

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K14300

研究課題名(和文)再生可能エネルギー活用にむけた固体酸化物電気分解セルの金属化による大面積化

研究課題名(英文)Development of Metal Supported Solid Oxide Electrolysis Cell for Renewable Energy Utilization

研究代表者

加藤 之貴(Kato, Yuki taka)

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授

研究者番号：20233827

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：再生可能エネルギーの普及に伴い、その不安定な非正常電力を固体酸化物電気分解セル(Solid Oxide Electrolysis Cell)により電気分解にて活用する可能性を検討した。従来のSOECの課題は大面積化が困難な点である。そこで金属基板上にSOEC層を形成した金属基板SOEC(MS-SOEC)を開発した。新たに提案した成膜条件によるMS-SOECを開発し、このセルを用いて電気分解を実証した。この手法により、SOECの大面積化が可能となる見通しを得、再生可能エネルギーの非正常余剰電力を水、二酸化炭素電気分解で製造した水素、一酸化炭素として活用できる可能性を見出した。

研究成果の概要(英文)：Metal Supported Solid Oxide Electrolysis Cell (MS-SOEC) was developed for instable renewable energy electricity utilization by hydrogen or carbon monoxide productions from water or carbon dioxide electrolysis. An MS-SOEC was produced under a new process, and demonstrated of electrolysis ability by cell experiment. The MS-SOEC methodology was expected to be applicable for enhancement of surface area of MS-SOEC and large-scale renewable energy system.

研究分野：化学工学

キーワード：電気分解 固体酸化物電気分解セル 再生可能エネルギー 水 二酸化炭素

1. 研究開始当初の背景

本研究の準備段階である平成 26 年に、気候変動に関する政府間パネル(IPCC)第 5 次評価報告書(AR5)が公表され[1]、21 世紀末までの二酸化炭素(CO₂)排出ゼロ社会の実現の必要性が学術的に指摘された。日本政府も IPCC の提言に応じて 2050 年までの CO₂ 排出 80% 削減を計画している。そこで非化石エネルギーの利用が重要であり、太陽光・風力等の再生可能エネルギー(再エネ)は重要なエネルギー源である。しかし再エネからの非定常電力の受け入れ限界が再エネ普及の制約事項になっている。とくに平成 26 年度は九州電力管内の再エネ設備容量が管内最小電力需要を上回り、電力網管理が困難な状況に瀕する事態となった。そのため非定常の再エネのより大量の活用が可能となる技術が必要となることが予測された。代表者が研究開発してきた固体酸化物電気分解セル(SOEC, Solid Oxide Electrolysis Cell)は高効率な電気分解が可能であり、水の電気分解による水素・酸素(H₂・O₂)製造(式(1))、CO₂ 電気分解による一酸化炭素(CO)・O₂製造(式(2))に応用できる。



本研究では非定常再エネを SOEC による水素・CO 製造の移動体・産業エネルギー源に活用することで再エネの有効活用を目指すこととした。

[1] <http://www.env.go.jp/earth/ipcc/5th/>

2. 研究の目的

再生可能エネルギーの普及に伴い、その不安定な非定常電力の活用が今後重要である。図 1 に本研究が目指す SOEC を用いた再エネによる水電気分解水素製造システムを示す。生成水素は燃料、工業資源として活用する。電池による電力貯蔵研究は良く進んでいるが MW オーダーの発電に対応する装置はコスト、安全性の面で課題が多く、普及は進んでいない。そこで本研究では再エネの非定常電力むけ SOEC の技術確立を目指す。

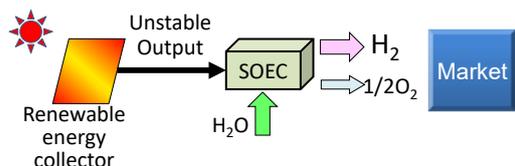


図 1 金属基板 SOEC を用いた再生可能エネルギーによる水電気分解水素製造システム

SOEC による高温水電気分解は効率良く水素製造が可能である。同様に CO₂ 電気分解も可

能である。従来の SOEC の課題は大面積化が困難な点である。そこで金属基板上に SOEC 層を形成した金属基板 SOEC(Metal Supported SOEC, MS-SOEC)を開発する。金属化により熱衝撃、機械応力に強くセルの大面積化、さらにセルの積層が容易になると期待できる。本研究では金属基板 SOEC を作成しその水電気分解性能を実証し、セル大面積化技術を確立する。さらに複数枚を積層させたスタックを作成し電気分解実証を行う。実験成果をもとに本 SOEC システムの再生可能エネルギー有効利用効果を評価する。

3. 研究の方法

(1) MS-SOEC の開発

非定常な再エネの余剰電力を SOEC の電気分解に活用しする点が新しい。電気分解は固体高分子等で低温系で実用が進んでいるが、SOEC での実用化を目指す点が新しい。SOEC の電気分解は常温付近の分解に比してエネルギー効率がよく、反応速度が高く、単位表面積当たりの生成物収率がよくなるのが期待でき、コンパクトで高収率な電気分解装置になりえる。

