

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24561010

研究課題名(和文)鉄触媒を利用した固体電解質によるCO₂直接分解研究課題名(英文)CO₂ Electrolysis by solid electrolyte having iron catalyst

研究代表者

柏谷 悦章 (Yoshiaki, Kashiwaya)

京都大学・エネルギー科学研究科・准教授

研究者番号：10169435

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：CCS(CO₂ capture and storage)は、大量のCO₂を排出する、火力発電所や鉄鋼業において有効である。固体電解質を使ったCO₂の直接分解は、CCSによって集められたCO₂の一部を原料とし、鉄鋼業の未利用熱や自然エネルギーを使うことで資源化できるもう一つのオプションである。

本研究では、YSZとPt電極を用いた一般的なセルを用いて2.5V～4.0Vの高電圧を印加し、その後の電解効率に対する影響を調査した。電流密度が低い新しいセルに高電圧を印加することによって、電流密度は大きく上昇した。これはYSZ-Pt界面のPtがナノからミクロの構造をとって、密着していることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Reductions in CO₂ emission can be achieved directly through CO₂ capture and storage (CCS). It is effective method for the large CO₂ emitters such as electrical power plants and iron and steel mills. Solid-oxide electrolysis presents an alternative means of reducing CO₂ that can use some of the CO₂ captured by CCS as a source of electrolysis. In addition, unused heat generated by steelmaking and through renewable sources (e.g., solar and wind) can be utilized for high-temperature electrolysis.

This study investigated the effect of applying a high voltage of between 2.5 and 4.0 V to common electrolytic materials (YSZ and Pt), and found that although the initial current density is very low, it increases drastically upon application of a high voltage. The results of FE-SEM observation revealed that the interface between the YSZ and Pt electrode moves into the YSZ by about 70 micro m, and consists of a nano- and micro-porous structure that reduces the resistivity and gas diffusivity.

研究分野：高温物理化学

キーワード：CO₂排出削減 電気分解 固体電解質 鉄触媒 ReDox反応

1. 研究開始当初の背景

現在、地球温暖化防止の観点から、その原因の一つと考えられている CO₂ の排出量を削減することが、先進国に強く求められている。

国立環境研究所が発表した、1990 年から 2012 年までの国内の CO₂ 排出量の推移によると、2009 年までに一旦減少した排出量は、2010 年以降、原子力発電所の停止によって、火力発電の比率が増えたため、上昇傾向に転じている。現在、原子力発電所の再稼働はほとんど進んでいないことから、この傾向は今後もしばらく続くものと考えられる。また、直接排出量では発電は高い割合を占めており、37.5%にもものぼる。そのため、鉄鋼業と合わせると日本全体の直接排出量の 49.2%を占めることとなり、これらの分野での CO₂ 削減が重要となっている。

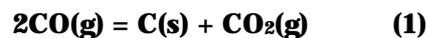
2. 研究の目的

CO₂ 排出量の削減は、発展途上国において、ますます重要な問題となってきている。そのため、省エネルギーや、機械装置および生産プロセスの効率化を達成することが求められている。一方、CO₂ 分離貯蔵 (CCS) は、直接的に CO₂ を削減する方法である。これは、発電所と製鉄所における CO₂ 排出量の合計が、日本全体の排出量の約 44%(2010 年)を占めている日本において、特に関心を集めている。しかし、考慮すべき経済的な問題が完全に解決されないため、現在、CCS 技術は実用化に至っていない¹⁾。

一方、固体電解質を用いた電気分解は、CO₂ の削減方法のひとつの選択しとなり得る。これは、CCS で分離された CO₂ の一部を電気分解の原料に利用することが出来、CCS と結合させて利用することが可能であるからである。さらに、製鉄・製鋼プロセスにおける未利用熱 (転炉ガスや、溶融

スラグ²⁾、高温コークスなどの熱) は、高温 1000℃以上の高温であり、CO₂ の高温電解に利用可能である。そのうえ、太陽光や風力のような再生可能エネルギーから生み出された電力を利用することによって、天候によって急速に変動する発電量のバッファに利用することが可能である。つまり、CO₂ 電解で得られる生成物は、CO ガスと O₂ ガスであり、エネルギー貯蔵物質として製造することが可能であるからである。

