

# 茶粕による鉄イオンの光還元を活用した 省エネルギー水電解による水素製造

学校法人静岡理工科大学 静岡北高等学校 科学部 水質班

## 1. 研究目的

現在の水素 (H<sub>2</sub>) 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。しかし、通常の電解では、H<sub>2</sub>Oから酸素 (O<sub>2</sub>) を発生させる電位であるO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Oの酸化還元準位 (E<sup>0</sup>) は+1.23Vであることに加えて、O<sub>2</sub>発生時の過電圧が大きいためにトータル3V程度必要である。リン酸イオンを鉄電解で除去する実験では、リン酸イオンは陽極から溶出する鉄イオンと反応してリン酸鉄を形成するため、水中のリンを回収できた (Fig.1)。そ

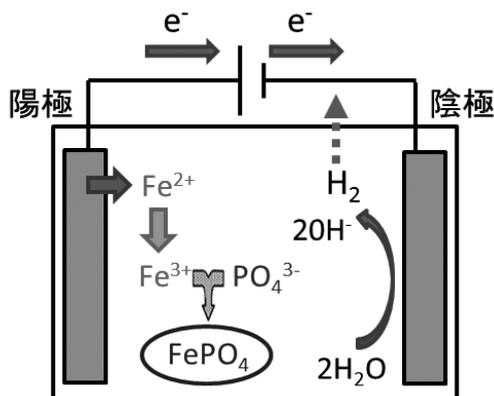


Fig.1 鉄電解を用いたリン酸イオン除去の模式図

の際、1.5V程度でH<sub>2</sub>Oの電解が起きることがあった。上記の通り、この電圧では、H<sub>2</sub>Oの電解は起きないため、電極から溶出した鉄イオンの影響であると考えた。Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>のE<sup>0</sup>は+0.77Vであるため、H<sub>2</sub>Oの代わり

にFe<sup>2+</sup>がFe<sup>3+</sup>に酸化されたとすると、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、1V以下の電圧での電解が期待でき、H<sub>2</sub>製造コストを半減できる。

## 2. Fe<sup>2+</sup>を用いた低電圧電解によるH<sub>2</sub>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.2)。陽極と陰極には、白金電極 (白金めっき付チタン電極 DG、ケニス株式会社製) 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1.8cm) の下方から電極の先端 (長さ3cm×幅1cm、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て製作した。陽極槽と陰極槽の隔壁は、透析用半透膜 (4cm×4cm) 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て製作し、陽極槽と陰極槽の間に塩ビ管 (内径1.3cm×長さ5cm) を用いて固定した。

H<sub>2</sub>O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200mMの硫酸溶液 (各40mL、計80mL) で満たし、電源装置に接続した (Fig.3左と中央)。電源装置の電圧を0~6Vまで0.2V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

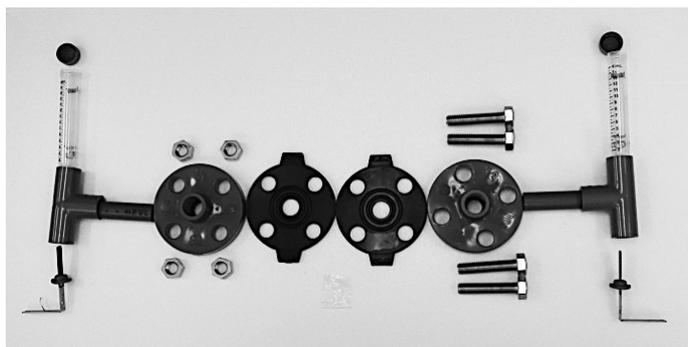
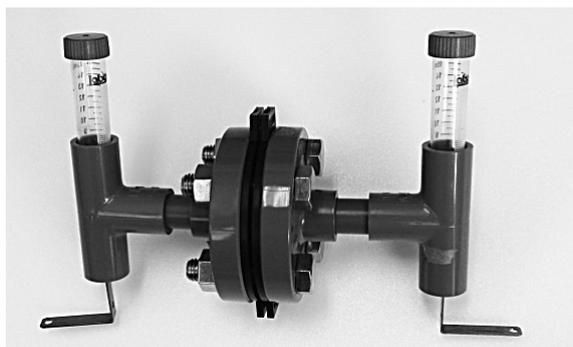


