

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6783815号
(P6783815)

(45) 発行日 令和2年11月11日(2020.11.11)

(24) 登録日 令和2年10月26日(2020.10.26)

| | | | | | |
|----------------|--------------|------------------|----------------|--------------|----------|
| (51) Int.Cl. | | F I | | | |
| C 2 5 B | 11/10 | (2006.01) | C 2 5 B | 11/10 | A |
| C 2 5 B | 11/06 | (2006.01) | C 2 5 B | 11/06 | A |
| C 2 5 B | 3/04 | (2006.01) | C 2 5 B | 3/04 | |
| C 2 5 B | 9/00 | (2006.01) | C 2 5 B | 9/00 | G |

請求項の数 9 (全 13 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2018-54096 (P2018-54096) | (73) 特許権者 | 000003078 |
| (22) 出願日 | 平成30年3月22日 (2018. 3. 22) | | 株式会社東芝 |
| (65) 公開番号 | 特開2019-167558 (P2019-167558A) | | 東京都港区芝浦一丁目1番1号 |
| (43) 公開日 | 令和1年10月3日 (2019. 10. 3) | (74) 代理人 | 110001092 |
| 審査請求日 | 令和1年8月14日 (2019. 8. 14) | | 特許業務法人サクラ国際特許事務所 |
| | | (72) 発明者 | 元茂 朝日 |
| | | | 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内 |
| | | (72) 発明者 | 北川 良太 |
| | | | 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内 |
| | | (72) 発明者 | 小野 昭彦 |
| | | | 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化電極とそれを用いた電気化学反応装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

チタン、チタン合金、またはステンレス鋼を含む金属材料からなる導電性基板と、前記導電性基板上に設けられ、ニッケルと鉄とを含む複合体からなる酸化触媒層とを具備し、

前記複合体におけるニッケルと鉄の結合状態がNi(OH)₂、NiOOH、およびFeOOHからなる酸化電極。

【請求項2】

前記複合体における鉄の含有量が20質量%以上70質量%以下である、請求項1に記載の酸化電極。

【請求項3】

ラマン分光分析により測定される、前記導電性基板上に設けられた前記酸化触媒層のラマンスペクトルは、170cm⁻¹以上350cm⁻¹以下のラマンシフトに第1のピークを有し、450cm⁻¹以上570cm⁻¹以下のラマンシフトに第2のピークを有し、650cm⁻¹以上700cm⁻¹以下のラマンシフトに第3のピークを有する、請求項1または請求項2に記載の酸化電極。

【請求項4】

二酸化炭素を還元して炭素化合物を生成すると共に、水を酸化して酸素を生成する電気化学反応装置の酸化電極として用いられる、請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の酸化電極。

【請求項 5】

少なくとも二酸化炭素と接するように配置され、前記二酸化炭素を還元して炭素化合物を生成するための還元電極と、

水を含む電解液と接するように配置され、前記水を酸化して酸素を生成するための、請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の酸化電極と、

前記酸化電極と前記還元電極との間に電流を流す電源とを具備する電気化学反応装置。

【請求項 6】

前記電解液は、二酸化炭素、炭酸水素イオン、および炭酸イオンからなる群から選ばれる少なくとも 1 つを含む、請求項 5 に記載の電気化学反応装置。

10

【請求項 7】

前記二酸化炭素を含む第 1 の電解液を収容するための第 1 の収容部と、前記水を含む第 2 の電解液を収容するための第 2 の収容部とを備える電解液槽を具備し、

前記還元電極は前記第 1 の収容部内に配置され、前記酸化電極は前記第 2 の収容部内に配置される、請求項 5 に記載の電気化学反応装置。

【請求項 8】

第 1 の電解液が前記還元電極と接するように、前記第 1 の電解液を流通させる第 1 の液流路と、

前記二酸化炭素が前記還元電極と接するように、二酸化炭素を含むガスを流通させるガス流路と、

20

前記水を含む第 2 の電解液が前記酸化電極と接するように、前記第 2 の電解液を流通させる第 2 の液流路とを具備する、請求項 5 に記載の電気化学反応装置。

【請求項 9】

前記第 1 の電解液および前記第 2 の電解液の少なくとも一方は、二酸化炭素、炭酸水素イオン、および炭酸イオンからなる群から選ばれる少なくとも 1 つを含む、請求項 7 または請求項 8 に記載の電気化学反応装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は、酸化電極とそれを用いた電気化学反応装置に関する。

30

【背景技術】

【0002】

近年、石油や石炭といった化石燃料の枯渇が懸念され、持続的に利用できる再生可能エネルギーへの期待が高まっている。再生可能エネルギーとしては、太陽電池や風力発電等が挙げられる。これらは発電量が天候や自然状況に依存するため、電力の安定供給が難しいという課題を有している。そのため、再生可能エネルギーで発生させた電力を蓄電池に貯蔵し、電力を安定化させることが試みられている。しかし、電力を貯蔵する場合、蓄電池にコストを要したり、また蓄電時にロスが発生するといった問題がある。

【0003】

このような点に対して、再生可能エネルギーで発生させた電力を用いて水電解を行い、水から水素 (H_2) を製造したり、あるいは二酸化炭素 (CO_2) を電気化学的に還元し、一酸化炭素 (CO)、ギ酸 ($HCOOH$)、メタノール (CH_3OH) 等の化学物質 (化学エネルギー) に変換する技術が注目されている。これらの化学物質をポンベやタンクに貯蔵する場合、電力 (電気エネルギー) を蓄電池に貯蔵する場合に比べて、エネルギーの貯蔵コストを低減することができ、また貯蔵ロスも少ないという利点がある。

