

# プロトン導電性ガラスを用いた電気化学的エチレン合成技術の開発

中部大学 高橋誠

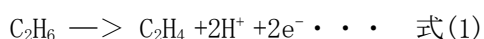
プラスチック製品の製造において重要なエチレンの製造時に排出される二酸化炭素量を大幅に削減できる新しい合成技術として、200℃前後で高い伝導率を持つプロトン伝導性リン酸塩ガラスを用いた固体電解質型燃料電池を反応装置として利用したエタンをエチレンに変換する電解合成セルの作製と使用するプロトン導電性ガラスの合成を行った。直径 20mm、厚さ 0.5mm の円形試料を使用する電解合成セルシステムを作製した。また、組成 10Ca-10La-10Zn-70P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスを作製し伝導度の温度依存性を測定した。試料の伝導度は、室温から 150℃まで測定温度を上昇させると 10<sup>-5</sup>S・cm<sup>-1</sup> から 10<sup>-5</sup> S・cm<sup>-1</sup> へ増加した。しかし、作製したガラス中には微小な気泡が多量に含まれ再現性の高い試料を得ることができなかった。

## 1. 序

現在、世界的関心を集めている重要課題に、(1)地球温暖化対策としての二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)排出量の削減と(2)石油系プラスチックによる海洋汚染防止としての石油系プラスチック削減がある。これらの課題は、地球規模での人口増加と社会活動の活発化に伴って引き起こされるエネルギー消費量の増加に関係している。すなわち人が生活するのに必要なテレビ、自動車などの各種耐久消費財や衣服やプラスチック製食品容器などの各種消費財を加工生産するためには電気エネルギーや熱エネルギーを利用しなければならない。大量の電気エネルギーや熱エネルギーを得るために石炭や石油といった化石燃料を燃焼している。その結果、大量の CO<sub>2</sub> を環境へ放出し大気中の CO<sub>2</sub> 濃度を増加させることになる。この CO<sub>2</sub> 排出量を減少させるため、火力発電では発電効率の向上を、自動車では燃費の向上を、また、照明器具等では白熱灯や蛍光灯から LED ライトへの変換など各分野で省エネに関する技術開発や太陽電池などの再生可能エネルギーへの変換が盛んに行われている。また、我々が日常生活で使用している食品容器なども重量物であるガラス製や陶器製などから軽量の PET 樹脂製や PP 樹脂製などへと変換することによって輸送時における CO<sub>2</sub> 排出量を大きく削減している。また、家電製品などの筐体を金属製からプラスチック製へ変更することによって製品重量の軽量化とそれに伴う輸送時の CO<sub>2</sub> 排出量を大きく削減している。これらのプラスチック製品は自然界では分解されることなく長期間安定に存在できるため、その海洋への流失が海洋汚染の原因となっている。そのため、これまでの石油系プラスチックからポリ乳酸などの自然界で分解される生分解性プラスチックおよびバイオ PET などのバイオマスプラスチックの開発と生産が盛んに行われるようになってきた。また、プラスチック原料であるポリエチレン 1t を製造するときに排出される CO<sub>2</sub> 量は、石油系ポリエチレンでは約 4.5 t、植物由来ポリエチレンでは約 1.35 t と試算されバイオマスプラスチックは、自然環境への負荷が少なく、また、カーボンニュートラルな材料として考えられ盛んに研究開発されている<sup>1)</sup>。しかし、これらバイオマスプラスチックは、トウモロコシやサトウキビといった食料を原料としているため、その生産量の増加は人口増加に伴う食料不足問題や耕作

地の拡大に伴う大規模な自然環境破壊といった新たな問題を引き起こしている。

従って、我々は今の生活水準を大きく低下させることなく社会生活を維持するためには、化石燃料を使用する火力発電から太陽電池や風力発電などの再生可能エネルギーへの変換と石油系プラスチックとバイオマスプラスチックのバランスの取れた利用が重要で、そのためには石油系プラスチック製造時に排出されるCO<sub>2</sub>量をバイオマスプラスチック製造時に排出されるCO<sub>2</sub>量よりも限りなく小さくする新しい技術の開発が必要と考えた。この問題を解決する一つとして、200℃前後で高い伝導率を持つプロトン伝導性リン酸塩ガラスを用いた固体電解質型燃料電池を反応装置として利用し、燃料電池とは異なり外部電源で酸化極と還元極に電圧を印加し、固体電解質膜を隔膜として酸化極側で脱水素酸化反応によるエチレン合成(式(1))と還元極側で水素イオン還元反応による水素発生(式(2))を独立して行う。



