

Power to Chemicalsの実現に向けた CO₂電解セルの高電流密度化

CO₂ Electrolysis Cell Operating at High Current Density for Power-to-Chemicals CO₂ Utilization

小藤 勇介 KOFUJI Yusuke 御子柴 智 MIKOSHIBA Satoshi 北川 良太 KITAGAWA Ryota

地球温暖化を抑制する意識の高まりから、温室効果ガスを排出しない脱炭素社会を構築するための技術が求められている。東芝は、再生可能エネルギー（以下、再エネと略記）を用いて電気化学的に二酸化炭素（CO₂）を有価物へと変換することで、CO₂を削減するPower to Chemicals（P2C）技術の開発に取り組んでいる。しかし、これまではCO₂の変換速度が遅いことや、装置のコストや設置面積が大きくなるなど、実用面で幾つかの問題があった。そこで今回、CO₂ガスを直接反応させる電解セルを開発した。CO₂ガスが電極に速やかに供給されて変換速度が向上すると同時に、カソード触媒層を多孔質化することでCO₂供給が促進され、溶存CO₂を反応させる従来セルに比べて約450倍の変換速度向上が実現できた。これにより、多量のCO₂を削減する実用的システムの構築が期待される。

The recent heightening of awareness regarding global warming mitigation has led to the development of technologies aimed at achieving a decarbonized society by reducing greenhouse gas emissions. The electrochemical conversion of carbon dioxide (CO₂) into chemical feedstocks such as carbon monoxide (CO), ethylene, ethylene glycol, and so on using renewable energy has been attracting increasing attention as one of the promising candidates for economically reducing CO₂ emissions.

Based on the power-to-chemicals (P2C) concept, Toshiba Corporation has been working on the development of a CO₂ electrolysis cell with a catalyst electrode aimed at realizing a practical system for the rapid treatment of large volumes of CO₂ gas. We have now developed a new CO₂ electrolysis cell that overcomes several problems in conventional cells, such as their low reaction rate due to the limitation of CO₂ diffusion in an aqueous solution, large footprint, and high cost. The newly developed CO₂ electrolysis cell realizes a dramatic improvement in reaction rate through the direct electrochemical conversion of CO₂ gas and facilitates the diffusion of CO₂ gas in large volumes through the application of a porous cathode catalyst layer. As a result, the reaction rate is improved by approximately 450-fold compared with that of conventional cells.

1. まえがき

SDGs (Sustainable Development Goals: 持続可能な開発目標) やESG (Environment, Social, Governance) 投資への関心の高まりが示すように、気候や生態系に影響を与える地球温暖化の抑制は世界的に重要な課題と認識されており、各国で温室効果ガスの排出量削減に向けた目標が掲げられている。我が国は2050年までに温室効果ガス排出量の80%削減を目指しており、CO₂を多く排出する火力発電から、再エネによる発電への転換を進めている。しかし、我が国で消費される電力を全て再エネで賄うことが可能になった場合でも、2050年の目標達成は困難と予想される。それは、温室効果ガスの排出量全体の約30%を占める産業部門（鉄鋼、化学など）で、製造に伴うCO₂排出量が多いためである。したがって、産業部門のCO₂排出量を削減することが、この目標を達成する上でキーとなる。

産業部門で、生産規模を縮小することなくCO₂排出量の大幅な削減を実現するには、生成したCO₂の大気放出を

防ぐ必要がある。これを実現するために、生成したCO₂を回収して地中に貯留するCCS (Carbon Dioxide Capture and Storage) 技術が、数十年以上前から検討されている。このCCSを発展させ、回収したCO₂を付加価値の高い製品へと変換して有効利用すれば、経済的にも持続可能なCO₂削減システムを構築できる。また、CO₂を原料として活用し製造を行う産業の発展は、化石資源依存から脱却しCO₂排出量ゼロを目指す脱炭素化の動きを加速すると考えられる。

