

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

10Pb-10Sr-10Zn-70P₂O₅, 10La-10Ca-10Zn-70P₂O₅, 10Y-10Ca-10Zn-70P₂O₅系プロトン伝導性ガラスの作製を行った。焼成温度 700℃、焼成時間 40 分で作製した 10Y-10Ca-10Zn-70P₂O₅系ガラスを固体電解質隔膜に用いた燃料電池型反応セルを用いてエタンを温度 150℃、印加電圧 0.80V で 30 分間電解を行った。その結果、約 200 ppm のエチレンが生成していることが確認された。また、エチレン生成反応のファラデー効率（電流効率）は 63.7%であった。これらの結果から、プロトン伝導性リン酸塩ガラスを固体電解質隔膜に用いた燃料電池型反応装置を用いることによってエタンを低温でエチレンへ変換できることを明らかにした。

1. 序

現在、持続可能な社会を目指し SDGs (Sustainable Development Goals) (17 の目標と 169 のターゲット) を達成すべく世界中が活動している。本研究は、SDGs の目標 13 (気候変動に具体的対策) と目標 14(海の豊かさを守ろう)に関係したものである。これらの目標に関連した重要研究課題に(1)地球温暖化対策としての二酸化炭素(CO₂)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、我々が生活をする上で必要な電力、テレビ・自動車などの各種耐久消費財やペットボトル飲料・衣服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、熱エネルギーおよび原油等の化石燃料資源を使用しなければならない。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、その結果、大量の CO₂を環境へ放出し大気中の CO₂濃度を増加させている。この CO₂排出量を減少させるため、電力では燃料の石炭から LNG への変換や風力・太陽光発電などの再生可能エネルギーの利用を、自動車では燃費の向上や EV 車への移行を、また、照明器具等では白熱灯・蛍光灯から LED ライトへの変換など各分野で省エネや再生可能エネルギー利用に関する研究技術開発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飲料品も重量物であるガラス瓶から軽量のペットボトルへと変換することによって輸送効率の向上により CO₂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容器からプラスチック製容器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 CO₂排出量を大きく削減している。しかし、プラスチック製品は自然界では分解されにくく長期間安定に存在できるため、マイクロプラスチックによる海洋汚染の原因物質となっている。さらに、プラスチック製造の重要な原料であるエチレンは、ナフサの熱分解反応(ナフサクラッキング)によって生産されている。この方法で 1t のエチレンを製造すると約 4t の CO₂が排出される。すなわち石油系プラスチックの使用は二つの環境問題(地球温暖化、海洋汚染)に関わっている。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が、生産工程における二酸化炭素排出量が少ないなど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¹⁾²⁾。しかし、これらのバイオマスプラスチックの原料は、トウモロコシやサトウキビといった可食性資源(食糧)を発酵濃縮させて作られる無水エタノール(バイオエタノール)である。このバイオエタノールの生産量の増加は、人口増加に伴う食糧不足問題をより深刻化させ、また、穀物生産量の増産のための耕作地の拡大は大規模な自然環境破壊を引き起こすなど新たな問題を引き起こしている。

本研究の目標は、今後も需要増加が予想されるエチレンを製造時に発生する CO₂ 量を限りなくゼロに近づける新しいエチレン合成法を提供することである。この目標を達成するためには、現在のエチレン製造時の温度を 800°C 前後から 200°C 以下にすることによって太陽光発電などの再生可能エネルギーを利用しやすい合成法を開発する必要がある。本申請研究では、我々は 200°C 前後で高い伝導度を持つプロトン伝導性リン酸塩ガラスを固体電解質に用いた燃料電池型反応装置を試作し、200°C 以下の低温で CO₂ を排出することなくエタンをエチレンと水素に変換できることを示し、また、本研究で提案する合成法を実用化するために必要な基礎技術の確立を目的とした。

