

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K19019

研究課題名（和文）デュアル固体セルを用いた革新的オンデマンド選択電解プロセスの構築

研究課題名（英文）Development of on-demand and selective electrolysis process using dual solid-state electrochemical cells

研究代表者

雨澤 浩史（Amezawa, Koji）

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：90263136

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、2種類の元素の化学ポテンシャルを同時、独立かつ任意に制御し得るデュアル固体セルにより、化合物の選択合成を可能とする「オンデマンド選択電解プロセス」を構築することを目的とした。CO₂からのC-H-O化合物の選択合成をモデルケースに、固体の酸化物イオン伝導体およびプロトン伝導体を電解質とするデュアル固体セルを構築し、上記プロセスのコンセプト実証を試みた。その結果、両セルに独立に電圧を印加することで、反応場における酸素化学ポテンシャル $\mu(O)$ 、水素化学ポテンシャル $\mu(H)$ を任意に変化させ、CH₄、CO、H₂、H₂Oなどの生成ガスの合成選択率を制御できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでに用いられてきた単一セルによる電解プロセスでは、2種類以上の元素の化学ポテンシャルを同時、独立かつ任意に制御することはできず、多元系化合物の選択合成は不可能であった。これに対し、本研究で提案・確立された「オンデマンド選択電解プロセス」を用いると、多元系化合物の選択合成が可能となることが示された。本研究では、C-H-O化合物の選択合成をモデルケースとしたが、実証されたコンセプトは、適切なデュアル固体セルを構築することで、原理的にはどのような多元系化合物の選択合成にも適用可能である。このように、新たな電解プロセスの可能性を示した点で、本研究の意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：In this work, we aimed to establish “an on-demand selective electrolysis process”, which can selectively produce a certain ternary-components compound, by using a solid state dual electrochemical cell to control chemical potentials of two of three components. We constructed a dual electrochemical cell, which consists of two electrochemical cells conducting oxide-ion and proton, respectively. By using this dual electrochemical cell for selective synthesis of C-H-O compounds from CO₂, the concept of “an on-demand selective electrolysis process” was demonstrated. It was shown that chemical potentials of oxygen and hydrogen in reaction site can be arbitrarily set by applying voltage to the dual electrochemical cell, and consequently the synthetic selectivity of CH₄, CO, H₂, H₂O can be controlled.

研究分野：固体イオニクス

キーワード：デュアル固体セル 化学ポテンシャル 電気化学制御

1. 研究開始当初の背景

電解プロセスは、太陽光や風力などの再生可能エネルギーの余剰電力を利用する Power-to-Gas システムの構築を念頭に、水電解や CO₂ 電解による水素、合成ガス、炭化水素ガスの合成を目指して、活発な研究がなされている。電解プロセスは、③反応生成物種・量を電気化学的に制御できる、④酸化/還元反応の反応場が異なるため反応と分離を同時に行える、という特徴を有する。さらに、単一イオン種の選択的伝導と広い電位窓を有する固体イオン伝導体を電解質に用いれば、⑤伝導イオンと反応する元素の化学ポテンシャルを任意かつ独立に制御できる、⑥電圧印可により、通常では達成が困難な化学ポテンシャル状態を容易に達成できる、という特徴をさらに付与できる。

このように固体イオン伝導体を用いたセルによる電解プロセスは、化合物合成にとって非常に魅力的であるが、電解プロセスをもってしても、多元系化合物を“選択的”に合成するのは容易でない。これは、多元系化合物の場合、任意の化合物の選択合成には、複数元素の化学ポテンシャルを同時に制御する必要があるためである。例えば、C-H-O 三元系の反応では、熱力学的な反応生成物は 3 種類の元素の化学ポテンシャル ($\mu(C)$, $\mu(H)$, $\mu(O)$) により決定される。そのため、特定の化合物を選択的に合成したい場合、3 つの化学ポテンシャルのうち、少なくとも 2 つを規定する必要がある。しかし、単一の電解セルでは、複数元素の化学ポテンシャルを独立に制御することはできず、任意の化学ポテンシャル条件を設定することは不可能であった。

