

脱炭素社会に向けた新しいエチレン合成技術の開発

中部大学 高橋誠

プロトン伝導性リン酸塩ガラスを固体電解質層に使用した燃料電池型反応セルを用いたエタンの脱水素酸化反応によるエチレン合成を検討した。2021年度は Y-Zn-Ca 系リン酸塩ガラスを対象として再現性の高いガラス作製法を確立するために従来の液相温度以下縮重合法に 300-320°Cでの仮焼成工程を組み込んだガラス作製法を検討した。その結果、耐水性の高いリン酸塩ガラス作製の歩留まりが若干改善された。しかし、高プロトン伝導性リン酸塩ガラスを作製する上で重要なリン酸縮重合反応で生成する水分子のガラス構造中での濃度を焼成温度・時間で制御することが非常に難しいことを明らかにした。

1. 序

現在、世界規模で起こっている気候変動の原因は社会・産業活動に伴って大気中に放出される大量の二酸化炭素(CO₂)による地球温暖化にある。そのため、世界中で実質的 CO₂ 排出量ゼロを目指した取り組みが盛んに行われている。わが国においても 2050 年の脱炭素社会を実現するために全産業分野で CO₂ 排出量削減に関する研究技術開発が盛んに行われている。本研究の目的は、我々の日常生活や各種生産活動において必要な PET、塩化ビニール、ポリエチレンなどのプラスチック製品の基礎原料であるエチレンを従来のナフサクラッカーやエタンクラッカーといった大量の CO₂ を排出する高温熱分解法とは異なる CO₂ 排出量ゼロの可能性をもつ新しいエチレン合成技術を確立し脱炭素社会の実現に貢献することである。本研究では、酸化反応と還元反応をそれぞれ別々の空間で制御できる燃料電池型反応セルを用いて酸化極側でエタンの脱水素酸化反応によるエチレンの合成と還元極側での水素イオンの還元による水素生成を行う。我々は、2020年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システム作製し、反応温度 150°C、電解電圧 0.8V でエタンをエチレンに変換することに成功した。しかし、プロトン伝導性リン酸塩ガラスを固体電解質として利用した燃料電池が実用化されていないのと同様の理由で本研究システムを用いて再現性の高いエチレン合成を行うことができなかった。その理由は、プロトン伝導性ガラスを用いた燃料電池システムが実用化されていない理由と同じである。良く利用されるリン酸塩ガラスは、1100°C~1300°Cの高温で作製した融液を急冷してガラス化して作られる。この方法で作製されたリン酸塩ガラスは絶縁体で燃料電池の固体電解質層には使用できない。本研究で使用するプロトン導電性リン酸塩ガラスは、反応温度 900°C以下で合成される(液相温度以下縮重合法)。^[1] この方法でガラスを作製するとリン酸塩の作るガラス構造中に水分子を閉じ込めることができ、また、この水分子が作る水素結合がモバイルプロトンとして働きガラスのイオン伝導度を大きくする。しかし、このガラス構造中の水分子量が多くなるに従ってガラスの加水分解反応も起こりやすくなるなどの問題点がある。従って、高プロト

ン伝導性リン酸塩ガラスを実用化するには、ガラス構造中の水分子量の増加(プロトン伝導度の増加)と耐水性(加水分解)の増加という矛盾する問題を解決する必要がある。また、本研究で使用するエチレン合成反応システムを組み上げ 150°Cでエチレン合成を行う場合、システム構成材料・部品の熱膨張特性がそれぞれ大きく異なるためガス漏れが生じやすく長時間の合成反応ができないなど、本エチレン合成法を確立するためには克服すべき問題点が多数ある。従って、2021年度は、エチレンの電解合成を行う上で重要な下記項目について検討した。

(検討項目)