高温電解で従来試みられている研究は、H₂O から H₂ を製造するものがほとんどであり、多くの感心は高イオン伝導性の固体電解質の開発に向けられていた。最も一般的な固体電解質は、LaGaO₃ (ペロブスカイト)³⁾であり、もっとも有望な材料として、LaSrGaMgO (LSGM)⁴⁾酸化物の開発が進められている。Ni のカソード触媒としての使用も有望であり、多くの Ni 合金が開発・研究されている^{5),6),7)}。CO₂ 電解は、H₂O 電解と同様の方法で行うことができるが、600~700℃の低温域では、以下の炭素析出反応が起こるために、より複雑なものとなる。



そのため、CO₂ 電解に関する研究はごくわずかしか存在しない⁸⁾。しかしながら、CO₂ と H₂O の共電解は、より注目を集めるようになってきている^{9),10)}。なぜなら、H₂O 電解は熱力学的に非常に単純なものであり、また逆水性ガスシフト反応で、CO₂ を H₂O に変換することができるからである。

本研究では、製鉄・製鋼で作られた 1000~1500℃の高温排出ガスの利用可能性を探るために、従来型一般的な固体電解質であるイットリア安定化ジルコニア (YSZ) を採用した。カソードとアノードの電極には、Pt を選択した。これは、高価格ではあるものの、完全なリサイクルが可能な材料

である．本研究では，これまでの研究において 2.5～4.5V の過電圧を印加した場合に，電解性能が増加する現象を確認した．そのため，過電圧と電流密度の増加関係を定量的に明らかにするための実験を行った．

3. 研究の方法

3.1.1 反応機構と熱力学的考察

Fig.1 に，CO₂-CO 系における，ネルンスト式 ($E = -\Delta G^\circ/nF$) から計算される平衡電位 (E(V)) と温度の関係を示す．ここで， ΔG° は反応の標準ギブズ自由エネルギーである．本研究の系では，Eqs.(2)-(4)の3つの反応が考えられるが，Eq.(4)については，CO₂ ガスの吸着が，まず一方の酸素原子で行われるため，一段階で進むのは困難であると予想されるので，本研究では無視した．

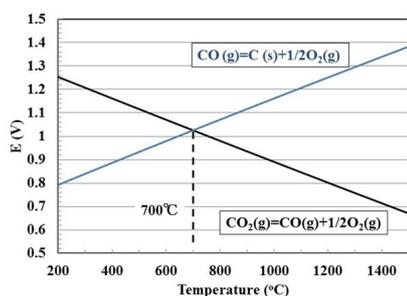
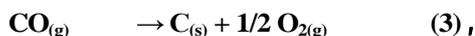
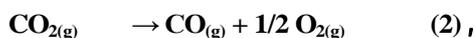


Fig.1 Thermodynamic evaluation on the reactions of CO₂ and CO decomposition.

Fig.1 では，反応(2)と(3)に基づいて平衡電位を評価・比較している．700°C 以下では，(3)の反応が優位であるために，電極表面で炭素析出が起こり，反応が進む妨げとなる．700°C 以上の高温領域では，(2)の反応が支配的となり，この反応が本研究における主な反応である．この反応機構が，できる限り低温で電解することが望ましい H₂O 電解との違いである．例えば，石原ら³⁾の実験結果では，600°C を基準としている．しかし，そのような温度では，炭素析出無しに CO₂ 電解を行うことは非常に困難であるため，本研究では 800°C を基準として，900，1000℃までの高温における CO₂ 電解を行った．この温度域では熱力学的に優位であるだけでなる，

YSZ 自体の抵抗も，大きく低下するため，電解性能が大幅に向上することが期待される．

Fig.2 に，本研究における反応系を示す．全反応は Eq.(2)であり，カソード反応は Eq.(5)，アノード反応は Eq.(6)で表される．

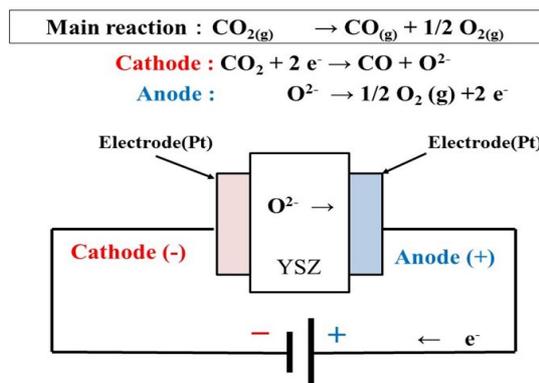
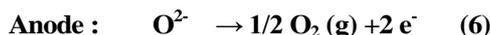
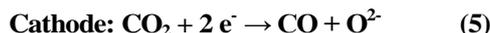


Fig.2 Reaction system in the present study.