40

【0004】

二酸化炭素を還元する電気化学反応装置は、二酸化炭素 (CO_2) を還元して炭素化合物を生成するカソード (還元電極) と、水 (H_2O) を酸化して酸素を生成するアノード (酸化電極) とを備えている。このような電気化学反応装置におけるアノードおよびカソードは、例えば二酸化炭素と電解質とを含む水溶液 (電解液) 内に浸漬される。アノード

50

は、例えば導電性基板上に設けられた酸化触媒層を有している。酸化触媒としては、I r、M n、N i、F e等の酸化物や水酸化物等が用いられる。このような電極を備える電気化学反応装置によりH₂Oの酸化およびC O₂の還元を実施した場合、電解液中で酸化触媒層が導電性基板から剥離しやすい場合がある。電気化学反応装置の効率や耐久性を向上させるためには、例えば酸化触媒による水等の酸化性能を高めるだけでなく、電解液に対する酸化触媒層を含む酸化電極（アノード）の耐久性を高める必要がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特表2017-532189号公報

10

【特許文献2】特開平6-248485号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、酸化性能を高めると共に、電解液に対する耐久性を向上させた酸化電極とそれを用いた電気化学反応装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

実施形態の酸化電極は、チタン、チタン合金、またはステンレス鋼を含む金属材料からなる導電性基板と、導電性基板上に設けられ、ニッケルと鉄とを含む複合体からなる酸化触媒層とを具備する。ニッケルと鉄とを含む複合体において、ニッケルと鉄の結合状態がNi(OH)₂、NiOOH、およびFeOOHからなる。

20

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】第1の実施形態による電気化学反応装置を示す図である。

【図2】図1に示す電気化学反応装置における酸化電極を示す断面図である。

【図3】第2の実施形態による電気化学反応装置を示す図である。

【図4】実施例1および比較例1の電気化学反応装置を用いたアノードの定電流測定によるアノード電位の時間変化を示す図である。

【図5】実施例1および比較例1の電気化学反応装置におけるアノードのラマンスペクトルの測定結果を示す図である。

30

【図6】実施例2の電気化学反応装置を用いたアノードの定電流測定におけるアノード電位の時間変化を示す図である。

【図7】実施例2の電気化学反応装置を用いたアノードの定電流測定におけるセル電圧の時間変化を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、実施形態の電気化学反応装置について、図面を参照して説明する。なお、各実施形態において、実質的に同一の構成部位には同一の符号を付し、その説明を一部省略する場合がある。図面は模式的なものであり、各部の厚さと平面寸法との関係、各部の厚さの比率等は現実のものとは異なる場合がある。

40

【0010】

(第1の実施形態)

図1は第1の実施形態の電気化学反応装置1を示す図である。図1に示す電気化学反応装置1Aは、二酸化炭素(CO₂)を還元して炭素化合物を生成すると共に、水(H₂O)を酸化して酸素を生成するものである。電気化学反応装置1Aは、電解液槽2とカソード3とアノード4とイオン交換体5と電源6とを備えている。

【0011】

電解液槽2は、水素イオン(H⁺)や水酸化物イオン(OH⁻)等のイオンを移動させることが可能なイオン交換体5により2室に分離され、第1の収容部7と第2の収容部8

50

とを有している。電解液槽 2 は、例えば石英白板ガラス、ポリスチロール、ポリメタクリレート等を含む。電解液槽 2 の一部に光を透過する材料を用いて、残部に樹脂材料を用いてもよい。樹脂材料の例は、例えばポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリアミド (PA)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリアセタール (POM) (コポリマー)、ポリフェニレンエーテル (PPE)、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体 (ABS)、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE) 等を含む。

【0012】

第 1 の収容部 7 内にはカソード 3 が配置され、さらに第 1 の電解液 9 が収容される。第 1 の電解液 9 は、カソード溶液として機能するものであり、二酸化炭素 (CO_2) 等の還元される物質 (被還元物質) を含んでいる。第 1 の電解液 9 は、水素イオンを含んでいてもよく、また水溶液であることが好ましい。第 2 の収容部 8 内にはアノード 4 が配置され、さらに第 2 の電解液 10 が収容される。第 2 の電解液 10 は、アノード溶液として機能するものであり、酸化される物質 (被酸化物質) として水 (H_2O) を含んでいる。第 2 の電解液 10 は、アルコール水溶液、アミン等の有機物水溶液等であってもよい。

10

【0013】

第 1 および第 2 の電解液 9、10 に含まれる水の量や電解液成分を変えることによって、反応性を変化させ、還元される物質の選択性や生成する化学物質の割合を変えることができる。第 1 および第 2 の電解液 9、10 は、必要に応じて酸化還元対を含有していてもよい。酸化還元対としては、例えば $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ や $\text{IO}_3^- / \text{I}^-$ が挙げられる。第 1 および第 2 の収容部 7、8 のは、反応物や生成物に含まれる気体を収容する空間部を有していてもよい。また、第 1 および第 2 の収容部 7、8 に接続される流路等を設けてもよい。当該流路を電解液流路や生成物流路として用いてもよい。第 1 および第 2 の収容部 7、8 は、電解液 9、10 を攪拌する攪拌機を有していてもよい。

20

【0014】

第 2 の電解液 10 は、第 1 の電解液 9 と同じ物質を含んでいてもよい。この場合、第 1 の電解液 9 と第 2 の電解液 10 は、1 つの電解液であると見なされてもよい。また、第 2 の電解液 10 の pH は、第 1 の電解液 9 の pH より高いことが好ましい。これによって、水素イオンや水酸化物イオン等が移動しやすくなる。また、pH の差による液間電位差により酸化還元反応を効果的に進行させることができる。

