

水を低電圧で電解して水素を生成する方法

学校法人 静岡理工科大学 静岡北高等学校

1 研究目的

現在の水素 (H_2) 製造の大部分は化石資源の水蒸気改質であり、水電解での製造が望まれるが、電力コスト削減が課題である。昨年度に開発した「硝酸イオン電池」では、 NH_4^+ を酸化する触媒として酸化鉄を用いた。開発の過程で、酸化を促進させるために外部電源を用いて電圧をかけた際、1.5 V 程度で水 (H_2O) の電解が起きた。通常電解では、 H_2O から酸素 (O_2) を発生させる電位である $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ の酸化還元準位 (E^0) は +1.23 V と O_2 発生時の過電圧によってトータル 1.6~2 V 程度必要であるため、この電圧では H_2O の電解は起きない。そのため、触媒である酸化鉄から溶出した鉄イオンの影響であると考えた。 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の E^0 は +0.77 V であるため、 H_2O の代わりに Fe^{2+} が Fe^{3+} に酸化されるとすると、電解電圧が下がった理由が説明できる。この仮説の検証と適切な電解方法を構築できれば、1 V 以下の電圧での電解が期待でき、 H_2 製造コストを半減できる。

2 研究方法

2-1 Fe^{2+} を用いた低電圧電解による H_2 製造が可能であることの検証

仮説を検証するために電解装置を製作した (Fig.1)。陽極と陰極には、白金めっき電極を用いた。陽極槽と陰極槽は、塩ビ管の継手 (T 型チーズ、内径 1.8 cm) の下方から電極の先端 (長さ 3 cm × 幅 1 cm、白金メッキの部分) を貫通させたシリコン栓を挿入し、上方から底を切除した樹脂製の遠沈管を挿入した。陽極槽と陰極槽の隔壁は、透析用半透膜 (4 cm × 4 cm) を塩ビ製のフランジとゴムパッキンで挟み、ステンレス製のボルトとナットで固定し、陽極槽と陰極槽の間に塩ビ管 (内径 1.3 cm × 長さ 5 cm) を用いて固定した。



Fig.1 電解装置 (左) と電解装置に用いた部品 (右) .

H_2O が電解される電圧の測定方法を電解質が硫酸溶液の場合で説明する。電解装置の陽極槽と陰極槽を 200 mM の硫酸溶液 (各 40 mL、計 80 mL) で満たし、電源装置に接続した (Fig.2 左と中央)。電源装置の電圧を 0~6 V まで 0.2 V ずつ変化させ、それぞれの電圧の時に流れる電流を測定した。x 軸を電圧、y 軸を電流としてプロットした後、電圧と電流の関係に強い正の相関を持つ (R^2 値が 0.98 以上) 区間における近似直線を算出した (Fig.2 右)。この直線の x 切片が H_2O が電解される電圧を示す。Fig.4 右では 1 次方程式 $7.02x - 12.72 = 0$ の解である $x \div 1.81$ (V) が H_2O が電解された電圧である。 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ の E^0 である +1.23 V と O_2 発生時の過電圧を加えた値に近く、目視でも、 H_2 が 2.2 V で、 O_2 が 2.6 V での発生が観測できたため、良好な実験セットが組めたことが確認できた。

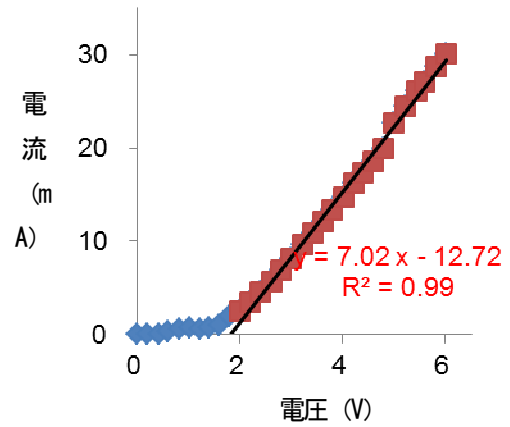
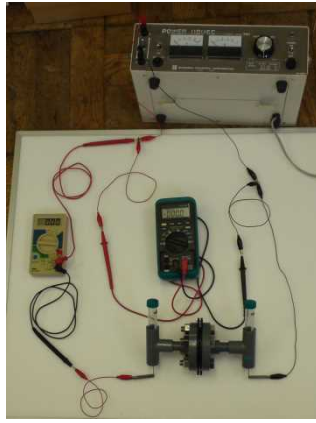
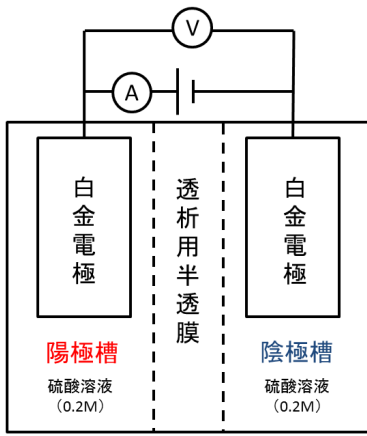