Fig.2 電解装置 (左) と 電解装置に用いた部品 (右)

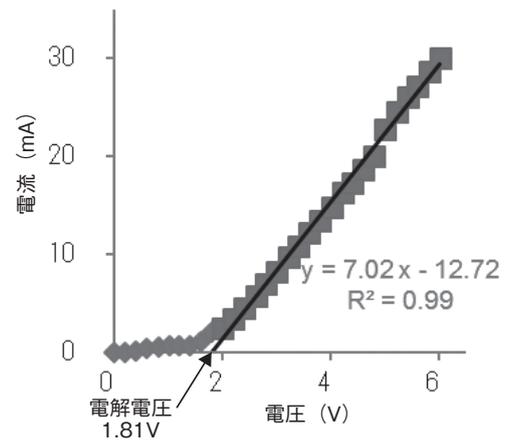
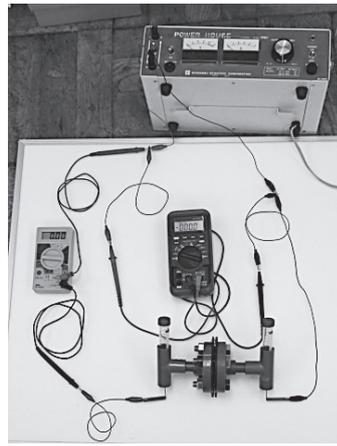
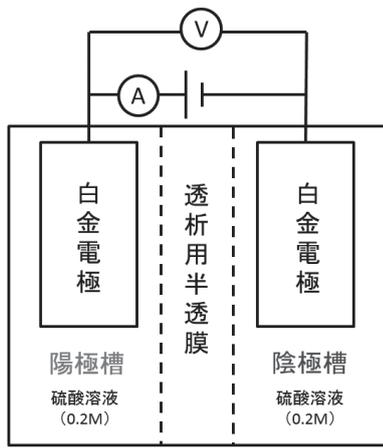


Fig.3 電解電圧を測定した実験セットの模式図(左)と写真(中央)および硫酸溶液を用いた結果(右)

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.3右)。この直線のx切片が $H_2O$ が電解される電圧を示す。Fig.3右では1次方程式 $7.02x - 12.72 = 0$ の解である $x \approx 1.81$  (V) が $H_2O$ が電解された電圧である。 $O_2/H_2O$ の $E^0$ である+1.23Vと $O_2$ 発生の過電圧を加えた値に近く、目視でも、 $H_2$ が2.2Vで、 $O_2$ が2.6V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。

陽極槽に $Fe^{2+}$ を加えて、電解電圧を測定した。Fig.3の実験セットを用い、陽極槽は、200mMの硫酸溶液に硫酸鉄(II) (和光純薬、特級)を加え、 $Fe^{2+}$ 濃度が50Mの溶液(40mL)で満たし、陰極槽は、200mMの硫酸溶液(40mL)で満たした。電源装置に接続し、電圧を0~6Vまで0.2V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、0.67V (電解電圧1)と1.94V (電解電圧2) という2つの電解電圧が算出された (Fig.4)。電解電圧2は、Fig.3の電解電圧に近く、