このような背景から、東芝は、電気化学的にCO₂を変換するP2C技術の開発に取り組んでいる^{(1),(2)}。図1に示すように、各施設で排出されたCO₂を電解セルに供給して還元することで、一酸化炭素(CO)やエチレングリコールなどの化学品原料に変換し、高付加価値の化学品を製造するP2Cシステムの構築を目指している。これが構築できれば、再エネを利用してCO₂排出量を削減しつつ化学品を製造できる。また、再エネの拡大に伴って、余剰電力の増大や系統の不安定化が起きると考えられるが、P2Cシステムで余剰電力を用いれば、CO₂の削減と系統の安定化を同時に実現できる。

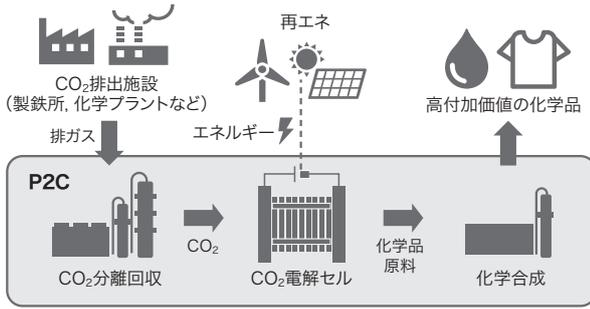


図1. P2Cシステムの概要

再エネを用いて排出されたCO₂を電解し、価値ある化学品に変換する。

Outline of P2C system

これまでの技術開発では、水溶液に溶け込ませた微量のCO₂を有価物に変換する電解セルを対象としていた。具体的には、CO₂還元に適した電極をCO₂で飽和させた電解液中に浸漬（しんせき）させて電圧を印加することで、CO₂を各種有価物に変換するセルの研究開発を行ってきた。しかし、水溶液中に存在できるCO₂の量はごく僅かであることに加え、水溶液中でのCO₂の拡散速度が小さいため、電極へのCO₂供給が滞り、変換速度が小さくなっていった。変換速度が小さい場合、多量のCO₂を変換するにはセルサイズが大きくなり装置のコストが増大するほか、システムの設置に広大な敷地面積を必要とするなどの問題が生じる。

この問題を解決するため、水溶液に溶かし込む必要がなくCO₂ガスを直接反応させるセルを開発した^{(3),(4)}。開発したセルでは、上述のCO₂供給の問題が解消され、CO₂変換速度を大きく向上できた。また、多孔質触媒電極の採用で、触媒へのCO₂供給が促進され、溶存CO₂を反応させる従来セル⁽¹⁾に比べて約450倍の変換速度向上を実現した。ここでは、新たに開発したセルの構造及び多孔質電極について、分析と実験結果を交えて述べる。

2. 固体高分子形CO₂電解セルの開発

COの生成を目的としたCO₂電解セル、及びセルの基本的な動作原理を図2に示す。セルはCO₂ガスを供給するCO₂流路、ガス拡散層(GDL: Gas Diffusion Layer)、及び触媒層から成るカソード(負極)、固体高分子隔膜、アノード(正極)、電解液を供給する電解液流路から構成される。電解液とCO₂ガスを供給しながら外部電圧を印加すると、カソード側では式(1)に示すようにCO₂の還元反応が進行し、COと水酸化物イオン(OH⁻)が生成する。一方、アノード側では式(2)に示すようにOH⁻の酸化反応が進行し、酸素(O₂)、水(H₂O)、及び電子(e⁻)が生成する。

