(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)公開番号
特開2024-7764
(P2024-7764A)
(43)公開日　令和6年1月19日(2024.1.19)

(51)国際特許分類　F I
B01D 53/32 (2006.01)　B01D 53/32

審査請求　未請求　請求項の数　5　OL　（全15頁）

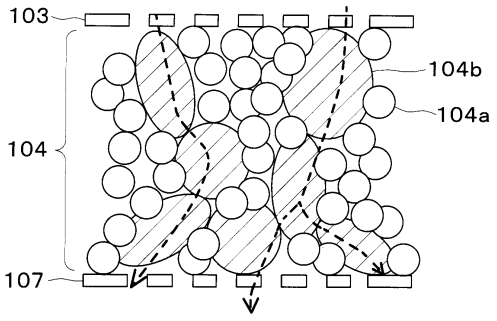
(21)出願番号　特願2022-109069(P2022-109069)
(22)出願日　令和4年7月6日(2022.7.6)

(71)出願人　000004260
株式会社デンソー
愛知県刈谷市昭和町１丁目１番地
(71)出願人　000004695
株式会社ＳＯＫＥＮ
愛知県日進市米野木町南山５００番地２０
(74)代理人　110001472
弁理士法人かいせい特許事務所
(72)発明者　松田 信彦
愛知県刈谷市昭和町１丁目１番地 株式会社デンソー内
(72)発明者　太田 篤人
愛知県日進市米野木町南山５００番地２０ 株式会社ＳＯＫＥＮ内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　電気化学セル

(57)【要約】
【課題】導電性粒子と機能性粒子を有するガス吸着用の電気化学セルにおいて、導電性粒子による導電性確保と、機能性粒子による機能性向上を両立させる。
【解決手段】電気化学セルは、作用極１０４と対極１０６とを有するとともに、作用極と対極との間に電圧が印加されることで、作用極でガスを吸着および脱離する。作用極および対極の少なくとも一方の電極は、互いに接触して導電パスを形成する導電性粒子１０４ｂと、導電パスを形成しない機能性粒子１０４ａとを有している。導電性粒子の粒径は機能性粒子の粒径以上である。
【選択図】図４



【特許請求の範囲】
【請求項１】
作用極（１０４）と対極（１０６）とを有するとともに、前記作用極と前記対極との間に電圧が印加されることで、前記作用極でガスを吸着および脱離する電気化学セルであって、
前記作用極および前記対極の少なくとも一方の電極は、互いに接触して導電パスを形成する導電性粒子（１０４ｂ）と、前記導電パスを形成しない機能性粒子（１０４ａ）とを有しており、
前記導電性粒子の粒径は前記機能性粒子の粒径以上である電気化学セル。
【請求項２】
前記機能性粒子は、前記ガスを吸着および脱離するガス吸着材である請求項１に記載の電気化学セル。
【請求項３】
前記機能性粒子は、前記作用極によるガスの吸着および前記作用極からのガスの脱離の少なくともいずれかに伴って進行する化学反応を促進する触媒（１０４ｄ）である請求項１に記載の電気化学セル。
【請求項４】
前記電極はバインダ（１０４ｃ）を有しており、
前記電極において、前記導電性粒子の体積比率は前記バインダの体積比率以上である請求項１に記載の電気化学セル。
【請求項５】
前記バインダは導電性高分子を含んでおり、前記導電性粒子とともに前記導電パスを形成している請求項４に記載の電気化学セル。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ガスを吸着する電気化学セルに関する。
【背景技術】
【０００２】
特許文献１に、混合ガスから回収対象の特定ガスを回収する電気化学セルが開示されている。特許文献１の電気化学セルは、作用極と対極からなる一対の電極を備えており、電気化学反応によって特定ガスを吸着する。作用極は、混合ガスから特定ガスを吸着するガス吸着材と、ガス吸着材への導電パスを形成する導電助剤を含んでいる。対極は、作用極と電子の授受を行う電気活性補助材と、電気活性補助材への導電パスを形成する導電助剤を含んでいる。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【特許文献１】特表２０１８－５３３４７０号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
例えば導電助剤を導電性粒子とし、ガス吸着材や電気活性補助材を機能性粒子とした場合に、電気化学セルのガス吸着効率を高めるためには、導電性粒子による導電性を確保しつつ、機能性粒子による機能性を高める必要がある。
【０００５】
本発明は上記点に鑑み、導電性粒子と機能性粒子を有するガス吸着用の電気化学セルにおいて、導電性粒子による導電性確保と、機能性粒子による機能性向上を両立させることを目的とする。
【課題を解決するための手段】

