

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24686088

研究課題名(和文)CO<sub>2</sub>の電気還元反応プロセスにおける多孔質電極の最適設計

研究課題名(英文)Optimization and design of porous electrode for electrochemical

研究代表者

井上 元 (INOUE, Gen)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：40336003

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 16,200,000円

研究成果の概要(和文)：電気化学反応システムは環境適用性の点から期待され、有機物質の酸化還元プロセス、また同様のシステムとしてバナジウムレドックスフローバッテリー(VRFB)が注目されている。本研究では種々の電極やプロセスを用いて多孔質電極構造と電解特性の相関を検証した。最終的に異相系反応であるCO<sub>2</sub>電解還元反応にも適用できる統一的な知見を得ることを目的とし、以下の成果を得た。VRFB多孔質電極表面の電極活性評価と速度解析を行い、また各分極分離の手法を検討し、電極構造の改良指針の提案が可能になった。また水素気泡鋳型電解析出法による銅電極の多孔質化も行い、イオン交換樹脂の被覆制御により種々の構造作製が可能となった。

研究成果の概要(英文)：Electrochemical system is expected because of clean process. And electrochemical organic synthesis and vanadium redox flow battery have been researched. In this study, the relationship between porous electro structure and the performance of electrochemical system was studied in various electrochemical system and electrode materials. Our final purpose is to obtain the knowledge which can be applicable to carbon dioxide electrochemical reduction process. In this study, we carried out the evaluation of electrode activity on the surface of porous electrode and the analysis of reaction rate, and the various over potential could be separated. From these approaches, it is possible to design the electrode structure. In addition, various porous structures were developed by electrodeposition with hydrogen bubble template method and with coating of ion exchange polymer.

研究分野：移動現象

キーワード：多孔質電極 電気化学 速度解析 過電圧 電解合成 電解析出

### 1. 研究開始当初の背景

電解合成は電気化学反応を利用し、電極と基質との間で直接電子授受を行う酸化還元プロセスであるため、酸化剤や還元剤を必要とせず、グリーンケミストリーの点からも注目されている。また電気化学ポテンシャルの高低により反応速度を任意に制御することが可能であり、さらに触媒反応活性種を生成させることにより、これまで不可能と考えられてきた合成反応を極めて温和な条件下で進行させることができ、高温高压環境を必要とせず、対象反応によっては省エネルギー化も期待できる。本合成法の機能性科学品製造や工業的物質生産への積極的な利用が期待されているが、大量生産や低消費電力化、耐久性向上のために、依然多くの課題があり、その解決策として、固体電解質や超臨界流体、イオン性液体を用いた手法が開発され、また複雑な反応系への応用も試みられている。

近年では、アルカンの電解部分酸化や、過酸化水素生成などの異相反応系への応用が試みられ、CO<sub>2</sub>の電解還元反応プロセスも注目されている。表1で示すように電解電位によりギ酸やメタノール等の液体燃料を合成する反応であり、エネルギーキャリアプロセスとしても検討されている。これに関して本研究者はこれまで電気化学的にCO<sub>2</sub>吸収用アルカリ溶液と、CO<sub>2</sub>放散用酸性溶液を作り出すシステムを吸収工程・放散工程に組み込むことで、pH スィングを用いた吸収液生成と吸収工程・放散工程を融合した新たなプロセスを考案し、電気化学的手法により吸収液と放散液の同時生成を行い、吸収・放散プロセスと連続的に融合させることで経済性の課題を克服できると考えた。科学研究費助成事業(挑戦的萌芽研究23656570)により実施し、CO<sub>2</sub>回収理論所要エネルギーを現状技術に比べ十分低減できる可能性を見出し、本システムの実システム適用のためには新規電解質膜の開発が不可欠であり、膜抵抗を1/20にすることで、目標所要エネルギーに到達できることを明らかにしている。また電解セルと同様のシステムを用いたシステムとして近年バナジウムレドックスフローバッテリー(VRFB)も注目されている。再生可能エネルギーの普及や負荷平準化の観点から、エネルギー貯蔵技術の一つとして期待されている。VRFBは図1に示すように両極のバナジウムイオンを用い、2価から5価までの電気化学的な酸化還元を行うことで、充電放電を行うシステムであり、材料も安価であり、容量と出力を個別に設計することも可能である。太陽光発電や風力発電と組み合わせた大規模実証試験も近年進められている。しかしながら急峻な負荷変動に対応するためには、さらなる出力密度の向上が不可欠であり、その上でも内部の反応輸送現象の解明と支配因子の理解は極めて重要な課題である。