2. 実験

2. 1 リン酸塩ガラスの合成と加工

本研究で用いたリン酸塩ガラスは 10Y-10Ca-10Zn-70P₂O₅ ガラスである。ガラスの合成には、Y₂O₃ (和光純薬工業(株)、純度 99.99%)、ZnO (和光純薬工業(株)、純度 99.9%)、CaCO₃ (和光純薬工業(株)、純度 99.5%)、H₃PO₄ (和光純薬工業(株)、特級、純度 85%) を使用した。これらの試薬をモル比 (Y : Zn : Ca : P) が、1 : 1 : 1 : 14 となるよう秤量し、リン酸溶液中に Y₂O₃、ZnO および CaCO₃ の順に投入し反応させてガラス原液を作製した。磁性ルツボにガラス原液約 50g を入れ電気炉中で昇温速度 10°C/min で設定温度まで昇温し、設定時間焼成後ガラス融液を鋳型に流し込み放冷しガラス試料を作製した。今回検討した焼成条件は、焼成温度 600、700、および 800°C の 3 点、焼成時間は 30 分と 60 分の 2 点である。また、ガラス試料は、クレ 556 を加工液として研磨紙 (#400, 800, 1000) で研磨して表面などの平坦化などの加工処理を行った。研磨加工後の試料はクロロホルムとエタノールで脱脂後、純粋で洗浄した。なお、本実験で検討した鋳型は、グラファイト製鋳型 (内径 : 28mm、深さ : 3mm)、とアルミナ製ワッシャー (外径 28mm、内径 20mm、厚さ 1mm) の 2 種類である。

2. 2 反応装置の作製

図 1 は試作する燃料電池型反応容器の外観図である。容器本体の材質はピアレックスガラスでリン酸塩ガラス隔膜を両側から白金メッシュ電極、集電電極 (リード線で外部電源と接続) およびシリコンゴムパッキン

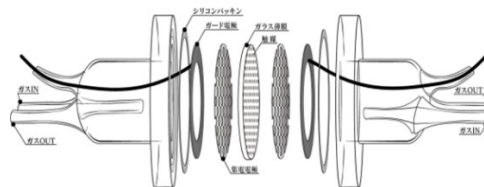


図 1. エチレン合成用のガラスセルの構造図

で抑えて固定する。図 2 は試作した反応容器の分解写真 (右図) と組み立てた時の反応容器の全体写真 (左図) である。図 3 は反応装置の構成図でエタンガスの循環にはオイルレスバタフライ式真空ポンプ (Iwaki Air Pump APN-085) を電解用電源には北斗電工社製ポテンショスタット HA-

301 を、セル温度の調整には恒温槽 (As One DO-300A) を用いた。

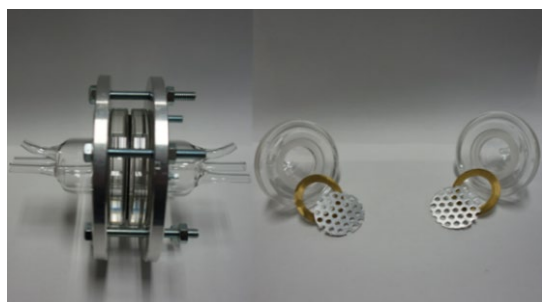


図2. エチレン合成用ガラスセルの外観写真 (左図) と分解写真 (右図)

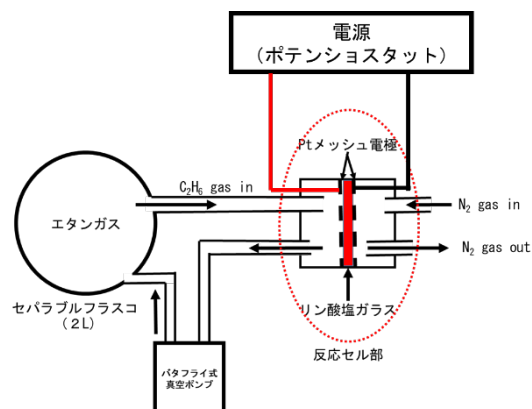


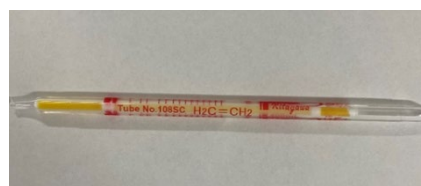
図3. エチレン合成装置の構成図

2. 3 エチレン電解合成とエチレン検出法

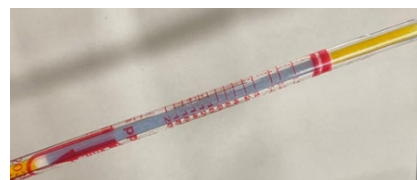
エチレン電解合成は、反応温度 150°C、電解時間 30 分または 60 分で、電圧を 0.8V 印加して行った。エチレンガスの検出には、北川式ガス検知器 (エチレンガス用) を使用した。北川式ガス検知器のエチレンガス濃度の測定範囲は 2ppm~200ppm である。