【０００６】
上記目的を達成するため、請求項１に記載の電気化学セルは、作用極（１０４）と対極（１０６）とを有するとともに、作用極と対極との間に電圧が印加されることで、作用極でガスを吸着および脱離する。作用極および対極の少なくとも一方の電極は、互いに接触して導電パスを形成する導電性粒子（１０４ｂ）と、導電パスを形成しない機能性粒子（１０４ａ）とを有している。導電性粒子の粒径は機能性粒子の粒径以上である。
【０００７】
これにより、電極における導電性粒子の接触率を向上させることができ、電極の導電率を向上させることができる。このため、導電性粒子の体積比率を低減しても導電性粒子による導電性を確保することができる。さらに機能性粒子の体積比率を高くすることができることから、機能性粒子による機能性を向上させることができる。
【０００８】
なお、上記各構成要素の括弧内の符号は、後述する実施形態に記載の具体的手段との対応関係を示すものである。
【図面の簡単な説明】
【０００９】
【図１】第１実施形態の二酸化炭素回収システムの全体構成を示す概念図である。
【図２】二酸化炭素回収装置の構成を示す説明図である。
【図３】二酸化炭素回収装置における電気化学セルの構成を示す説明図である。
【図４】電気化学セルの作用極の構成を示す図である。
【図５】作用極を構成する材料を拡大した図である。
【図６】導電性粒子を含んだ電極の導電率と電極における導電性粒子の体積比率との関係を示す図である。
【図７】粒子の粒径調整を行った場合の粒径と存在比率の関係を示す図である。
【図８】第２実施形態の作用極を構成する材料を拡大した図である。
【発明を実施するための形態】
【００１０】
以下に、図面を参照しながら本開示を実施するための複数の形態を説明する。各実施形態において、先行する実施形態で説明した事項に対応する部分には同一の参照符号を付して重複する説明を省略する場合がある。各実施形態において構成の一部のみを説明している場合は、構成の他の部分については先行して説明した他の実施形態を適用することができる。各実施形態で具体的に組合せが可能であることを明示している部分同士の組合せばかりではなく、特に組合せに支障が生じなければ、明示してなくとも実施形態同士を部分的に組み合せることも可能である。
【００１１】
（第１実施形態）
以下、本発明に係る電気化学セルの第１実施形態を説明する。本実施形態では、本発明に係る電気化学セルを、二酸化炭素を含有する混合ガスから二酸化炭素を分離して回収する二酸化炭素回収システム１に適用している。従って、本実施形態の回収対象ガスは二酸化炭素である。
【００１２】
図１の全体構成図に示すように、本実施形態の二酸化炭素回収システム１は、二酸化炭素回収装置１０、ポンプ１１、流路切替弁１２、二酸化炭素利用装置１３、制御装置１４を備えている。
【００１３】
二酸化炭素回収装置１０は、混合ガスから二酸化炭素を分離して回収する。混合ガスとしては、大気や内燃機関の排気ガス等を用いることができる。混合ガスは、二酸化炭素以外に酸素等のガスも含有している。二酸化炭素回収装置１０には、混合ガスが供給される。二酸化炭素回収装置１０は、二酸化炭素が除去された後の混合ガス、あるいは、回収した二酸化炭素を排出する。二酸化炭素回収装置１０の詳細構成については後述する。

【００１４】
二酸化炭素回収装置１０の出口には、ポンプ１１の吸入口側が接続されている。ポンプ１１は、二酸化炭素回収装置１０から、二酸化炭素が除去された後の混合ガス、あるいは、回収した二酸化炭素を吸引する。さらに、ポンプ１１の吸引作用によって、混合ガスが二酸化炭素回収装置１０に供給される。
【００１５】
本実施形態では、二酸化炭素回収装置１０のガス流れ方向の下流側にポンプ１１を配置した例を説明しているが、二酸化炭素回収装置１０のガス流れ方向の上流側にポンプ１１を配置してもよい。
【００１６】
ポンプ１１の吐出口には、流路切替弁１２の流入口側が接続されている。流路切替弁１２は、二酸化炭素回収装置１０から流出したガスの流路を切り替える三方弁である。流路切替弁１２は、二酸化炭素回収装置１０から流出したガスを大気側へ流出させる流路と、二酸化炭素回収装置１０から流出したガスを二酸化炭素利用装置１３側へ流出させる流路とを切り替える。
【００１７】
二酸化炭素利用装置１３は、二酸化炭素を利用する装置である。二酸化炭素利用装置１３としては、例えば、二酸化炭素を貯蔵する貯蔵タンクや二酸化炭素を燃料に変換する変換装置を用いることができる。変換装置は、二酸化炭素をメタン等の炭化水素燃料に変換する装置である。炭化水素燃料は、常温常圧で気体の燃料であってもよく、常温常圧で液体の燃料であってもよい。
【００１８】
制御装置１４は、ＣＰＵ、ＲＯＭおよびＲＡＭ等を含む周知のマイクロコンピュータとその周辺回路から構成されている。制御装置１４は、ＲＯＭ内に記憶された制御プログラムに基づいて各種演算、処理を行い、出力側に接続された各種制御対象機器の作動を制御する。より具体的には、本実施形態の制御装置１４は、二酸化炭素回収装置１０、ポンプ１１、流路切替弁１２の作動を制御する。
【００１９】
ここで、二酸化炭素回収装置１０について説明する。
【００２０】
図２に示すように、二酸化炭素回収装置１０は、筐体１００、および複数の電気化学セル１０１を有している。本実施形態の筐体１００は、金属材料によって形成されている。筐体１００は、樹脂材料によって形成されていてもよい。
【００２１】
筐体１００には、ガス流入部、およびガス流出部が形成されている。ガス流入部は、混合ガスを筐体１００内へ流入させるための開口部である。ガス流出部は、二酸化炭素が除去された後の混合ガス、あるいは、回収した二酸化炭素を筐体１００内から流出させるための開口部である。
【００２２】
電気化学セル１０１は、電気化学反応によって二酸化炭素を吸着して、混合ガスから二酸化炭素を分離して回収する。また、電気化学セル１０１は、電気化学反応によって二酸化炭素を脱離させて、吸着した二酸化炭素を放出する。複数の電気化学セル１０１は、筐体１００に収容されている。
【００２３】
電気化学セル１０１は、矩形の平板状に形成されている。複数の電気化学セル１０１は、筐体１００の内部で、板面同士が互いに平行となるように、一定の間隔を開けて積層配置されている。隣り合う電気化学セル１０１同士の間には、ガス流入部から流入した混合ガスを流通させる複数のガス流路が形成される。
【００２４】
図３に示すように、電気化学セル１０１は、作用極集電材１０３、作用極１０４、対極

集電材１０５、対極１０６、セパレータ１０７、電解質層１０８を有している。作用極集電材１０３、作用極１０４、対極集電材１０５、対極１０６、セパレータ１０７は、いずれも矩形の平板状に形成されている。作用極１０４と対極１０６は、一対の電極を構成している。

【００２５】

電気化学セル１０１は、作用極集電材１０３、作用極１０４、対極集電材１０５、対極１０６、セパレータ１０７を積層した積層体として形成されている。個々の電気化学セル１０１において作用極集電材１０３等が積層される積層方向と、筐体１００の内部で複数の電気化学セル１０１が積層される積層方向は一致している。