表1 二酸化炭素の還元電位

Reaction	E° / V(NHE) 298 K
2CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-0.475
CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → HCOOH	-0.199
CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → CO + H <sub>2</sub> O	-0.109
CO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → HCHO + H <sub>2</sub> O	-0.071
CO <sub>2</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> → CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O	+0.030
CO <sub>2</sub> + 8H <sup>+</sup> + 8e <sup>-</sup> → CH <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	+0.169

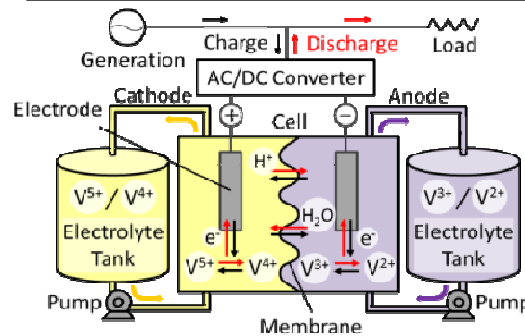


図1 VRFBの概要図

### 2. 研究の目的

これら電解装置は反応点となる有効界面(反応種, キャリアイオン, 電子)を形成するために、主に多孔質電極が用いられている。したがって有効反応界面を多孔質電極中に安定形成する必要があるが、電極内部の反応種の輸送反応機構の解明が求められている。とりわけこのような電解システムにおいて、反応種とイオンと電子の物質輸送経路が異なり、またその移動方向も対向や並行と異なる。このような系における反応器としての有効な設計手法や設計指針は未だ不明な点が多く、またその上で求められる内部反応輸送現象の解明も十分行われていないのが現状である。そこで本研究では多孔質電極構造と電解特性の相関把握を目的として実験的に種々の電極を用いてその影響を検証した。なお初年度に気相反応系であるCO<sub>2</sub>の電解還元を進めたが種々の電極を用いたが電流効率が0.1%以下と非常に低く、所有分析装置では十分な知見を得ることが難しいと判断し、また一方で本提案研究は前述のとおり反応律速と輸送律速のバランスを考慮しての多孔質電極の設計最適設計を主眼としており、以上より計画変更により気相反応系への展開の足掛かりとして、液相反応であるバナジウムレドックスフローバッテリー(VRFB)を対象に研究を行った。また当初の電解還元反応で有望な銅電極の多孔質化の一つの手法として水素気泡鋳型電解析出法による電極作製も検討した。以下実施内容についてそれぞれ研究内容とその成果をまとめた。

- ① VRFBを対象にした多孔質電極表面の電極活性評価と速度解析
- ② VRFBを対象にした電解システムの分極分離手法の検討
- ③ 電解還元反应用途としての水素気泡鋳型電解析出法による銅電極の多孔質化

### 3. 研究の方法

#### 3-1. VRFBを対象にした多孔質電極表面の電極活性評価と速度解析

高出力化（高電流密度化，反応速度大）のためには種々の分極（抵抗分極，活性化分極，濃度分極）を低減する必要がある．VRFBでは炭素繊維多孔質電極が用いられているがその反応活性は未だ十分に分かっていない．本研究では，交流インピーダンス法を用いて活性化分極（活性化過電圧）を測定し，その結果を用いて，電極の活性評価のための電気化学的反応速度解析を行った．

