

「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」

H27 年度
実績報告書

平成 25 年度採択研究代表者

藤代 芳伸

産業技術総合研究所
材料・化学領域研究戦略部 研究企画室 室長

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

§ 1. 研究実施体制

(1)「産業技術総合研究所」グループ

① 研究代表者:藤代 芳伸 (産業技術総合研究所 材料・化学領域研究戦略部 研究企画室、室長)

② 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

(2)「東京工業大学」グループ

① 主たる共同研究者:伊原 学 (東京工業大学理学院、教授)

② 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

(3)「北海道大学」グループ

① 主たる共同研究者:清水 研一 (北海道大学触媒化学研究センター、教授)

② 研究項目

- ・反応機構解析技術開発

(4)「静岡大学」グループ

① 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)

② 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

§2. 研究実施の概要

高温作動向け共電解セルの性能向上を目指した結果、利用率 70% で $0.55\text{A}/\text{cm}^2$ を達成した。また水蒸気・二酸化炭素の利用率 90% までにはセルを安定して動作させることに成功した。中温作動向け共電解セルについては、 CH_4 以外のキャリア合成に向け、Ni-GDC 負極の一部を Fe で置換した Fe-Ni-GDC 負極セルを開発した結果、Ni-GDC 負極セルで優位であった CH_4 生成が抑制され、 C_2H_4 等の C-C 結合が生じるとともに、電気化学的な触媒アシスト効果も確認された。プロトン伝導系電解セルとして、 CO_2 耐久性のある BaZrO₃ 系 (Ce 非含有) 材料を用いた共電解セル作製に成功し、Ba(Ce,Zr)O₃ 系セルと比べて飛躍的な CO_2 耐久性の改善を確認した。

リークの評価方法については高精度ガス分析手法等を用いて、各電極排ガス成分の流量およびセル内の総括的ガスリーク速度を推定する手法を開発するとともに電解セルのリーク量を推定した。さらに共電解メタン合成システムのモデル化を行い、既存の水電解メタン合成システムと比較検討した結果、95% (直流、高位発熱量基準) のシステム効率が期待でき、本効率は従来の水電解利用メタン合成システムよりも 1.5 倍程度高効率なシステムなる可能性のあることが判明した。

Fe-Ni-GDC 電極触媒粉末の非印可状態での触媒反応解析を行った結果、 C_2H_4 や C_3H_6 が生成することがわかった。電圧印加状態の触媒反応解析については、円筒状セルでのメタン合成電解試験において見られた電気化学的触媒促進 (Electrochemical Promotion of Catalyst: EPOC, もしくは Non-faradic Electrochemical Modification of Catalytic Activity: NEMCA) 効果と同等な効果をボタンセルで構築した電極反応解析装置により捉えることができた。ボタンセルでの電解試験で電極過電圧の増大によってメタン合成速度が増大することが明らかとなった。

これまで高温酸化物プロトン伝導体を電極に添加することで、炭素析出条件下における高性能電極を提案してきた。平成27年度もペロブスカイト関連構造を有する新規材料として、Pr ドープ Ba₂In₂O₅ のプロトン伝導セルを作製して、イオン輸率や構造安定性の雰囲気依存性について評価した。また、ペロブスカイト構造と同様に酸素の四面体構造を持つフェルグソナイト型構造を持つプロトン伝導体である La_{0.99}Ca_{0.01}NbO₄ を合成し、 CO_2 雰囲気下における安定性のほか、Ni/GDC 電極に添加した電極を提案し、炭素析出条件下における電極特性について予備的評価をおこなった。

CO 、 H_2 からのジメチルエーテル (DME) 直接合成に対する水の影響を調べた。反応ガス中の水分量が増えるに従って水性ガスシフト反応が起き CO_2 が生成される一方で、反応圧が常圧では $0.7\text{ mol}\%$ 、 0.9 MPaG では $0.1\text{ mol}\%$ の水分を有している時の DME 生成がそれぞれ最大となった。これは、FT-IR 拡散反射装置で CO と触媒との吸着状態が水処理で変化することが確認され、水が触媒表面の銅を弱く酸化しメタノール生成を促進したからと考えられる。