

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

H28 年度
実績報告書

平成 25 年度採択研究代表者

藤代 芳伸

特定国立研究開発法人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 (産総研 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 (東工大大学院 理工学研究科化学専攻、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 (北大 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 (静大 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

円筒形電解セルについて、高温作動時の性能向上を目指し、水蒸気・二酸化炭素の利用率が70～80%程度での性能を把握した。特に、運転温度 600℃では 1.36V で 0.175A/cm²(水蒸気・二酸化炭素利用率 70%)、650℃では 1.34V で 0.3A/cm²(利用率 70%)を得ることができた。また、更なる共電解動作温度の低温化を図るため低温時のイオン導電性が高い BaZr_{1-x}Y_xO₃(BZY)について原料粉体の低温合成を試み、凍結乾燥法により BZY 粉体合成温度を従来より 300℃程度低減し 800℃で合成することができた。

広い反応場と高い電気伝導性を両立する酸化物電極構造として、Sr_{0.5}Sm_{0.5}CoO₃ (SSC) および Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} (SDC) の粒子をナノレベルで均質化させたナノ複合構造を設計し、噴霧熱分解法による製造プロセスを利用して合成した。開発した酸化物ナノ複合化粒子を用いて電解セルで高温水蒸気での電解を行ったところ、電解電流密度 2.3A/cm² (750℃、電解電圧 1.3V)を達成した。開発した電極材料は、従来の電解技術と比較して高い電流密度での反応が可能であるとともに、必要なエネルギーを 20～30%削減できる。さらに、白金等の貴金属電極が不要で、セル面積あたり 2 倍以上の電解水素を合成することが可能となった。

ガス分析精度のさらなる向上を目指し、電解セル用シール材の性能改善を行い AgTi 系のシール材を用いて室温 10kPa の差圧条件下でリーク率を従来の 1/2 程度低減し、1.8ml/min とすることができた。

コインセルを用いた逆シフト反応に対する NEMCA 効果検証結果の速度論解析から、過電圧により影響を受けるのは H₂ や CO₂ の吸着過程ではなく、Ni 触媒表面における表面反応過程であることが分かった。

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。炭素析出耐性の高い電極の添加材料としては、炭素析出条件下での化学的安定性と高いプロトン伝導性が両立する材料が求められている。平成 28 年度も新たな電極添加剤の開発を目指して、新規プロトン伝導材料の探索を行った。その結果、層状ペロブスカイト構造をもつ SrPrAlO₄ 系酸化物がプロトン伝導性を有することを見いだした。また、材料の組成を変化させた Sr_{1+x}Pr_{1-x}AlO₄ (x=0, 0.1, 0.2, 0.3) の合成をおこなうことで、酸素欠損濃度の変化を試み、各組成における伝導率を測定した。さらに、水素および酸素濃淡電池を作成して起電力の測定を行い、イオン輸率を測定するなど物性評価をおこない、SrPrAlO₄ 系酸化物の新規電極添加材としての可能性を示すことができた。

昨年度、反応ガス中への水の存在によって DME 生成活性の向上が見られたので、水を加えることなく、触媒の前処理で同様な結果を得られないかと考え、触媒の焼成温度、還元温度による触媒活性の変化を調査した。還元温度が高い触媒のほうが DME 生成能が高いことが判った。また、Cu₂Al₂O₄ の出現によって、ターンオーバー数 (TON、TOF) が約 3 倍程度良くなることも判った。