また、将来的には外部電源として太陽電池などの再生可能エネルギーとリチウムイオン二次電池を組み合わせることによってCO<sub>2</sub>排出量を限りなくゼロに近づけることができる。

従って、本研究の目的は、各種プラスチック製品を製造する上で最も重要なエチレンと酸水素燃料電池の燃料である水素を200~300℃以下の低温で、かつ、製造時に排出されるCO<sub>2</sub>量を限りなくゼロに近づける可能性のある新しいエチレン合成法の開発である。2019年度は、研究初年度にあたり、下記研究テーマで研究を行った。

- (1) 電解セルの試作と電解システムの作製
- (2) プロトン導電性ガラス作製条件の最適化

## 2. 実験

### 2.1 プロトン導電性ガラス合成条件

プロトン導電性ガラスの合成は、2005~2008年に本学で行われた産学連携プロジェクト研究「プロトン導電性リン酸塩ガラスを利用した中温度領域で動作する酸水素燃料電池の開発」<sup>2)</sup>から得られた研究成果に基づいて行った。今回合成対象としたプロトン導電性ガラスはY(イットリウム)またはLa(ランタン)、Zn(亜鉛)またはAl(アルミニウム)、Be(ベリリウム)またはCa(カルシウム)等の3種類の金属イオンを含むリン酸塩ガラスである。今回合成対象としたガラスは10Ca-10La-10Zn-70P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>である。なお、計数はモル濃度比をあらわす。ガラスの合成は炭酸カルシウム(試薬特級)、酸化亜鉛(試薬特級)、酸化ランタン(純度:99.9%)、およびオルトリン酸(試薬特級)をモル比で10:10:10:70となるように秤量後、乳鉢で混合攪拌してガラス原液を調整した。ガラス原液を50g秤量し磁製ルツボへ入れ電気炉で昇温速度10℃/minで設定合成温度まで昇温後、設定時間反応させた後、グラファイト製の鋳型(φ-20mm、深さ5mm)に流し込み冷却してバルク試料を作製した。鋳型から取り出したガラス試料は、クレ556を研磨液として耐水紙(#2000)を用いて両面を研磨した。

合成温度:700、800、900℃

合成時間:20、30、40、60 min

## 2.1 プロトン導電性ガラスの伝導度測定

伝導度の測定は両面を研磨した厚さ 1mm のガラス試料の両面に真空蒸着法で Au 電極 ( $\phi$ -10mm) を形成した試料をインピーダンスアナライザーに接続し周波数を 100Hz から 1MHz まで変化させて測定した。測定は大気中恒温槽内で種々温度で行った。

## 3. 結果

### 3.1 電解セルの試作と電解システムの作製

図 1 は試作した電解セルの構造図である。酸化極には Ni 金属メッシュ (純度 : 99.99%) を、還元極には Pt 金属メッシュ (純度 : 99.99%) を用いた、酸化極室と還元極室はバイトン製 O リングを用いステンレス製の固定器具で密着させた。

図 2 は作製したセルの外観写真とセルの分解写真である。なお、ガラス試料の厚みは最大 0.5mm まで使用できる。

図 3 は試作した電解セルを用いて組み立てた電解セルシステムの全体図である。電解用の外部電源には北斗電工 (株) 製ポテンショスタットをガス循環にはオイルレスバタフライ式真空ポンプを用いた。また、ガス分析には北川式ガス検知管エチレンガス用を用いた。なお、ガス検知管の検知感度は 1ppm~200ppm である。

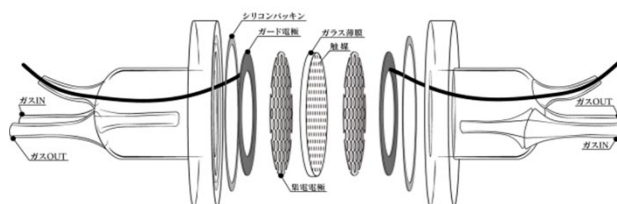


図 1. エチレン合成用電解セル構成図

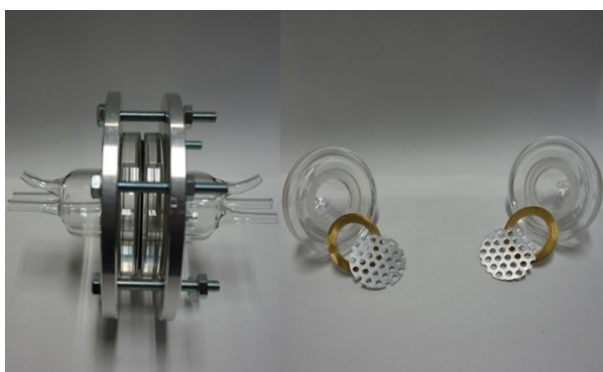


図 2. エチレン合成用電解セルの外観写真 (左図) とセルの分解写真 (右図)