【００２６】

作用極集電材１０３は、作用極１０４に当接して、作用極１０４と対極１０６とを電気的に接続する導電性部材である。作用極集電材１０３は、一方の平坦面が混合ガスに露出している。作用極集電材１０３は、他方の平坦面が作用極１０４に接触している。

【００２７】

図４に示すように、作用極１０４は、作用極集電材１０３とセパレータ１０７の間に設けられている。図４、図５に示すように、作用極１０４は、二酸化炭素吸着材１０４ａ、導電助剤１０４ｂ、およびバインダ１０４ｃを有している。図４、図５では導電助剤１０４ｂに斜線を付しており、図４ではバインダ１０４ｃの図示を省略している。二酸化炭素吸着材１０４ａ、導電助剤１０４ｂ、およびバインダ１０４ｃは、図４、図５で図示した形状、大きさに限定されるものではない。

【００２８】

二酸化炭素吸着材１０４ａ、導電助剤１０４ｂ、およびバインダ１０４ｃは、混合物の状態で用いられる。より詳細には、本実施形態では、二酸化炭素吸着材１０４ａの粒子および導電助剤１０４ｂの粒子が、バインダ１０４ｃによって保持された状態で用いられる。作用極１０４は、混合ガスから二酸化炭素を吸着して回収し、回収した二酸化炭素を脱離させて放出することができる。

【００２９】

二酸化炭素吸着材１０４ａは、電子を受け取ることで二酸化炭素を吸着し、電子を放出することで吸着していた二酸化炭素を脱離する電気活性種である。二酸化炭素吸着材１０４ａはガス吸着材の一例である。二酸化炭素吸着材としては、例えば、ポリアントラキノン、カーボン材、金属酸化物等を用いることができる。本実施形態では、二酸化炭素吸着材１０４ａとしてポリアントラキノンを用いている。

【００３０】

導電助剤１０４ｂは、二酸化炭素吸着材１０４ａへの導電パスを形成する導電物質である。導電助剤１０４ｂとしては、導電助剤１０４ｂとして、カーボン材、金属ポーラス材、金属担持セラミック等を用いることができる。導電助剤１０４ｂを構成するカーボン材は、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン、炭素繊維不織布等を用いることができる。

【００３１】

バインダ１０４ｃは、二酸化炭素吸着材１０４ａおよび導電助剤１０４ｂを保持する高分子結合剤である。バインダ１０４ｃは、二酸化炭素吸着材１０４ａと二酸化炭素吸着材１０４ａ、導電助剤１０４ｂと導電助剤１０４ｂ、二酸化炭素吸着材１０４ａと導電助剤１０４ｂを結着させる。バインダ１０４ｃとしては、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）等のフッ素樹脂等を用いることができる。本実施形態のバインダ１０４ｃは、導電性を有しない非導電性高分子を用いている。

【００３２】

作用極１０４には、導電性を発揮させることを主目的とする導電性粒子と、導電性以外の機能を発揮させることを主目的とする機能性粒子が含まれている。本実施形態では、導電性粒子に導電助剤１０４ｂが含まれており、機能性粒子に二酸化炭素吸着材１０４ａが含まれている。

【００３３】
導電性粒子は、互いに接触して電子の通過経路である導電パスを形成している。導電性粒子は、隣接する導電性粒子と連続的に接触しており、作用極１０４の導電骨格を構成している。導電骨格は、導電パスを形成している導電性粒子の連続的な構造体である。図４における破線が導電パスを示している。作用極１０４において、導電助剤１０４ｂによる導電パスは三次元状に形成されている。
【００３４】
機能性粒子は、基本的に導電性を有しない物質、あるいは導電性粒子よりも導電性が低い物質である。隣接する機能性粒子同士は連続的に接触しておらず、機能性粒子は導電パスを形成していない。
【００３５】
導電性粒子および機能性粒子は粒子状物質である。導電性粒子および機能性粒子は不定形であり、球状、塊状、チューブ状、シート状、繊維状の形状が含まれる。粒子には、１次粒子のみならず、１次粒子が集合して形成された２次粒子も含まれる。
【００３６】
本実施形態では、導電性粒子と機能性粒子の粒径比率の制御を行っており、導電性粒子の粒径が機能性粒子の粒径以上となるようにしている。本実施形態では、導電性粒子である導電助剤１０４ｂの粒径が機能性粒子である二酸化炭素吸着材１０４ａの粒径以上となっている。
【００３７】
本明細書において、導電性粒子および機能性粒子の粒径は、粒子の径が最も大きい部分の長さであり、粒子の最大径や長径ということもできる。つまり、導電性粒子の少なくとも１軸方向の長さが、機能性粒子の粒径以上となっていればよい。炭素繊維不織布のような繊維状粒子は、直線的に伸ばした長さではなく、非直線状態のままで一端から他端までの直線距離を粒径とする。
【００３８】
本実施形態では、粒子の粒径分布の最頻値（ピーク値）を粒径としている。粒子の粒径は、次のように取得することができる。
【００３９】
電子顕微鏡（ＳＥＭ、ＴＥＭ）や原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）によって粒子の幾何学的形状観察を行い、測定対象の粒子の最大径を測定する。測定サンプル数Ｎは例えば３０以上とする。測定した各粒子の最大径の分布が対数正規分布になると仮定することで推定される最頻値を粒径として取得する。
【００４０】
導電性粒子の粒径を機能性粒子の粒径以上とすることで、導電性粒子である導電助剤１０４ｂの粒径が大きくなり、隣接する導電助剤１０４ｂ同士が接触しやすくなって、導電助剤１０４ｂの接触率を高めることができる。このため、導電助剤１０４ｂによって導電パスを形成しやすくなり、体積あたりの導電率を向上させることができる。
【００４１】
さらに、導電助剤１０４ｂの粒径を大きくすることで、導電パスを構成する導電助剤１０４ｂの粒子数が少なくなり、伝達距離あたりの経由粒界数が減少する。このため、導電パスを形成する複数の導電助剤１０４ｂによる粒界抵抗が低減され、導電率をより向上させることができる。
【００４２】
ここで、導電性粒子を含んだ電極の導電率と電極における導電性粒子の体積比率との関係について図６を用いて説明する。図６の縦軸は電極の導電率の対数であり、横軸は導電性粒子の体積比率である。図６では、導電性粒子として粒径０．０４μｍのカーボンブラックと粒径０．５μｍのRuO_2を用いている。図６では、粒径０．５μｍの導電性粒子を丸図形と実線で示し、粒径０．０４μｍの導電性粒子を四角図形と破線で示している。なお、RuO_2およびカーボンブラックの材料自体が有する導電率の違いが電極の導電率