3.1.2 実験装置と実験方法

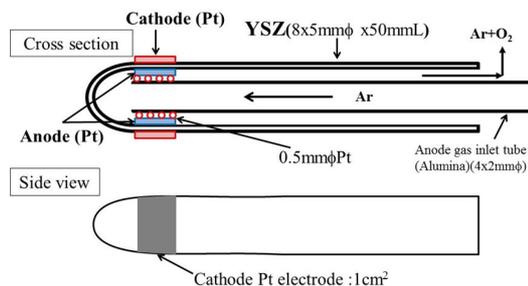


Fig.3 Cross section and side view of tammann type YSZ

タンマン管型の YSZ チューブ (8x5mmφ x 50mmL) を，電解セルに用いた．この断面図および外観を Fig.3 に示す．Pt 電極は 20～30μm の厚みであり，カソード側については，表面積が 1cm² になるように調整した．アノード側の電極の実際の面積を固定することは困難であったため，カソードの裏側に電極があるように努めた．管の内径が 0.5cm であるため，アノードの幾何学的な面積はカソードより小さく，0.625cm² となるが，アノード側はそれよりわずかに大きな面積となるようにした．電極位置に Pt ペーストを塗布して乾燥させた後，セルを空气中で 1000°C に加熱して 2 時間保持することで，バインダーとしての有機物を取り除き，YSZ 表面に Pt 薄膜を固定した．Pt 電極の構造については，実

験の前後で、レーザー顕微鏡および FE-SEM によって観察した。これらの観察結果および、電解との関係性については、他の論文で報告する予定である。

アノードガスを炉内に導入するには、アルミナ管 (4x2 mmφ x100mmL)を用いた。アルミナ管の周りには、接触を良くするために、Pt 線を 3~4 周巻きつけた。セルの内径が 5mm であるため、アルミナ管の外形を 4mm とすることで、直径 0.5mm の Pt 線と整合性が良く、さらに 20~30μm の厚みの電極位置に挿入することで、接触性を向上させた。

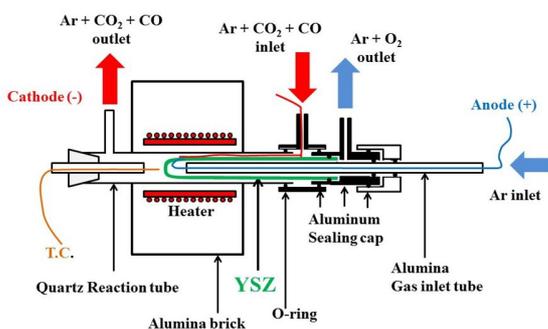


Fig.4 schematics of reaction furnace and quartz tube setting the electrolytic cell.

Fig.4 に反応炉および電解セルを設置した石英管の概略図を示す。3つの異なるアルミニウム製ガスシールキャップを用いて石英管、YSZ セルおよびアノードガス導入用アルミナ管の接続に用い、これらは Oリングによってシールした。電気炉は Pt 線を発熱体として用いて加熱したが、炉の幅が 30mm 程度と小型であるため、±5°C の均熱帯の幅は、約 10mm だった。表面積 1cm² であるカソード電極の幅が、約 4mm であるため、この幅はそれに対して十分であると考えられる。