【0015】

第 1 の電解液 9 に適用可能な二酸化炭素を含む電解液としては、例えば LiHCO_3 、 NaHCO_3 、 KHCO_3 、 K_2CO_3 、 CsHCO_3 、リン酸、ホウ酸等を含む水溶液が挙げられる。二酸化炭素を含む電解液は、メタノール、エタノール、アセトン等のアルコール類を含んでもよい。水を含む第 2 の電解液 10 は、二酸化炭素を含む第 1 の電解液 9 と同じであってもよいが、二酸化炭素を含む第 1 の電解液 9 における二酸化炭素の吸収量は高いことが好ましい。よって、二酸化炭素を含む第 1 の電解液 9 として、水を含む第 2 の電解液 10 と異なる溶液を用いてもよい。二酸化炭素を含む第 1 の電解液 9 は、二酸化炭素の還元電位を低下させ、イオン伝導性が高く、二酸化炭素を吸収する二酸化炭素吸収剤を含む電解液であることが好ましい。

30

【0016】

第 2 の電解液 10 に適用可能な水を含む電解液としては、例えば任意の電解質を含む水溶液を用いることができる。この溶液は水の酸化反応を促進する水溶液であることが好ましい。電解質を含む水溶液としては、例えばリン酸イオン (PO_4^{2-})、ホウ酸イオン (BO_3^{3-})、ナトリウムイオン (Na^+)、カリウムイオン (K^+)、カルシウムイオン (Ca^{2+})、リチウムイオン (Li^+)、セシウムイオン (Cs^+)、マグネシウムイオン (Mg^{2+})、塩化物イオン (Cl^-)、炭酸水素イオン (HCO_3^-)、炭酸イオン (CO_3^{2-}) 等を含む水溶液が挙げられる。

40

【0017】

上述した電解液としては、例えばイミダゾリウムイオンやピリジニウムイオン等の陽イオンと、 BF_4^- や PF_6^- 等の陰イオンとの塩からなり、幅広い温度範囲で液体状態で

50

あるイオン液体もしくはその水溶液を用いることができる。さらに、他の電解液としては、エタノールアミン、イミダゾール、ピリジン等のアミン溶液もしくはその水溶液が挙げられる。アミンとしては、一級アミン、二級アミン、三級アミン等が挙げられる。これらの電解液が、イオン伝導性が高く、二酸化炭素を吸収する性質を有し、還元エネルギーを低下させる特性を有していてもよい。

【0018】

一級アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン等が挙げられる。アミンの炭化水素は、アルコールやハロゲン等が置換していてもよい。アミンの炭化水素が置換されたものとしては、メタノールアミン、エタノールアミン、クロロメチルアミン等が挙げられる。また、不飽和結合が存在していてもよい。これら炭化水素は、二級アミン、三級アミンも同様である。

10

【0019】

二級アミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジメタノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン等が挙げられる。置換された炭化水素は、異なってもよい。これは三級アミンでも同様である。例えば、炭化水素が異なるものとしては、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン等が挙げられる。

【0020】

三級アミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリヘキシルアミン、トリメタノールアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン、トリブタノールアミン、トリプロパノールアミン、トリエキサノールアミン、メチルジエチルアミン、メチルジプロピルアミン等が挙げられる。

20

【0021】

イオン液体の陽イオンとしては、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムイオン、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムイオン、1-ブチル-3-メチルイミダゾールイオン、1-メチル-3-ペンチルイミダゾリウムイオン、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムイオン等が挙げられる。

【0022】

イミダゾリウムイオンの2位が置換されていてもよい。イミダゾリウムイオンの2位が置換された陽イオンとしては、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムイオン、1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムイオン、1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムイオン、1,2-ジメチル-3-ペンチルイミダゾリウムイオン、1-ヘキシル-2,3-ジメチルイミダゾリウムイオン等が挙げられる。

30

【0023】

ピリジニウムイオンとしては、メチルピリジニウム、エチルピリジニウム、プロピルピリジニウム、ブチルピリジニウム、ペンチルピリジニウム、ヘキシルピリジニウム等が挙げられる。イミダゾリウムイオンおよびピリジニウムイオンは共に、アルキル基が置換されていてもよく、不飽和結合が存在してもよい。

【0024】

アニオンとしては、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3COO^- 、 CF_3SO_3^- 、 NO_3^- 、 SCN^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、ビス(トリフルオロメトキシスルホニル)イミド、ビス(トリフルオロメトキシスルホニル)イミド、ビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミド等が挙げられる。イオン液体のカチオンとアニオンとを炭化水素で接続した双生イオンでもよい。なお、リン酸カリウム溶液等の緩衝溶液を収容部7、8に供給してもよい。

40

【0025】

カソード3は、電気化学反応装置用カソードであって、二酸化炭素(CO_2)を還元して炭素化合物を生成する還元電極である。カソード3は、第1の収容部7の内部に配置され、第1の電解液9に浸漬される。カソード3は、例えば二酸化炭素の還元反応により炭素化合物および水素を生成するための還元触媒を含む。還元触媒としては、二酸化炭素を