に与える影響は、粒径が電極の導電率に与える影響に比べて無視することができる。

【００４３】

図６に示すように、同じ体積比率で比較すると、粒径０．５μｍの導電性粒子は、粒径０．０４μｍの導電性粒子よりも導電率が向上している。つまり、粒径０．５μｍの導電性粒子は、粒径０．０４μｍの導電性粒子と比較して、同じ導電率を得るために体積比率を低減することができる。図６に示す例では、粒径０．０４μｍの導電性粒子は体積比率０．６程度で導電率１Ｓ／ｍが得られているのに対し、粒径０．５μｍの導電性粒子は体積比率０．４程度で導電率１Ｓ／ｍが得られている。

【００４４】

図６に示すように、導電性粒子の粒径に関わらず、導電性粒子の体積比率をゼロから高くしていくと、導電率が急激に上昇する体積比率が存在する。この導電率が急激に上昇する体積比率を限界体積比率とする。導電性粒子の体積比率を限界体積比率よりも高くすると、導電率の上昇割合が緩やかになり、導電性粒子の体積比率が高くなっても導電率が上昇しにくくなっている。図６に示す例では、粒径０．５μｍの導電性粒子は限界体積比率が０．３程度、粒径０．０４μｍの導電性粒子は限界体積比率が０．５程度となっている。

【００４５】

導電性粒子の体積比率が限界体積比率よりも低い領域では導電率がほぼゼロである。このため、導電性粒子の体積比率は限界体積比率以上にする必要がある。

【００４６】

本実施形態では、作用極１０４の厚み方向において、作用極１０４の導電率を導電助剤１０４ｂの体積比率を１００％とした場合の導電率の１／１０以上としている。これにより、作用極１０４における導電助剤１０４ｂの体積比率を限界体積比率以上に維持することができる。つまり、作用極１０４で隣接する導電助剤１０４ｂの接触を確保することができ、導電助剤１０４ｂによって形成される導電パスが途切れることを回避することができる。なお、作用極１０４の厚み方向は、作用極１０４を挟んで作用極集電材１０３とセパレータ１０７を結ぶ方向である。

【００４７】

体積あたりの導電率は体積抵抗率の逆数として取得することができる。体積抵抗率は単位体積あたりの電気抵抗値であり、次式によって求めることができる。

【００４８】

体積抵抗率（Ω・ｍ）＝電気抵抗（Ω）×面積（$ｍ^2$）／厚み（ｍ）

導電助剤１０４ｂを含んだ作用極１０４と、導電助剤１０４ｂと同一材料かつ同一粒径分布の導電性粒子を円柱状、角柱状あるいはシート状等の形状に切り出しまたは成型して測定サンプルを作成する。導電助剤１０４ｂと同一材料かつ同一粒径分布の導電性粒子は、体積比率１００％の導電助剤１０４ｂの測定サンプルである。作用極１０４および比較対象である導電性粒子の測定サンプルをそれぞれ金属平板を用いて厚み方向に同一荷重で締結し、電気抵抗を測定する。電気抵抗の測定値と、測定サンプルの面積および厚みを用い、上記数式によって体積抵抗率を計算することができる。

【００４９】

本実施形態では、作用極１０４において、導電助剤１０４ｂの体積比率をバインダ１０４ｃの体積比率以上としている。これにより、作用極１０４における導電助剤１０４ｂの体積比率を確保することができ、作用極１０４における導電助剤１０４ｂの体積比率を限界体積比率以上となるようにすることができる。

【００５０】

導電性粒子および機能性粒子は、任意に粒径調整することができる。例えば粒径調整によって粒子の粒径を小さくする場合には、遊星ボールミル等を用いて粒子を解砕し、目標粒径にすることができる。

【００５１】

図７は、粒径調整によって粒径を小さくした場合の粒径と存在比率の関係を示している

。図７において、Ｉ、ＩＩ、ＩＩＩ、ＩＶは順に粒径調整が進行した場合の粒径分布を示している。図７に示すように、粒径調整の進行にともなって、粒子の粒径が小さくなっている。さらに粒径調整の進行にともなって、粒径分布の範囲が狭くなり、粒径が平均化されている。

【００５２】

また、粒子の粒径を大きくする場合には、１次粒子から１次粒子の集合体である２次粒子を生成することで実現できる。例えば１次粒子を押し固めたり、１次粒子をバインダによって凝集させることで、２次粒子を得ることができる。

【００５３】

ここで、作用極１０４の製造方法について説明する。

【００５４】

例えば二酸化炭素吸着材１０４ａと導電助剤１０４ｂとバインダ１０４ｃを溶剤に分散または溶解させてペースト化し、得られた電極ペーストを作用極集電材１０３またはセパレータ１０７に塗布することで、作用極１０４を製造できる。二酸化炭素吸着材１０４ａと導電助剤１０４ｂは混合粒子として用いてもよく、導電助剤１０４ｂに二酸化炭素吸着材１０４ａを担持させてからバインダ１０４ｃと混錬してもよい。導電助剤１０４ｂへの二酸化炭素吸着材１０４ａの担持は、溶剤に分散または溶解させた二酸化炭素吸着材１０４ａを導電助剤１０４ｂにコーティングすればよい。