(1)リン酸塩ガラス作製条件の最適化

- ・ガラスの成分、組成、合成温度と時間などと電気伝導度、耐水性、および機械的特性との関係評価

(2)エチレン合成条件の最適化

- ・印加電圧,温度などと生成物濃度との関係評価

(3)触媒担持多孔質電極作製法の確立

(4)電解セル構造および装置システムの最適化

2. リン酸塩ガラス作製条件の最適化

本研究で用いたリン酸塩ガラスは Y-Ca-Zn-P₂O₅ ガラスである。リン酸塩ガラスは、酸化イットリウム(Y₂O₃)、酸化亜鉛(ZnO)、炭酸カルシウム(CaCO₃)、およびリン酸(H₃PO₄)の所定量を混合しその後一定昇温速度で設定温度まで加熱し反応させて作製している(液相温度以下縮重合法)。この方法では、昇温加熱中に金属酸化物とリン酸との反応によって、またリン酸の縮重合反応によって生じる多量の水蒸気の気泡によりガラス原液の吹きこぼれが生じるなどの問題点がある。今回ガラス作製で検討した焼成法は、図1に示す2種類の方法である。一つは、これまで用いてきた液相温度以下縮重合法でガラス原液を所定の温度まで昇温速度 10°C/min で上昇させて焼成する(焼成法 A)¹⁾。もう一つは、ガラス原液を 300~350°Cで種々の時間仮焼成し金属酸化物等をリン酸塩としたのち所定の焼成温度まで昇温速度 10°C/min で上昇させて焼成する(焼成法 B)。

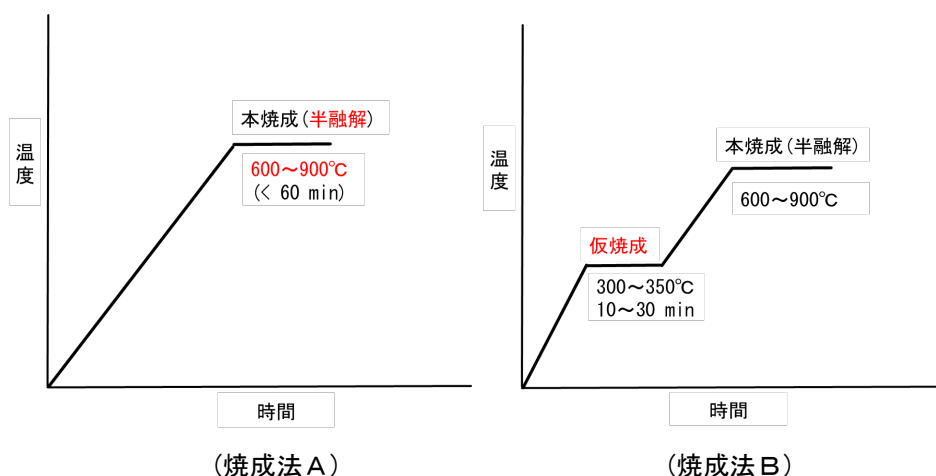


図1 焼成温度プロフィール

2. 1 リン酸塩ガラス作製と評価

検討したガラス中の金属元素の組成（モル濃度）は、 $Y : Zn : Ca = 5 : 5 : 5$ および $7.5 : 7.5 : 7.5$ の2種類である。使用した試薬は、 Y_2O_3 （和光純薬工業(株)、純度 99.99%）、 ZnO （和光純薬工業(株)、純度 99.9%）、 $CaCO_3$ （和光純薬工業(株)、純度 99.5%）、 H_3PO_4 （和光純薬工業(株)、特級、純度 85%）である。これらの試薬を所定のモル比となるよう秤量し、乳鉢中で十分に粉碎・混合したのち、リン酸を加え約 110 g のガラス原液を作製した。ガラスの作製は、原液約 40g をルツボに入れ大気中電気炉を用いて焼成した。所定の条件で焼成したガラス融液は、アルミホイールで内張したグラファイト製鑄型（内径 30mm、深さ 5mm）またはアルミナ製ワッシャー（外径 28mm、内径 20mm、厚さ 1mm）に流し込み一昼夜放冷しガラス試料とした。一昼夜放冷したガラス試料で潮解等によって変質していない試料は、クレ 556 を加工液として研磨紙（#400、800、1000）で研磨して表面の平坦化処理を行った。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、純水で洗浄し乾燥させた。

