

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「再生可能エネルギー利用による水素製造  
とエネルギーキャリアとしてのメタン製造技術の研究」

## 研究終了報告書

研究期間 2014年 10月～2020年 3月

研究代表者：曾根 理嗣  
(宇宙航空研究開発機構宇宙科学研  
究所 准教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

国立研究開発法人 宇宙航空研究開発機構(以下、「JAXA」という)は、富山大学および九州大学と連携し、「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」という課題に対して、メタンをエネルギーキャリアとする技術革新からの貢献を目指してきた。

メタンは式(1)に示したサバチエ反応により、水素と二酸化炭素から合成可能な資源である。



この反応に必要な水素は、再生可能エネルギーを利用し、水の電気分解により生成させることが可能である。これまでは温室効果ガスとして認識されてきた炭酸ガスを、再生可能エネルギー利用により資源とすることを可能とすることが、我々の目指してきた研究の方向性である。

式(1)のサバチエ反応は一般には 300℃を超える温度域で反応が開始されることが知られている。その一方で発熱反応であり、化学平衡的には低温ほど反応効率が高い。この反応を利用したデバイスを構築する場合には、メタン化反応を進めるために、起動時には外部からエネルギーを供給し加熱する必要がある。特に、再生可能エネルギーの利用を想定した場合には、エネルギーの供給と停止が繰り返されるため、デバイスの起動/停止が頻繁に起こる可能性がある。もしも起動時の温度を低温に保てるのであればエネルギーの有効活用につながる。また更には、サバチエ反応が発熱反応であることを利用できれば、水電解による水素製造の高効率化を実現できる可能性を有する。水電解は、一般には熱的中立電解電圧である 1.48V を必要とするが、最低限 1.23V のエネルギーが供給されれば電解は開始できるはずである。この差分は、エントロピー差に起因するが、エントロピー差分をサバチエの発熱反応から供給することにより補てんし、水電解への投入エネルギーを最小にするデバイスの構築を目指すこととなった。

JAXA、富山大学、九州大学のそれぞれの役割と成果は以下の通りであった

#### ① JAXA

JAXA は研究全体の取りまとめをしつつ、特にサバチエ反応と吸熱水電解を組み合わせる一体化デバイスとした際の、デバイスの最適動作条件の割り出しと、デバイスそのものの試作・試験を中心に研究開発を進めた。特に、一体化デバイスの最適運転条件としてサバチエ反応温度を 200℃に維持することで、デバイスとしての最適エネルギー利用効率が発揮できることを見出し、このサバチエ反応からの熱を吸熱的に利用する水電解セルの開発および一体化デバイスの試作・試験を実施した。

#### ② 富山大学

富山大学では JAXA と連携し、上記の JAXA の計算に基づき、200℃で反応活性を示すサバチエ触媒の開発を進めた。バレルスパッタリング法を応用し、Ru 系触媒を TiO<sub>2</sub> 上にナノ粒子として形成させた際に現れるサバチエ反応温度の低温化について反応機構の解明を進めつつ、特に、TiO<sub>2</sub> と Ru、あるいは ZrO<sub>2</sub> と Ru を TiO<sub>2</sub> 上に同時にスパッタリングすることで、200℃という低温において理論的平衡に迫る反応速度を示す触媒の開発に成功した。

#### ③ 九州大学

九州大学では JAXA と連携し、吸熱水電解を実現するため、加圧水を電解質膜に直接供給しつつ、膜から電極に供給される水を、撥水処理を施した電極で封止し電解を行う「内部加圧水供給 s 機電解セル」の構造にかかる基本概念を明確にするとともに、このセルの運転に必要な固体電解質の選定、および撥水電極の開発を進めた。結果として、固体電解質としては 100℃以上の比較的高温でプロトン伝導性を維持できる固体高分子膜の選定を進め、またガス拡散層として使用するカーボンペーパーの撥水処理技術を確立した。

最終的に、富山大学開発触媒を使用し、かつ九州大学で得られた固体電解質膜および撥水電極の知見を採用し成立させた一体化デバイスにおいて、触媒の性能を損なうことなく、電解で得られた水素をその場反応させてメタン合成を行うことに成功した。

## (2) 顕著な成果

### < 優れた基礎研究としての成果 >

#### 1. 炭酸ガスからのメタン合成温度の低温化技術

##### 概要:

炭酸ガスからのメタン合成として知られるサバチエ反応は、通常は 350℃以上で進行する。我々は異種材料との同時スパッタリングにより Ru の微細化を検討した結果、反応を更に低温化でき、且つ、性能の低下要因となる高温における Ru の粒子成長も抑制できる新触媒の開発に成功した。本成果は、Power to Gas を目指すドイツをはじめとする炭酸ガス資源化の流れのなかで、低エネルギー入力によるメタン合成の道を開く成果といえる。

#### 2. 吸熱水電解の実証

##### 概要:

水の電気分解において 100℃における熱自立電解電圧は 1.48V である。ただし、吸熱的に電解を行うこと電解電位を下げることは理論的には可能である。これは学術的には知られていたことではあるが、実際のデバイスとしての運転例は明示されてきていなかった。我々は、電解電極を高撥水加工したセルに対して加圧した液体の水を供給する系を想定することで、100℃を超える温度域で 200 mA/cm<sup>2</sup> 程度の比較的高い電流密度域で吸熱水電解が可能であることを実験的に示した。この成果は、水素利用社会構築のために重要な知見と考える。