Fig.2 電解電圧を測定した実験セットの模式図 (左) と写真 (中央) および硫酸溶液を用いた結果 (右) .

次に、陽極槽に Fe^{2+} を加えて、電解電圧を測定した。Fig.2 の実験セットを用い、陽極槽は、200 mM の硫酸溶液に硫酸鉄 (II) を加え、 Fe^{2+} 濃度が 50 mM の溶液 (40 mL) で満たし、陰極槽は、200 mM の硫酸溶液 (40 mL) で満たした。電源装置に接続し、電圧を 0~6 V まで 0.2 V ずつ変化させ、それぞれの電圧の時に流れる電流を測定した。x 軸を電圧、y 軸を電流としてプロットした後、電圧と電流の関係に強い正の相関を持つ (R^2 値が 0.98 以上) 区間における近似直線を算出した所、2 本の直線を得て、0.67 V (電解電圧 1) と 1.94 V (電解電圧 2) という 2 つの電解電圧が算出された (Fig.3)。電解電圧 2 に関しては、Fig.4 の電解電圧に近く、3.6 V で O_2 の発生が観測されたため、 H_2O の酸化 ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) に伴う H_2 の発生電位であると考えられた (Fig.4 右)。電解電圧 1 に関しては、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の E^0 である +0.77 V に近い値であり、1.4 V で H_2 の発生が観測されたため、 Fe^{2+} の酸化 ($4\text{Fe}^{2+} \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 4\text{e}^-$) に伴う H_2 の発生電位であると考えられた (Fig.4 左)。

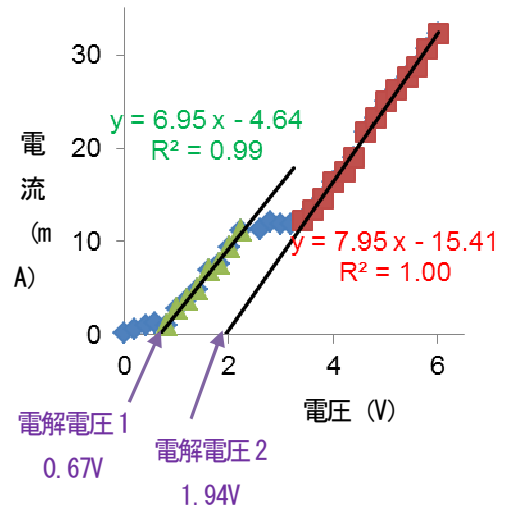


Fig.3 陽極槽の Fe^{2+} 濃度が 50 mM の場合の電圧と電流の関係および電解電圧.

