

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：13401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26870231

研究課題名(和文)化学修飾多孔質ガラスとギャップレス電極配置による支持塩フリー電気化学の実現

研究課題名(英文)Electrolysis method with no supporting electrolyte at two closely adjacent parallel electrodes in a thin layer cell using chemically modified porous glass

研究代表者

西海 豊彦(Nishiumi, Toyohiko)

福井大学・学術研究院工学系部門・准教授

研究者番号：10377476

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：純水を100 $\mu\text{m}$ 以下の近距離に配置した2電極で電解すると、支持塩無しで、水を電解でき、印加電圧によっては、純粋なオゾン水が生成出来ることを確認出来た。支持塩を含まない純水で電解生成が実現できるため、電解生成物は純粋である。

支持塩を加えない純水は18.3 M $\cdot\text{cm}$ の高い抵抗値を持ち、ほとんど電気を通さないため、電解反応できないと考えられてきた。本研究では、ピエゾステージを用いて白金電極板間距離を制御し、100 $\mu\text{m}$ 以下に近づけていくことで、電位差1.23 Vで、過電圧無く、水が電気分解できることを確認した。電解時、電極表面に生起する水素イオンと、ヒドロキシイオンが電荷担体として働くためである。

研究成果の概要(英文)：Electrolysis of pure water was realized with no supporting electrolyte at two closely adjacent parallel electrodes in a thin layer cell under the steady state when the distance of the electrodes was less than 100  $\mu\text{m}$ , and the applying voltage was more than ca.1.23 V without overpotential thermodynamically. When applying much higher voltage, ozone dissolved in pure water was generated. In this study, the inter-distance of two planar electrodes was controlled by piezo stage from 0 to 100  $\mu\text{m}$ , and current-voltage curves of pure water were obtained. Because the resistivity of pure water is 18.3 M $\cdot\text{cm}$  owing to the ionic concentration, if the inter-distance of two planar electrodes ( $A = 1 \text{ cm}^2$  in area size) is 10  $\mu\text{m}$ , the resistance of the cell is estimated as 18 k $\Omega$ . In addition, since water is electro-decomposed into hydrogen ion and hydroxide ion as the charge carriers of high concentration by Faradaic current, the ohmic voltage of the solution resistance is expected to become small.

研究分野：電気化学

キーワード：純水電解 水のイオン伝導度 オゾン水

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 一般に、電気化学における電極反応を生起させるには、溶媒に 0.1 mol/L 以上の高濃度の支持塩を添加しなければならない。電解において、溶液にイオン伝導性を与え、電極表面に電気二重層を形成し、溶質化合物と、電極間に電子(電荷)移動反応を生起させるためである。このため、電解は、目的物がガスや固体として自然に分離されるソーダ工業などの例外を除いて、支持塩除去のコストが高すぎ、工業用途の物質生産に利用するのが難しい。もし、支持塩無しで電解できれば、溶媒と原料から精製過程無しに目的物質が得られるので、利用価値が高いと考えた。

(2) 固体電解質として、イオン交換樹脂を電極表面やセパレーターとして配置することで、支持塩無しで、純水の電気伝導度を向上させ、電解できることが知られている。こうした用途には、一般にナフィオン®が使用されているが、主鎖がフッ化アルキル基のため、耐熱性耐久性が限定されていた。基質として、多孔質ガラス表面を用い、それに化学修飾することで、ナフィオン®に匹敵する性能で、高耐久性高耐熱性の多孔質固体電解質を実現することを解決策と考えた。

### 2. 研究の目的

(1) 微小電極を用いれば、支持塩無しで電気化学測定可能であることが知られている。しかし、流せる電流値が非常に小さいため、電解による有用物質の生産には使えない。よって、表面積の大きい電極で電解する条件の開発が必要である。本研究では、純水の電気分解に着目した。2 電極間の距離を小さくすることで、ファラデー電流を流し、純水の電気分解反応が生起することの確認を目的とした。

(2) 耐久性耐熱性に優れた多孔質ガラスにシルホ基を化学結合させ、イオン交換能を付与し、イオン交換機能的多孔質ガラス付着電極を作製する。得られたイオン交換機能的多孔質ガラスが、固体電解質として働き、電極間の距離を小さくできない場合でも、純水のイオン伝導性が向上でき、電解できることを確認する。

