

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02506

研究課題名(和文) マイクロ流路内における電極反応の解析と高効率透水型多孔質電極の開発

研究課題名(英文) Development of permeable porous-carbon-electrodes and analysis of electrochemical reaction in microchannel

研究代表者

中川 浩行 (Nakagawa, Hiroyuki)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：40263115

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,000,000円

研究成果の概要(和文)：ファイバーテンプレート法により、マイクロチャンネルを有する炭素電極を作製した。炭素化時の電極の収縮を抑制する方法として、収縮率の低い炭素を原料ゾルに混合する方法を開発した。作製した炭素電極のマイクロチャンネルは30～50 μmであり、水を流した時の圧力損失が理論値に近く、マイクロチャンネルが電極内を貫通していることがわかった。開発した流通型の電気化学反応器でFe³⁺の還元反応を実施したところ、電極表面近傍へのイオンの拡散抵抗は小さいが、電極外部からのイオンの拡散が律速であることが示唆された。この事実は、マイクロチャンネル内の電極反応のモデル計算からも確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

効率的な電気化学反応器の開発としてマイクロ流路を有する透水型の炭素電極を作製し、液を流通させながらモデル反応で電気化学還元を進行させることに成功した。この形式の反応器はこれまでにない新しいものである。マイクロ流路内の反応について、種々の検討から物質移動を考慮した反応モデルを構築し、実験結果を表せることを示した。マイクロ流路内の電気化学反応というこれまでにない反応場のモデル化に成功しており、効率的な反応器開発に貢献できるものである。

研究成果の概要(英文)：Carbon electrode including microchannel was prepared utilizing fiber-templating method. Shrinkage of electrode during carbonization could be suppressed by mixing adding carbon to sol of raw material. Size of microchannel of carbon electrode is distributed from 0.03 - 0.05 mm, and pressure drop of water flow coincides with theoretical value, indicating that microchannel passes through the electrode. Electrochemical reduction of Fe³⁺ was performed using the novel flow-type electrochemical reactor, and it was suggested that diffusion of ions from outside of the electrode is rate-determining step whereas diffusion resistance to the reaction surface of the electrode. Model calculation in the microchannel support this hypothesis.

研究分野：反応工学

キーワード：Electrochemical reactor Fenton reaction Permeable electrode

1. 研究開始当初の背景

電気化学反応は、電極を利用して直接的に酸化・還元を行うものであり、危険で有害性の高い酸化・還元剤や高価な触媒の使用を抑えることが可能である。さらに反応速度は、電流値を制御することで容易にコントロールでき、反応が暴走するリスクも低い。そのため、高効率かつ安全で環境負荷の低い反応プロセスとして、その応用が今後さらに期待されるものであるが、一般的な電気化学反応器は、平板もしくはロッド状の電極を用いた回分式反応器である。体積当たりの表面積は小さい上に回分と非定常操作であるために効率が低く、安定な運転にも支障がある。流通反応器による連続操作と高反応面積によるハイスループットを可能にする電気化学反応器の開発が求められている。本研究では、マクロ孔を有する炭素を電極として用い、マクロ孔をマイクロ流路として反応液を流通させる電気化学反応器を提案する。マイクロ流路による高反応面積と低物質移動抵抗の効果が期待できるが、このような検討を行っている例はほとんどないが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、電気化学反応の解析を可能とする貫通孔を有する炭素電極の作製および電気化学反応の速度論的な検討を行うことを目的とする。貫通孔を有する炭素電極は、熱可塑性の高分子繊維を用いたファイバートンプレート法を応用して作製する。また、速度論的な検討を行うモデル反応としては、アノード上での Fe^{3+} から Fe^{2+} への還元反応を用いる。

3. 研究の方法

(1) 炭素電極の作製

内径 11 mm、長さ 60 mm のパイレックス管にナイロン繊維を充填した後に、レゾルシノールホルムアルデヒドゾル (RF ゾル、触媒：炭酸ナトリウム) を流し込み、50 °C、24 時間保持でゲル化した RF ゲルを調製した。RF ゲルは純水中で処理することにより触媒の炭酸ナトリウムを溶出・洗浄し、その後 *t*-ブチルアルコールで溶媒置換した後に真空条件下、15 °C で凍結乾燥を行った。このようにして得られた試料を窒素流通下 1000 °C で熱処理することによりマイクロ八ニカム電極を得た。熱処理条件は以下の通りである。10 °C/min で 250 °C まで昇温後 1 時間保持し、その後 5 °C/min で 1000 °C まで昇温し 1 時間を行った。

