

「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」

H25 年度  
実績報告

平成 25 年度採択研究代表者

藤代芳伸

独立行政法人 産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門  
研究グループ長

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 先進製造プロセス研究部門、研究グループ長)
- 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 (東京工業大学大学院 理工学研究科、准教授)
- 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、准教授)
- 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 工学研究科、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

本年度は、二酸化炭素(以下、CO<sub>2</sub>)および水蒸気の高効率共電解セルの作製技術および電解性能評価技術の要素技術開発を目指し、650-800℃で作動する円筒形電解セルの試作および作動条件の確認を開始した。一酸化炭素(以下、CO)の危険性に留意しガス供給設備および生成ガス組成分析システムを整備し、CO<sub>2</sub> および水蒸気を共電解した際の試作セルの電解特性を計測してシミュレーションモデルとの対応を検討した。

共電解セルについて、電極支持管の多孔質構造を制御することで、高い水蒸気雰囲気でのガス流体の拡散性能を安定化することができた。プロトン導電系電解質を用いた電解セルについては、Ba(CeZr)O<sub>3</sub> 系の材料にて電極支持管を押出成形し、スラリーコートによる電解質塗膜と支持管との成膜共焼成条件を 1300-1350℃とすることで、加湿水素-加湿空気ガス供給かつ 350-600℃の運転条件にて発電および水蒸気電解を両立する電気化学セルの作製プロセスを開発した。また、電解セルスタック試作に必須の接合シール材として、銀ナノ粒子が高分散したガラス材料開発を検討した。この材料は、ガラス内に銀粒子が分散して存在し、焼成による接合後も高分散状態を保持する。そのため、銀粒子とガラス粉末を混合した従来技術のシール材よりも銀含有量を 5wt%程度減少させても良好な電子伝導性を有することを明らかにした。また、接合材の導電性評価システムを構築し、接合材の電気特性を評価できる環境を整えた。

高温水蒸気電解および高温共電解試験を行った試作電解セルの解体分析を開始し、劣化に関するデータ収集を行った。ラマン分光法による分析から、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加 ZrO<sub>2</sub> (以下、YSZ)を電解質とする電解セルでは、YSZ 電解質層内に結晶相変態などの劣化要因は見られなかった。一方、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加 ZrO<sub>2</sub> (以下、ScSZ)を電解質とする電解セルでは、ScSZ 電解質の空気極側で、空気極成分の拡散に起因すると思われる結晶相スペクトルの変化が確認された。また、昇温還元および昇温脱離法により、電極触媒(Ni サーメット)の酸化状態および表面吸着種の評価を開始した。

さらに、エネルギーキャリア合成条件の最適化に向け、ゾル-ゲル法で調製した Cu-Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を用い、理想的な電解合成ガス(CO、H<sub>2</sub>)からのジメチルエーテル(DME)製造における二酸化炭素濃度の影響を調べた。CO-H<sub>2</sub> のみの反応ガスの時が、660 μmol/g-cat/h と、最も DME を生成した。一方、CO<sub>2</sub> の濃度が増えるに従って、大きく DME 生成速度が減少した(CO<sub>2</sub> 20%: 327 μmol/g-cat/h、CO<sub>2</sub> 50%: 197 μmol/g-cat/h)。効率のよい DME 生成のためには、CO<sub>2</sub> 残存量の少ない電解合成ガスを用いることが望ましいことが分かった。

また、電解槽の温度が一定になるように熱交換器、冷却器および電気ヒータを組み合わせた CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系共電解システムについて基礎的実験成果を基に設計し、電解による酸素発生量を 300m<sup>3</sup>/h (0℃、0.1MPa)と固定した運転条件を仮定したシミュレーションから、想定する原料排ガス(25℃)に N<sub>2</sub> や O<sub>2</sub> を含まない場合、エネルギー効率は 98.4%であった。

### § 3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### 論文詳細情報

1 Tamafumi Akamatsu, Woosuck Shin, Toshiaki Yamaguchi, Yoshinobu Fujishiro, Toshio Itoh, and Noriya Izu, “Conductive glass sealants with Ag nanoparticles prepared by heat reduction process”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, (in press).

#### (3-2) 知財出願