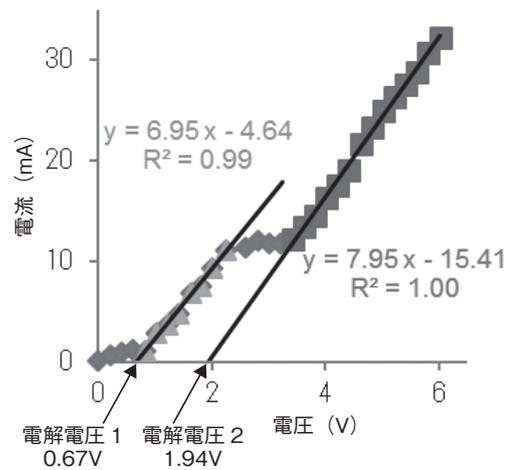


Fig.4 陽極槽の $Fe^{2+}$ 濃度が50mMの場合の電圧と電流の関係および電解電圧

3.6Vで $O_2$ の発生が観測されたため、 $H_2O$ の酸化 ( $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ ) に伴う $H_2$ の発生電位であると考えられた (Fig.5右)。電解電圧1は、 $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ の $E^0$ である+0.77Vに近い値であり、1.4Vで $H_2$ の発生が観測されたため、 $Fe^{2+}$ の酸化 ( $4Fe^{2+} \rightarrow 4Fe^{3+} + 4e^-$ ) に伴う $H_2$ の発生電位であると考えられた (Fig.5左)。