3. 結果と考察

図4は室温での試料抵抗 800 Ω のリン酸塩ガラスを固体電解質に用い、反応温度 150°C、電解電圧 0.80V で 30 分間電解したときの燃料極側 (エタンガス極側) ガスを北川式ガス検知管に通した時の検知部の色変化の写真である。図4(a)は電解前のエタンガスを通したときの写真である。ガス検知部は淡い黄色でエチレンは検出されていない。図4(b)は電解 30 分後のガスを検知管に通した時の検知部の写真である。ガス検知部の色が青色へ変化してガス中にエチレンが存在しその濃度は約 200ppm であった。この結果から、本研究で提案する方法でエタンからエチレンを低温で合成できることが明らかになった。



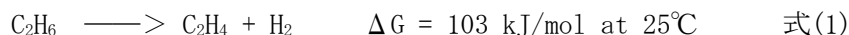
(a)



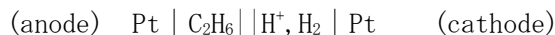
(b)

図4. 電解合成前後での検知管の変化 (a)電解合成前 (b)電解合成後

これらの結果をもとにエタンからエチレンへの変換効率などを考察する。エタンからエチレンと水素に分解する反応は、下記反応式(1)で表される。



この反応の Gibbs の自由エネルギーは 25°Cにおいて $\Delta G=103 \text{ kJ/mol}$ で室温領域の温度では起こりえない。この反応のエンタルピー変化 (ΔH) およびエントロピー変化 (ΔS) は、それぞれ 143.7 kJ/mol、および 0.134 kJ/(K·mol) である³⁾。今、エタンを燃料ガスとした下記のような燃料電池を考える。



この燃料電池の種々動作温度における Gibbs の自由エネルギー変化と起電力を求める。なお、こ

の電池のアノード側およびカソード側での半電池反応式は、それぞれ式(2)および式(3)である。



また、全電池反応のエンタルピー変化およびエントロピー変化の温度依存性は無視できるものと仮定する。表1は、温度100°Cから1000°Cまでの種々温度における Gibbs の自由エネルギーと起電力 E_{emf} をまとめたものである。

表1. 種々温度における ΔG と E_{emf}

| 温度/°C | $\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | E_{emf}/V | 温度/°C | $\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | E_{emf}/V |
|-------|--|---------------------------|-------|--|---------------------------|
| 100 | 93.7 | -0.485 | 200 | 80.3 | -0.416 |
| 300 | 66.9 | -0.347 | 400 | 53.5 | -0.277 |
| 500 | 40.1 | -0.208 | 600 | 26.7 | -0.138 |
| 700 | 13.3 | -0.069 | 800 | -0.082 | 0.0004 |
| 900 | -13.5 | 0.070 | 1000 | -26.9 | 0.140 |

なお、温度150°Cでは、 $\Delta G = 87.0 \text{ kJ/mol}$ 、 $E_{\text{emf}} = -0.451 \text{ V}$ である。

この表から、100°C以上の温度でエタンをエチレンに変換するためには、外部電源を用いて0.485V以上の逆電圧を印加すればよいことが分かる。このことは、本研究において温度150°Cで印加電圧0.80Vでエチレンが生成した結果を裏付けるものである。なお、この表からエタンを燃料ガスにした燃料電池は温度を800°C以上にしなければ電池として機能しないことが、さらに、多くの固体酸化物を利用した燃料電池の動作温度が800°C以上なのは、高温にすることによって固体電解質のイオン伝導度を大きくし、内部抵抗による電圧降下を減少させ、また、電解質中のイオンの移動速度を増加させることによって反応速度(電流)の律速段階を電極表面での反応律速にしていることが分かる。