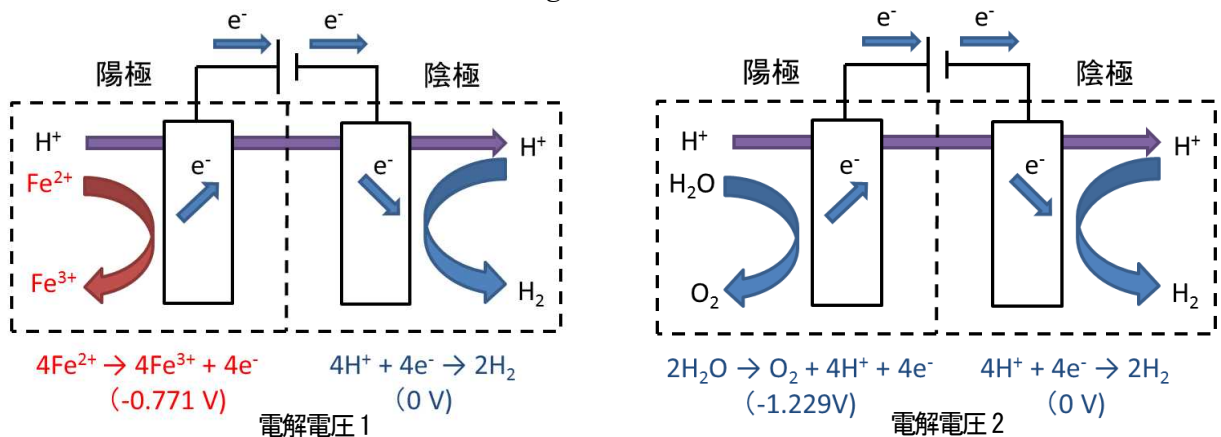


Fig.4 異なる 2 つの電解電圧が生じた仮説を表す模式図.

Fig.4 で示した仮説を明確に検証するために、陽極槽は、200 mM の硫酸溶液に硫酸鉄 (II) を加え、 Fe^{2+} 濃度が 0、25、50、75、100 mM である 5 種類の溶液 (40 mL) で満たした。陰極槽は、200 mM の硫酸溶液 (40 mL) で満たした。電源装置に接続し、電圧を 0~6 V まで 0.2 V ずつ変化させ、それぞれの電圧の時に流れる電流を測定した。Fig.2 と同じ方法で電圧と電流の関係に

強い正の相関を持つ区間における近似直線を算出し、近似直線のx切片から電解電圧1と2を求め、各6回で得られた電解電圧の平均値を算出した。陽極槽のFe²⁺濃度が25~100 mMのときの電解電圧1は、0.61~0.71 Vであり、4つの値はほぼ一致した。電解電圧2は、1.87~1.89 Vであり、Fe²⁺濃度が0 Mの電解電圧と共に5つの値はほぼ一致し、Fig.4 で示した仮説を支持した。更に、各電圧に対する6回の電流の測定値の平均値を算出し、x軸を電圧、y軸を電流としてプロットした (Fig.5 右)。陽極槽のFe²⁺濃度25~100 mMの場合は、電圧を上げていき、Fig.7 左の電解電圧1に達すると電流の増加が始まり、1.4~1.6Vに達すると陰極槽でH₂の発生が始まり、電解電圧2に達するまでは単調に増加し、電解電圧2に達した後は電流の増加が緩やかになり、陽極槽のFe²⁺濃度25 mMの場合は2.8 V、50 mMの場合は3.6 V、75 mMの場合は4.0 V、100 mMの場合は4.2 Vに達すると陽極槽でO₂の発生が始まり、Fe²⁺濃度0 mMの電圧と電流の関係と一致したことから、Fig.6 で示した仮説が検証でき、陽極槽でH₂Oの代わりにFe²⁺がFe³⁺に酸化される状態をつくれば、1V以下の低電圧電解によるH₂製造が可能であることが検証できた。