熱処理中の電極の収縮を抑制するため、炭素粉を RF ゾルに混合した試料も調製した。炭素粉は、繊維を入れずに調製した RF ゲルを 5 °C/min、500 °C 1 時間保持で炭化した後にホモジナイザーで微粉化した (RF パウダー)。以後、粉末を分散させていない多孔質炭素を REF、グラファイトを 10wt% 分散させた多孔質炭素を G10、RF パウダーを 10wt%、20wt% 分散させたものをそれぞれ RF10、RF20 と表記する。

(2) 電極の作製

多孔質炭素の周囲に導電性の接着剤を塗り、電気接点として 0.05 mm の銅板を巻き付け、電気接点を作った。さらに熱可塑性のチューブをかぶせ、内径 8 mm のガラス管とつなげた。最後に漏水防止のためにシーリングを行った。以上のようにして作製した電極を流通型電気化学反応器の陰極として利用した。

(3) 電気化学実験

図 1 に実験装置の概略図を示す。反応器は陰極の反応に注目するために、陰極槽と陽極槽をガラスフィルター板で分離した 2 槽型の反応器を用いた。ガラスフィルター板は 10 mm、板厚 3 mm、細孔径 40 ~ 100 μm のものを使用した。ガラスフィルター板は実験の直前に純水中で真空引きを行った。参照電極 (Ag/AgCl) を基準とした陰極電位 V_c をポテンショスタットで制御した。試料液はペリスタポンプによって供給した。

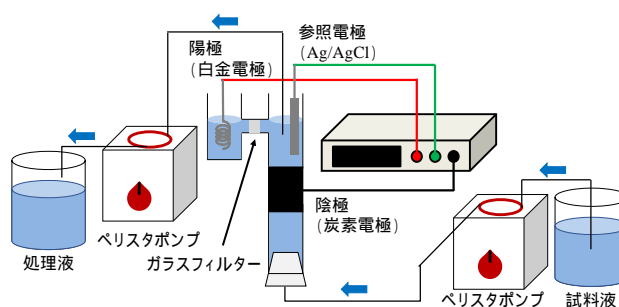


図 1 電気化学実験装置図

4. 研究成果

(1) RF ゲルの炭化特性

W [g] は対象物の重量、 W_0 [g] は炭素化前の各試料の重量を示す。ただし、繊維、RF ゲルでは W_0 は炭素化前の REF の重量とした。図 2 より 400 °C 付近に注目すると、繊維の重量が急激に減少し 0 になっている。また REF、G10、RF10、RF20 の重量も 400 °C 付近で急激に減少していることから、各試料中でも繊維が分解し揮発していることが分かった。また REF と RF ゲルの重量変化

に注目すると、400 以上で W/W_0 が一致している。つまり、繊維と RF ゲルの間に相互作用はなく、それぞれ単独で熱分解して揮発化が進行すると言える。また、体積収縮率の低い、つまり炭素化による重量変化の小さい粉末を分散していること、RF パウダーはグラファイトよりも炭素化時の体積収縮、重量変化が起こることから、炭素化後の試料の固体収率は G10、RF20、RF10、REF の順に大きくなった。RF ゲル単独での熱分解収率と各試料中の RF ゲル、繊維、RFP またはグラファイトの重量分率から 1000 での収率を計算すると、G10、RF20、RF10 はそれぞれ 0.32、0.29、0.28 となり、図 2 の値とおおむね一致することから、繊維と RF ゲル、グラファイト、RF パウダーの間に相互作用はなく、それぞれ単独で熱分解して揮発化が進行すると言える。

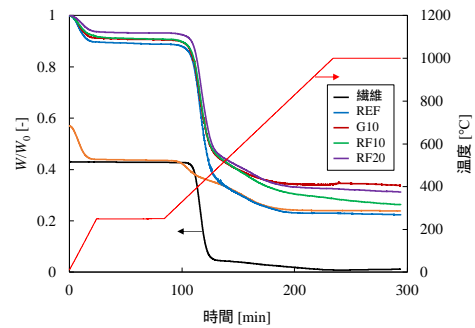


図 2 各試料の熱重量変化

(2) 多孔質炭素の性状

円柱状の各多孔質炭素の炭素化前の直径 d_b [mm]、長さ h_b [mm]、炭素化後の直径 d_c [mm]、長さ h_c [mm]、体積収縮率 [-] を表 1 に示す。また体積収縮率は式(1)によって求めた。