次にファラデー効率(電流効率)を評価する。ファラデー効率 η は下記式で定義される。

$$\eta (\%) = (\text{エチレン生成に要した電気量}) / (\text{観測された全電気量}) \times 100$$

本実験系でのエタンガス極側の体積は約2Lなので生成したエチレンの標準状態でのモル数は約 $1.78 \times 10^{-5} \text{ mol}$ と評価される。エタンからエチレンへの酸化反応は2電子反応なので $1.78 \times 10^{-5} \text{ mol}$ のエチレンを生成するためには約3.44 Cの電気量が必要となる。本実験では0.80Vの印加電圧で平均約3 mAの電流が流れていたため、ファラデー効率 η は

$$\eta = 3.44[\text{C}] / 5.40[\text{C}] \times 100 = 63.7 \%$$

となる。しかし、このファラデー効率約64%の値については今後更に精密な実験を行い評価する必要がある。その理由は、実験中エタンガス極と対極との間でのガスのリークがありエタンガス極側からエタンが反応系外へ抜け出るため、長時間安定した電解合成ができないためである。このガスのリークは、ガラスセルとアルミナワッシャーとの間にできる僅かな隙間をシリコンゴムシートでしっかりと密封できないこと、また、今回使用した白金メッシュ電極の隙間を通じてのガスのリークを防止できないなど種々の原因が考えられる。また、ガスのリーク経路から反応系内に水分や酸素が入ることによって反応式(1)以外の反応でエチレンが生成している可能性がある

る。例えば、反応系内に酸素が混入した場合、下記に示す反応式(4)の反応が起きる。



この反応の150°Cにおける ΔG は、 $\Delta G = -137.1 \text{ kJ/mol}$ で電池の起電力は $E_{\text{cmf}} = 0.710 \text{ V}$ となり、反応は自発的に進行しエチレンが生成することになり正確な解析評価ができないことになる。なお、酸素の混入量が多い場合、エタンの酸化がエチレンで留まらず CO_2 の生成まで進行することが知られている⁴⁾。従って、今後本研究手法でエチレンを合成するためにはセル内でのガスのリークを防止した反応系で研究を進める必要がある。

4. 結言

本研究申請期間中の研究結果をまとめると以下のようなになる。

- (1) 10Pb-10Sr-10Zn-70P₂O₅, 10La-10Ca-10Zn-70P₂O₅, 10Y-10Ca-10Zn-70P₂O₅系プロトン伝導性ガラスの作製を行った。作製条件としては、焼成温度700~750°C、焼成時間30~60分の範囲に最適焼成温度・時間があることが分かった。なお、焼成温度600°C以下で作製した試料は、リン酸の脱水縮合反応が十分に進行しないため機械的強度が弱く、また、非常に耐水性の低い状態であった。また、焼成温度800°C以上で作製した試料は、機械的強度が強く、また、耐水性の高い試料ではあるが絶縁性が高く固体電解質として使用することができないものであった。なお、本研究で取り扱っているリン酸塩ガラスの伝導度はガラス内部に水素結合によって存在する水分量に著しく影響されるため再現性の高いガラス合成法を確立する必要がある。
- (2) 焼成温度700°C、焼成時間40分で作製した10Y-10Ca-10Zn-70P₂O₅系リン酸塩ガラス(800Ω at rt)を用いて温度150°C、電解電圧0.80Vで30分間エタンガスを電解した結果、ガス中に濃度200ppmのエチレンガスが生成していることを確認した。また、このエチレン生成のファラデー効率(電流効率)は63.7%であった。

なお、本研究期間中(2019年4月-2021年3月)で研究目標としていたプロトン導電性リン酸塩ガラスの最適作製条件およびその製造技術の確立には至らなかったが、今後ガラス作製の各工程の標準化を行うことにより再現性の高いガラス作製技術の確立を図る必要がある。また、今回作製したリン酸塩ガラスを固体電解質隔膜として用いた燃料電池型反応セルでエタンを150°Cの低温でエチレンへ電気化学的に変換できることを明らかにしたが、今後セルの改良、電極特に触媒となる金属のガラス電解質表面への塗布方法などを検討することによって高効率で二酸化炭素排出量ゼロのエチレン合成技術が確立できるものと思う。

参考文献

- 1) 日本バイオプラスチック協会 HP(JBPA - 日本バイオプラスチック協会 (jbpaweb.net)) “プラスチック資源循環戦略小委員会 資料5” (平成30年9月19日)
- 2) 宇山浩, “バイオ由来ポリマーの研究開発の現状と展望”, 日本ゴム協会誌, 第86巻, pp.161-167(2013)
- 3) X. Z. Fu, J. Y. Lin, et.al., JPPC, vol. 13, pp.19615-19623(2011)
- 4) D. W. Flick, M. C. Huff, “Oxidative Dehydrogenation of Ethane over a Pt-coated Monolith Versus Pt-Loaded Pellets”, J. Catal., vol. 178, pp.315-327(1998)