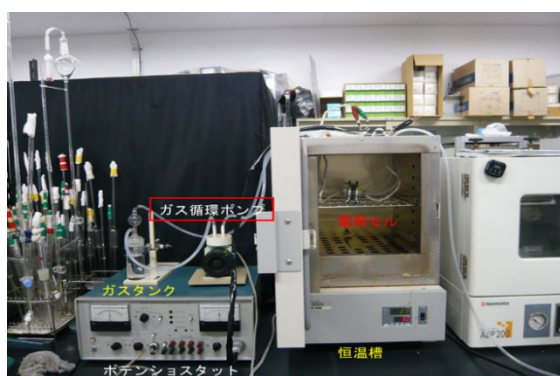


図 3. 電解セルシステム写真

### 3.2 プロトン導電性ガラスの合成

図 4 はプロトン導電性ガラスとして最初に報告された 50CaO-50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (c) ガラス、プロジェクト研究で報告された 10Sr-10Pb-10Zn-70 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (a)<sup>2)</sup> ガラス、および今回作製したガラス (b) の電気伝導度の温度依存性である。この結果から、今回作製した 10Ca-10La-10Zn-70 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスの電気伝導度は室温から 150°C まで温度を上昇させると

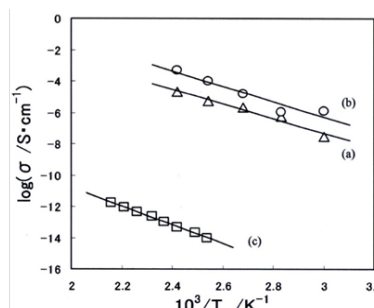


図 4. 電気伝導度の温度依存性  
 (a) 10Sr-10Pb-10Zn-70P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (b) 10Ca-10La-10Zn-70P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
 合成温度 : 700°C 合成時間 : 60min  
 試料寸法 :  $\phi$ -20 mm、t=1 mm  
 (c) 50CaO-50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (測定温度 : r. t. ~150°C)

$10^{-5}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  から  $10^{-5}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  へほぼ直線的に増加することが分かる。しかし、今回合成したガラスは  $200^{\circ}\text{C}$  付近から急激に軟化し始め、測定ができなくなった。また、ガラス合成時にガラス融液中に微小な気泡が非常に多数発生し、ガラス固化後も試料中に非常に多数の気泡を含む不透明なものが殆どであった。また、ガラス試料中に多数の微細な気泡を含むため研磨中破断することが多く、再現性の高い試料作製が難しい。

#### 4. まとめと今後の方針

本申請研究 1 年目の研究成果は以下のようにまとめられる。

(1) エチレン電解合成用のセルおよび電解セルシステムを組み上げた。

使用できる固体電解質の形状・寸法は、円形で  $\phi$ -20mm、厚さ 0.5mm である。なお、エチレンガスの検出には北川式ガス検出管を使用した。

(2) 10Ca-10La-10Zn-70P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (mol%) 組成のガラスを  $700^{\circ}\text{C}$  で作製した。 $150^{\circ}\text{C}$  で  $10^{-5}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  オーダーの伝導度を示した。しかし、ガラス試料中には微小な気泡が多量に含まれ再現性の高い試料を得ることができなかった。

今後の方針として、再現性の高いガラス作製方法の確立を最優先に下記(1)および(2)に重点をした研究を進める。

(1) ガラス合成時に生成する微小な気泡除去技術の確立

(2) 厚み 0.5mm 以下の試料作製技術の確立

#### 参考文献

- 1) 日本バイオプラスチック協会ホームページ ([www.jbpaweb.net](http://www.jbpaweb.net))
- 2) H. Sumi, Y. Mizutani, M. Takahashi, et. al., "Characteristics of Fuel Cells Using Protonic Conductors of Phosphate Glasses as Electrolyte", *Electrochemistry*, vol. 72(9), pp.633-636(2004)