50

還元するための活性化エネルギーを減少させる材料が挙げられる。言い換えると、二酸化炭素の還元反応により炭素化合物を生成する際の過電圧を低下させる材料が挙げられる。

【0026】

カソード3としては、例えば金属材料や炭素材料を用いることができる。金属材料としては、例えば金、アルミニウム、銅、銀、白金、パラジウム、もしくはニッケル等の金属、または当該金属を含む合金を用いることができる。炭素材料としては、例えばグラフェン、カーボンナノチューブ(Carbon Nanotube: CNT)、フラーレン、またはケッチェンブラック等を用いることができる。なお、これらに限定されず、還元触媒として例えばRu錯体またはRe錯体等の金属錯体、イミダゾール骨格やピリジン骨格を有する有機分子を用いてもよい。また、複数の材料を混合してもよい。

10

【0027】

還元反応により生成される炭素化合物は、還元触媒の種類等によって異なり、例えば一酸化炭素(CO)、蟻酸(HCOOH)、メタン(CH₄)、メタノール(CH₃OH)、エタン(C₂H₆)、エチレン(C₂H₄)、エタノール(C₂H₅OH)、ホルムアルデヒド(HCHO)、エチレングリコール等が挙げられる。

【0028】

還元触媒は、サイクリックボルタンメトリー(Cyclic Voltammetry: CV)等の電気的な酸化還元による洗浄、洗浄作用のある化合物の添加、または熱や光等による洗浄効果により劣化した状態から再生させることができる。カソード3は、このような還元触媒の再生に利用できる、または耐えられるものであることが好ましい。さらに、電気化学反応装置1Aは、このような還元触媒の再生機能を有することが好ましい。

20

【0029】

カソード3は、例えば薄膜状、格子状、粒子状、ワイヤ状の構造を有してもよい。必ずしもカソード3に還元触媒を設けなくてもよい。カソード3以外に設けられた還元触媒をカソード3に電氣的に接続してもよい。

【0030】

アノード4は、電気化学反応装置用アノードであって、水(H₂O)を酸化して酸素を生成する酸化電極である。アノード4は、第2の収容部8の内部に配置され、第2の電解液10に浸漬される。アノード4は、図2に示すように、導電性基板11と、導電性基板11上に設けられた酸化触媒層12とを有する。酸化触媒層12は、導電性基板11の表面に接して設けられている。導電性基板11は、板状に限らず、多孔質状、薄膜状、格子状、粒子状、またはワイヤ状であってもよい。

30

【0031】

導電性基板11としては、チタン、チタン合金、またはステンレス鋼を含む金属材料からなる金属基板が用いられる。耐食性に優れるチタン、チタン合金、ステンレス鋼等からなる金属基板を用いることによって、第2の電解液10中での導電性基板11の耐久性が向上され、導電性基板11からの酸化触媒層12の剥離等を抑制することができる。チタン合金は、チタンを主成分(例えばチタンの含有量が70質量%以上)とし、チタンの耐食性等を損なわないものであればよい。チタン合金を形成する金属元素としては、Al、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Fe、Co、Pd、Sn等が挙げられる。

40

【0032】

特に、第2の電解液10が炭酸水素イオン(HCO₃⁻)や炭酸イオン(CO₃²⁻)等を含む場合であっても、導電性基板11の耐食性等が維持されるため、導電性基板11からの酸化触媒層12の剥離等を抑制することができる。炭酸水素イオン(HCO₃⁻)や炭酸イオン(CO₃²⁻)は、第2の電解液10中に電解質の一部として含まれることもあるし、また第1の電解液9中の二酸化炭素(CO₂)から生成され、イオン交換体5を介して第2の電解液10中に移動することもある。いずれにしても、アノード4の耐久性を低下させる要因となるが、上記したような金属材料からなる導電性基板11を用いることによって、アノード4の耐久性を向上させることができる。

【0033】

50

酸化触媒層 12 は、水を酸化して酸素等を生成するための酸化触媒を含有する。酸化触媒としては、水を酸化するための活性化エネルギーを減少させる材料が用いられる。言い換えると、水の酸化反応により酸素と水素イオンを生成する際の過電圧を低下させる材料が用いられる。実施形態の電気化学反応装置 1A において、水の酸化触媒にはニッケルと鉄とを含む複合体、さらにニッケルと鉄とからなる複合体が用いられる。ニッケルと鉄との複合体からなる酸化触媒層 12 において、ニッケルと鉄の結合状態は、水酸化ニッケル (II) ($\text{Ni}(\text{OH})_2$)、オキシ水酸化ニッケル (NiOOH)、およびオキシ水酸化鉄 (FeOOH) からなることが好ましい。このような結合状態 (存在状態) を有するニッケルと鉄との複合体を用いることによって、酸化触媒層 12 の水の酸化反応効率を高めることができ、さらに第 2 の電解液 10 中での耐久性を高めることができる。

10

【0034】

ニッケルと鉄の結合状態が $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiOOH 、および FeOOH からなることは、ラマン分光分析により特定することができる。すなわち、ラマン分光分析により測定される、導電性基板 11 上に設けられた酸化触媒層 12 のラマンスペクトルは、 170 cm^{-1} 以上 350 cm^{-1} 以下のラマンシフトに第 1 のピークを有し、 450 cm^{-1} 以上 570 cm^{-1} 以下のラマンシフトに第 2 のピークを有し、 650 cm^{-1} 以上 700 cm^{-1} 以下のラマンシフトに第 3 のピークを有することが好ましい。このようなピークを有するラマンスペクトルから、ニッケルと鉄の結合状態が $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiOOH 、および FeOOH からなることを確認することができる。

