

CO₂ 電解セルのオペランド X 線ラジオグラフィ観察

株式会社東芝 沖 充浩, 藤原 直也, 山際 正和, 吉木 昌彦

はじめに 2050 年カーボンニュートラルの実現に向けて、CO₂を電気が関与する化学反応(電気化学反応)により有価物に変換して有効利用する技術の開発が進められている。CO₂を有価物である資源に変換するためには、陽極と陰極を有し、電極表面で化学反応を起こす電気化学セルが用いられる。これまでの技術開発では、電源として電力系統に分散される多様な再生可能エネルギーを用いて、電気化学セルに電圧をかけ、水溶液に溶け込ませた微量の CO₂を有価物に変換する方法がとられていたが、水溶液に溶け込ませることができる CO₂の量が少なく、変換反応が停滞し、電気化学反応の反応速度を示す電流密度が小さくなるという課題があった。より多くの CO₂を高速で変換するために、電気化学セルを増やす方法があるが、設置の場所やコストに制約が生じるため、実用化には、電流密度を向上させ、省スペース・低コストを実現しつつ、変換量を増やすことが求められている。そこで我々は、電流密度を大幅に向上させるために、反応時に CO₂を水溶液に溶かし込むことなく気体の状態のまま直接利用できる触媒電極を用いた電解セルの開発を進めており、固体(触媒)、気体(CO₂)、液体(水)の三相を同時に反応させる三相界面反応が可能な触媒電極を独自開発した。この触媒電極に、気体のままの CO₂と水を同時に反応させることで、CO₂の直接利用に成功し、高い変換速度を実現している。この電解セルの性能を左右する要因の一つがセル内の液体移動制御で、電解液が満たされているアノード室から隔膜を介してカソード室へ電解液が染み出すと、副反応によって水素発生が増長するため、運転中のセル内の液体の移動を観察し、セル性能との相関を明らかにする必要がある。本研究では、CO₂電解の効率向上を目的として X 線ラジオグラフィ観察が可能な構造の CO₂電解セルを製作し、アノードおよびカソード内部の物質の識別やその移動をオペランド観察できるか検証した。

実験 オペランド X 線ラジオグラフィ用に製作した CO₂電解セルは、断面 1 mm × 1 mm の 5 段に折り返した溝を設けたカーボン製の流路板 2 枚を、電極と隔膜を挟んで対向させた構造で、流路部分の大きさは約 10 mm 角である。流路内部の物質の移動をセルの側面および平面方向から観察できるよう、X 線が透過する方向には電極と流路板以外の構造ができるだけ含まれないよう設計した。X 線ラジオグラフィの測定エネルギーは 15 keV で、高次光の影響を抑えるため強度 50%にデチューンし、セル位置でのビームサイズは縦 4 mm × 横 3 mm である。X 線カメラは XSight Micron LC (Rigaku) と 5 倍レンズの組み合わせで、画素サイズは 1.29 μm 角、最大視野は 2.64 mm 角、またセルからカメラ前端までのカメラ長は約 100 mm、露光時間は 300 ms とした。測定はセルの側面方向(CO₂と電解液の流れに平行な方向)と平面方向について行い、アノードおよびカソードの各流路と電極層の奥行き方向を含む画像を撮影した。

結果 CO₂電解セルを平面方向から観察した場合の X 線ラジオグラフィの透過像を取得したところ、約 2.6 mm 角の視野にはアノードおよびカソードの流路があり、触媒担持のための金属メッシュが影になってしまうため、そのままでは流路内の状態を観察することが困難であった。そこで運転前後の画像のずれを補正して規格化することで、透過率変化像を求めた(図 1)。その結果、金属メッシュの影響をほぼキャンセルすることが可能で、重なったアノードとカソードの流路内の物質を判別することが可能となった。これにより、アノード流路内の電解液中の気泡や、カソード流路内の液滴を区別して可視化することに成功した。

