

「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」

平成 25 年度採択研究代表者

H29 年度 実績報告書

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

新規固体酸化物形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)「藤代」グループ

- ① 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)
- ② 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)「荒木」グループ

- ① 主たる共同研究者:荒木 拓人 (横浜国立大学工学研究院 准教授)
- ② 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)「武石」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 准教授)
- ② 研究項目
 - ・電極反応(NEMCA)機構解析

(4)「小倉」グループ

- ① 主たる共同研究者:小倉 鉄平 (関西学院大学大学院理工学研究科 准教授)
- ② 研究項目
 - ・電極反応(NEMCA)機構解析

§ 2. 研究実施の概要

平成 29 年度は、①低温域での電気化学的触媒アシスト効果の解明、および②新規電極材料の課題解決と、③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、の 3 課題に取り組んだ。以下に、各課題の研究進捗の概要をまとめる。

①低温域での電気化学的触媒アシスト効果の解明

H28 年度までの研究で、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が現れることを示してきた。H29 年度は、Ni サーメット電極上での反応機構(電気化学的触媒アシスト効果)の解明を、2 つのアプローチで取り組んだ。

(アプローチ 1) YSZ 基板の上にスパッタ成膜した Ni 薄膜の外周部をモデル三相界面として取り扱い、この三相界面を含む境界領域について、環境型走査型プローブ顕微鏡による Operando 測定を行い、反応場領域の解明に取り組んだ。ケルビンフォース顕微鏡モードで模擬三相界面付近の材料表面電位を計測した結果、界面領域に電位変化があることを観察することができ、本手法により反応場領域を直接観察できることを明らかにした。

(アプローチ 2) ボタンセルおよび電極触媒粉末を用いた無電解条件と同一の計算条件で詳細表面反応シミュレーションを実施し、それぞれの実験結果との比較を行った。特にメタン化が顕著に進行する温度域(400°C 前後)での熱力学パラメータ等を見直すことで、詳細反応モデルの精度を向上させた。得られた詳細反応機構に対して感度解析及び反応流れ解析を行い、高いメタン生成率条件下における CO₂ メタン化の律速反応素過程および主反応経路を明らかにした。さらに、明らかにした律速反応群に対して、薄膜コンデンサモデルを用いて電場を印加した量子化学計算解析を行い、電場の影響により特定の反応の反応エネルギーが変化することを見出した。

②新規電極材料の課題解決

H28 年度までに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 2A/cm²を達成したが、初期 100 時間において劣化が起こることが課題であった。H29 年度において、100 時間の電解前後のセルを解析することにより、YSZ 電解質と GDC 中間層の界面に SrZrO₃ 高抵抗層が析出することと、電極ペロブスカイト材料の組成変化が劣化の主要因である可能性があることを把握した。一方、懸念されたナノ構造の焼結による劣化は観測されず、ナノ複合化による対焼結性の改善効果を確認した。

③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

H29 年度は、100W 級の共電解セル・スタックを試作し、電圧-電流特性等を測定した結果、700°C、熱中性電圧で水蒸気と二酸化炭素の利用率(電解率)が実用水準の 78%に達するとともに、700-750°Cでは目標の 100 W 入力を超える 120 W 以上での電解に成功した。また、これまでに開発した精密計測技術を用いて、試作スタック試験時の負極生成ガス組成を測定した結果、単セル時よりも多いガスリークを観測し、水素濃度は平衡組成より 20 ポイントほど低い結果となり、ガスシール技術の向上が実用化に向けての課題であると判明した。次に、電解スタックの性能向上を

検討した結果、セル直列数を現状の 3 から 5 セル程度にすることにより、入力電力を 5%削減できることが分かった。さらに、共電解反応のメリットを検討した結果、8 気圧程度に加圧できれば、電解セル内でも一部メタンが生成し熱中性電圧・直流入力を低減でき、理想的な熱交換の場合、常圧より 7 ポイント高い、95%程度 (HHV) のシステム効率が期待できることが判明した。