【0035】

20

酸化触媒層 12 を構成するニッケルと鉄との複合体において、鉄の含有量は 20 質量% 以上 70 質量% 以下であることが好ましい。鉄の含有量が 20 質量% 未満である場合、および鉄の含有量が 70 質量% を超える場合のいずれにおいても、水の酸化性能が不十分になるおそれがある。なお、酸化触媒層 12 はニッケルと鉄以外に、ニッケルと鉄との複合体による水の酸化反応を阻害しない範囲で、微量の他の金属元素を含んでいてもよい。そのような金属元素としては、例えば Co 、 Mn 、 Ru 、 Ir 等が挙げられる。これらの金属は、金属単体、金属酸化物、金属水酸化物等として存在させることができる。

【0036】

酸化触媒層 12 は、例えばスパッタリング法、蒸着法、原子層堆積 (Atomic Layer Deposition: ALD) 法等の既知の真空成膜方法、または電着法や無電解メッキ法等の既知の湿式成膜法等により形成される。上述したニッケルと鉄の結合状態を再現性よく実現する上で、湿式成膜法を適用することが好ましい。

30

【0037】

電源 6 は、カソード 3 およびアノード 4 に電氣的に接続される。電源 6 から供給される電気エネルギーを用いて、カソード 3 による還元反応およびアノード 4 による酸化反応が行われる。電源 6 とカソード 3 との間、および電源 6 とアノード 4 との間は、例えば配線で接続されていてもよい。配線等により電源 6 とカソード 3 およびアノード 4 とを接続する場合、機能ごとに構成要素が分離されているため、システムの利である。

【0038】

電源 6 は、通常の商用電源や電池等であってもよいし、これらに限らず、再生可能エネルギーを電気エネルギーに変換して供給する電源であってもよい。このような電源の例としては、風力、水力、地熱、潮汐力等の運動エネルギーや位置エネルギーを電気エネルギーに変換する電源、光エネルギーを電気エネルギーに変換する光電変換素子、化学エネルギーを電気エネルギーに変換する燃料電池や蓄電池等の電源、音等の振動エネルギーを電気エネルギーに変換する装置等が挙げられる。光電変換素子は、照射された太陽光等の光のエネルギーにより電荷分離を行う機能を有する。光電変換素子の例は、pin 接合型太陽電池、pn 接合型太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池、多接合型太陽電池、単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、色素増感型太陽電池、有機薄膜太陽電池等を含む。また、光電変換素子は、電解液槽 2 の内部でカソード 3 およびアノード 4 の少なくとも一方と積層されていてもよい。

40

50

【 0 0 3 9 】

イオン交換体 5 は、アニオンまたはカチオンを選択的に流通させることができる。これによって、カソード 3 およびアノード 4 のそれぞれに接する電解液 9、10 を異なる物質を含む電解液とすることができ、さらにイオン強度の違い、pH の違い等によって、還元反応や酸化反応を促進させることができる。イオン交換体 5 を用いて、第 1 の電解液 9 と第 2 の電解液 10 とを分離することができる。イオン交換体 5 は、両電極 3、4 が浸漬されている電解液 9、10 に含まれる一部のイオンを透過させる機能、すなわち電解液 9、10 に含まれる 1 種以上のイオンを遮蔽する機能を有する。これによって、例えば 2 つの電解液 9、10 の間で pH 等を異ならせることができる。

【 0 0 4 0 】

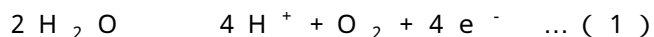
イオン交換体 5 としては、例えばナフィオン（登録商標）、フレミオン（登録商標）等のカチオン交換膜、ネオセプタ（登録商標）、セレミオン（登録商標）等のアニオン交換膜が挙げられる。また、2 つの電解液 9、10 間でイオンの移動を制御しなくてもよい場合には、必ずしも電解液槽 2 内にイオン交換体 5 を設けなくてもよい。例えば、電解液 9、10 を同一の電解液で構成する場合、1 槽型の電解液槽 2 であってもよい。イオン交換体 5 はイオン交換膜以外に、ガラスフィルタや寒天等を充填した充填物、ゼオライトや酸化物等の絶縁性多孔質体、水分子やイオンが通過可能な高分子膜であってもよい。

【 0 0 4 1 】

電気化学反応装置 1 A は、カソード 3 およびアノード 4 の表面へのイオンや物質の供給を加速させるために、攪拌器を備えてもよい。電気化学反応装置 1 A は、温度計、pH センサ、伝導率測定器、電解液分析装置、ガス分析装置等の測定機器を備えてもよく、これらの測定機器を具備することにより電気化学反応装置 1 A 内のパラメータを制御することが好ましい。電気化学反応装置 1 A は、バッチ式反応装置および流通式反応装置のいずれであってもよい。なお、流通式反応装置であった場合は、電解液 9、10 の供給流路と排出流路が確保されていることが好ましい。電気化学反応装置 1 A に具備されているカソード 3 とアノード 4 は、少なくとも一部が電解液 9、10 に接していればよい。

【 0 0 4 2 】

次に、電気化学反応装置 1 A の動作について説明する。ここでは、電解液 9、10 として水および二酸化炭素を含む水溶液を用い、二酸化炭素を還元して主として一酸化炭素を生成する場合について述べる。カソード 3 とアノード 4 との間に電解電圧以上の電圧を印加すると、第 2 の電解液 10 と接するアノード 4 付近で水 (H_2O) の酸化反応が生じる。下記の (1) 式に示すように、第 2 の電解液 10 中に含まれる H_2O の酸化反応が生じ、電子が失われ、酸素 (O_2) と水素イオン (H^+) とが生成される。生成された水素イオン (H^+) の一部は、イオン交換体 5 を介して第 1 の電解液 9 中に移動する。