Fig.5で示した仮説を明確に検証するために、陽極

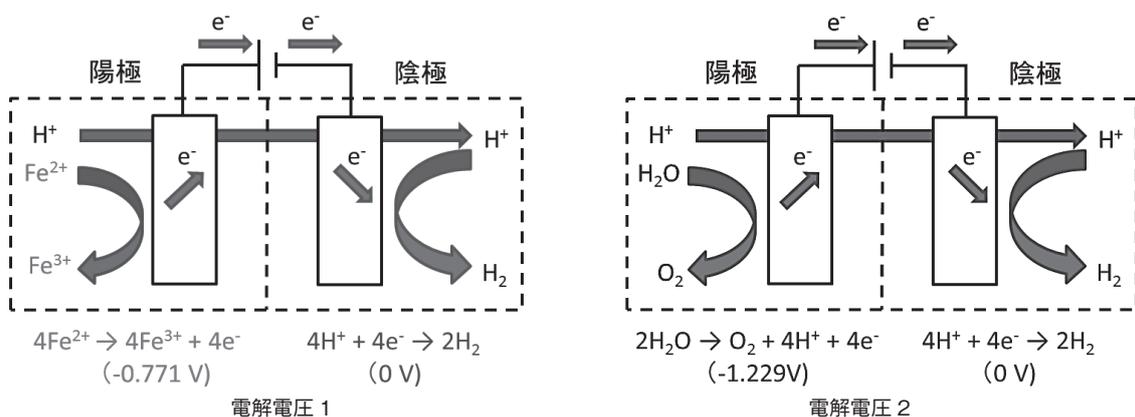


Fig.5 異なる2つの電解電圧が生じた仮説を表す模式図

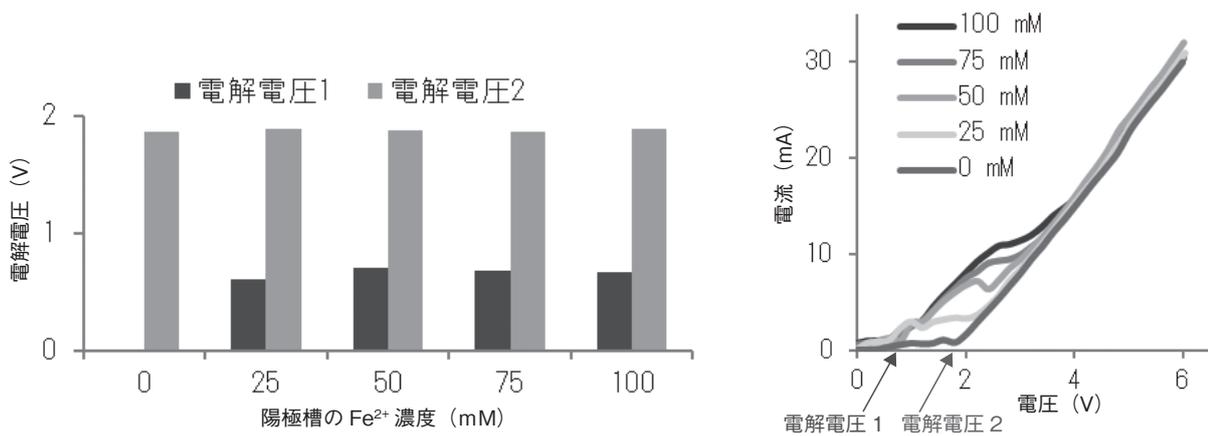


Fig.6 陽極槽のFe<sup>2+</sup>濃度が0~100mMの場合の電解電圧(左)および電圧と電流の関係(右)

槽は、200mMの硫酸溶液に硫酸鉄(II)を加え、Fe<sup>2+</sup>濃度が0、25、50、75、100mMである5種類の溶液(40mL)で満たした。陰極槽は、200mMの硫酸溶液(40mL)で満たした。電源装置に接続し、Fig.4と同じ方法で近似直線のx切片から電解電圧1と2を求めた(Fig.6左)。陽極槽のFe<sup>2+</sup>濃度が25~100mMのときの電解電圧1は、0.61~0.71Vであり、4つの値はほぼ一致した。電解電圧2は、1.87~1.89Vであり、Fe<sup>2+</sup>濃度が0Mの電解電圧と共に5つの値はほぼ一致し、Fig.5で示した仮説を支持した。更に、x軸を電圧、y軸を電流としてプロットした(Fig.6右)。陽極槽のFe<sup>2+</sup>濃度25~100mMの場合の電流値は、電圧がFig.6左の電解電圧1に達すると増加が始まり(1.4~1.6Vに達すると陰極槽でH<sub>2</sub>が発生)、電解電圧2に達するまでは単調に増加し、電解電圧2に達した後は緩やかな増加に変わり、Fe<sup>2+</sup>濃度が0mMの電圧と電流の関係の直線部分と一致(陽極槽のFe<sup>2+</sup>濃度25mMの場合には2.8V、50mMの場合には3.6V、75mMの場合には4.0V、100mMの場合には4.2Vに達すると陽極槽でO<sub>2</sub>が発生)したことから、Fig.6で示した仮説が検証でき、陽極槽において、H<sub>2</sub>Oの代わりにFe<sup>2+</sup>がFe<sup>3+</sup>に酸化される状態をつくれれば、1V以下の低電圧電解によるH<sub>2</sub>

製造が可能であることが検証できた。

### 3. 光触媒を用いてFe<sup>3+</sup>を還元させようと計画した理由

Fig.7に光触媒によるFe<sup>3+</sup>の還元とFe<sup>2+</sup>の酸化を用いた低電圧電解を組み合わせた構想図を示した。Fig.6の結果から、半反応式(2)の反応によって、1V以下でのH<sub>2</sub>生産が可能であるが、その結果、Fe<sup>2+</sup>の消費が起きる。そのため、消費された分のFe<sup>2+</sup>を供給するか、生成されたFe<sup>3+</sup>を還元して、Fe<sup>2+</sup>に戻す必要がある。Fe<sup>3+</sup>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Fe<sup>2+</sup>が酸化され、生成したFe<sup>3+</sup>をFe<sup>2+</sup>に再生でき、見方を変え、Fe<sup>2+</sup>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

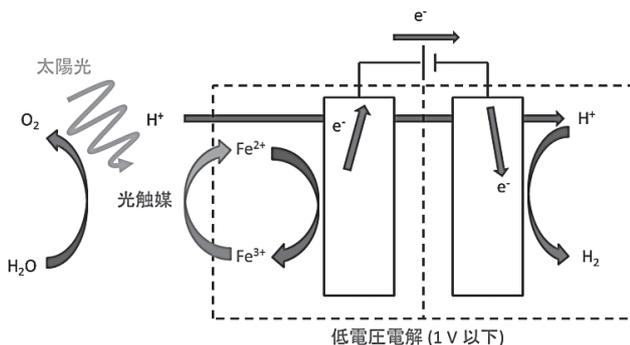
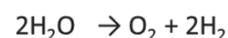
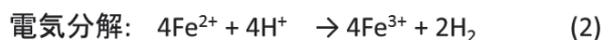
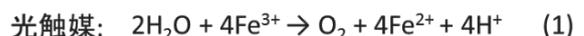