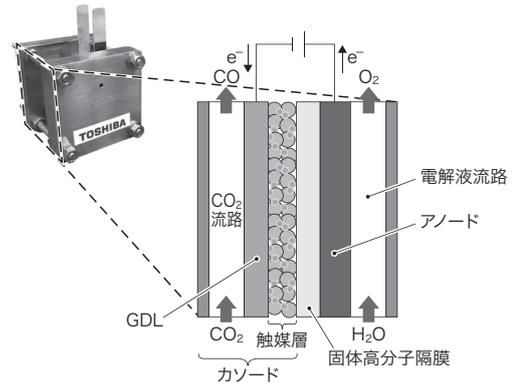


図2. 固体高分子形CO₂電解セル及びセル断面

カソード側ではCOが生成し、アノード側ではO₂が生成する。

Solid polymer CO₂ electrolysis cell and its cross-sectional outline



変換速度の向上、すなわち拡散速度の速いCO₂ガスの反応で最も重要なのはカソードである。カソード触媒層での反応を図3に示す。CO₂ガスを直接反応させるには、CO₂(気体)・H₂O(液体)・触媒(固体)の全てが集う三相界面を触媒層内に多く形成する必要がある。これらのバランスが崩れた場合、例えば触媒へのCO₂ガス供給が滞った場合には、副反応である式(3)に示す水素(H₂)の生成反応が進行し、COへの変換効率が低下する。したがって、COを選択的に生成する触媒を用いて、触媒層内に三相界面を多く作ることが、変換速度の向上に重要なポイントとなる。

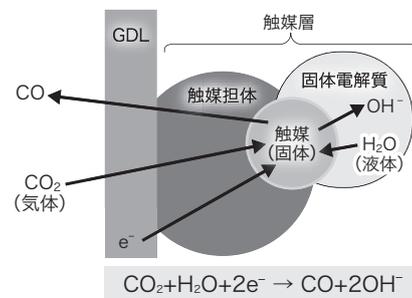


図3. カソード触媒層での反応

CO₂ガスを直接反応させるためには、CO₂・H₂O・触媒が集う三相界面を多く作り出す必要がある。

Reaction in cathode catalyst layer

初めに、カソード触媒の選定に取り組んだ。触媒にはCO₂還元反応への選択性のほかに、長時間運転でも溶解しない耐久性や実環境ガス中の不純物で劣化しない耐被毒性が求められる。これらの観点から、金(Au)触媒に着目した。Auは化学的に安定な貴金属で、生成したCOに対する吸着エネルギーが小さいため、逐次的な還元反応が進みやすく、CO生成に対して選択的である。更に、AuはH₂生成に対する過電圧が大きいため、副反応も抑制できる⁽⁵⁾。

カソードは、以下の要領で作製した。Auナノ粒子担持カーボンをH₂O及び有機溶媒に懸濁させ、固体電解質を加えて攪拌(かくはん)した触媒インクを作製した。この触媒インクを市販のGDLに塗布することで、GDL上にAuナノ粒子の触媒層を形成したカソードを作製した。H₂Oの移動パスとなる固体電解質を触媒層内に適量組み込むことで、三相界面を増やせる。

上述のカソードを図2のCO₂電解セルに組み込んで、セル性能を評価した。アノードにはH₂Oの酸化に高い活性を示すイリジウム酸化物(IrO_x)触媒を塗布した電極を、隔膜には市販のイオン交換樹脂隔膜を用いた。セルの電解液流路に炭酸水素カリウム(KHCO₃)水溶液を、CO₂流路に純CO₂ガスを流して電圧を印加し、CO₂流路の出口ガスをガスクロマトグラフィーで定量することで、セル性能を評価した。その結果、開発した固体高分子形セルは、電流密度500 mA/cm²でもCOを選択的に生成することが分かった。溶存CO₂を反応させる従来セル(1.5 mA/cm²)⁽¹⁾に比べ、飛躍的に電流密度が向上し、三相界面反応の実現が電流密度の向上に極めて有効であることが判明した。

3. 多孔質カソード触媒層の評価

次に、より高い電流密度で運転できるセルを開発するため、カソードの構造制御に取り組み、塗布法の改良で、触媒層内に簡便に空孔を導入する方法を確立した(以下、この改良法で作製したカソードを多孔質カソードと呼ぶ)。2章で評価した改良前のカソード、及び多孔質カソードの走査型電子顕微鏡(SEM)像を図4に示す。改良前のカソードには、比較的緻密な触媒層が形成されている(図4(a))。一方、多孔質カソードは触媒から成る2次粒子が堆積して触媒層が形成されており、これらの粒子間に空孔が存在する(図4(b))。確認のため、水銀圧入法で空孔径分布を測定した。その結果、改良前のカソードと比較して、多孔質カソードは触媒層内にμmオーダーの空孔を多数含むことが分かった。