ガラス特性の評価は、潮解による試料表面の変化、粉末 X 線回折測定による結晶性評価を中心に行った。

2. 2. 1 焼成法 A（液相温度以下縮重合法）によるリン酸塩ガラスの作製

図 2 は、金属元素組成比(mol%)が $Y : Zn : Ca = 5 : 5 : 5$ のガラス原液を焼成温度 $700^{\circ}C$ で 30 分焼成したのちアルミナ製ワッシャーに流し込んで作製した試料を一昼夜放置した試料の外観写真である。ガラス試料作製直後では、試料表面はガラス光沢のある試料ではあったが、写真からもわかるように、一昼夜大気中に放置した試料では、表面が潮解しガラス光沢が失われている。図 3 は、図 2 と同一条件で作製したガラス作製後一昼夜大気中に放置してもガラス表面が潮解しなかった試料の外観写真である。このようなガラス試料は試作 10 回中 2 回しか作製できなかった。



図 2 焼成法 A で作製した試料の写真

金属元素組成比(mol%) $Y : Zn : Ca = 5 : 5 : 5$

焼成温度 $700^{\circ}C$ 焼成時間 30 分



図 3 焼成法 A で作製した試料の写真

試料作製条件は図 2 試料と同じ

また、ガラス原液を温度 $600^{\circ}C$ で 90 分以上、また、 $700^{\circ}C$ で 60 分以上で焼成するとガラス原液はルツボ内で非常に粘性の高い流動性の乏しい液体、または固化しガラス試料の作製には使用できなかった。この原因の一つに、昇温過程におけるガラス原液の吹きこぼれによるルツボ内のガ

ラス原液の減少が考えられルツボの容量を 100mL から 150mL へ変更してガラス試料の作製を行った。その結果、同一焼成条件ではガラス原液の吹きこぼれは防止できたが、ガラス融液の粘性が大きな流動性の乏しい液体になりやすくなり鑄込みガラス試料作製には不向きになることが分かった。

2. 2. 2 焼成法Bによるリン酸塩ガラスの作製

図 4 は、金属元素組成比(mol%)が Y : Zn : Ca=5 : 5 : 5 のガラス原液を 300°Cから 320°Cの温度範囲で攪拌しながら 30 分間仮焼成後、昇温速度 10°C/min で 600°Cまで昇温し 30 分間焼成して作製し一昼夜放置した試料の外観写真である。なお、仮焼成工程を行うことによって焼成法 A で見られた昇温過程および焼成時における融液の吹きこぼれは観測されなかった。これは仮焼成を行うことによって、金属リン酸塩生成反応によって出来る水や二酸化炭素をガラス原液の粘性が低い状態で除去できたためと考えられる。また、焼成法 A と比較すると同一焼成条件で作製した試料のほとんどが試料作製後一昼夜放置するとそのほとんどが潮解していたが、仮焼成を行った試料では潮解する試料の割合が減る傾向が認められた。図 5 は図 4 の試料と同一条件で作製した試料の X 線回折パターンである。2θ = 10° から 70° の範囲でハローが観察され、リン酸イットリウムやリン酸亜鉛などによる回折線ピークが観測されなかったことから、この試料の結晶状態はアモルファス状態にあり作製した試料がガラス試料であることが確認された。



図 4 焼成法 A で作製した試料の写真

金属元素組成比(mol%) Y : Zn : Ca=5 : 5 : 5
 仮焼成温度 300-320°C 仮焼成時間 30 分
 焼成温度 600°C 焼成時間 30 分

