこの影響は小さかった。水素透過率は当初 70% 程度であり、0.1 MPa から 0.15 MPa になる際にわずかに増大し、その後は 90% 程度であった。透過水素流量は、水素透過率と同じ挙動になった。一般に、膜高圧側の水素分圧が上昇すると水素透過が促進される。圧力 0.1 MPa から 0.15 MPa での水素透過率は、圧力が 1.5 倍になったことにより増大したものと考えられる。以上より、本装置において電解側圧力を 0.15 MPa 以上とすることで発生水素をほぼ透過側に回収可能であることが明らかとなった。

次に、装置を変更して水電解によるトルエン水素化実験を行った。95 °C, 2.3 V にて、水素化触媒として 5 wt% Al₂O₃ 0.075 g を電解セル内に導入し、トルエンを窒素バブリングにて 7×10^{-8} mol/s にて供給して水素化を行った。その結果、水素化物としてトルエンの芳香環が水素化されたメチルシクロヘキサンのみが生じ、メチルシクロヘキサン収率は 66% であった。この時、透過水素量のう

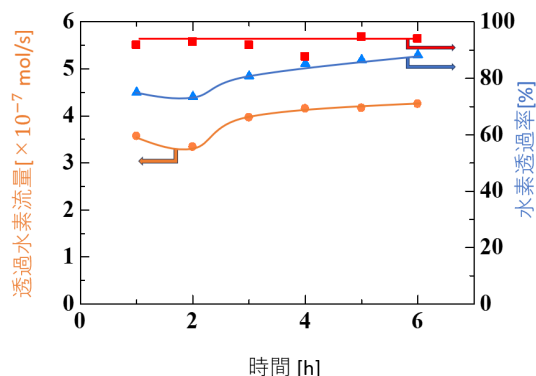


図 3 電流値・透過水素流量・水素透過率の経時変化 (2.3 V, 0.5 mol/L, 0.15 MPa, 79 °C, ● : 透過水素流量, ▲ : 水素透過率, ■ : 電流値)

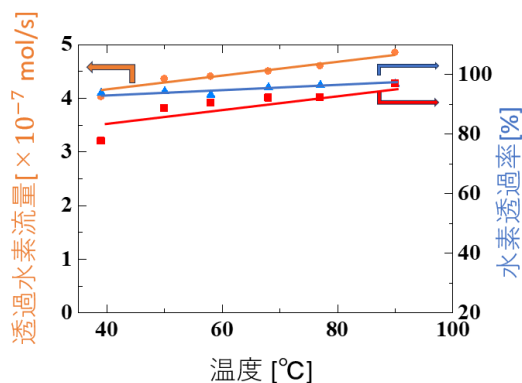


図 4 電流値・透過水素流量・水素透過率と温度の関係 (2.3 V, 0.5 mol/L, 0.15 MPa, ● : 透過水素流量, ▲ : 水素透過率, ■ : 電流値)

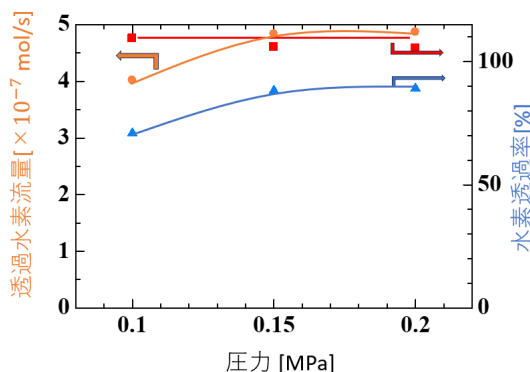


図 5 電流値・透過水素流量・水素透過率と電解側圧力の関係 (2.3 V, 79 °C, 0.5 mol/L, ● : 透過水素流量, ▲ : 水素透過率, ■ : 電流値)