【００５５】

また、導電助剤１０４ｂによって導電骨格を形成した後に、導電助剤１０４ｂに二酸化炭素吸着材１０４ａを担持させることで、作用極１０４を製造してもよい。この場合は、導電助剤１０４ｂとバインダ１０４ｃを溶剤に分散または溶解させてペースト化し、作用極集電材１０３またはセパレータ１０７に塗布した上で乾燥させ、導電助剤１０４ｂとバインダ１０４ｃからなる多孔質体を作成する。そして、先に作成した多孔質体に、二酸化炭素吸着材１０４ａを溶剤に分散または溶解させた液材を浸透または噴霧などによって付着させ、その後溶媒を除去して導電助剤１０４ｂに二酸化炭素吸着材１０４ａを定着させる。二酸化炭素吸着材１０４ａを分散または溶解させる溶剤には、バインダ１０４ｃを溶解させない溶剤を用いる。これにより、導電助剤１０４ｂの表面に、例えば導電助剤１０４ｂの粒径の１／Ｎ（Ｎは任意の整数）以下の膜厚で二酸化炭素吸着材１０４ａやバインダ１０４ｃの被膜が形成される。

【００５６】

図３に戻り、対極集電材１０５は、対極１０６に当接して、作用極１０４と対極１０６とを電気的に接続する導電性部材である。対極集電材１０５は、一方の平坦面が混合ガスに露出している。対極集電材１０５は、他方の平坦面が対極１０６に接触している。

【００５７】

対極１０６は、二酸化炭素吸着材が二酸化炭素を吸着あるいは脱離する際に、作用極１０４と電子の授受を行う。対極１０６は、電気活性補助材、導電助剤、およびバインダを有している。電気活性補助材、導電助剤、およびバインダは、混合物の状態で用いられる。より詳細には、本実施形態では、電気活性補助材の粒子、および導電助剤の粒子が、バインダによって保持された状態で用いられる。

【００５８】

対極１０６の導電助剤およびバインダは、作用極１０４の導電助剤およびバインダと同様の材料を用いることができる。電気活性補助材は、作用極１０４の二酸化炭素吸着材との間で電子の授受を行う補助的な電気活性種であり、酸化還元性を持つ活物質である。活物質としては、π結合を有する有機化合物、複数の酸化数をとる遷移金属化合物、金属イオンの価数が変化することで電子の授受を可能とする金属錯体を用いることができる。

【００５９】

このような金属錯体としては、フェロセン、ニッケロセン、コバルトセン等のシクロペンタジエニル金属錯体、あるいはポルフィリン金属錯体等を挙げることができる。これらの金属錯体は、ポリマーでもモノマーでもよい。

【００６０】
セパレータ１０７は、作用極１０４と対極１０６の間に配置されており、作用極１０４と対極１０６を分離している。セパレータ１０７は、作用極１０４と対極１０６の物理的な接触を防いで電気的短絡を抑制するとともに、イオンを透過させる絶縁性イオン透過膜である。セパレータ１０７としては、セルロース膜やポリマー、ポリマーとセラミックの複合材料等を用いることができる。
【００６１】
電解質層１０８は、作用極１０４、セパレータ１０７、対極１０６を浸漬させる浸漬層である。電解質層１０８としては、例えば、イオン液体を採用することができる。イオン液体は、常温常圧下で不揮発性を有する液体の塩である。
【００６２】
さらに、電気化学セル１０１の作用極集電材１０３および対極集電材１０５には、電源１０９が接続されている。電源１０９は、作用極１０４と対極１０６に所定の電圧を印加し、作用極１０４と対極１０６の電位差を変化させることができる。作用極１０４は負極であり、対極１０６は正極である。
【００６３】
電気化学セル１０１は、作用極１０４と対極１０６の電位差を変化させることで、作用極１０４で二酸化炭素を回収する二酸化炭素回収モード、および作用極１０４から二酸化炭素を放出させる二酸化炭素放出モードで作動する。二酸化炭素回収モードは、電気化学セル１０１を充電する充電モードであり、二酸化炭素放出モードは、電気化学セル１０１を放電させる放電モードである。
【００６４】
具体的には、二酸化炭素回収モードでは、作用極１０４と対極１０６の間に第１電圧Ｖ１が印加され、対極１０６から作用極１０４に電子が供給される。第１電圧Ｖ１では、作用極電位＜対極電位となっている。第１電圧Ｖ１は、例えば０．５～２．０Ｖの範囲内とすることができる。
【００６５】
二酸化炭素放出モードでは、作用極１０４と対極１０６の間に第２電圧Ｖ２が印加され、作用極１０４から対極１０６に電子が供給される。第２電圧Ｖ２は、第１電圧Ｖ１と異なる電圧である。第２電圧Ｖ２は、第１電圧Ｖ１より低い電圧であればよく、作用極電位と対極電位の大小関係は限定されない。つまり、二酸化炭素放出モードでは、作用極電位＜対極電位でもよく、作用極電位＝対極電位でもよく、作用極電位＞対極電位でもよい。
【００６６】
次に、本実施形態の二酸化炭素回収システム１の作動について説明する。上述の如く、二酸化炭素回収システム１は、二酸化炭素回収モードと二酸化炭素放出モードを交互に切り替えて作動する。二酸化炭素回収システム１の作動は、制御装置１４によって制御される。
【００６７】
まず、二酸化炭素回収モードについて説明する。二酸化炭素回収モードでは、ポンプ１１を作動させる。これにより、二酸化炭素回収装置１０に混合ガスが供給される。二酸化炭素回収装置１０では、電気化学セル１０１の作用極１０４と対極１０６の間に印加される電圧を第１電圧Ｖ１とする。これにより、対極１０６の電気活性補助材の電子供与と、作用極１０４の二酸化炭素吸着材の電子求引を同時に実現できる。
【００６８】
対極１０６から電子を受け取った作用極１０４の二酸化炭素吸着材は二酸化炭素の結合力が高くなり、混合ガスに含まれる二酸化炭素を結合して吸着する。これにより、二酸化炭素回収装置１０は、混合ガスから二酸化炭素を回収することができる。二酸化炭素が除去された後の混合ガスは、二酸化炭素回収装置１０から排出される。
【００６９】
二酸化炭素回収モードでは、流路切替弁１２が、二酸化炭素回収装置１０から排出され