【 0 0 4 3 】

アノード 4 側で生成された水素イオン (H^+) がカソード 3 付近に到達すると共に、電源 6 からカソード 3 に電子 (e^-) が供給されると、二酸化炭素 (CO_2) の還元反応が生じる。下記の (2) 式に示すように、カソード 3 付近に移動した水素イオン (H^+) と電源 6 から供給された電子 (e^-) とによって、第 1 の電解液 9 中に含まれる CO_2 が還元されて、一酸化炭素 (CO) が生成される。



なお、 CO_2 の還元反応は、 CO の生成反応に限らず、エタノール (C_2H_5OH)、エチレン (C_2H_4)、エタン (C_2H_6)、メタン (CH_4)、メタノール (CH_3OH)、酢酸 (CH_3COOH)、プロパノール (C_3H_7OH) 等の生成反応であってもよい。

【 0 0 4 4 】

電源 6 は、酸化反応の標準酸化還元電位と還元反応の標準酸化還元電位との電位差以上の開放電圧を有する必要がある。例えば、(1) 式における酸化反応の標準酸化還元電位は $1.23 [V / vs. NHE]$ である。(2) 式における還元反応の標準酸化還元電位

10

20

30

40

50

は -0.1 [V / vs . NHE] である。このとき、(1)式と(2)式との反応では開放電圧を 1.33 [V] 以上にすることが必要である。さらに、電源6の開放電圧は、酸化反応の標準酸化還元電位と還元反応の標準酸化還元電位との電位差より過電圧の値以上高くすることが好ましい。例えば、(1)式における酸化反応および(2)式における還元反応の過電圧はそれぞれ 0.2 [V] である。(1)式と(2)式との反応では、開放電圧を 1.73 [V] 以上にすることが好ましい。

【0045】

実施形態の電気化学反応装置1Aは、アノード4の導電性基板11として電解液9、10に対して耐性を有する金属基板を用いている。電解液9、10に対して耐性がない導電性基板11を用いた場合、第1の電解液9または第2の電解液10として、例えば二酸化炭素、炭酸水素イオン、および炭酸イオンの少なくとも1つを含む電解液を用いる場合に、導電性基板11が電解液中で溶出しやすい。導電性基板11が溶出すると、酸化触媒層12が剥離しやすくなる。これはアノード4の耐久性を低下させる原因となる。これに対し、電解液9、10に耐性を有するチタン、チタン合金、ステンレス鋼等からなる金属基板を導電性基板11として用いることによって、電解液9、10中における導電性基板11の溶出を抑制することができる。従って、導電性基板11からの酸化触媒層12の剥離を抑制してアノード4の耐久性を向上させることが可能になる。

【0046】

(第2の実施形態)

第2の実施形態の電気化学反応装置1について、図3を参照して説明する。図3に示す第2の実施形態による電気化学反応装置1Bは、カソード3とアノード4とイオン交換体5とカソード溶液(第1の電解液)の流路21とCO₂を含むガス(単に、CO₂ガスと記す場合もある)の流路22とカソード集電板23とアノード溶液(第2の電解液)の流路24とアノード集電板25と電源6とを備えている。

【0047】

図3に示す電気化学反応装置1Bは、カソード溶液(第1の電解液)およびCO₂ガスのカソード3との接触方式、およびアノード溶液(第2の電解液)のアノード4との接触方式、カソード3およびアノード4と電源6との接続方式が、第1の実施形態の電気化学反応装置1Aとは異なっている。それら以外の各部の構成、例えばカソード3、アノード4、イオン交換体5、カソード溶液(第1の電解液)、およびアノード溶液(第2の電解液)等の具体的な構成は、第1の実施形態と同様とされている。

【0048】

カソード溶液流路21は、カソード3と面するように配置されている。カソード溶液流路21には、カソード溶液タンク26、ポンプ27、基準電極28を有する第1の溶液系統が接続されており、カソード溶液がカソード溶液流路21を循環するように構成されている。CO₂ガス流路22は、CO₂ガスがカソード3内を流通するように設けられている。CO₂ガス流路22には、流量制御部29を介してCO₂ガスポンプ30からCO₂ガスが導入される。カソード3を通過したガスは、CO等のガス状の生成物を含んでおり、図示を省略した生成物収集部に送られる。アノード溶液流路24は、アノード4と面するように配置されている。アノード溶液流路24には、アノード溶液タンク31、ポンプ32、基準電極33を有する第2の溶液系統が接続されており、アノード溶液がアノード溶液流路24を循環するように構成されている。

【0049】

電源6は、カソード集電板23およびアノード集電板25を介して、カソード3およびアノード4と電氣的に接続されている。カソード集電板23は、カソード溶液流路21を形成する第1の流路板21aを介して、カソード3と電氣的に接続されている。アノード集電板25は、アノード溶液流路24を形成する第2の流路板24aを介して、アノード4と電氣的に接続されている。第1および第2の流路板21a、24aには、化学反応性が低く、かつ導電性が高い材料を用いることが好ましい。そのような材料としては、TiやSUS等の金属材料、カーボン材料等が挙げられる。なお、図3ではカソード溶液流路