1 kmol/m<sup>3</sup> VOSO<sub>4</sub> 3 kmol/m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液を室温で図2に示す電解液作製用セルに供給し，電気分解してVO<sup>2+</sup>をV<sup>2+</sup>とVO<sub>2</sub><sup>+</sup>に変換し，電解液を調製した．そしてVRFBの陽イオン交換膜にはNafion膜（DuPont, NR-117; 183 μm）を，電極には3 cm × 3 cmの炭素繊維不織布（東レ, TGP-H-060; 190 μm, TGP-H-090; 280 μm）（図3）を用い図4に示す電解セルを作製した．今回，未処理の電極に加えて，-OHや-COOHなどの官能基を導入し，バナジウムイオンの反応速度への影響を検証するために，電気炉での熱処理（300°C, 2 h），あるいはプラズマ処理装置での大気プラズマ処理（1 min × 両面）を施した電極も使用した．これらの電極を組み込んだVRFBに対し，電流密度-電圧特性をポテンシオガルバナスタットにより測定した．なお，毎回，セルの開回路電圧が1.6 Vになるまで充電してから測定を行った．また，液流量は10 cm<sup>3</sup>/minに設定した．

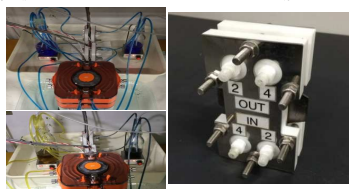


図2 電解液調整用セル

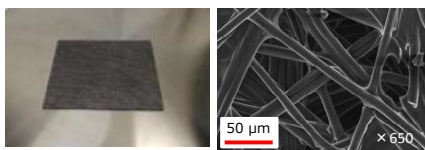


図3 炭素繊維電極（不織布構造）

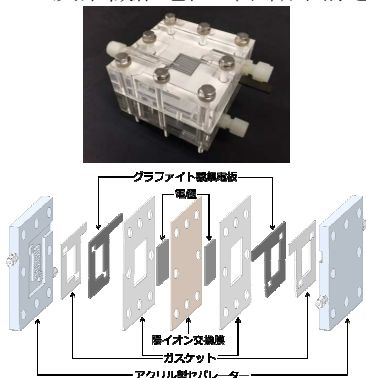


図4 電解合成セル

#### 3-2. VRFBを対象にした電解システムの方極分離手法の検討

次に種々の電極構造を対象に活性化分極以外の抵抗分極や濃度分極の分離を試みた．3-1と同様の手法により電解液を調製し，同じ電解セルを用いた．ここで電極には，9 cm<sup>2</sup>の不織布状の炭素繊維電極8種を300°Cで加熱処理したものを用いた．バブルポイント法で測定したピーク細孔径と透過率を図5に示す．図中の数値は厚さである．なお図中に示すGroup Aは炭素繊維のみ，Group Bは繊維と別の炭素材料から成る複合体である．さらに本研究では，単極の反応抵抗分離のために2枚の陽イオン交換膜で挟んだ白金線（φ127 μm）を参照電極とし，カソード，アノードの方極特性と交流インピーダンス法による反応抵抗の測定を行った．ここで電解質膜のイオン伝導に由来する抵抗分極は交流インピーダンス測定における高周波領域で得られる線形抵抗成分より求めた．