それぞれのカソードをセルに組み込んで、セル性能を評価した。図5は、電流密度に対するファラデー効率(目的の電

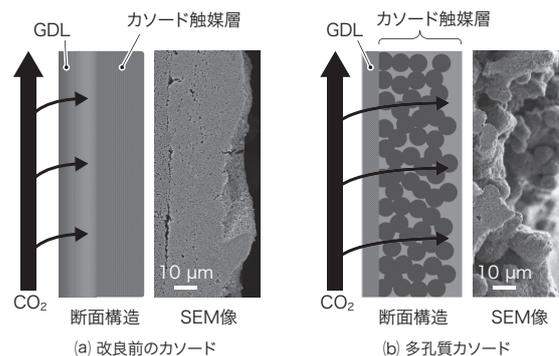


図4. 改良前のカソード触媒層と多孔質触媒層の内部構造の違い
多孔質カソードでは、触媒層全体へのCO₂ガスの供給が促進されると考えられる。

Differences in internal structure of conventional and porous cathode catalyst layers

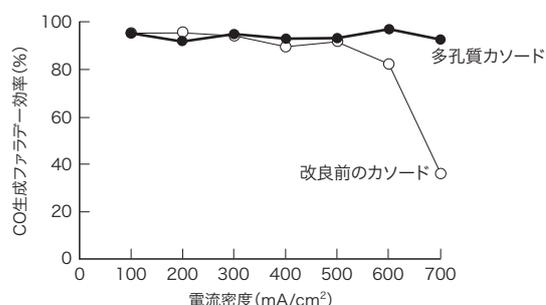


図5. 多孔質カソードを用いたセルのファラデー効率評価結果

多孔質カソードは、高電流密度域でも高いCO生成ファラデー効率を維持できることが分かった。

Results of evaluation of faradaic efficiency of cells using conventional and porous cathodes

気化学反応に利用された電気量の割合)を示している。改良前のカソードは、電流密度600 mA/cm²以上では副反応であるH₂の生成が進行し、CO生成ファラデー効率が低下した。一方、多孔質カソードは、高電流密度域でも高効率でCOを生成し、電流密度700 mA/cm²でもCO生成ファラデー効率93%を示した。図4に示すように、改良前のカソードは触媒層が緻密であり、触媒層全体にCO₂ガスが行き届いていなかったと考えられる。一方、多孔質カソードは、空孔の存在でCO₂ガスの拡散が促進され、高電流密度域でも高いCO生成ファラデー効率を維持したと考えられる。

この実験結果から、電流密度は溶存CO₂を反応させる従来セル⁽¹⁾の約450倍に達した。700 mA/cm²のセルを数台稼働させれば、電極面積100 cm²、稼働率100%の条件で試算すると、年間CO₂削減量は1 tに達することになる。省スペース・低コストでtレベルのCO₂を削減する実用的な

P2Cシステムの実現に向け、大きく前進したといえる。

4. 耐被毒性の確認

セルを運転する上で検討が必要となる項目に、供給するCO₂ガスに含まれる不純物の存在が挙げられる。各排出施設から分離回収されたCO₂には、硫黄酸化物(SO_x)や窒素酸化物(NO_x)などが含まれる可能性があるため、これらによる被毒の影響を受けないセルが必要となる。

開発したセルの耐被毒性を確認するため、石炭火力発電所の排ガスを化学吸収法で分離回収した際のガスを模擬して実験を行った。このガスには不純物としてppmオーダーの二酸化硫黄(SO₂)や、二酸化窒素(NO₂)、CO、O₂、窒素(N₂)などが含まれる⁶⁾。高純度CO₂ガス、不純物ガスをそれぞれ用意し、混合して実環境を模擬したガスをセルに供給して運転した。電流密度50 mA/cm²で連続運転を行った際の、CO及びH₂生成ファラデー効率の経時変化を、**図6**に示す。100 hにわたってセルを運転した場合でも、CO生成ファラデー効率は低下せず、高い効率を維持しており、純CO₂ガスを供給した場合と同等の結果が得られた(100 h付近でのCO生成ファラデー効率増加は、定量する装置の不具合と考えられる)。この実験結果から、今回開発したCO₂電解セルは、実環境ガス供給下でも、100 hの運転では被毒の影響をほとんど受けないことを確認した。今後、より高い電流密度かつ長時間での運転を実施し、被毒について明らかにしていく。