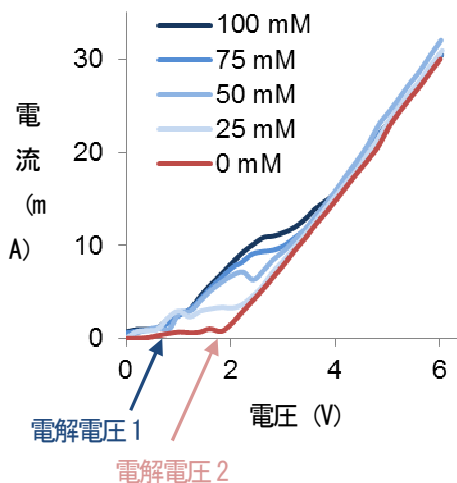


Fig.5 陽極槽のFe²⁺濃度が0~100 mMの場合の電圧と電流の関係。

2-2 光触媒を用いてFe³⁺を還元させようと計画した理由

Fig.6に光触媒によるFe³⁺の還元とFe²⁺の酸化を用いた低電圧電解を組み合わせた構想を示す。

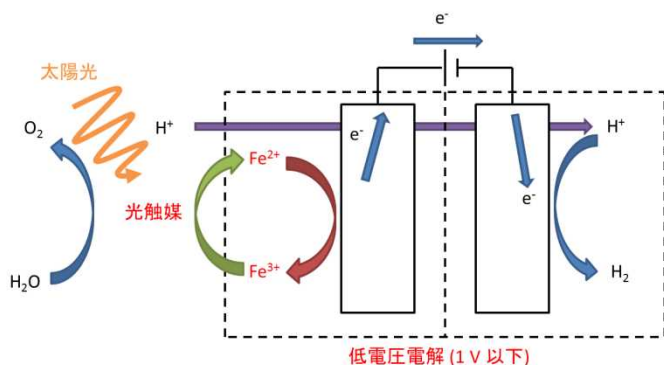
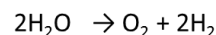
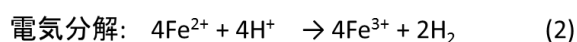
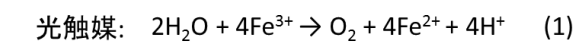


Fig.6 光触媒によるFe³⁺の光還元とFe²⁺を用いた低電圧電解を組み合わせた構想図。



2-1の結果から、半反応式(2)の反応によって、1V以下のH₂生産が可能であるが、その結果、Fe²⁺の消費が起きる。そのため、消費された分のFe²⁺を供給するか、生成されたFe³⁺を還元して、Fe²⁺に戻すことが必要である。Fe³⁺を還元する方法として、アスコルビン酸や硫化水素等の還元剤を用いる方法が一般的であるが、還元剤を精製・製造するのにエネルギーが必要になってしまうと、低電圧電解の長所がスポイルされる。そこで、光触媒に注目した。光触媒とは、「太陽光などの光のエネルギーを用いて、自らは何も変化することなく周りのものを変える働きをもつ触媒物質」の総称である。光触媒を用いた理由は、光触媒によって半反応式(1)の反応が起きれば、電解によってFe²⁺が酸化され、生成したFe³⁺をFe²⁺に再生でき、見方を変えると、Fe²⁺として蓄積した太陽光のエネルギーを用いて、水の電解電圧を下げるシステムを構築することになるからである。つまり、このシステムが完成すれば、光エネルギーをFe²⁺として蓄積し、必要なときに低電圧電解を行い、H₂エネルギーとして通常の水の電解電圧との電圧差のエネルギーを取り出せることになる。

2-3 二酸化チタンを用いた Fe³⁺ の光還元実験

Fig.6 で示した構想を達成するためには、可視光を用いた光触媒による Fe³⁺ の光還元を達成する必要がある。二酸化チタン (TiO₂) は代表的な光触媒であるが、紫外線にしか応答しない[1]。しかし、Fe²⁺ の酸化は低エネルギーで進んだため、Fe³⁺ の還元も紫外線よりエネルギーの低い可視光で進行するのではないかと考え、可視光を用いた TiO₂ による Fe³⁺ の光還元実験を行った。実験方法を説明する。硝酸鉄 (III) を用いて Fe³⁺ 濃度が 15 mM の試供水を調製した。70 mL の試供水と 1 g の TiO₂ を攪拌子 (長さ 2 cm) と共に、ガラス瓶 (容積 70mL) に入れた後、シリコン栓で口を塞いだ (Fig.7 左)。350 rpm でガラス瓶内の溶液を攪拌しながら、1,000 lm の LED 電球を 8 個 (紫外光は含まず、約 20,000lux、快晴時の太陽光の 10 分の 1 の強度) を用いて光を照射し、30 分後の Fe³⁺ と Fe²⁺ の濃度を測定した。比較として、暗箱の中で同じ実験を行った。Fe³⁺ が Fe²⁺ に還元された割合を示す「Fe³⁺ の還元率」を (3) 式のように定義した。

$$\text{Fe}^{3+} \text{ の還元率} = \frac{\text{実験後の Fe}^{2+} \text{ 濃度} - \text{実験前の Fe}^{2+} \text{ 濃度}}{\text{実験前の Fe}^{3+} \text{ 濃度}} \times 100 (\%) \dots (3)$$

結果を Fig.7 の右に示す。光を当てた場合の方が当てていない場合よりも、わずかであるが、Fe³⁺ の還元率が高かったことから、光触媒による Fe³⁺ から Fe²⁺ への還元が可能であることが分かった。