Fig.7 光触媒によるFe<sup>3+</sup>の光還元とFe<sup>2+</sup>を用いた低電圧電解を組み合わせた構想図



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 $\text{Fe}^{2+}$ として蓄積し、必要なときに低電圧電解を行い、 $\text{H}_2$ 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。

#### 4. 二酸化チタンを用いた $\text{Fe}^{3+}$ の光還元実験

Fig.7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 $\text{Fe}^{3+}$ の光還元を達成する必要がある。二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 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、 $\text{Fe}^{2+}$ の酸化は低エネルギーで進んだため、 $\text{Fe}^{3+}$ 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 $\text{TiO}_2$ による $\text{Fe}^{3+}$ 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 $\text{Fe}^{3+}$ 濃度が15mMの試供水を調製した。70mLの試供水と1gの $\text{TiO}_2$ を攪拌子 (長さ2cm) 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.8左)。350rpmでガラス瓶内の溶液を攪拌しながら、1,000lm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 $\text{Fe}^{3+}$ と $\text{Fe}^{2+}$ の濃度を測定した [2]。比較として、暗箱の中で同じ実験を行った。 $\text{Fe}^{3+}$ が $\text{Fe}^{2+}$ に還元された割合を示す「 $\text{Fe}^{3+}$ の還元率」を (3) 式のように定義した。

結果をFig.8の右に示す。可視光を当てた場合の方が、光を当てていない場合よりも、わずかであるが、 $\text{Fe}^{3+}$ の還元率が高かったことから、光触媒による $\text{Fe}^{3+}$ から $\text{Fe}^{2+}$ への還元が可能であることが分かった。

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

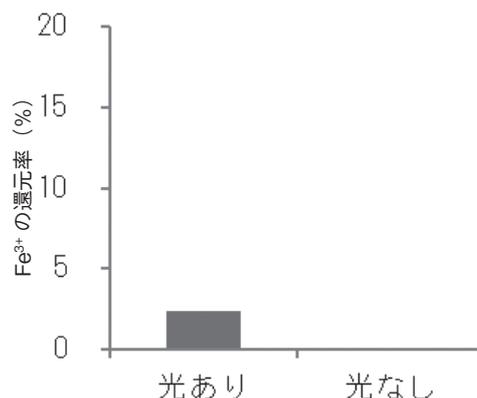


Fig.8 光触媒による $\text{Fe}^{3+}$ の還元実験セット (左・中央) と $\text{TiO}_2$ を用いた $\text{Fe}^{3+}$ の光還元実験の結果 (右)

#### 5. アニオンドープ二酸化チタンを用いた $\text{Fe}^{3+}$ の光還元実験

Fig.8の結果は、 $\text{TiO}_2$ が $\text{Fe}^{3+}$ を $\text{Fe}^{2+}$ に還元できる可能性を示した。 $\text{TiO}_2$ 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プがある。ドープとは、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、ドープにより、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、 $\text{TiO}_2$ にアニオンとして、窒素 [3] や硫黄 [4,5] をドープすることによって、可視光応答が高められたことが報告されている。窒素ドープ $\text{TiO}_2$ の作製方法を説明する。0.125molの $\text{TiO}_2$ と0.375molの尿素 (モル比 $\text{TiO}_2$ /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℃または400℃で3時間、加熱し、2種類の窒素ドープ $\text{TiO}_2$ を得た。更に、窒素ドープの作製方法において、尿素有代わりにチオ尿素を用いて、2種類の硫黄ドープ $\text{TiO}_2$ を得た。実験は、1gの窒素または硫黄ドープ $\text{TiO}_2$ を用い、Fig.8と同じ方法で行った (Fig.9)。4種の光触媒による $\text{Fe}^{3+}$ 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.8より大きかったため、 $\text{TiO}_2$ にアニオンをドープすることによって可視光による $\text{Fe}^{3+}$ の光還元が増大することが分かった。特に、400℃で合成した硫黄ドープ $\text{TiO}_2$ はこれまでの最大値である13%の還元率を得たことから、硫黄ドープ $\text{TiO}_2$ は可視光による $\text{Fe}^{3+}$ の光還元率が高いことが分かった。

