

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「再生可能エネルギーからのエネルギーキャリア
の製造とその利用のための革新的基盤技術の創出」
研究課題「新規固体酸化物形共電解反応セルを
用いた革新的エネルギーキャリア合成技術
(キャリアファーム共電解技術)の開発」

研究終了報告書

研究期間 2013年 10月～2019年 3月

研究代表者: 藤代 芳伸
(産業技術総合研究所
無機機能材料研究部門 副研究部門長)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

本研究では、従来の技術では困難であった水蒸気と二酸化炭素の高効率かつ同時電気分解(共電解)により、比較的小規模なエネルギーキャリア直接合成技術(キャリアファーム共電解技術と呼ぶ)の実現を目指し、提案するシステムの優位性を明確に示すとともに、電気化学セル製造技術やその触媒機能電極技術等を開発した。

① 共電解反応(メタネーション反応)のメリットを定量的に検証

共電解セルを用いたシステムのグランドデザインおよびサイクル解析を実測の電流電圧特性に基づき実施した。熱交換器の温度効率の上限を0.9としての熱収支やホットゾーンからの熱損失、補器類の動力、メタン反応器や共電解セル中のシフト反応などを考慮した場合においても、共電解システムのエネルギー効率が87%と既存の報告よりも30ポイント近く高い値を得られる見通しを示した。また、水蒸気電解とメタネーション反応を組み合わせた場合と比較し、得られるメタン濃度が5ポイント以上高いことを示した。

研究提案でのコンセプトに基づき、100 W級の共電解セル・スタックを試作・試験した。実用的な74%以上の水蒸気・二酸化炭素利用率にて、目標を上回る120 W直流入力による電気分解に円筒形としては世界で初めて成功した。また、ガスシール性の向上に取り組み、ガラスペーストの利用によりガスリーク量を従来の1/20程度に低減できた。

② 共電解セル・スタックの評価技術開発

世界最高水準の精密生成ガス分析手法(高濃度蒸気等分析精度 ± 0.5 mol.%)を開発し、水素-炭素-酸素-窒素バランスからセル・スタック内のガスリークを $\pm 5\%$ で推定する手法を確立した。これにより重要な性能指標の一つであるガスシール性を評価可能にした。

共電解中のセル内の温度分布について、活性化過電圧発熱・エントロピー吸熱・逆シフト反応吸熱・オーム発熱および対流・伝導・輻射による熱輸送をすべて考慮に入れた数値解析モデルを開発した。実測結果との比較によりモデルの妥当性を評価した。

③ 新規電極開発によるセル高出力化に成功

電解用高性能電極として開発したナノ複合化電極は、初期電流密度として 2.3 A/cm^2 を達成した。劣化要因解析に基づいて、セリア中間層の改良も含めた改善により、100時間の初期劣化後においても、 1 A/cm^2 の電流密度を維持できる電解電極を実現した。

④ 低温域での電気化学的触媒アシスト効果の解明

Ni サーメット電極上での電圧印加によるメタネーションもしくは逆シフト反応の非ファラデー的な反応促進効果(NEMCA効果)が現れることを示した。

ボタンセルを用いた反応速度解析からは、 H_2 と CO_2 混合ガスの逆シフト反応におけるNEMCA効果は、吸着過程よりもむしろ反応速度定数を増加させるようなメカニズムであると結論付けられた。

走査型プローブ顕微鏡(SPM)を用いた in-situ 表面電位計測を行うことで、世界で初めてNEMCA効果発現領域の in-situ 測定に成功した。電極への過電圧印加による影響は、三相界面からNi表面側数 μm の範囲にわたって広がっていることが明らかとなった。NEMCA効果による触媒活性の向上は、三相界面からNi側に広がる表面状態の変化により生じていると示唆された。