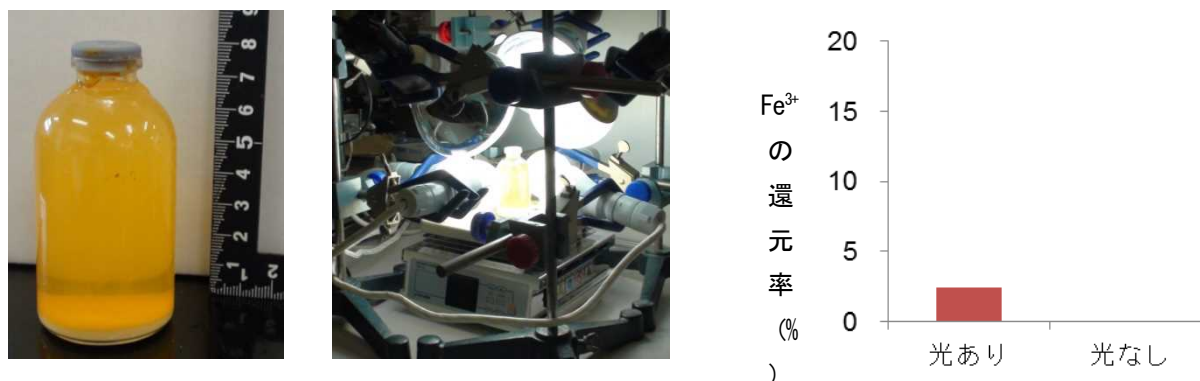


Fig.7 光触媒による Fe³⁺ の還元実験セット (左・中央) と TiO₂ を用いた Fe³⁺ の光還元実験の結果 (右) .

2-4 アニオンドーブ二酸化チタンを用いた Fe³⁺ の光還元実験

Fig.7 の結果は、TiO₂ が Fe³⁺ を Fe²⁺ に還元できる可能性を示した。TiO₂ の可視光による触媒活性を高める方法としてアニオンドーブがある。ドーブとは、半導体の性質を調節するために不純物を添加することであり、ドーブにより、電子や正孔の濃度やバンドギャップの大きさ等を調節し、目的とする性質を持った半導体を得ることができ、TiO₂ にアニオンとして、窒素[2]や硫黄[3,4]をドーブすることによって、可視光応答が高められたことが報告されている。窒素ドーブ TiO₂ の作製方法を説明する。0.125 mol の TiO₂ と

0.375 mol の尿素 (モル比 TiO₂/尿素=1/3) を乳鉢で良く混合した後、アルミナ坩堝に入れ、蓋をし、600 °C または 400 °C で 3 時間、加熱し、2 種類の窒素ドーブ TiO₂ を得た。更に、窒素ドーブの作製方法において、尿素の代わりにチオ尿素を用いて、2 種類の硫黄ドーブ TiO₂ を得た。実験は、1 g の窒素または硫黄ドーブ TiO₂ を用い、2-3 と同じ方法で行った (Fig.8)。4 種の光触媒による Fe³⁺ 還元率は、光ありの場合の方が光なしの場合より大きく、Fig.6 より大きかったため、TiO₂ に

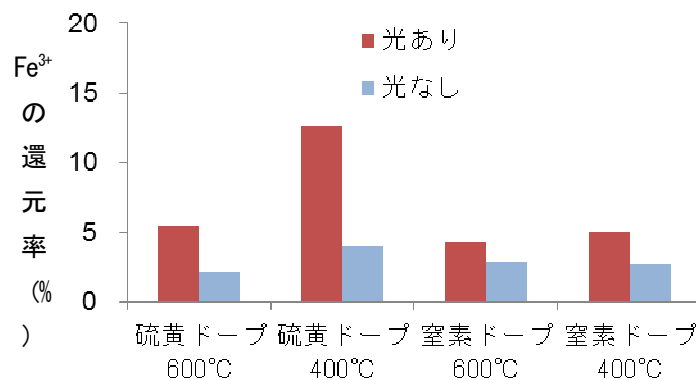


Fig.8 アニオンドーブ TiO₂ を用いた光還元実験の結果.