5. あとがき

当社は、CO₂ガスを直接反応させる電解セルを開発し、溶存CO₂を反応させる従来セルに比べて約450倍の電流密度の向上に成功した。この成果は、将来、P2Cシステム

の省スペース化・低コスト化に大きく寄与すると考えられる。また、実環境ガスを供給した場合、100 hは劣化なく運転できることを確認した。

今後、セルの面積化や耐久性向上に向けて研究開発を進め、早期の社会実装を目指す。そして、CO₂を炭素資源として捉え、化学原料や燃料に変換して活用する脱炭素社会の実現に貢献していく。

この成果の一部は、環境省の委託事業「二酸化炭素の資源化を通じた炭素循環社会モデル構築促進事業」で得られたものである。

文献

- (1) 菅野義経, ほか. 光電気化学セルを用いたソーラーフューエル技術の開発. 東芝レビュー. 2016, **71**, 5, p.56-59. <https://www.toshiba.co.jp/tech/review/2016/05/71_05pdf/b07.pdf>, (参照 2020-07-03).
- (2) Tamura, J. et al. Electrochemical reduction of CO₂ to ethylene glycol on imidazolium ion-terminated self-assembly monolayer-modified Au electrodes in an aqueous solution. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, **17**, 39, p.26072-26078.
- (3) 小藤勇介, ほか. “Auナノ粒子触媒によるCO₂還元セルの電流密度向上”. 日本化学会 第99春季年会予稿集. 神戸, 2019-03, 日本化学会. 2019, IPC-023. (DVD-ROM).
- (4) Kofuji, Y. et al. “EFFECTS OF OPERATING PARAMETERS ON POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE CO₂ ELECTROLYSIS CELL”. *Proceedings of the Nature Conferences on Solar Fuels*. Wuhan, China, 2019-10. Springer Nature. 2019, p.48.
- (5) Liu, G. et al. A Review of Metal- and Metal-Oxide-Based Heterogeneous Catalysts for Electrorreduction of Carbon Dioxide. *Advanced Sustainable Systems*. 2018, **2**, 8-9, 1800028.
- (6) Porter R. T. J. et al. The Range and level of impurities in CO₂ streams from different carbon capture sources. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. 2015, **36**, p.161-174.

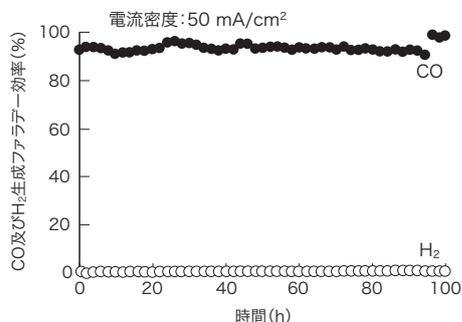


図6. セルに実環境を模擬したガスを供給したときのCO及びH₂生成ファラデー効率の経時変化

不純物を含むCO₂ガス供給時も、セル性能が低下しないことを確認した。
Changes in faradaic efficiency of cell over time in case of CO and molecular hydrogen (H₂) production using simulated environmental gases



小藤 勇介 KOFUJI Yusuke, D.Eng.
研究開発センター ナノ材料・フロンティア研究所
トランスデューサ技術ラボラトリー
博士(工学) 日本化学会・電気化学会会員
Transducer Technology Lab.



御子柴 智 MIKOSHIBA Satoshi, D.Eng.
研究開発センター ナノ材料・フロンティア研究所
トランスデューサ技術ラボラトリー
博士(工学) 日本化学会会員
Transducer Technology Lab.



北川 良太 KITAGAWA Ryota, D.Eng.
研究開発センター ナノ材料・フロンティア研究所
トランスデューサ技術ラボラトリー
博士(工学) 電気化学会会員
Transducer Technology Lab.