2. 研究の目的

前章で述べた電解の特徴、課題を踏まえ、本研究では、2 種類の元素の化学ポテンシャルを同時に制御し得るデュアル固体セルを提案し、これを用いた 3 元系化合物のオンデマンド選択電解合成プロセスを実施することで、提案するコンセプトを実証することを目的とした。具体的には、「デュアル固体セルを用いた $\mu(H)$, $\mu(O)$ の同時制御による C-H-O 化合物の選択合成」を念頭に、CO₂ からの CH₄ の選択合成を研究対象とした。前述の通り、複数元素の化学ポテンシャルの同時・独立・任意制御は、多元系化合物の選択合成にとって本質的に重要であるにもかかわらず、それを実現する電解プロセスはこれまで皆無であった。本研究で提案する「オンデマンド選択電解プロセス」を用いることで、従来のプロセスでは不可能であった 2 元素の化学ポテンシャルの同時・独立・任意制御を実現し、“欲しい化合物を、欲しい時に、欲しいだけ選択的に分別合成できる”革新的な電解プロセスの構築に繋がることが期待される。

3. 研究の方法

本研究で目指す「オンデマンド選択電解プロセス」のコンセプト実証のために、Fig. 1 に示すような、プロトン (H⁺) 伝導体セルと酸素イオン (O²⁻) 伝導体セルから成るデュアルセル電解システムを構築した。それぞれのセルに電圧を独立に印加することで、両セル間における $\mu(H)$, $\mu(O)$ の任意制御を可能とした。H⁺伝導体セルには電解質支持対称セルを用い、電解質は BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.1}Yb_{0.1}O₃ (BZCYb)、作用極、対極は Ni/BZCYb (50 : 50 vol.%) とした。O²⁻伝導体セルには電極支持セルを用い、電解質は (Y₂O₃)_{0.08}(ZrO₂)_{0.84} (YSZ)、作用極は Ni/YSZ (50 : 50 vol.%)、対極は (La,Sr)(Co,Fe)O₃ (LSCF) もしくは Ni/YSZ とした。対極に LSCF を用いた場合は、電解質との反応を抑制するために、電極/電解質間に Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} (GDC) を挿入した。500°Cにおいて、両セル間にガス (CO₂, H₂, He を適切な比率で混合) を 10 cc/min で導入した。H⁺伝導体セルに 0~5 V, O²⁻伝導体セルに 0~3 V の電圧を印加した。反応後のガス種および量、水素・酸素分圧は、ガスクロマトグラフ (GC-2014, 島津製作所)、水素センサ、酸素センサを用いて評価した。

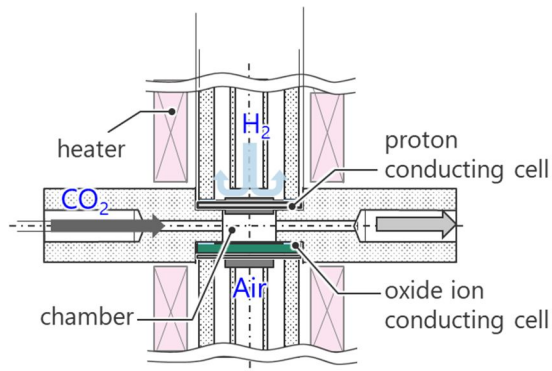


Fig. 1. 本研究で用いたプロトン (H⁺) 伝導体セルと酸素イオン (O²⁻) 伝導体セルから成るデュアルセル電解システムの概略図

4. 研究成果

電圧印加前、O²⁻伝導体セル作動 (印加電圧 : 3 V), H⁺伝導体セル作動 (印加電圧 : 5 V), 両セル同時作動 (デュアルセルモード, 印加電圧 : O²⁻伝導体セル 3 V, H⁺伝導体セル 5 V) 時に観測された CH₄ 選択性 (全生成ガス量に対する CH₄ 生成量の割合), CO₂ 転化率 (投入 CO₂ 量に対する CH₄ 生成量の割合) を Fig. 2 に示す。この際の投入ガスの組成は、CO₂ : 5%, H₂ : 15%, He : 80% であった。H₂ は、原理的には不要であるが、電極触媒上への炭素析出を抑制するために導入