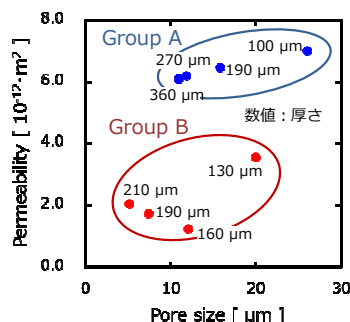


図5 炭素繊維電極の細孔径と空隙率

#### 3-3. 電解還元反应用途としての水素気泡鑄型電解析出法による銅電極の多孔質化

CO<sub>2</sub>の電解還元において銅電極が候補とされているが，気相接触反応において貴金属系触媒で一般的な微小粒子を導電担体上に担持して用いる以外に，今回のような安価な材料の場合に骨格となる担体そのものを電極と同一材料で作製し，高比表面積化，多孔質化を図ることも効果的であると考えた．対象金属の析出と多孔質化を同時に行う手法として水素気泡を鑄型にした電解析出法を検討した．対象金属イオンを含む電解液中において水素発生過電圧以上の電位に制御した基材に電解めっきを施すが，その際に同時発生する水素気泡を静止させることで，それを鑄型にして金属析出させる手法である．しかしながら水素生成時に電解速度が上がり，デンドライト状の析出が見られる．そこでカチオン交換樹脂材料を基材に予めコーティングし基材表面の輸送抵抗を意図的に増加させ均一的な析出を試みた．

電析時のカソード電極電位がCuの水素生成過電圧(190 mV)を超えた場合に，Cu析出と水素生成の並列反応が起こる．また電位上昇に伴って水素生成反応の選択率も高くなる．ここで本反応はButler-Volmer式で表され，反応次数を1とし，逆向き反応と電極表面の吸着過程を無視できるとすると，下記式



が得られる。

$$i = k^c \exp\left(\frac{2\alpha_c F}{RT} (V + (U^a + U^c) - \eta_1 - \eta_{H_2})\right)$$

ここで $\eta_1$ はカチオン輸送抵抗過電圧、 $\eta_{H_2}$ は水素生成過電圧である。そこで同じ電極上で電流密度*i*が一様一定の条件において、 $\eta_1$ が $\eta_{H_2}$ 相当の箇所を部分的に形成することにより、Cu析出だけを選択的に行えると考えた。そして伝導度 $\kappa$ のカチオン交換樹脂を用い、被覆厚み差を $\Delta t_s = \eta_{H_2} \kappa / i$ とすれば達成できると考えた。 $\kappa = 4 \text{ S/m}$ とすると、 $1.0 \text{ A/cm}^2$ でその値は $3.8 \mu\text{m}$ となる。

銅箔表面にカチオン交換樹脂 (Nafion, Dupon社製)を定期的に付着させることで水素気泡発生箇所を制御し、細孔構造への影響を検証した。Cu箔は塩酸で表面を脱脂し、超音波洗浄器で洗浄後デシケーター内にて乾燥させた。次にイソプロピルアルコール (IPA) 添加 Nafion 分散水溶液 (5 wt.%, IPA:H<sub>2</sub>O=3:1) を作製し、ディップコーターを用いて銅箔表面に Nafion をコーティングした。この際、引上げ速度を周期的に変化させることで膜厚を制御しパターンをつけた。引き上げ速度は  $1 \text{ mm/s}$  と  $1 \mu\text{m/s}$  とした。コーティング後に5時間の自然乾燥を行った。なおパターン被覆はレーザー顕微鏡により確認し、 $1.23 \mu\text{m}$  の被覆厚差があることを確認した (図6)。電析浴は  $\text{CuSO}_4$  (0.2 mol/L),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1.5 mol/L),  $\text{HCL}$  (1.0 mmol/L),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (0.03 mol/L) の室温混合液とした。電流密度は  $1.0 \text{ A/cm}^2$  一定で Cu を析出させた。

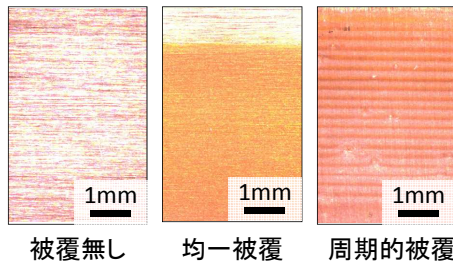


図6 作製方法と被覆パターン化

#### 4. 研究成果

##### 4-1. VRFBを対象にした多孔質電極表面の電極活性評価と速度解析

図7に示すように、未処理の電極と比較して、熱処理で2倍、プラズマ処理で2.5倍まで限界電流密度が向上した。低電流密度部での性能向上より電極活性の向上が原因と考えられる。またアノードとカソードで異なる電極を用いてその影響を確認したところ、アノード電極を変えてもその特性に差異はなく、アノードの活性化分極は電極種に影響しない結果となった。これに関して交流インピーダンス計測により活性化分極 $\eta_{ct}$ を求め、またバトラー・ボルマー式を変形した次式よ