ち 57%が水素化に利用されていた。この結果は、水素透過膜電極を利用した水電解水素化が、原理的に進行することを示している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Sato Takafumi, Makino Kotomi, Tamesue Shingo, Ishiura Gakuto, Itoh Naotsugu	4. 巻 13
2. 論文標題 Preparation and Permeation Properties of a pH-Responsive Polyacrylic Acid Coated Porous Alumina Membrane	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Membranes	6. 最初と最後の頁 82 ~ 82
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/membranes13010082	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Naotsugu Itoh, Yosuke Kikuchi, Takeshi, Furusawa, Takafumi Sato	4. 巻 46
2. 論文標題 Tube-wall catalytic membrane reactor for hydrogen production by low-temperature ammonia decomposition	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 20257 ~ 20265
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2020.03.162	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 Takeshi Furusawa, Keita Sugiyama, Hiroki Kuribara, Masahide Sato, Noboru Suzuki, Takafumi Sato, Naotsugu Itoh	4. 巻 54
2. 論文標題 Effect of alkali metal addition to a Ru/CeO ₂ catalyst prepared by NaBH ₄ reduction on the catalytic performance for H ₂ production via NH ₃ decomposition	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN	6. 最初と最後の頁 77 ~ 86
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1252/jcej.20we130	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 佐藤剛史、島村雛季、伊藤直次	4. 巻 31
2. 論文標題 水素透過パラジウム膜を電極とした加圧水電解における水素製造・分離と水素化反応への応用	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 高圧力の科学と技術	6. 最初と最後の頁 32 ~ 40
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4131/jshpreview.31.32	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 Sato Takafumi, Yamamoto Seitarou, Itoh Naotsugu	4. 巻 168
2. 論文標題 Hydrothermal carbon dioxide fixation in magnesium hydroxide and serpentine: Effects of temperature and pH	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Supercritical Fluids	6. 最初と最後の頁 105071 ~ 105071
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.supflu.2020.105071	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8件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 日下真之介、山中星輝、佐藤剛史、伊藤 次
2. 発表標題 水素透過パラジウム膜電極の電気化学的特性
3. 学会等名 化学工学会第89年会
4. 発表年 2023年 ~ 2024年

1. 発表者名 清野昭宏、佐藤剛史、伊藤直次
2. 発表標題 CFD法によるアンモニア分解膜反応器の設計解析
3. 学会等名 化学工学会第89年会
4. 発表年 2023年 ~ 2024年

1. 発表者名 Toshiki Yamanaka, Takafumi Sato, Naotsugu Itoh
2. 発表標題 Development of Water Electrolysis Device Using Hydrogen Permeable Palladium Membrane as an Electrode
3. 学会等名 15th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors (国際学会)
4. 発表年 2022年 ~ 2023年

1. 発表者名 佐藤剛史、山中星輝、島村雛季、伊藤 直次
2. 発表標題 パラジウム膜反応器による水電解水素製造装置の開発
3. 学会等名 化学工学会第53回秋季大会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 山中星輝、佐藤 剛史、伊藤 直次
2. 発表標題 Pd膜水素透過膜水電解装置における電極部の改良
3. 学会等名 化学工学会第88年会
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 山中星輝、佐藤剛史、伊藤直次
2. 発表標題 低温トルエン接触水素化反応速度の評価
3. 学会等名 第25回JPIJSポスターセッション
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山中星輝、佐藤剛史、伊藤直次
2. 発表標題 水素透過膜電極を用いた水電解装置の改良
3. 学会等名 化学工学会第24回学生発表会
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 島村 雅季, 金龍文, 佐藤剛史, 伊藤直次
2. 発表標題 水素透過パラジウム膜電極を用いた水電解によるトルエン水素化
3. 学会等名 化学工学会第86年会
4. 発表年 2020年～2021年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 佐藤剛史	4. 発行年 2023年
2. 出版社 情報機構	5. 総ページ数 463
3. 書名 グリーン水素製造に向けた水電解および周辺技術	

1. 著者名 佐藤剛史、伊藤直次	4. 発行年 2022年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 603
3. 書名 水素の製造とその輸送, 貯蔵, 利用技術 第2章第9節	

〔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・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
---------	---------