10

20

30

40

50

21を有する構成を示したが、カソード溶液およびアノード溶液に同一の電解液を使用する場合には、カソード溶液の流路や溶液系統を省いてもよい。

【0050】

第2の実施形態の電気化学反応装置1Bにおいては、カソード溶液(第1の電解液)をカソード溶液流路21内に流通させてカソード3と接触させ、CO₂ガスをCO₂ガス流路およびカソード3内を流通させてカソード3と接触させ、かつアノード溶液(第2の電解液)をアノード溶液流路24内に流通させてアノード4と接触させつつ、電源6からカソード3およびアノード4に電流を流すことによって、カソード3でのCO₂の還元反応、およびアノード4でのH₂Oの酸化反応が行われる。このような電気化学反応装置1Bにおいても、アノード4の導電性基板11として、チタン、チタン合金、またはステンレス鋼からなる金属基板を用いることによって、アノード溶液(第2の電解液)と接する導電性基板の溶出を抑制することができる。従って、導電性基板からの酸化触媒層の剥離を抑制してアノード4の耐久性を向上させることが可能になる。

10

【実施例】

【0051】

次に、実施例およびその評価結果について述べる。

【0052】

(実施例1、比較例1)

この例では、導電性基板としてチタン基板を用いて作製したアノード(実施例1)と、導電性基板としてニッケル基板を用いて作製したアノード(比較例1)とを使用して、図1に示す電気化学反応装置をそれぞれ組み立て、それらの耐久性を比較した。

20

【0053】

実施例1のアノードは、以下のようにして作製した。まず、2×2.5cm²のチタンメッシュ基板にプレート電極を設置し、硫酸ニッケル6水和物(NiSO₄・6H₂O)および硫酸鉄7水和物(FeSO₄・7H₂O)を含有する水溶液(0.1M)に、プレート電極に上記水溶液が触れないようにチタンメッシュ基板を浸漬した。対極としてPtメッシュ電極を用い、Ag/AgCl(飽和KCl)参照極に対して-0.9Vを1cm²当たり-2Cに到達するまで印加し、チタンメッシュ基板にニッケル鉄水酸化物を電着した。ニッケル鉄水酸化物において、鉄の含有量は33質量%であった。以上の工程により実施例1のアノードを作製した。

30

【0054】

比較例1のアノードについては、チタンメッシュ基板に代えて、ニッケル多孔体基板を用いる以外は、実施例1と同様の工程によって、ニッケル多孔体にニッケル鉄水酸化物を電着した。以上の工程により比較例1のアノードを作製した。

【0055】

実施例1および比較例1のアノードのニッケル鉄水酸化物(酸化触媒)について、ラマン分光分析によりラマンスペクトルを測定した。その結果を図5に示す。図5は耐久性評価前および評価後のラマンスペクトルをそれぞれ示す。実施例1のアノードのラマンスペクトルは、170cm⁻¹以上350cm⁻¹以下のラマンシフトに第1のピークを有し、450cm⁻¹以上570cm⁻¹以下のラマンシフトに第2のピークを有し、650cm⁻¹以上700cm⁻¹以下のラマンシフトに第3のピークを有している。このことから、実施例1のニッケル鉄水酸化物において、ニッケルと鉄の結合状態がNi(OH)₂、NiOOH、およびFeOOHからなることが確認される。

40

【0056】

さらに、H型セルに実施例1および比較例1のアノードを設置し、カソードにはPtメッシュの対極を設置した。アノードおよびカソードの間にイオン交換膜を設置し、電解液には炭酸水素カリウム(KHCO₃)を溶解させた水溶液(1M)を用いた。Ag/AgCl(飽和KCl)参照極に対して100mA/cm²の電流を印加して定電流測定を行った。図4は、実施例1および比較例1のアノードを用いた電気化学反応セルの定電流測定による時間とアノード電位との関係を示す図である。実施例1のアノードを用いた定電

50

流測定結果においては、比較例 1 のアノードを用いた定電流測定結果よりも低い電位を維持していることから、高活性であることが分かる。なお、比較例 1 のアノードを用いた定電流測定は、途中で酸化触媒層の剥離が認められたため、24 時間で通電を止めた。

【0057】

図 5 に、実施例 1 および比較例 1 のアノードについて、上記した耐久性評価の前後に測定したラマン分光分析の結果を示す。実施例 1 は評価前後でラマンスペクトルが変化しておらず、酸化触媒層の状態が維持されていることが分かる。比較例 1 では評価後にスペクトルが変化し、基板の酸化ニッケルが観測されていることから、触媒が一部剥離していることが分かる。すなわち、実施例 1 のアノードにおいては、耐久性評価後においても酸化触媒層の剥離が認められず、耐久性に優れていることが分かる。

10

【0058】

(実施例 2)

実施例 2 のアノードは、チタンメッシュ基板にニッケル鉄水酸化物を電着する際に、 1 cm^2 当たり -10 C に到達するまで電位を印加する以外は実施例 1 と同様の工程により作製した。このアノードを図 3 に構成を示した高電流密度セル（電気化学反応セル）に設置し、カソードには Dioxide Materials 社製の Ag 電極を設置した。アノードおよびカソードの間にアニオン交換膜を設置し、電解液には炭酸水素カリウム（ KHCO_3 ）を溶解させた水溶液（1 M）を用いた。アノードとカソードとの間に 500 mA/cm^2 の電流を印加し、8 時間の定電流測定を行った。

【0059】

20

図 6 に実施例 2 のアノードを用いた電気化学反応セルの定電流測定による時間とアノード電位との関係を示す。図 7 に実施例 2 のアノードを用いた電気化学反応セルの定電流測定による時間とセル電圧との関係を示す。8 時間の定電流測定時において、アノード電位およびセル電圧のいずれも変化が少なく、耐久性に優れていることが分かる。

【0060】

なお、各実施形態の構成は、それぞれ組合せて適用することができ、また一部置き換えることも可能である。ここでは、本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図するものではない。これらの実施形態は、その他の様々な形態で実施し得るものであり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これらの実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれると同時に、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれるものである。