した。CH₄ 選択性は、O²⁻伝導体セルのみを作動した際には、電圧印加前からそれほど変化しなかった。これに対し、H⁺伝導体セルのみを作動させた際には向上し、デュアルセルモード（O²⁻伝導体セル、H⁺伝導体セルの両方を作動）にすると、さらに上昇した。今回用いたガス条件では、酸素分圧は、投入ガスの一部に H₂ を含めたことにより、電圧印加前から既に、熱力学計算から予測される CH₄ の優先合成条件（ 1×10^{-28} bar 以下）を満たしていた。そのため、O²⁻伝導体セルのみを作動させても、選択性は大きく変化しなかったと考えられる。一方、電圧印加前の水素分圧は CH₄ の優先合成条件（ 6×10^{-1} bar 以上）よりも低かった。そのため、H⁺伝導体セルを作動させることで、選択性が向上したと考えられる。ただし、H⁺伝導体セル作動時でも、水素分圧は 1×10^{-1} bar 程度であり、CH₄ の優先合成条件（ 6×10^{-1} bar 以上）には達していなかった。それにも関わらず CH₄ 選択性が向上したことは、印加された電極過電圧により、電極/電解質界面から数 μm の領域（有効電極反応場）において、雰囲気中よりも高い水素分圧が達成されており、これが CH₄ 合成に寄与したことを示唆している。加えてデュアルセルモードでは、O²⁻伝導体セル作動により、酸素分圧がさらに低くなったことで、H⁺伝導体セル単独作動時よりも CH₄ の優先合成条件を満たす反応場が増え、選択性が高くなったと推察される。ここでは結果の一例を示すに留めるが、投入ガスの組成、各セルへの印加電圧を変化させた際も、同様の傾向が観測された。

以上の実験により、2つの化学ポテンシャルを同時に独立して制御することで、三元系化合物合成の選択性を向上させるという「オンデマンド選択電解プロセス」のコンセプトを確認した。

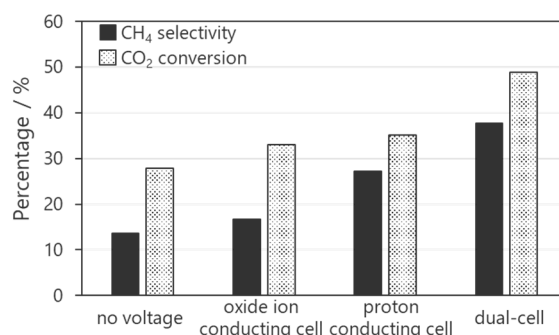


Fig. 2. O²⁻伝導体セル作動、H⁺伝導体セル作動、両セル同時作動時に観測された CH₄ 選択性および CO₂ 転化率。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 西川 郁奈, 山本 亮平, 木村 勇太, 中村 崇司, 雨澤 浩史
2. 発表標題 複数元素の化学ポテンシャル同時制御による電気化学CO2変換
3. 学会等名 第48回 固体イオニクス討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 雨澤 浩史
2. 発表標題 全固体電池の電極 / 電解質界面をどう考えるか? ~固体イオニクスの観点からの提言~
3. 学会等名 第48回 固体イオニクス討論会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 西川 郁奈, 山本 亮平, 木村 勇太, 中村 崇司, 雨澤 浩史
2. 発表標題 複数元素の化学ポテンシャル同時制御による電気化学CO2変換
3. 学会等名 電気化学会第90回大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 電気化学反応装置および電気化学反応装置スタック	発明者 雨澤浩史, 山本亮平, 他5名	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2022-193630	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 電気化学反応装置	発明者 雨澤浩史, 西川郁奈, 他6名	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2022-193629	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------