表 1 各多孔質炭素の体積収縮率

試料	d_b [mm]	h_b [mm]	d_c [mm]	h_c [mm]	体積収縮率 [-]
REF	11.0	14.6	8.1	10.5	0.61
G10	11.4	15.1	8.8	11.7	0.54
RF10	11.0	15.0	8.9	11.9	0.48
RF20	11.3	15.0	9.6	12.5	0.40

$$(\text{体積収縮率}) = 1 - ((\pi d_c^2 h_c) / 4) / ((\pi d_b^2 h_b) / 4) \quad (1)$$

表 1 より G10、RF10、RF20 は REF よりも体積収縮率が低くなっており、炭素化時のゲルの収縮の抑制に成功した。また REF、RF10、RF20 より、RF パウダーの重量分率が大きくなるほど体積収縮率は低くなる。次に高精細デジタルマイクロスコープで撮影した各多孔質炭素の断面画像と断面画像を解析することで求めたマイクロチャンネルの孔径分布を図 3-図 6 に示す。

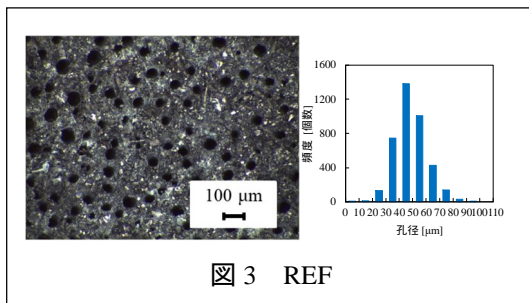


図 3 REF

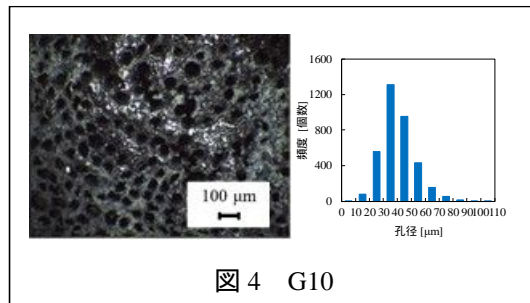


図 4 G10

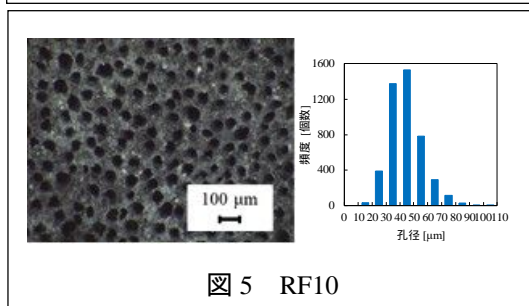


図 5 RF10

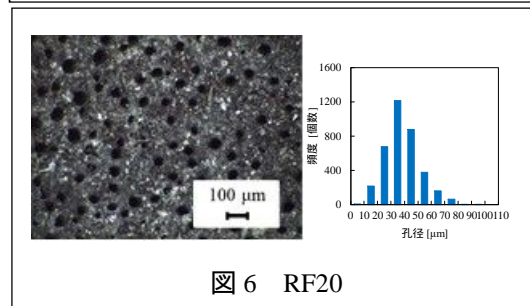


図 6 RF20

図 3-図 6 の断面画像にはすべて多数の黒丸が存在しており、繊維が揮発しマイクロチャンネルが形成されていることが分かる。各多孔質炭素のマイクロチャンネルの形状を確認すると、特に G10 の形状が歪んでいる。これはゲル部分とグラファイトの体積収縮率の差が大きいことから生じた歪みであると考えられる。また孔径分布に注目すると、REF、RF10 は 40 μm から 50 μm の孔が最も多いのに対して、G10、RF20 は 30 μm から 40 μm の孔が最も多いというように多孔質炭素によってマイクロチャンネルの孔径分布に差が生じている。次に断面画像と孔径分布から各多孔質炭素の個数基準の平均孔径 \bar{d} [μm]、総孔数 n [-] を求め、空隙率 ε [-]、電極内の流路表面積 S [m^2]、比表面積 S_v [m^2/m^3] を算出した結果を表 2 に示す。平均孔径 \bar{d} は孔径分布の孔径をすべて足し合わせ、個数で割ることで得た。また総孔数 n は、断面画像より写真当たり

の孔数と表 1 から求めた電極断面積によって算出した。

表 2 多孔質炭素の諸量

試料	\bar{d} [μm]	n [-]	ε [-]	S [m^2]	S_v [m^2/m^3]
REF	48.6	6300	0.23	0.010	19000
G10	40.4	7200	0.15	0.011	15000
RF10	44.1	7700	0.19	0.013	17000
RF20	38.6	5200	0.083	0.0078	8600