#### 3. 水素キャリアとしてのメタン利用(メタン脱水素反応の低温化技術)

##### 概要:

メタンを水素キャリアとして利用する場合、水蒸気改質反応等により水素が製造される。しかし、この反応は、現状、500℃以上の加熱が必要(新たに CO<sub>2</sub> を排出)なだけでなく、反応自体からも大量の CO<sub>2</sub> が生成する。我々はサバチエ反応触媒の高活性化の知見を応用し、従来触媒より反応温度を 200℃以上低温化し、且つ、300℃以下では反応自体からも CO<sub>2</sub> が生成しない高活性メタン脱水素触媒を創成した。この触媒により、500℃以下の未利用排熱を利用したライフサイクルアセスメントベースで CO<sub>2</sub> フリーの水素製造が可能となり、本技術は環境に優しいメタンキャリアの礎と成り得る。

### < 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

#### 1. 吸熱水電解と炭酸ガスメタン化反応の連携モデルの解析

##### 概要:

炭酸ガスの水還元反応が発熱反応であり、水電解に必要となるエントロピー変化分をこの発熱で賄うことで投入エネルギーの最大利用を可能とする条件の割り出しを解析的に実施した。結果として、サバチエ反応を 200℃近傍で行い、この時の熱を水電解に利用することでエクセルギー的にエネルギーの利用効率が最大になることを明らかにした。これにより再生可能エネルギー利用効率の最大化を図る反応条件を明確にした。

#### 2. 吸熱水電解を可能にする水電解セル/スタック化技術

##### 概要:

吸熱水電解に優れた内部加圧水供給方式による電解を行うための電解セルの設計・試作を進めた。特に、撥水性の高い電極を使用し、加圧供給した液体の水に対して、高電解電流密度で吸熱的に水の電気分解を行うことを可能にするセルの設計および試作に成功した。この研究開発を通じてガス拡散層の導電率を損なわない表面撥水加工技術や、カーボンペーパー側面や背面を含めた全面の撥水手法、撥水触媒層の作成技術等、エンジニアリング上の課題解決を多く含む成果をあげ、水素利用社会実現のための貴重な実証データを示した。

#### 3. 一体化モデルの設計および試作

概要:

炭酸ガスの水素還元時の熱を入力して水電解を吸熱的におこない、生成した水素でメタン合成を行う一体化モデルの設計・試作を進めた。水電解として 200 mL/min の水素が生成した際に、外部から供給される炭酸ガスと混合されつつ触媒槽においてメタン合成を一貫して行うユニットの設計・試作を行うとともに、必要となる低温で反応活性をもち、耐熱劣化に優れた炭酸ガス還元触媒を開発し、再生可能エネルギー利用からエネルギーキャリア創出までを一貫して行う実証実験に目途を得た。

<代表的な論文>

1. Omar S. Mendoza-Hernandez, Asuka Shima, Hiroshige Matsumoto, Mitsuhiro Inoue, Takayuki Abe, Yoshio Matsuzaki, 'Exergy valorization of a water electrolyzer and CO<sub>2</sub> hydrogenation tandem system for hydrogen and methane production', Scientific Report, ID:SREP-18-32882A.
2. Y. Terayama, T. Haji, S. Furukawa, M. Nomura, M. Nishihara, S.M. Lyth, Y. Sone, and H. Matsumoto, Carbon black/PTFE composite hydrophobic gas diffusion layers for a water absorbing porous electrolyte electrolysis cell, *Int. J. of Hydrogen Energy*, **43**(4), 2018–2025 (2018). (Advances in Engineering(AIE)の Key Journal に選定)
3. Mitsuhiro Inoue, Asuka Shima, Kaori Miyazaki, Baowang Lu, Takayuki Abe and Yoshitsugu Sone, "CO<sub>2</sub> methanation on co-sputtered Ru-metal oxides catalysts prepared using the polygonal barrel-sputtering method", *Catalysis Letters* Vol. 148, pp.1499–1503, 2018.

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ① 「JAXA」グループ

・研究代表者: 曾根 理嗣 (宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究所宇宙機応用工学研究系准教授)・研究項目

- ・再生可能エネルギー利用による水電解／メタン製造プロセスの技術開発  
炭酸ガス水素還元触媒の設計、触媒槽の製作、メタン化反応試験。  
水電解スタックの設計、試作、試験  
水電解／炭酸ガス水素還元リアクターの設計、試作、試験

#### ② 「富山大学」グループ

・主たる共同研究者: 阿部 孝之 (富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センター 教授)

研究項目

- ・炭酸ガス水素化反応の低温化に寄与する触媒の検討  
反応低下要因の解明  
新触媒の調製と物性  
触媒性能評価

#### ③ 「九州大学」グループ

・主たる共同研究者: 松本 広重 (九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所教授)

研究項目

- ・中温吸熱域水電解の技術開発  
水中、100°C以上の高温で安定に作動する電解質材料・膜の開発  
撥水性電極・ガス拡散層の開発  
金属酸化物アノード触媒担体の開発  
低電解電圧の水電解セルの開発・試験