#### 6. 茶葉を用いた $\text{Fe}^{3+}$ の光還元実験

Fig.9よりも高い $\text{Fe}^{3+}$ 還元率を達成するために、ドー

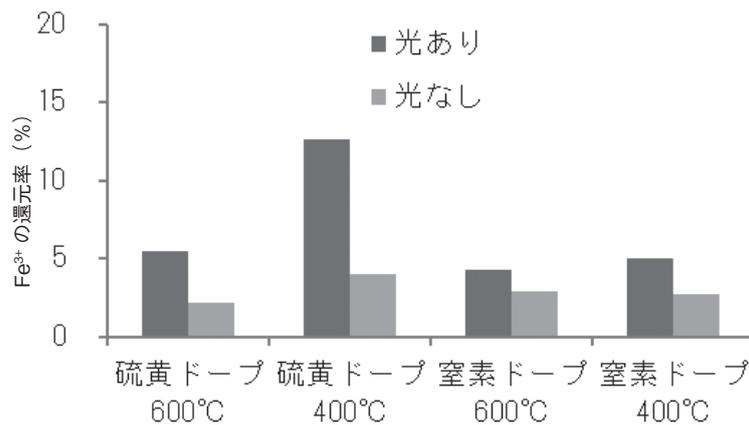


Fig.9 窒素ドープTiO<sub>2</sub>と硫黄ドープTiO<sub>2</sub>を用いたFe<sup>3+</sup>の光還元実験の結果

ブや攪拌方法の工夫や他の触媒との混合等を試したが、目立った成果を得られないで悩んでいる時に、科学部の出し物と研究紹介を兼ねて、鉄イオンとポリフェノール（以降PP）を用いた「布の黒染め」を行った。黒染めは日本古来の染色技術で、お茶に含まれているPPと鉄イオンが錯体を形成すると、発色する。黒染めは光によって簡単に色褪せが起きないため、光触媒として活用できるのではないかと考え、茶葉を用いた光還元実験を行った。1gの茶葉（静岡茶、アスコルビン酸添加なし）を用い、Fig.8と同じ方法で行った（Fig.10）。比較として、1gのコーヒー粉、15mM（試水のFe<sup>3+</sup>濃度と等量）のアスコルビン酸、クエン酸、酢酸を用いた。PPはコーヒー粉に茶葉より少なく含まれ、アスコルビン酸は茶葉に、クエン酸はコーヒー粉に、酢酸は茶葉とコーヒー粉にわずかに含まれているからである[6]。光なしの場合、Fe<sup>3+</sup>還元率は、アスコルビン酸≒茶葉>コーヒー粉>クエン酸>酢酸であったことから、茶葉または茶葉の可溶成分によってFe<sup>3+</sup>は還元されることが分かった。茶葉にはアスコルビン酸が添加されおらず、コーヒー粉のFe<sup>3+</sup>還元率も高かったことから、PPがFe<sup>3+</sup>の還元に関与したと考えられた。光ありの場合のFe<sup>3+</sup>還元率の順位は光なしの場合と同じであったが、光ありの場合と光なしの場合の差が大きかった

のは、コーヒー粉>クエン酸>茶葉>アスコルビン酸>酢酸であった。クエン酸は、青写真の実験等に用いられるように、光還元を促進する有機酸であるため、コーヒー粉と茶葉に含まれているPPが光還元にも関与したと考えられた。