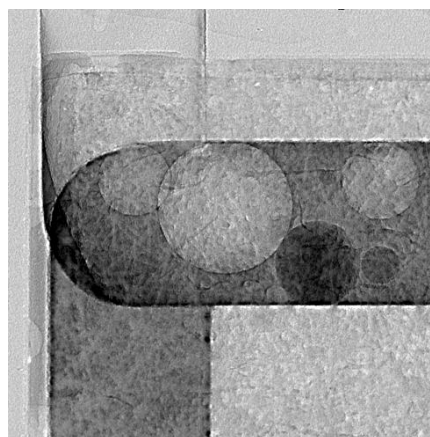


図 1 CO₂電解セルの観察結果

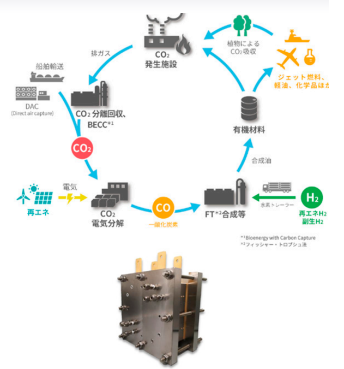
CO₂電解セルのオペランドX線ラジオグラフィ観察

株式会社 東芝 研究開発センター 沖 充浩, 藤原 直也, 山際 正和, 吉木 昌彦

はじめに

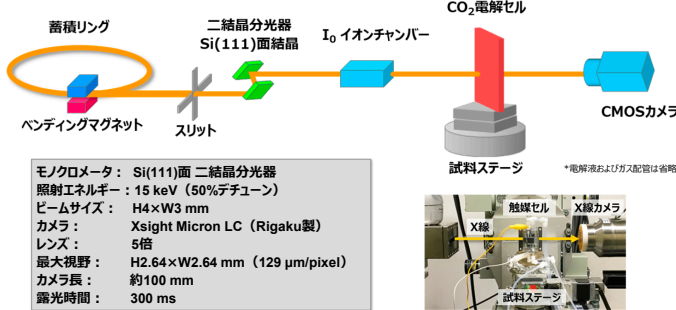
2050年カーボンニュートラルの実現に向けて、CO₂を電気に関与する化学反応（電気化学反応）により有価物に変換して有効利用する技術の開発が進められている。CO₂を有価物である資源に変換するためには、陽極と陰極を有し、電極表面で化学反応を起こす電気化学セルが用いられる。これまでの技術開発では、電源として電力系統に分散される多様な再生可能エネルギーを用いて、電気化学セルに電圧をかけ、水溶液に溶け込ませた微量のCO₂を有価物に変換する方法がとられていたが、水溶液に溶け込ませることができるCO₂の量が少なく、変換反応が停滞し、電気化学反応の反応速度を示す電流密度が小さくなるという課題があった。より多くのCO₂を高速で変換するために、電気化学セルを増やす方法があるが、設置の場所やコストに制約が生じるため、実用化には、電流密度を向上させ、省スペース・低コストを実現しつつ、変換量を増やすことが求められている。

そこで我々は、電流密度を大幅に向上させるために、反応時にCO₂を水溶液に溶かし込むことなく気体の状態のまま直接利用できる触媒電極を用いた電解セルの開発を進めており、固体（触媒）、気体（CO₂）、液体（水）の三相を同時に反応させる三相界面反応が可能な触媒電極を独自開発した。この触媒電極に、気体のままのCO₂と水を同時に反応させることで、CO₂の直接利用に成功し、高い変換速度を実現している。この電解セルの性能を左右する要因の一つがセル内の液体移動制御で、電解液が満たされているアノード室から隔膜を介してカソード室へ電解液が染み出すと、副反応によって水素発生が増長するため、運転中のセル内の液体の移動を観察し、セル性能との相関を明らかにする必要がある。本研究では、CO₂電解の効率向上を目的としてX線ラジオグラフィ観察が可能な構造のCO₂電解セルを製作し、アノードおよびカソード内部の物質の識別やその移動をオペランド観察できるか検証した。

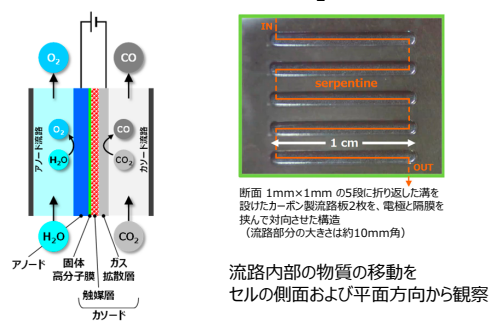


実験

ビームライン (BL16B2) の構成と測定条件

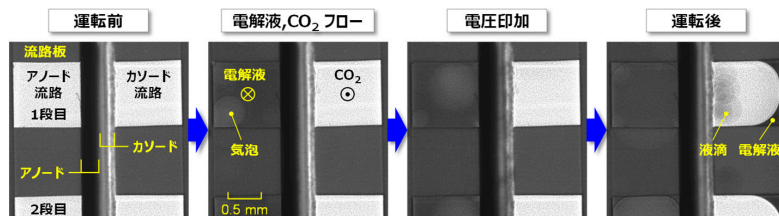


オペランドX線ラジオグラフィ観察用CO₂電解セルの構成



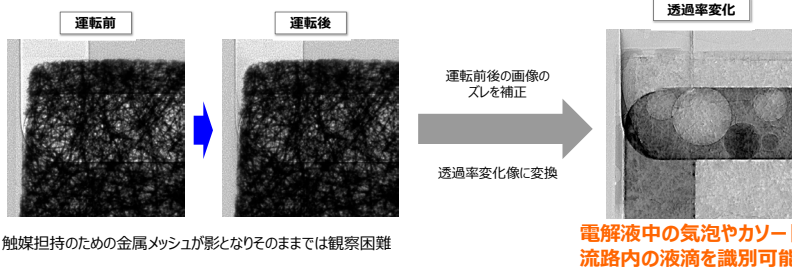
結果

セル側面方向からの観察結果



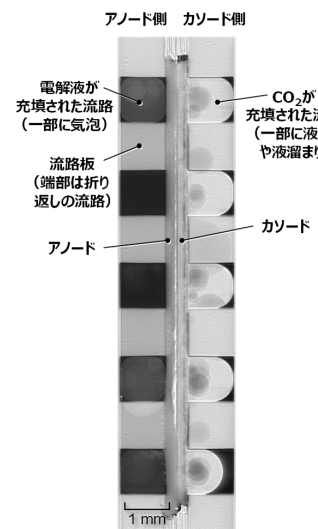
電解液中の気泡の発生やカソード側への電解液の染み出しをリアルタイムで観察可能

セル平面方向からの観察結果



全流路の観察結果 (運転前後の透過率変化)

撮影位置を2mmずらして得た透過像を繋ぎ合わせて作成



おわりに

オペランドX線ラジオグラフィ観察用のCO₂電解セルを製作しアノード/カソード内部の物質の識別やその移動を観察可能であることを確認 X線透過率の違いにより電解液中の気泡やCO₂中の液滴を識別可能であり 運転中の各流路内部の様子をリアルタイムで観察可能 →電極層への電解液侵入量の定量化やその時間変化などを詳細に解析することで CO₂電解セルの更なる効率向上に活用可能