り、両極合わせた速度パラメータである移動係数 $\alpha$ と交換電流密度*i*<sub>0,c</sub>の評価を行った。

$$\ln \frac{i}{\frac{F}{eRT} \eta_{ct,c} - 1} = \ln i_{0,c} - \frac{\alpha_c F}{RT} \eta_{ct,c}$$

求めたパラメータを用いて計算した分極値と実測値を図8に示す。アノードとカソードでそれぞれ未処理電極とプラズマ処理電極を組み込み実測し、それぞれの系における速度パラメータを上記の方法により求めた。図より計算と実験が良好に一致していることが確認できる。本手法により多孔質電極の電極活性を定量的にモデル化することができた。

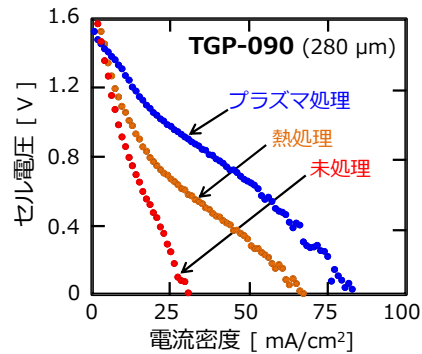


図7 電流密度・電圧特性 (電極処理の影響)

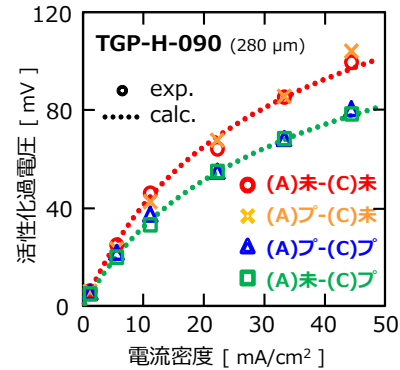


図8 電流密度・活性化分極の相関

##### 4-2. VRFBを対象にした電解システムの方極分離手法の検討

図9に Group A の電極の方極特性を示す。図より炭素電極が厚くなるほど、分極特性が向上していることが確認できる。つまり反応表面積の増加によるものと考えられる。一方である一定以上の厚さになると限界が見られ、つまり電極厚み方向への物質輸送抵抗に起因し有効な反応表面となっていない箇所が存在していると考えられる。次に参照電極を用いて3-1と同様の交流インピーダンス法とターフェル式を用いた速度パラメータのフィッティングにより、単極の活性化分極の分離を試みた。図10に得られた活性化分極の計算式と実験値を示す。カソード単極と両極のそれぞれの計算値が実測値と良好に一致しており単極の反応活性の分離が可能となった。以上を踏まえ図11に分極分離

の結果を示す。充電量による開回路電圧の低下を考慮し、抵抗分極、活性化分極、濃度分極の内訳を得ることが可能となった。参照極測定により電解質膜が厚いため、本反応系においては濃度分極の影響が最も顕著であり、セル性能向上のためには物質輸送性能に優れた電極を用いる必要があると言える。