さらに、詳細表面反応シミュレーションを実施し、得られた詳細反応機構に対して感度解析を行った。高いメタン生成率を示す 400°C における CO_2 メタン化の律速反応素過程は(1) CO_2 の解離、(2)CHOからのC-O結合乖離、(3)メタンの再結合脱離、(メタン生成については(4)OとHの再結合も含む)であることを明らかにした。

これらの成果から、NEMCA効果として観察された触媒活性化効果は、三相界面からNi表面に向かって数ミクロンの領域において、 CO_2 の吸着および乖離過程が促進された結果として現れたと考えられる。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 走査型プローブ顕微鏡(SPM)を用いた NEMCA 効果発現領域の in-situ 測定に世界で初めて成功した。NEMCA 効果による触媒活性の向上は、三相界面から Ni 側に広がる表面状態の変化により生じていると示唆された。さらに、速度論解析及び反応シミュレーション解析と組み合わせることで、逆シフト反応における NEMCA 効果発現機構を明らかにした。
2. 共電解セルを用いたシステムのグランドデザインおよびサイクル解析を実測の電流電圧特性に基づき実施した。熱交換器の温度効率の上限を 0.9 としての熱収支やホットゾーンからの熱損失、補器類の動力、メタン反応器や共電解セル中のシフト反応などを考慮した場合においても、共電解システムのエネルギー効率が 87%と既存の報告よりも 30 ポイント程度高い値を得られる見通しを示した。また、水蒸気電解とメタネーション反応を組み合わせた場合と比較し、得られるメタン濃度が 5 ポイント以上高いことを示した。
3. 実用的な 74%以上の水蒸気・二酸化炭素利用率にて、目標を上回る 120 W 直流入力による電気分解に円筒形としては世界で初めて成功した。また、セル連結部からガスリークがあったため、ガスシール性の向上に取り組んだところ、ガラスペーストの利用によりガスリーク量を従来の 1/20 程度に低減できた。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. 高温水蒸気・二酸化炭素電解とメタン化反応を統合し、メタン化反応熱を水蒸気の発生・加熱に利用することにより、本システムでは 90%程度の効率(高位発熱量基準)が期待できることを解明し、下水処理場等で発生するバイオガス、余剰電力などの再生可能エネルギーを有効に活用することで、将来の低炭素社会へ貢献できる技術として期待できる。
2. 中間評価までに開発した世界最高水準の精密生成ガス分析手法(高濃度蒸気等分析精度 ± 0.5 mol.%)を基に、水素-炭素-酸素-窒素バランスからセル・スタック内のガスリークを $\pm 5\%$ で推定する手法を開発し、重要な性能指標の一つであるガスシール性を評価可能にした。今後の実用セル・スタックおよびシール材の研究開発に有効な手法となる。
3. 共電解中のセル内の温度分布について、活性化過電圧発熱・エントロピー吸熱・逆シフト反応吸熱・オーム発熱および対流・伝導・輻射による熱輸送をすべて考慮に入れた数値解析モデルを開発した。さらにこのモデルでは物質および電子・イオンの輸送及び電気化学反応も連成し相互作用を考慮している。さらに、実発電中の温度分布を熱電対および赤外カメラにより測定し、数値解析結果と比較検討し、相互の妥当性を確認した。

<代表的な論文>

Tatsuya Mizusawa, Takuto Araki, Masashi Mori, Toshiaki Yamaguchi, Yoshinobu Fujishiro, "Cycle Analysis of a Methanation System with an SOEC Using Co-electrolysis", 燃料電池 Vol.14 No.4, 81-86 (2015).

Ryosuke Atsumi, Tomohiro Ishiyama, Haruo Kishimoto, Develos-Bagarinao Katherine, Katsuhiko Yamaji, Toshiaki Yamaguchi, Yoshinobu Fujishiro, "Effects of Electrode Overpotential on CO₂ Hydrogenation via Solid Oxide Electrolysis Cell", 燃料電池 Vol.16 No.2, 76-80 (2016)

Hiroyuki.Shimada, Toshio Suzuki, Toshiaki.Yamaguchi, Hirofumi Sumi, Kouichi Hamamoto, Yoshinobu Fujishiro, "High power density cell using nanostructured Sr-doped SmCoO₃ and Sm-doped CeO₂ composite powder synthesized by spray pyrolysis ", *J. Power Sources*, 302, 308-314 (2016).