SOEC の従来の課題は、セルがセラミックス製電解質が基材のため熱応力、機械応力に弱く大面積化が困難で、また多層化が困難な点である。例えばメガワットの太陽電池では 10~100 MW 程度の電力出力がある。SOEC の所用面積は 1A cm⁻²が達成されたとして、0.3~3×10³ m²程度と試算できる[1]。これは 1 m²のセルを 300~3000 枚積層に相当するもので固体高分子系では事例があるが、従来 SOEC ではこの大面積化は困難である。MS-SOEC の開発によるセルの大面積化の検討は既往研究では無く、この研究は新しい。また、金属基板化、多層集積化が実現されると図 1 のシステムの普及により再エネ利用が促進されるため本研究は重要なチャレンジ性を有している。

開発すべき MS-SOEC の単体セルの構成を図 2 に示す。

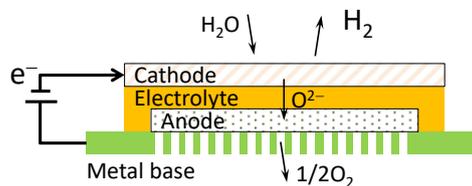


図 2 MS-SOEC の断面構成(実際には金属基板厚さ 1 mm、SOEC 層厚さ 100µm 以下程度を予定)

固体電解質の酸素イオン拡散性はセラミックス酸化物の結晶構造中の酸素欠陥を利用しており、本研究でもセラミックスを電解質として利用する。本研究では熱膨張率が電解

質セラミックスに比較的近い SUS430 系鉄-クロム系等の材料を金属基板としてその表面に SOEC のアノード | 電解質 | カソードの三層を形成することを提案する。各層の厚さは図 2 には表現されておらず、実際には 1 mm 程度の金属板に 10~100 μm 厚の SOEC 層を形成する。金属基板にはガス透過性を確保するため直径数 μm オーダーの細孔を密に空ける。金属基板はアノード側の集電体の役割も果たす。電解質層がアノード層を覆うことでアノード、カソード間を絶縁させる。電解質層は従来 1500 $^{\circ}\text{C}$ 以上の高温での焼結が行われるが、金属基板の熱負荷を軽減するためより低温で焼結する助剤と電解質材料を混合して 900 $^{\circ}\text{C}$ 以下の低温焼結を行う。アノード、カソード材料も同温度で焼結する材料の選定を行う。SOEC は電気抵抗による自己発熱で系の温度を 600~800 $^{\circ}\text{C}$ の高温に維持できる。この構成でセル強度を金属基板で担保することで、熱応力に強い SOEC セルを得られ、高温での電気分解が可能になる。また金属基板を拡大することで、大面積化が可能である。また、セル強度を従来の電解質層から金属板が担保することで、SOEC 層を極限まで薄くできるため SOEC 材料コストの削減と反応性の向上を両立できる。

(2) 実験

図 2 に示した MS-SOEC 単層セルを作成し、電気分解性能を実証する。サイズはボタンセルとして直径 20 mm 程度の MS-SOEC を準備する。金属材料としては熱膨張係数がセラミックスに近い SUS430 などの 400 番台系を含む Fe-Cr フェライト系合金、Cr 基合金、Ni 基合金を候補とする。SUS430 は熱膨張率が一般的な電解質 YSZ セラミックスと同等であり、融着された複合膜は熱応力に強く、高い靱性を有すると期待できる。ガス拡散向けの μm オーダーの細孔を多数開ける。SOEC 本体の 3 層は焼結過程が必要であるが、金属基板の変質を避けるため 900 $^{\circ}\text{C}$ 以下でのプロセスで完成できる材料選定が重要である。電解質については酸素イオン拡散性を有する YSZ を主材料にするが、通常は 1500 $^{\circ}\text{C}$ 以上の昇温過程を要する。そこで低温焼結材料と YSZ 微粒子の複合材料を塗布した形状とする。SUS430 を金属基板と用いる場合、含有する Cr が接触するカソード材料を被毒させるリスクがある。そこで拡散防止層を形成する。アノードには例えばセリア基金属粒子と YSZ 粒子を混合し、焼結助剤を加えた材料を用いる。カソードにはランタン-ストロンチウム-マンガン酸粒子と YSZ 粒子混合材料に焼結助剤を加える。これらの 3 複合物を金属基板上に塗布しおよそ 900 $^{\circ}\text{C}$ 以下で焼結を行う。電解質が酸素イオン導電性を有する 600~800 $^{\circ}\text{C}$ の温度域での水電気分解実験を行う。並行して金属基板と SOEC 層との接合性が研究課題となる、種々の候補金属を準備しその上に SOEC 層を塗布する。種々の温度域、温