アニオンをドーブすることによって可視光による Fe^{3+} の光還元が増大することが分かった。特に、 400°C で合成した硫黄ドーブ TiO_2 は可視光による Fe^{3+} の光還元率が高いことが分かった。

2-5 硫黄ドーブ TiO_2 による Fe^{3+} の光還元を用いた低電圧電解実験

硫黄ドーブ TiO_2 を用いて Fig.6 の構想を実施した。陽極槽内の溶液が攪拌できるように、Fig.1 で示した電解装置の陽極槽を直円柱のプラスチック製の容器 (内径 3.5 cm × 高さ 6 cm) に変更し、攪拌子 (長さ 2 cm) を入れ、スターラー上に設置した。陽極槽は、200 mM の硫酸溶液に硫酸鉄 (III) を加え、 Fe^{3+} 濃度が 150 mM の溶液 (70 mL) で満たし、2-3 において 400°C で合成した硫黄ドーブ TiO_2 (3 g) を入れ、陰極槽は、200 mM の硫酸溶液 (40 mL) で満たした。陽極槽の攪拌速度は 300 rpm とし、Fig.7 と同じ光源を用いて陽極槽に光を照射した (Fig.9 左)。電源装置に接続し、Fig.2 と同じ方法で測定した (Fig.9 右)。比較として、光を照射しなかった場合も掲載した。光を当てた場合は当てなかった場合よりも同じ電圧に対しての電流値が大きかったことから、Fig.6 で示した構想である、陽極槽の中で可視光と光触媒による Fe^{3+} から Fe^{2+} への還元と陽極近傍における Fe^{2+} の酸化による低電圧電解を組み合わせた H_2 生成は実現可能であることが示された。

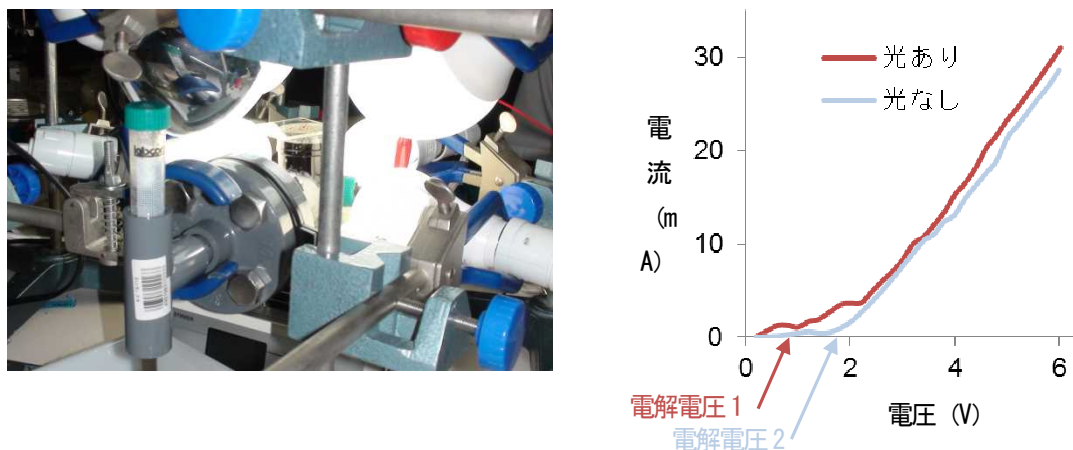


Fig. 9 硫黄ドーブ TiO_2 による Fe^{3+} の光還元を用いた電解実験のセット (左) と実験の結果 (右) .

3 結論

3-1 成果

本研究では、可視光と光触媒による Fe^{3+} から Fe^{2+} への還元と Fe^{2+} の酸化による 1 V 以下の低電圧電解を組み合わせればエネルギー消費を半減させた H_2 生成が可能であることを示した。このシステムが完成すれば、光エネルギーを Fe^{2+} として蓄積し、必要なときに低電圧電解を行い、 H_2 エネルギーとして通常の水の電解電圧との電圧差のエネルギーを取り出せることになる。

3-2 今後の課題

可視光によって Fe^{3+} の還元が更に効率良く起きる光触媒を開発する。その後、長期間における Fe^{3+} の光還元実験を行い、低電圧電解における H_2 製造の安定性を検証する。

4 参考文献

- [1] 安保正一, 堂免一成ら, 可視光応答型光触媒開発の最前線, エヌ・ティー・エス(2002).
- [2] Y. Nosaka, M. Matsushita, J. Nishino and A. Y. Nosaka, Science and Technology of advanced Materials, 6, 143-148 (2005).
- [3] T. Ohno, T. Mitsui and M. Matsumura, Chem. Lett., 32, 364 (2003).
- [4] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui and M. Matsumura, Appl. Catal. A: General, 265, 115-121 (2004).