た混合ガスを大気側へ流出させる流路に切り替える。これにより、二酸化炭素回収装置１０から排出された混合ガスは大気に排出される。

【００７０】

次に、二酸化炭素放出モードについて説明する。二酸化炭素放出モードでは、ポンプ１１を停止させる。これにより、二酸化炭素回収装置１０への混合ガスの供給が停止される。二酸化炭素回収装置１０では、電気化学セル１０１の作用極１０４と対極１０６の間に印加される電圧を第２電圧Ｖ２とする。これにより、作用極１０４の二酸化炭素吸着材の電子供与と、対極１０６の電気活性補助材の電子求引を同時に実現できる。

【００７１】

作用極１０４の二酸化炭素吸着材は電子を放出し、酸化状態となる。二酸化炭素吸着材は二酸化炭素の結合力が低下し、二酸化炭素を脱離して放出する。二酸化炭素吸着材から放出された二酸化炭素は、二酸化炭素回収装置１０から排出される。

【００７２】

二酸化炭素放出モードでは、流路切替弁１２が、二酸化炭素回収装置１０から排出された二酸化炭素を二酸化炭素利用装置１３の入口側へ流出させる流路に切り替える。これにより、二酸化炭素回収装置１０から排出された二酸化炭素は二酸化炭素利用装置１３に供給される。

【００７３】

以上説明した本実施形態によれば、作用極１０４において、導電性粒子である導電助剤１０４ｂの粒径を機能性粒子である二酸化炭素吸着材１０４ａの粒径以上としている。これにより、作用極１０４における導電助剤１０４ｂの接触率を向上させることができ、体積あたりの導電率を向上させることができる。さらに、導電助剤１０４ｂの粒径が大きくなることで、導電パスの距離あたりの粒子数が少なくなり、経由粒界数が減少する。このため、導電パスを形成する複数の導電助剤１０４ｂによる粒界抵抗が低減され、体積あたりの導電率をより向上させることができる。

【００７４】

また、導電助剤１０４ｂの粒径を二酸化炭素吸着材１０４ａの粒径以上とすることで、導電助剤１０４ｂの体積比率を低減しても導電率を確保でき、さらに機能性粒子である二酸化炭素吸着材１０４ａの体積比率を高くすることができる。このため、機能性粒子である二酸化炭素吸着材１０４ａの機能性を向上させることができ、作用極１０４の二酸化炭素吸着効率を向上させることができる。

【００７５】

また、本実施形態では、作用極１０４において、導電助剤１０４ｂの体積比率をバインダ１０４ｃの体積比率以上としている。これにより、作用極１０４における導電助剤１０４ｂの体積比率を確保することができ、導電助剤１０４ｂによる導電性を確保することができる。

【００７６】

（第２実施形態）

次に、本発明の第２実施形態について説明する。以下、上記第１実施形態と異なる部分についてのみ説明する。

【００７７】

本第２実施形態では、作用極１０４において、二酸化炭素吸着材１０４ａおよび導電助剤１０４ｂとしてカーボン材を用いている。二酸化炭素吸着材１０４ａに用いるカーボン材と導電助剤１０４ｂに用いるカーボン材は、同一のカーボン材であってもよく、異なるカーボン材であってもよい。本第２実施形態では、二酸化炭素吸着材１０４ａおよび導電助剤１０４ｂが導電性粒子に含まれており、触媒が機能性粒子に含まれている。触媒は、作用極１０４による二酸化炭素の吸着および作用極１０４からの二酸化炭素の脱離の少なくともいずれかに伴って進行する化学反応を促進する。触媒については後述する。

【００７８】

二酸化炭素吸着材１０４ａとしてカーボン材を用いる場合、二酸化炭素回収モードでは

、作用極１０４で以下の反応式（１）に示す酸素還元反応と反応式（２）に示す炭酸イオン生成反応が進行し、作用極１０４に二酸化炭素が吸着される。つまり、酸素還元反応が作用極１０４における二酸化炭素吸着の契機となる。

【００７９】

$O_2 + 2e^- \rightarrow O_2^-$・・・（１）

$O_2^- + CO_2 \rightarrow 1/2\,O_2 + CO_3^{2-}$・・・（２）

作用極１０４では、混合ガスに含まれる酸素が電子を受け取って還元され、活性酸素の一種であるスーパーオキシドO_2^-が生成する酸素還元反応が行われる。酸素還元反応で生成した活性酸素O_2^-は反応性が高く、二酸化炭素を酸化して二酸化炭素の酸化物イオンである炭酸イオンCO_3^{2-}を生成する炭酸イオン生成反応が行われ、二酸化炭素は作用極１０４に吸着される。つまり、作用極１０４での二酸化炭素吸着に、酸素還元反応で生成する活性酸素O_2^-が寄与している。

【００８０】

二酸化炭素放出モードでは、作用極１０４で以下の反応式（３）および反応式（４）に示す炭酸イオン解離反応の少なくともいずれかが進行する。炭酸イオン解離反応では、炭酸イオンCO_3^{2-}が解離され、二酸化炭素が生成する。つまり、炭酸イオン解離反応は作用極１０４における二酸化炭素脱離の契機となる。

【００８１】

$CO_3^{2-} + C \rightarrow 3CO_2 + 4e^-$・・・（３）

$2CO_3^{2-} \rightarrow O_2 + 2CO_2 + 4e^-$・・・（４）

図８に示すように、本第２実施形態の作用極１０４には、酸素還元反応および炭酸イオン解離反応の少なくとも一方を促進する触媒１０４ｄが添加されている。このような触媒１０４ｄとして、Ａｌ、Ｃｕ、Ｎｉ、Ａｇ、ＡｕおよびＰｔの少なくとも何れかからなる金属粒子、RuO_2、MnO_2およびMoO_2の少なくとも何れかからなる金属酸化物粒子を用いることができる。例えば、触媒１０４ｄは導電助剤１０４ｂに担持させて用いることができる。