### 3. 研究の方法

(1) まず、純水の支持塩無し電解の条件を検討した。直径 3 mm 長さ 40 mm の円柱状の白金棒を 2 本用い、対向させる円盤面を鏡面化した。光路長 10 mm のディスクポザブルセル中で円盤面が対向するように配置し、片側を固定、もう一方は、ピエゾステージに固定した。電解には、電気抵抗率 18.2 MΩ·cm を示す純水を用いた。電極間距離を、500 μm から小さくしながら、参照電極は用いず、2 電極の電位差と、そのときに流れる電流値を記録した。次に、印加する電位差を、0 から、

10 V とし、電極間距離を変化させたときに、流れる電流密度を測定した。電極からは、気泡が発生したので、その気泡に含まれるオゾン濃度の定量も行った。オゾンガスの吹き込みにより生成したオゾン水の、オゾン濃度を KI 法により決定したのち、UV スペクトルを測定し、オゾン水のモル吸光係数を決定した。白金電極を用い、電極間距離、10 μm にて電解後、0.1 A/cm<sup>2</sup> の電流密度(電位差 16 V)で 20 秒間電解した純水の溶解オゾン濃度を測定した。

(2) 未分相ホウケイ酸ガラスを 600 の熱処理にて分相したガラスとし、塩酸で洗浄することで、多孔質ガラスを得た。これをロッキングミルで粉末にすることで、多孔質ガラス粉末とした。直径 0.5 mm の白金線に、七宝焼き釉薬ペーストを塗布し、多孔質ガラス粉末を付着させた。これを 600 に設定した電気炉で、30 分焼結することで、白金表面が多孔質ガラスに覆われた白金電極を作製した。これを濃塩酸中で加熱洗浄し、乾燥すると、多孔質ガラス表面には、SiOH 基が多数存在するので、トルエン中で、スルトン化合物と還流することで化学修飾が可能である。本実験では、1,2,2-Trifluoro-2-hydroxy-1-(trifluoromethyl)-ethanesulfonic acid sultone を用いて、表面に、イオン交換を付与した。

### 4. 研究成果

(1) 純水を、電位掃引速度 0.01 V/s にて電極間距離を電極間距離 : 1 ~ 500 μm と変えたときの、電流電位曲線を、図 1 に示した。

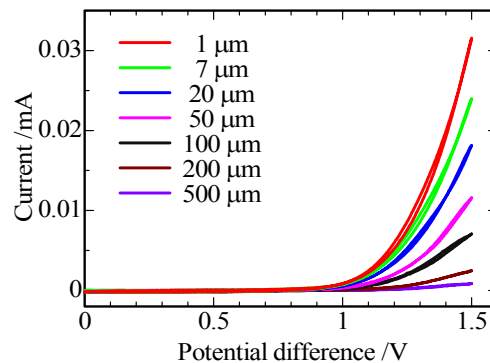


図 1 電極間距離と電流電位曲線の関係

図 1 の 1.2~1.5 V の電流値の立ち上がりから電流-電圧曲線の傾きを求め、電気抵抗率を計算した。電極間距離 500 ~ 100 μm では、水の電気抵抗率はほぼ一定で、100 μm のとき 230 kΩ·cm を示した。グラフの y 軸である電流値の対数を取り、電流値の立ち上がりを調べると、電極間距離を 100 μm 以下に近づけることで、電位差 1.23 V で、過電圧無く、水が電気分解反応することが確認出来た。水のイオン積濃度を超え、電極表面に生起する水素イオンと、ヒドロキシイオンが電荷担体として働きだすためである。(引用文

献) 電流が流れ始める領域では、電気分解で生成するはずの水素ガス、酸素ガスは気泡としては確認されない。次に、図2に0~10 Vの電流-電圧曲線を示した。電圧を上げていくと、陽極側に酸素と思われる気泡が発生し、陰極側の気泡発生は陽極側よりも少量であった。10 V以下の電圧、10 μm以上の電極距離で得られる最大電流密度は、約70 mA/cm<sup>2</sup>であった。

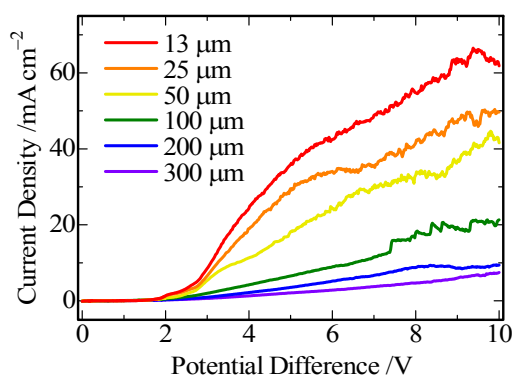


図2 純水電解における電流-電圧曲線 電極間距離: 13, 25, 50, 100, 200, 300 μm.