表 1 と 2 から、REF、RF10、RF20 について体積収縮率が低い試料は平均孔径が小さい。これはゲル部分の収縮によって炭素全体の収縮と孔の膨張が引き起こされるので、収縮と膨張のバランスによってこの傾向が生じていると考えられる。また体積収縮率が低いと平均孔径が小さくなることから、空隙率、比表面積も同様に小さくなる傾向にある。

(3) 圧力損失

多孔質炭素を電極化し、図 1 の流通型電気化学反応器を用いて線速度 $u = 0.15 \text{ cm/s}$ で純水を流したときの電極長さ当たりの圧力損失 P [kPa/cm] と圧力損失の理論値を表 3 に示す。各電極で線速度 $u = 0.15 \text{ cm/s}$ で試料を流した際のレイノルズ数 Re [-] を算出したところすべての電極で $Re \ll 2000$ となったことから、Hagen-Poiseuille 式を用いて圧力損失の理論値を算出した。マイクロチャンネルの形状が歪んでいない REF、RF10、RF20 では体積収縮率が低いと圧力損失は小さくなっている。また圧力損失を比較すると REF は実験値が理論値の 3 倍以上になっているのに対し、G10、RF10、RF20 は実験値が理論値の 2 倍以下になった。よって炭素化時の収縮の抑制に成功したことで、マイクロチャンネルの崩壊も抑制され、電極内の流路の単純化に成功したと考えられる。また RF20 の実験値は理論値よりも小さくなったが、これは孔径に分布があることから生じたと考えられる。

表 3 圧力損失

電極	ΔP [kPa/cm]	理論値 [kPa/cm]
REF	0.62	0.20
G10	0.41	0.29
RF10	0.36	0.24
RF20	0.28	0.32

(4) 電気化学反応器を用いた Fe^{3+} の還元とマイクロチャンネル内の反応モデルの構築

作製した各電極の比較を行うために、反応器に供給する試料液の線速度を 0.28 cm/s とし、それぞれの電極で V_c を変化させて Fe^{3+} の還元を行った。この時試料液は $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 3 \text{ mM}$ 、 $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0 = 0.5 \text{ M}$ とし、 Fe^{3+} の析出を抑制するためにシュウ酸を加えた。このときの各 V_c の電流値と処理液の Fe^{2+} 濃度を図 7 に示す。すべての電極で V_c を下げると Fe^{2+} 濃度が増加する傾向にあるが、REF は他の電極よりも Fe^{2+} の濃度が同じ V_c でも低くなっており、還元速度が低いと言える。これは、REF は表 2 より平均孔径が大きく、また空隙率も高いため、他の電極よりも電気抵抗が大きいたことが可能性としてあげられる。また、 Fe^{3+} の還元反応に対する電流効率を算出したところ、 V_c によらず概ね 0.6 程度であり、流量の影響もほとんど見られなかった。流量を上げると電極表面近傍における物質移動が促進されるが、その影響がないということは、マイクロチャンネル内のバルクから電極表面への物質移動抵抗は反応速度にほとんど影響を与えないと言える。

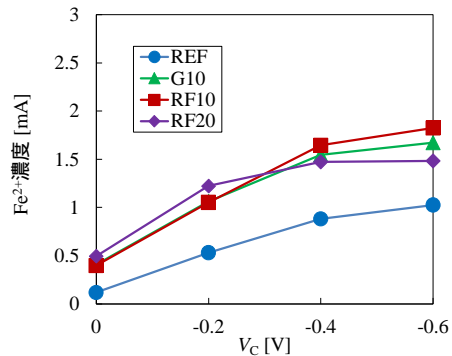


図 7 処理液の Fe^{2+} 濃度

開発した流通型電気化学反応器の特性を一般的な回分型電気化学反応器と比較する。回分型反応器に関しては、バルク溶液から電極表面へのイオンの拡散抵抗が大きく、攪拌速度(回転数)が電流値に影響を与えるので、ほぼ影響がなくなる 900 rpm で攪拌した。この条件では、 V_c を下げると、つまり液電位と電極表面電位の差 V_L を大きくするとそれに比例して電流値が高くなった。一方、開発した流通型の反応器では、 V_L に対する電流値の影響が回分型反応器よりもかなり小さい結果となった。この原因として V_L の分布が考えられた。回分型の場合は、電解槽内を攪拌しているために電極表面での液電位は一樣である。つまり電極表面の V_L も一樣である。一方、流通型の場合は、陽極側にある電極表面の V_L は回分型と同じであるが、電極の内部(軸方向)では V_L が減衰し、分布があると考えられる。電極反応は、電極と反応液の間で電子の授受があるため、電解質であるイオンが拡散することにより反応で生じた電位の偏