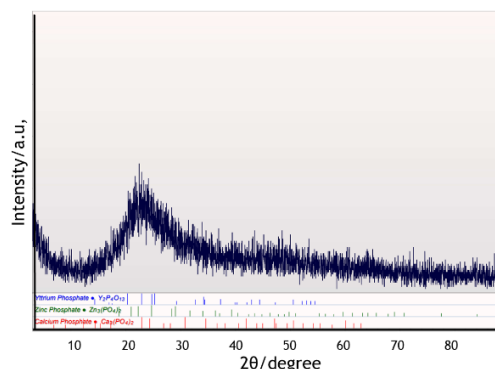


図 5 焼成法 A で作製した試料の XRD パターン

試料作製条件は図 2 試料と同じ

なお、仮焼成工程のある焼成法 B で試料を作製する場合、仮焼成時の攪拌の有無や仮焼成時間の長さによって焼成時のガラス融液の粘性が著しく変化することが分かった。

3. エチレン電解合成用セルの作製とエチレン合成条件の最適化

3. 1 エチレン電解合成用セルの作製

図 6 と図 7 は、それぞれ燃料電池型反応セルの構造図と使用したセルの分解・組み立て後の写真である。容器本体の材質はパイレックスガラスでリン酸塩ガラス隔膜を白金メッシュ電極 (φ-0.01、80 メッシュ) と集電電極などで挟み白金線で外部電源と接続した。図 8 は反応装置の構成

図である。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。

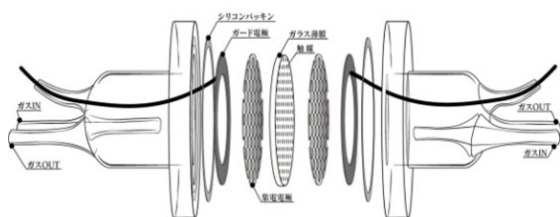


図6 エチレン電解合成用セルの構造図

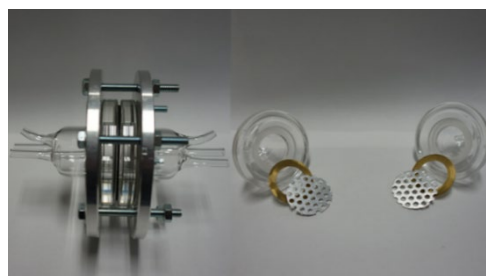


図7 セルの写真(左側)とセルの分解写真(右側)

なお、昨年度の研究で問題となっていたセル内でのガスリークは、耐熱性のシール材（信越シリコーン KE-3418）を使用し電解質層とガラスセルと隙間を密封することによってセル内のガスの漏れを完全に防ぐことができたが、ガラス製の反応セルの再利用が出来なくなるという問題が新たに発生した。

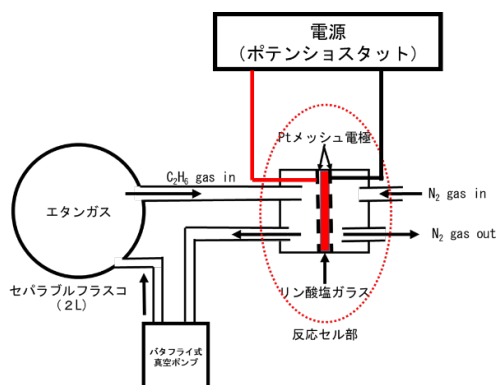


図8 エチレン電解合成用セルの構造図

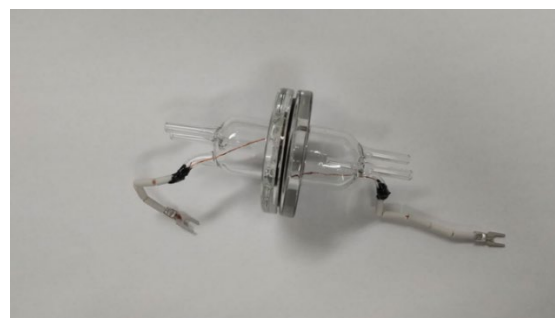


図9 ガス漏れを防止したセルの写真
写真中の黒色部分がシール部分

3. 2 エチレンの電解合成

作製したエチレン電解用セルの通電特性を確認するために温度 26℃、50℃、および 100℃でセル抵抗を測定した。図 10 はセル抵抗の温度依存性である。この結果から、セル抵抗は 26℃で数MΩと大きな抵抗値を示しているが、温度の上昇に伴いセル抵抗は急激に減少し、測定温度 100℃ではセル抵抗が数 k Ω まで減少していることが分かる。この結果は、今回作製したセルがエチレンの電解合成に使用できる可能性を示している。