【００８２】

上述のように、本第２実施形態では触媒１０４ｄが機能性粒子に含まれている。触媒１０４ｄとして用いられる材料自体の導電性が導電性粒子よりも高い場合であっても、触媒１０４ｄは導電性を発揮させることを主目的としておらず、触媒１０４ｄは導電パスを形成しないことから、触媒１０４ｄは機能性粒子に含まれる。

【００８３】

本第２実施形態においても、導電性粒子である二酸化炭素吸着材１０４ａおよび導電助剤１０４ｂの粒径は、機能性粒子である触媒１０４ｄの粒径以上となっている。このため、上記第１実施形態と同様、作用極１０４における導電性粒子の接触率を向上させることができ、体積あたりの導電率を向上させることができる。

【００８４】

また、導電助剤１０４ｂの粒径を二酸化炭素吸着材１０４ａの粒径以上とすることで、導電助剤１０４ｂの体積比率を低減しても導電率を確保でき、さらに機能性粒子である触媒１０４ｄの体積比率を高くすることができる。これにより、機能性粒子である触媒１０４ｄの機能性を向上させることができ、作用極１０４の二酸化炭素吸着効率を向上させることができる。

【００８５】

（第３実施形態）

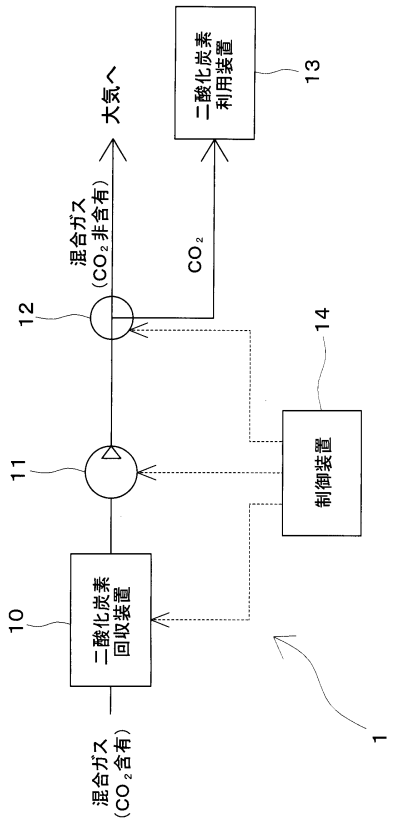
次に、本発明の第３実施形態について説明する。以下、上記各実施形態と異なる部分についてのみ説明する。

【００８６】

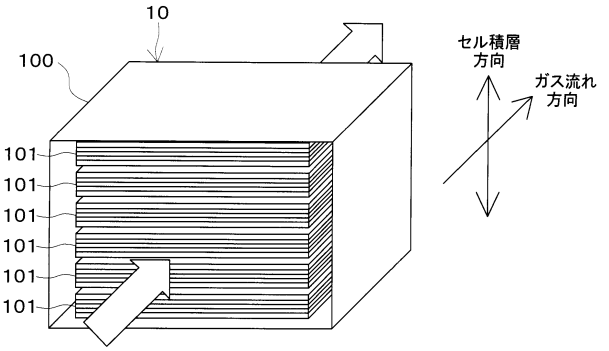
本第３実施形態では、作用極１０４のバインダ１０４ｃとして導電性高分子を用いている。導電性高分子はπ結合を有する高分子であり、例えばポリアセチレン、ポリピロール、ポリ（ｐ－フェニレン）、ポリ（３－メチルチオフェン）、ポリ（３－ヘキシルチオフ

ェン）を例示できる。
【００８７】
本第３実施形態では、バインダ１０４ｃとして導電性高分子を用いることで、バインダ１０４ｃ自体に導電性を持たせることができる。バインダ１０４ｃは、少なくとも導電助剤１０４ｂを被覆するように設けられている。導電性高分子からなるバインダ１０４ｃを用いることで、導電助剤１０４ｂの全体がバインダ１０４ｃで覆われていたとしても、バインダ１０４ｃを介して導電性を保つことが可能となっている。
【００８８】
導電助剤１０４ｂを被覆するバインダ１０４ｃは、導電助剤１０４ｂによって形成される導電パスを補完することができる。つまり、隣接する導電助剤１０４ｂの間に隙間があり、バインダ１０４ｃを介して接続されていたとしても、導電助剤１０４ｂおよびバインダ１０４ｃによって導電パスを形成することができる。導電性高分子からなるバインダ１０４ｃは導電助剤１０４ｂとともに導電骨格を構成している。
【００８９】
バインダ１０４ｃには、導電性高分子に加えて非導電性高分子が含まれていてもよい。非導電性高分子からなるバインダ１０４ｃは、導電性高分子からなるバインダ１０４ｃに比べて結着性に優れている。導電性高分子と非導電性高分子が含まれるバインダ１０４ｃは、導電助剤１０４ｂと接触する部分に導電性高分子を用い、それ以外の部分に非導電性高分子を用いることが望ましい。これにより、バインダ１０４ｃは、導電助剤１０４ｂと接触する部分で導電性を確保することができ、それ以外の部分では結着性を向上させることができる。
【００９０】
（他の実施形態）
本発明は上述の実施形態に限定されることなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内で、以下のように種々変形可能である。また、上記各実施形態に開示された手段は、実施可能な範囲で適宜組み合わせてもよい。
【００９１】
例えば、上記各実施形態では、電気化学セル１０１によって混合ガスに含まれる二酸化炭素を吸着する例について説明したが、これに限らず、電気化学セル１０１によって混合ガスから酸素などの他の種類のガスを吸着するようにしてもよい。
【００９２】
また、上記各実施形態では、作用極１０４において、導電性粒子の粒径を機能性粒子の粒径以上にするようにしたが、これに限らず、対極１０６において、導電性粒子の粒径を機能性粒子の粒径以上にしてもよい。この場合、導電性粒子には対極１０６の導電助剤が含まれ、機能性粒子には対極１０６の電気活性補助材が含まれる。
【００９３】
本明細書に開示された電気化学セルの特徴を以下の通り示す。
（項目１）
作用極（１０４）と対極（１０６）とを有するとともに、前記作用極と前記対極との間に電圧が印加されることで、前記作用極でガスを吸着および脱離する電気化学セルであって、
前記作用極および前記対極の少なくとも一方の電極は、互いに接触して導電パスを形成する導電性粒子（１０４ｂ）と、前記導電パスを形成しない機能性粒子（１０４ａ）とを有しており、
前記導電性粒子の粒径は前記機能性粒子の粒径以上である電気化学セル。
（項目２）
前記機能性粒子は、前記ガスを吸着および脱離するガス吸着材である項目１に記載の電気化学セル。
（項目３）
前記機能性粒子は、前記作用極によるガスの吸着および前記作用極からのガスの脱離の