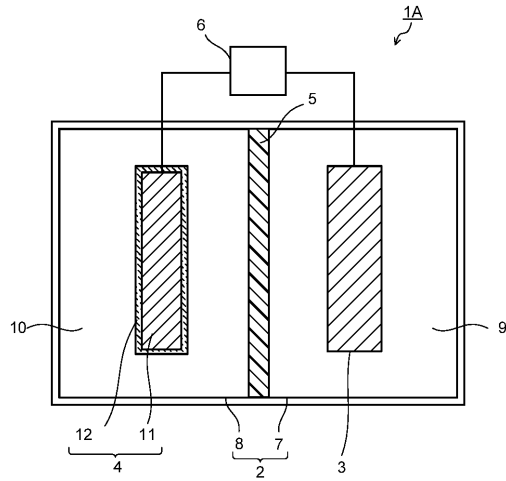
30

【符号の説明】

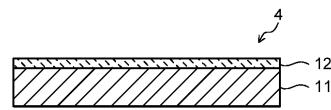
【0061】

1, 1A, 1B ... 電気化学反応装置、2 ... 電解液槽、3 ... カソード、4 ... アノード、5 ... イオン交換体、6 ... 電源、7 ... 第 1 の収容部、8 ... 第 2 の収容部、9 ... 第 1 の電解液、10 ... 第 2 の電解液、21 ... カソード溶液流路、22 ... ガス流路、23 ... カソード集電板、24 ... アノード溶液流路、25 ... アノード集電板。

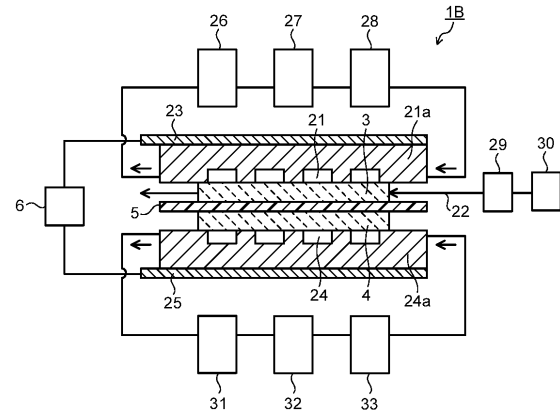
【図1】



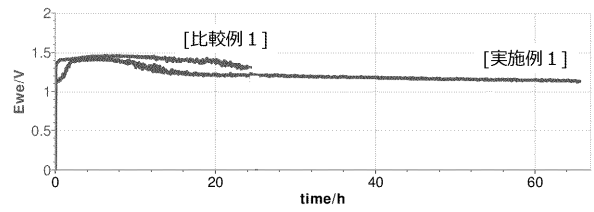
【図2】



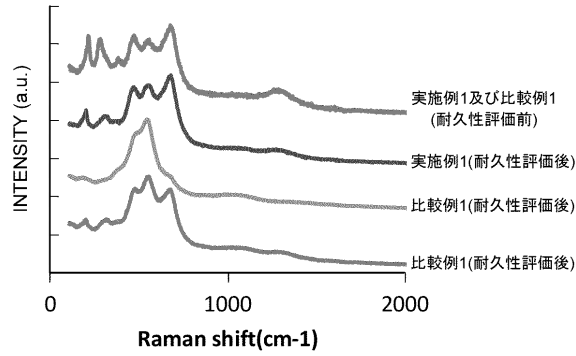
【図3】



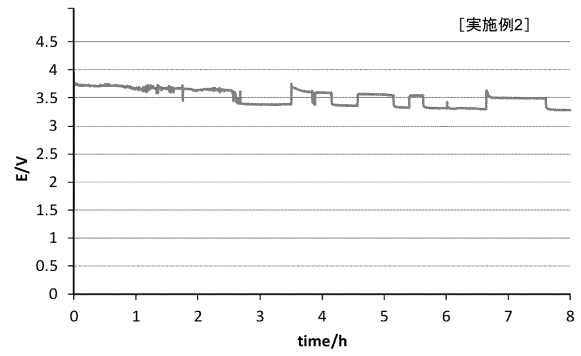
【図4】



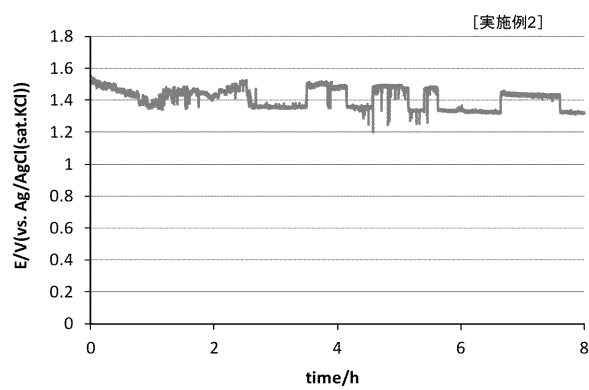
【図5】



【図7】



【図6】



フロントページの続き

- (72)発明者 菅野 義経
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 工藤 由紀
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 田村 淳
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 山際 正和
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
- (72)発明者 御子柴 智
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

審査官 関口 貴夫

- (56)参考文献 中国特許出願公開第104762634(CN, A)
中国特許出願公開第104659357(CN, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 5 B 1 1 / 0 0 - 1 1 / 1 8
C 2 5 B 3 / 0 0 - 3 / 1 2
C 2 5 B 9 / 0 0 - 9 / 2 0