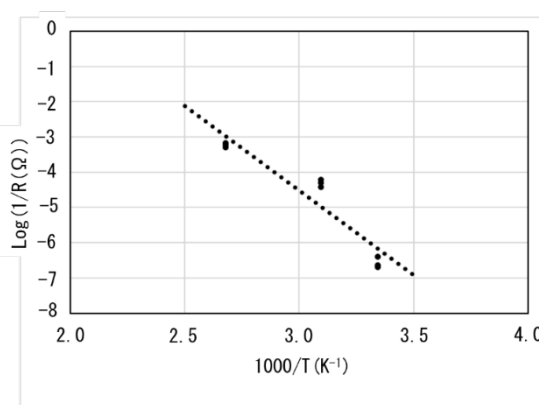


図10 電解用セル抵抗の温度依存性

エチレンの電解合成は、アノード極側にエタンガスを充填後バタフライ式真空ポンプでエタンガスを循環させ、電圧+0.8Vで1時間行った。電解後、アノード極側に北川式エチレンガス検

出器を接続しエチレンガスの濃度測定を行った。その結果、電解1時間後のガス中には北川式ガス検知管の測定下限 2ppm 以下でエチレンガスは検出できなかった。この結果の原因を調べるため電解セルを分解し調査した。図 11 は電解合成実験前後でのアノード電極の写真である。この結果から、電解実験前のアノード電極は白金ネットが確認できるが、電解実験後では白金ネットがガラスの潮解したもので覆われてエタンが白金電極上で酸化されないためエチレンが生成しなかったと考えられる。



図 11 電解実験前後のアノード電極の写真

(a) 電解前のアノード電極

(b) 電解後のアノード電極（白金ネット電極）

4. まとめ

再現性の高いプロトン伝導性リン酸塩ガラス作製条件の最適化とエチレン合成条件の最適化を目的に研究を行った。特に、ガラス作製では、これまでの液相温度以下縮重合法と 300℃-320℃での仮焼成工程を組み合わせた液相温度以下縮重合法の二つの方法を検討した。その結果、仮焼成工程を組み合わせることによって従来の液相温度以下縮重合法で問題となっていた焼成過程でのガラス原液・融液の吹きこぼれが防止でき、また、ガラス試料を一昼夜放置してもガラス表面が潮解する試料の割合を減少できた。しかし、仮焼成時のガラス原液の攪拌操作および仮焼成時間によりガラス融液の粘性等が著しく影響を受けることが分かった。これらの結果などから、単純に焼成温度や時間を制御するだけではモバイルプロトンの起源でもあるガラス構造中の水分子量を制御した再現性の高いプロトン伝導性リン酸塩ガラスを作製することは難しく反応の進行度をモニターできる他のパラメーターの導入を考える必要がある。

エチレンの電界重合については、昨年度までの研究で問題となっていた反応セル内でのガス漏れについては固体電解質層とセル内壁との間に出来る僅かな隙間を耐熱性シール材で密封することによって完全にセル内でのガス漏れを防止できた。しかし、その結果セルの再利用ができないという新しい問題が生じた。

2022 年度はこれまでのガラス作製法を再度見直しガラス構造中の水分子量を制御した再現性の高いプロトン伝導性リン酸塩ガラスの作製法を検討する。

参考文献

- 1) 鷲見裕史, 水谷安伸, 高橋誠, 他 4 名, “プロトン伝導性リン酸塩ガラスを電解質に用いた燃料電池の発電特性”, *Electrochemistry*, **72**, pp. 633-636 (2004)