### 7. 茶粕によるFe<sup>3+</sup>の光還元を用いた低電圧電解実験

静岡県は茶飲料とコーヒー飲料の生産量が全国一であるため、大量に廃棄される茶粕やコーヒー粕を乾燥し、ペレット状に加工して、ボイラー燃料として利用する取り組みを行っているが、もし茶粕やコーヒー粕をFe<sup>3+</sup>還元触媒にした低電圧電解による水素製造が可能になれば、新たなエネルギー生産法を構築できると考えた。

最初に、茶粕によるFe<sup>3+</sup>の光還元実験を説明する。20gの茶葉を24時間、1Lのイオン交換水に浸けた後、洗浄し、60℃で48時間、乾燥して茶粕を準備した。200mMの硫酸溶液に硫酸鉄（Ⅲ）を加え、Fe<sup>3+</sup>濃度が150mMの試水を調整した。70mLの試水と2gの茶粕を用い、Fig.8と同じ方法でFe<sup>3+</sup>を光還元させた（Fig.11左）。比較として、光を照射しない場合を掲載した。出がらしの状態である茶粕と、Fig.8～10の実験で用いた10倍のFe<sup>3+</sup>濃度を用いたにも関わらず、Fe<sup>3+</sup>還

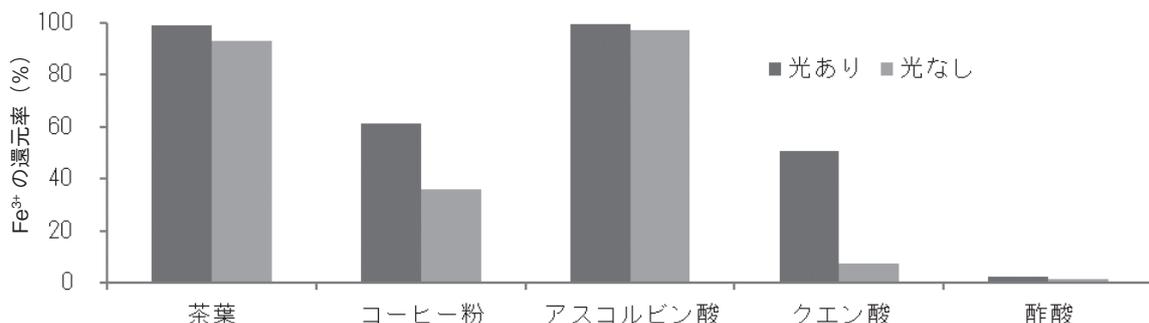


Fig.10 茶葉とコーヒー粉および有機酸を用いたFe<sup>3+</sup>の光還元実験の結果

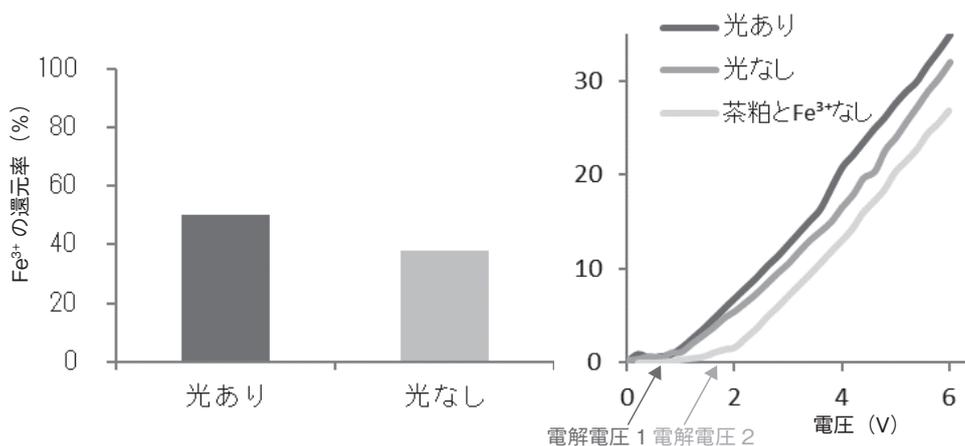


Fig.11 茶粕を用いたFe<sup>3+</sup>の光還元実験の結果(左)と電解実験の結果(中央と右)