りを緩和しなければ反応が進行しない。この系では、陰極から電子が供給されることでFe³⁺の還元反応が起こる。このとき試料液の電位バランスを保つために、Na⁺が供給された電子の量だけ移動すると考えられる。しかし、電極内にはイオンの拡散に対して抵抗が生じるため、流れの上流側ほど液電位が低いという状態になる。よって反応が起こりにくくなり、V_cを下げてても還元速度はあまり上がらないと言える。

上記の検討からマイクロチャンネル内の電極反応の進行について、以下のモデル化を行った。還元反応によって電子がFe³⁺に供給されるため、液電位が低下して液電位に勾配ができる。この電位勾配がイオンの拡散推進力となり、マイクロチャンネル内をイオンが移動し、電位勾配を緩和する。反応推進力はV_Lとし、反応速度がV_Lに比例するとした。軸方向をz軸とし、Dをマイクロチャンネル径とすると以下の微分方程式が立てられる。

$$\frac{\pi D^2}{4}(S(z) - S(z + dz)) = \pi D r dz$$

$$S = -uC \frac{d\Delta V_L}{dz}, \quad r = \frac{i_d}{F} = k\Delta V_L$$

Sはイオンの移動速度、rは反応速度で、反応によって生じる電位の偏りとイオンの拡散がバランスするとした。上記の式は、以下の2階常微分方程式で表される。

$$\frac{d^2\Delta V_L}{dz^2} = 2\gamma^2\Delta V_L, \quad \gamma = \sqrt{\frac{2k}{FDuC}}$$

F:ファラデー定数[C/mol], D:孔径[m], u:移動度[m²S⁻¹V⁻¹], C:イオン濃度[mol m⁻³] 境界条件は、z=0: V_L=V_c, z=L: V_L=0である。V_cは液電位に対する陽極側の陰極電位である。上記の方程式を解くことにより、V_Lおよび電流値Iは以下の式で表される。

$$\Delta V_L = \Delta V_c e^{-\gamma z}$$

$$I = \int_0^L \pi D i_d dz = \frac{\pi}{2} \sqrt{kFu} \times D^{1.5} C^{0.5} \Delta V_c$$

以上のようなモデルが妥当であるならIはイオン濃度の0.5乗とV_cに比例すると言える。そこで、電解質であるNa₂SO₄の濃度およびV_cを変化させて、電流値の測定を行った。図8にC^{0.5}V_cに対してIをプロットした。図より、CおよびV_cによらず、IがC^{0.5}V_cに比例する関係が得られた。このことは本モデルの妥当性を示しており、反応速度がマイクロチャンネル内でのイオンの拡散律速になっていること示唆している。よって、反応速度を向上させるためには、イオンの移動度を上げる、つまり電解液のイオン電導度を上げることが効果的であることを示唆している。

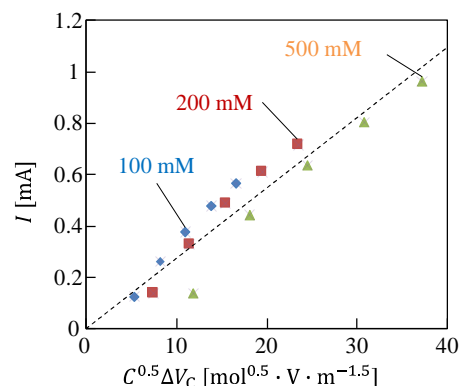


図8 電流値とC^{0.5}V_cの関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 佐々木駿
2. 発表標題 電気化学的還元を利用したフェントン酸化反応の速度論的検討
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroki Yamamoto
2. 発表標題 A flow-type electrochemical reactor with macro porous carbon electrode for Fered-Fenton process
3. 学会等名 APCCHE 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中川浩行
2. 発表標題 ファイバートンプレート法を用いたマイクロチャンネルを有する炭素電極の製造と電気化学反応器への応用
3. 学会等名 化学工学会第53回秋季大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	牧 泰輔 (Maki Taisuke) (10293987)	京都大学・工学研究科・准教授 (14301)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	向井 紳 (Mukai Shin) (70243045)	北海道大学・工学研究院・教授 (10101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関