§ 3 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

【平成 25 年度～平成 28 年度】

① 「産業技術総合研究所」グループ

- ・研究代表者:藤代 芳伸 (産業技術総合研究所材料・科学領域 室長)
- ・研究項目:電解セル・スタック試作技術および電解性能評価技術開発、電解セル劣化機構の解明、多段型キャリアファーム共電解デバイス試作および評価技術開発
- ・共電解セル・スタック試作技術開発
- ・電解性能評価技術開発
- ・電解セル劣化機構の解明
- ・キャリアファーム共電解システムのグランドデザイン検討
- ・電解セル多段スタック試作技術開発

② 「東京工業大学」グループ

- ・研究代表者:伊原 学 (東京工業大学大学院物質理工学院 教授)
- ・研究項目:電解セル用の高性能電極開発および反応機構解析技術開発
- ・高い CO₂-H₂O 利用率を可能にする炭素析出耐久性電極の開発

③ 「北海道大学」グループ

- ・主たる共同研究者:清水 研一 (北海道大学触媒化学研究所 教授)
- ・研究項目:反応機構解析技術開発
- ・電極触媒(産総研グループ開発)の無電解状態での触媒反応・機構解析
- ・キャリア合成触媒(静岡大学グループ開発)の触媒構造解析
- ・電極触媒(産総研グループ開発)の増炭反応の無電解条件での触媒反応解析

④ 「静岡大学」グループ

- ・主たる共同研究者:武石 薫 (静岡大学大学院総合科学技術研究科 講師)
- ・研究項目:エネルギーキャリア合成反応条件および合成触媒の最適化
- ・メタノール・DME 合成反応条件および合成触媒の最適化

【平成 29 年度～平成 30 年度】

① 「産業技術総合研究所」グループ

- ・研究代表者:藤代 芳伸 (産業技術総合研究所無機機能材料研究部門 副部門長)
- ・研究項目
 - ・電極反応(NEMCA)機構解析
 - ・新規電極材料の課題解決
 - ・共電解反応(メタネーション反応)メリットの定量的検証

② 「横浜国立大学」グループ

- ・主たる共同研究者:荒木 拓人 (横浜国立大学理工学部 准教授)
- ・研究項目
 - ・共電解反応(メタネーション反応)メリットの定量的検証

③ 「静岡大学」グループ

- ・主たる共同研究者:武石 薫 (静岡大学大学院総合科学技術研究科 准教授)
- ・研究項目
 - ・電極反応(NEMCA)機構解析

④ 「関西学院大学」グループ(研究機関別)

- ・主たる共同研究者:小倉 鉄平 (関西学院大学理工学部 准教授)
- ・研究項目
 - ・電極反応(NEMCA)機構解析

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

当チームでの共電解技術(特にセラミックス材料関連)に関しては、日本セラミックス協会の秋季シンポジウム特定セッション「エネルギー変換、貯蔵、制御デバイスでの機能性セラミックス材料技術の新展開」のオーガナイザとして、プロジェクト開始時より毎年、成果の集中発表や議論を進めて学会での研究者間でのネットワークづくりを進めてきた。

また、産総研コンソーシアムとして、セラミックメーカー、ガスメーカー、システムメーカー等14機関との議論を進め、今後のSOEC材料やセル・スタック革新技術の創製を目指した展開を議論する、固体酸化物エネルギー変換先端技術コンソーシアム(Advanced Technology Consortium for Solid State Energy Conversion, ASEC)の中で、産業界等との連携を構築し、研究成果の技術課題や展開についても協議している(参考:http://www.aist.go.jp/aist_j/news/au20160805.html)。