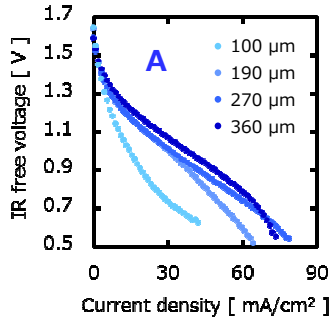


図9 各電極の分極特性

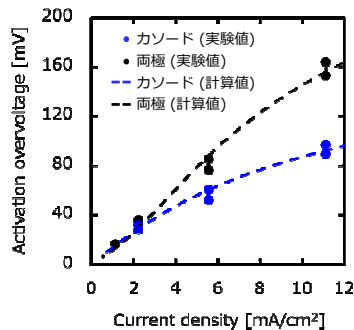


図10 カソード・両極の活性化分極の分離

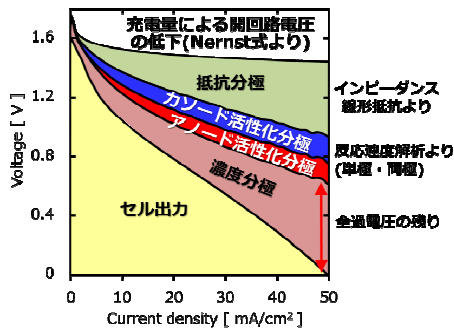


図11 VRFB の分極分離

#### 4-3. 電解還元反応用途としての水素気泡 鋳型電解析出法による銅電極の多孔質化

図12に Nafion 被覆層無し、均一引上げ被覆、パターン化被覆の各 Cu 析出基板の SEM 画像を示す。図中(a),(b)より、Nafion 被覆により、細孔の減少が確認できる。また (b),(c)より、周期被覆により細孔の規則的配列が確認できる。上述の理論より被覆層が厚い部分ではカチオン輸送抵抗過電圧によって水素選択率が低下し、一方薄い部分では水素生成量が大きくなることで気泡が整列したと考えられる。予測されるパターン化可能被覆厚差  $\Delta t_s$  と実際の被覆層が同程度であるため、本細孔構造の規則配列制御が可能になったと言える。

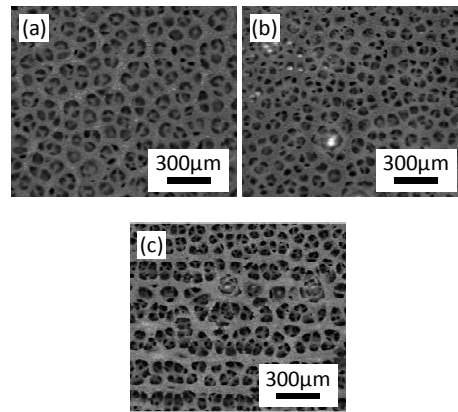


図12 得られた多孔質電極の SEM 画像 (a) 被覆なし (b) 一定速度(1mm/sec) (c) 可変速度(1mm/sec, 1μm/sec)

以上、当初予定の主題研究に関して実験の困難性から、その足掛かりとして3項目の研究を実施した。これらにより多孔質電極の速度モデル化と過電圧分離による支配要因(反応律速、輸送律速)の把握、また多孔質電極の新たな作製手法に関して知見を得ることができた。これらは多孔質体を用いる種々の研究に応用することが可能であり(例えば蓄電池やマイクロデバイスの放熱体など)、そのようなシステムの性能向上の一助にあると考える。

#### 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計4件)

- ① 矢田部翔多, 井上元, 河瀬元明 "バナジウムレドックスフローバッテリーの過電圧に及ぼす炭素電極構造の影響", 第17回化学工学会学生発表会, 2015年3月7日, 徳島大学
- ② 大津啓幸, 井上元, 河瀬元明 "バナジウムレドックスフローバッテリーにおける炭素繊維電極の高性能化", 第16回化学工学会学生発表会, 2014年3月1日, 大阪府立大学
- ③ 井上元, 稲葉勇樹 "水素気泡鋳型電解析出法による二次電池用多孔集電体の異方化", 化学工学会 第45回秋季大会, 2013年9月17日, 岡山大学
- ④ Gen Inoue, Shinya Abe, Fan Yunpeng, Yosuke Matsukuma and Masaki Minemoto "Evaluation of effective electrical conductivity of carbon electrode with porous metal collector", PRiME 2012, 222nd Meeting of ECS, 2012年10月9日, ホノルル米国

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

井上元 (INOUE GEN)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 40336003