

「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

| |
|-----------------|
| H26 年度 実績報告書 |
|-----------------|

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)「藤代」グループ

- ① 研究代表者:藤代 芳伸 (産総研 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)「伊原」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)「清水」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)「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 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

平成 25 年度に整備した電解セル用ガス供給設備および各電極の生成ガス組成分析システムを用いつつ、サンプルをアルゴンで希釈し、かつ質量基準で一点検量することにより、広範囲な負極生成ガス組成を精度 ± 0.36 mol.%で分析できる手法を開発した。また、650~800°Cで作動する円筒形電解セルについて、構成材料の改良、数値解析結果の利用等により電流密度を大幅に向上させ、750°Cのサーモニュートラル条件の 1.33 V で 0.55 A cm^{-2} を達成し、中間目標を前倒して達成した。

現状の触媒系において、DME 合成反応が進行するためには、原料ガス($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)からの未反応 H_2O を数%以下にする必要があるが、今年度は、 H_2O 残存量が数%という想定条件で電極反応に生じる課題抽出を行うとともに、炭素析出耐性電極の開発を進めた。

中低温向け共電解セルを開発し、空間速度 $5,000 \text{ h}^{-1}$ 、400°C、1.4V 作動条件にて CO_2 から CH_4 への転化率約 80%を達成した。電解質材料に YSZ、燃料極材料に Ni-GDC を選択することで、電解電流以上の CH_4 生成が得られる非ファラデー電気化学的触媒活性 (NEMCA) 効果が見られ、次年度以降に反応メカニズムの解析を行う予定である。また、プロトン導電性セラミックス中の溶解プロトンの挙動と電気伝導度の相関について、in-situ FT-IR および電気化学測定により明らかにした。本プロジェクトで主に用いている Ba(ZrCe) O_3 系電解質では 400°C以下でプロトン輸率がほぼ 1 となり、プロトン導電体として使用するには 400°C以下が望ましいことが明らかとなった。さらに、Ba(ZrCe) O_3 系電解セルにて共電解実験を行った結果、 O^{2-} 導電系電解セルと異なり、400°C付近で C-C カップリングにより C_2H_6 が新たに検出された。

パルスガス吸着脱離法により燃料極材料 Ni サーメットの表面活性分析を行った結果、水素の生成は金属 Ni と水により NiO と水素が生成する素反応によることから、水素の生成ピークの最大値が素反応速度に、水素ピークの積分値が反応に関与する Ni サイト数に相当すること、また、CO の生成は金属 Ni と CO_2 により NiO と CO が生成する素反応により、 CH_4 の生成は表面 Ni-H と CO により NiO と CH_4 が生成する素反応によることが明らかとなり、今後、種々の試料の結果を比較し、素反応と触媒組成・構造の相関関係および電解電圧の影響について検討を行う。

反応ガス中の水分量に応じて DME の生成速度が変化し、さらに DME 生成に最適な水分量があり、具体的には、水分量が 0.66 mol.%で反応温度 220°Cの時、 $9.8 \mu \text{ mol g}_{\text{-cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ と DME 生成速度が最速となった。DME 生成の際、水性ガスシフト反応($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$)による CO_2 生成も見られた。一方、反応温度が低い時(160、180°C)は水性ガスシフト反応(WGSR)が主に起き、大量の CO_2 が生成され DME の生成はわずかであった。また、常圧の場合、0.6 mol.% の水の添加は DME 生成増加に寄与しているが、加圧系の場合は寄与していないことがわかった。

さらに、4 電解槽の温度が一定になるネットサーモニュートラル電圧を仮定し、反応熱を原料予熱と水蒸気生成器の熱源に利用する高効率な CH_4 合成システムのグランドデザインを提案した。本システムのエネルギー効率は 87%となった。また、発生する水素とメタンの割合はそれぞれ 44%と 56%であり、未反応物の CO_2 は 1%の計算結果となった。次年度以降は、本グランドデザインに基づいた実施体制にて研究を推進するとともに、新たに DME システム検討やシミュレーションを用いた材料と素反応の相関関係について検討を行う。