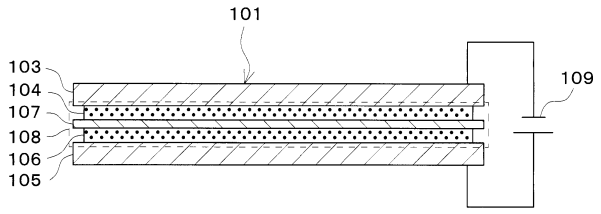
少なくともいずれかに伴って進行する化学反応を促進する触媒（１０４ｄ）である項目１または２に記載の電気化学セル。
（項目４）
前記電極はバインダ（１０４ｃ）を有しており、
前記電極において、前記導電性粒子の体積比率は前記バインダの体積比率以上である項目１ないし３のいずれか１つに記載の電気化学セル。
（項目５）
前記バインダは導電性高分子を含んでおり、前記導電性粒子とともに前記導電パスを形成している項目４に記載の電気化学セル。
【符号の説明】
【００９４】
１０４　作用極
１０４ａ　二酸化炭素吸着材（機能性粒子、ガス吸着材）
１０４ｂ　導電助剤（導電性粒子）
１０４ｃ　バインダ
１０４ｄ　触媒
１０６　対極
【図面】
【図１】



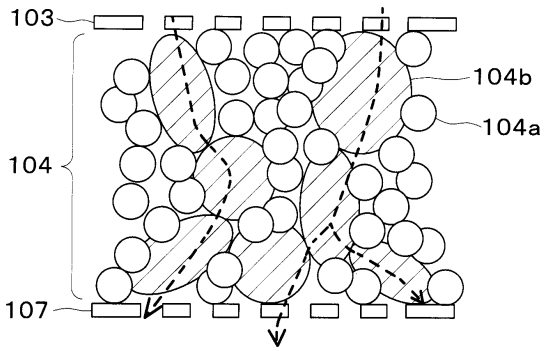
【図２】



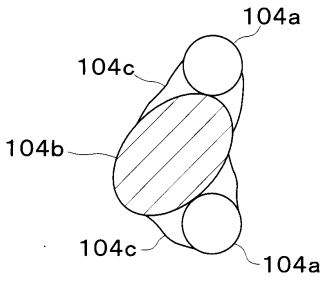
【図３】



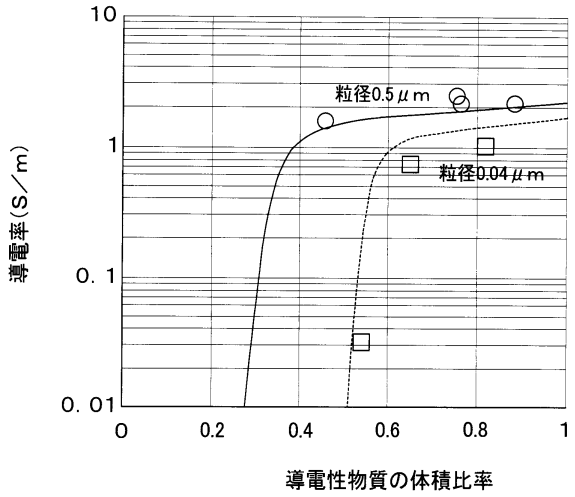
【図４】



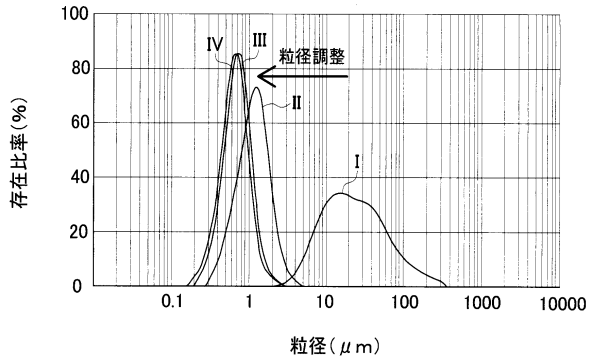
【図５】



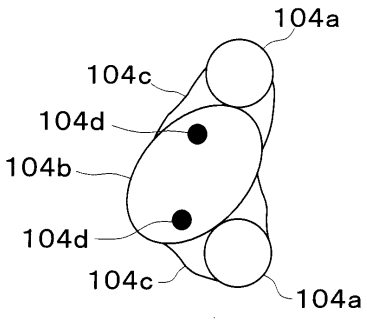
【図６】



【図７】



【図８】



フロントページの続き

(72)発明者　大山　尚久
愛知県日進市米野木町南山５００番地２０　株式会社ＳＯＫＥＮ内
(72)発明者　木下　翔太
愛知県日進市米野木町南山５００番地２０　株式会社ＳＯＫＥＮ内
(72)発明者　辰巳　裕規
愛知県刈谷市昭和町１丁目１番地　株式会社デンソー内