度変化での基板と SOEC 層の接合性を確認し、金属基板の候補材料を選定する。本研究で製作した SOEC 評価実験装置を図 3 に示す。得られたボタンセル型 MS-SOEC は両面を管状のガラスを間にしてセラミックチューブで挟みを電気炉内に設置する。電気炉で 900 $^{\circ}\text{C}$ 程度まで加熱し、挟んだ管状ガラスを溶解させ、挟み込んだ接合面のシールを行う。セルを反応器にセットし電気分解試験を行う。反応温度、原料分圧を固定した後、ポテンシオメーターを用いて電流-電圧を印加し電気分解特性を測定する、同時に生成気体量をガスクロマトグラフィーで分析する。また、インピーダンスアナライザーを用いてセルのインピーダンス測定を行う。電気分解時間に応じたセルの耐久性を確認する。本研究で開発したセルは積層形式で利用される。

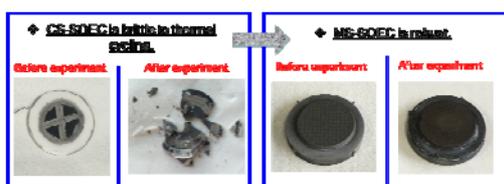


図 3 SOEC 評価実験装置

4. 研究成果

本実験で製作した MS-SOEC セルを図 4 に示す。比較対象として従来型のセラミック製 SOEC (CS-SOEC) を合わせて示す。ともに仕様前、使用後の外観を示す。CS-SOEC が使用後、容易に割れ機械的強度が不足していたのに対し、MS-SOEC は構造に変化が無く機械的な耐久性、大面積化への適合性が確認された。開発した MS-SOEC による CO_2 電気分解実験 (800 $^{\circ}\text{C}$) の I-V 曲線を図 5 に示す。横軸がセル単位面積当たりの電流値 [mA/cm^2]、縦軸が印加電圧 [V] である。式(2)の理論電解電圧 0.8 V で電流の流通が確認され、 CO_2 電気分解の進行が電氣的に確認された。気体分析より電圧 2.0 V 時の CO 、 O_2 生成量は $0.560 \mu\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ 、 $0.280 \mu\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ が測定され、 $\text{CO}:\text{O}_2$ 理

論生成物質量比=2:1 に一致し、求める電気分解が進行したことを確認した。



(上図)



(下図)

図4 上図：製作 MS-SOEC セルと従来型セラミック SOEC(CS-SOEC)の使用前 (各図左) と使用後 (各図右)、下図 開発した MS-SOEC 拡大写真

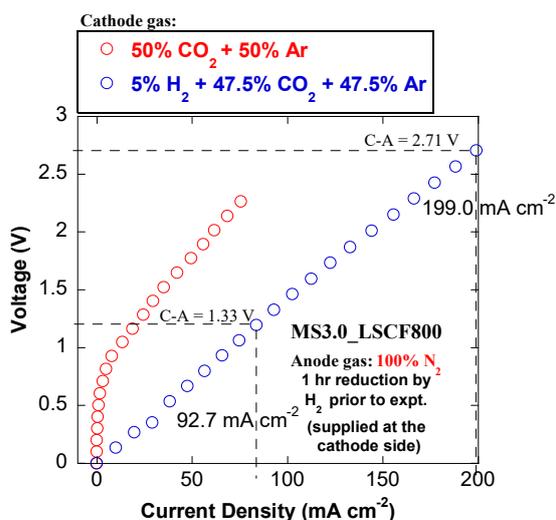


図5 MS-SOEC の CO₂ 電気分解 I-V 曲線 (800°C)

各種実験より右記の結果を得た。金属支持基板の電気分解セル MS-SOEC 開発し、これを用いた CO₂ 電気分解実証実験より、I-V 曲線の結果では適切な電気分解曲線を描き、電気分解の実証が裏付けられた。ガスクロマトグラフィーによるガス分析の結果から、CO と O₂ の量論比 = 2 : 1 での生成を確認した。顕微鏡観察の結果から、実験後でもセルの破損はなく、高度耐久性を有することが確認された。以上から MS-SOEC による安定的な CO₂ 電気分解を世界最初に実証したと判断された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① M. C. A. Nepomuceno, Y. Kato, “Development of disk-type solid oxide electrolysis cell for CO₂ reduction in an active carbon recycling energy system”, Energy Procedia, 査読有, 131, 101–107 (2017)

[学会発表] (計 2 件)

- ① Y. Kato, [基調講演、Keynote] “Evaluation of a Smart Iron-Making System based on Active Carbon Recycling Technology”, 2nd International Conference on Smart Carbon Saving and Recycling for Ironmaking, ICSRI 2, Pusan, Korea, 27(27-28) October, 2016.
- ② 加藤 之貴, “太陽熱を用いた水素製造と化学蓄熱の応用”, 化学工学会関東支部 第23 回旬の技術・見学講演会、2016/10/6、東京ガス千住テクノステーション、東京

[図書] (計 1 件)

- ① Y. Kato, Koyama, M., Fukushima, Y., Nakagaki, T. (Eds.), “Energy Technology Roadmaps of Japan- Future Energy Systems Based on Feasible Technologies Beyond 2030”, Springer, Japan, 2016. <http://www.springer.com/us/book/9784431559498>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 之貴 (Yukitaka Kato)

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授
研究者番号：20233827

(2) 研究分担者

劉 醇一 (Junichi Ryu)

千葉大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：70376937