元率は光ありで50%、光なしで38%であり、1gの触媒あたりが還元したFe<sup>3+</sup>量は硫黄ドープTiO<sub>2</sub>を用いた場合の20倍であったため、茶粕を用いてもFe<sup>3+</sup>を効率よく還元できることが分かった。更に、Fe<sup>3+</sup>の還元率は、光ありの場合>光なしの場合であったため、Fig.7で示した「光エネルギーをFe<sup>2+</sup>として蓄積する」触媒または還元剤として茶粕は活用できることが分かった。

次に、低電圧電解実験を説明する。上記の光還元実験後の溶液をFig.3の電解装置の陽極槽に移し、陰極槽は、200mMの硫酸溶液(40mL)で満たした。電源装置に接続し、Fig.4と同じ方法で測定した(Fig.11右)。比較として、事前の還元実験で光を照射しなかった溶液を陽極槽に入れた場合と茶粕とFe<sup>3+</sup>を入れない200mMの硫酸のみの溶液を陽極槽に入れた場合も掲載した。

茶粕とFe<sup>3+</sup>を入れた場合は入れなかった場合よりも、同じ電圧に対しての電流値が大きく、茶粕とFe<sup>3+</sup>を入れた場合は1.6Vで、茶粕とFe<sup>3+</sup>を入れない場合は2.4Vで、陰極槽におけるH<sub>2</sub>の発生が観察された。茶粕とFe<sup>3+</sup>を入れた場合と入れなかった場合の電解電圧1と電解電圧2がFig.4と6の結果と一致したことから、茶粕によってFe<sup>3+</sup>から生成されたFe<sup>2+</sup>が陽極近傍で酸化され、電解電圧が下げられたことが分かった。また、光ありの方が光なしの場合よりも同じ電圧に対する電流値が大きかったことは、茶粕が光触媒のようにFe<sup>3+</sup>の光還元を促進させたことを示した。更に、硫黄ドープTiO<sub>2</sub>を用いた電解における電流量より大きかったことから、茶粕によるFe<sup>3+</sup>の還元と電解によるH<sub>2</sub>生成の組み合わせた効果が大きいことが検証できたため、可視光と茶粕を用いたFe<sup>3+</sup>からFe<sup>2+</sup>への還元とFe<sup>2+</sup>の酸化による1V以下の低電圧電解を組み合わせれば安全・安価かつエネルギー消費を半減させた

H<sub>2</sub>製造が可能であることが示された。

## 8. 結論

可視光と茶粕を用いたFe<sup>3+</sup>からFe<sup>2+</sup>への還元とFe<sup>2+</sup>の酸化による1V以下の低電圧電解を組み合わせれば安全・安価かつエネルギー消費を半減させたH<sub>2</sub>製造が可能である。そのため、光エネルギーをFe<sup>2+</sup>として蓄積し、必要なときに低電圧電解を行い、通常の水の電解電圧との電圧差のエネルギーをH<sub>2</sub>として取り出せる。今後の課題は、茶粕によるFe<sup>3+</sup>の光還元メカニズムと水素製造の持続性の検証である。

## 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. 日本分析化学会北海道支部, 水の分析. 第4版, 化学同人, 185-192 (1994) .
3. Y. Nosaka, M. Matsushita, J. Nishino and A. Y. Nosaka, Science and Technology of advanced Materials, 6, 143-148 (2005) .
4. T. Ohno, T. Mitsui and M. Matsumura, Chem. Lett., 32, 364 (2003).
5. T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui and M. Matsumura, Appl. Catal. A: General, 265, 115-121 (2004).
6. 文部科学省科学技術・学術審議会資源調査分科会編:7訂日本食品標準成分表, 大蔵省印刷局, 東京 (2015) .