電極の表面電流密度が 12 mA/cm<sup>2</sup> を越ええるところで、気泡の発生が確認出来た。電極間距離を 10 μm に設定し、0.1 A/cm<sup>2</sup> の電流密度になるように、電位をかけたところ、16 V の印加が必要であった。この条件で、20 秒間電解したあと、得られた電解水を分析したところ、260 nm に吸光度のピークを持つオゾン水のスペクトルが得られた。このオゾン水の濃度は、1.0 ppm であった。以上より、電極間距離を小さくすることで、支持塩無しで、純水を電解でき、オゾン水が得られることが確認できた。

(2)七宝焼き釉薬は、焼結の際細かいひび割れが多数生成するため、焼結後も内部をイオンが透過することが期待できる。これをのり剤として用い、多孔質ガラスを白金電極に固定するため、550 °C で、30 分間焼結したあと、陽イオン交換能を付与した。(引用文献)白金電極表面に、固体電解質として働くイオン交換体を固定するためである。化学修飾した電極のイオン交換能を評価するため、酸化還元反応種が陽イオンの FcTMA 水溶液と、酸化還元反応種が陰イオンの K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]水溶液を用いて、それぞれ、電気化学測定を行い、化学修飾前後の電流電位曲線の変化を調べた。多孔質ガラスに化学修飾する前後で、白金電極の酸化還元反応種が陽イオンに対する電流値と、酸化還元反応種が陰イオンに対する電流値で明らかな差が見られた。多孔質ガラスに陽イオン交換能を付与することで、酸化還元反応種が陽イオンである、FcTMA 水溶液の酸価還元電流は、ほとんど減少しなかったが、酸化還元反応種が陰イオンである

K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]水溶液では、酸価還元電流値が、小さくなった。0.1~2 mM の濃度における電気化学測定では、応答電流が平均で 14% に減少することが確認出来た。これは、多孔質体の貫通孔内を拡散するイオンの拡散係数が、イオンの電荷が、+か-かで、異なり、+のイオンでは、拡散係数が大きく、-のイオンでは陽イオン交換基のスルホ基の-イオンと反発し、拡散係数が小さくなるということの説明できる。

ここで、多孔質ガラス表面への陽イオン交換能の濃度を伝導度測定により、確認したところ、多孔質ガラス 1 g 当たりのスルホ基の物質量は、7.5 × 10<sup>-5</sup> mol であった。これは、ナフイオン®の約 1/13 倍のスルホ基濃度に相当する。

また、陽イオン交換能を付与した多孔質体は、固体電解質として働き、2 電極間の隙間を 100 μm 以下に、小さく出来ない場合の電解に有効であることが確認出来た。

#### <引用文献>

Aoki, K. J.; Li, C.; Nishiumi, T.; Chen, J., Electrolysis of pure water in a thin layer cell. *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *695*, 24-29

Alvaro, M.; Corma, A.; Das, D.; Fornes, V.; Garcia, H., Single-step preparation and catalytic activity of mesoporous MCM-41 and SBA-15 silicas functionalized with perfluoroalkyl-sulfonic acid groups analogous to Nafion. *Chem. Commun. (Camb)* **2004**, (8), 956-7.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 4 件)

西海 豊彦、上岡 良輔「2 電子反応する 9,10-アントラセンジアミン誘導体のポルタモグラム」第 62 回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会 2016 年 11 月、宮古島

Toyohiko Nishiumi, "Voltammetric detection of Ozone dissolved in water at a macro boron-doped diamond electrode", THE INTERNATIONAL CHEMICAL CONGRESS OF PACIFIC BASIN SOCIETIES 2015, Dec. 2015, Honolulu

西海 豊彦「回折格子型電解電極の作製」第 61 回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会 2015 年 11 月、姫路

西海 豊彦、青木 幸一、陳 競鷲、杉本 龍亮、「ダイヤモンド電極を用いたオゾン水の電気化学測定」、第 60 回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会 2014 年 11

月、京都

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 1件)

名称：小型電解水生成装置

発明者：西海 豊彦、青木 幸一、陳 競鷲、

跡部 真人、錦 善則

権利者：国立大学法人福井大学、国立大学法人福井大学、デノラ・ペルメレック株式会社

種類：特許

番号：5876431

取得年月日：平成 28 年 1 月 29 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://asura.apphy.u-fukui.ac.jp/~ni>

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

西海 豊彦 (NISHIUMI, Toyohiko)

福井大学・学術研究院工学系部門・准教授

研究者番号：10377476