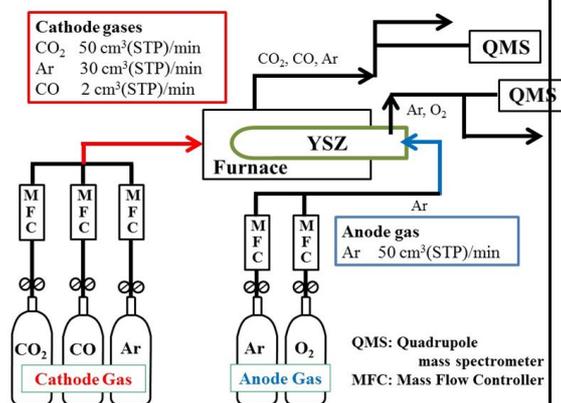


Fig.5 Schematics of experimental apparatus

Fig.5 に用いた実験装置の概略図を示す。カソードガスは Ar, CO₂, CO, アノードガスは Ar であり、マスフローコントローラー(MFC)を用いてそれぞれの流量を調整した。発生したガスについては、四重極型質量分析計(QMS)を用いて分析した。アノードガスを分析する場合は、Ar に O₂ を加えることで、QMS のキャリブレーションを行った。カソード側のキャリブレーションについては、3台の MFC を用いてガス組成を適宜変更することによって行った。このキャリブレーション方法の詳細については、他の論文で報告したので省略する¹¹⁾。

3.1.3 実験条件

カソードのガス流量は、Ar が 50 cm³(STP)/min, CO₂ が 30 cm³(STP)/min, CO が 2 cm³(STP)/min であり、組成は CO₂ が 36%, CO が 2% である。アノード側については、超高純度 Ar (> 99.9999%) を 50 cm³(STP)/min の流量で流した。電極付近でのカソードガスおよびアノードガスの線速度は、それぞれ約 1.67cm/s, 11cm/s である。

高電圧印加による電解性能への影響を調べるために、4つの実験(EXP-1, EXP-2, EXP-3, EXP-4)を行った。Table 1 にこれらの実験条件の概略を示す。また、基本的な条件を Fig.6 に示している。予備実験によって、少なくとも 2.0V まではセルの電解性能が変わらないと考えられるので、それに基づいて、電圧の範囲を 1.4~2.0V(Voltage-1)と 2.5V~3.5V または 4.0V(Voltage-2)の2つの領域に分けた。Table 1 において、「No」は実験の通し番号、「Notation」はそれぞれ温度における順番を表している。最後の「Current」は、2V を印加した時の電流値を表している。

Fig.6 にあるように、基本的な実験条件は Voltage-1 と Voltage-2 およびそれに続く Voltage-1 で構成される。この実験条件によって、高電圧(Voltage-2)印加の影響を計測することができる。

実験温度は、800°C, 900°C, 1000°C の3段階で変化させた。EXP-4 以外の全ての Voltage-2 印加実験は 1000°C で行った(Table 1(c))。

Table 1(a) Experimental conditions for EXP-1 and EXP-2

No	EXP-1				EXP-2	
	1	2	3	4	5,6,7	8
Notation	T1000-0	T1000-1	T900-1	T800-1	T1000-2,3,4	T1000-5
Temp.(°C)	1000°C	1000°C	900°C	800°C	1000°C	1000°C
Voltage -1 (step)	1.4 - 2.0V (0.2V, 5min)					
Voltage -2 (step)	2.5 - 4.0V (0.5V, 5min)				2.5 - 3.5V (0.5V, 5min)	
Current (at 2V)	33mA	61mA	25mA	15mA	78, 161, 287mA	318mA

Table 1(b) Experimental conditions for EXP-3

No	EXP-3					
	9	10	11	12	13	14
Notation	T1000-6	T1000-7	T900-2	T800-2	T900-3	T1000-8
Temp.(°C)	1000°C	1000°C	900°C	800°C	900°C	1000°C
Voltage-1 (step)	1.4 - 2.0V (0.2V, 5min)					
Voltage-2 (step)	2.5 - 3.5V (0.5V, 5min)					
Current (at 2V)	309mA	356mA	189mA	96mA	193mA	340mA

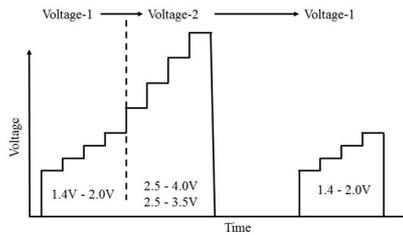


Fig.6 Illustration of basic experimental conditions for clarifying the effect of Voltage-2.

EXP-1 では, T1000-1 と T1000-2 の後, 900°C で T900-1, 800°C で T800-1 を行った. EXP-2 では, Voltage-2 で T1000-2, T1000-3, T1000-4 の 3 つの実験を行い, それぞれの高電圧印加がセルの性能に与えた影響を T1000-5 で調べた. EXP-3 では, T1000-6 と T1000-7 の後, セル性能の安定性を 1000°C, 900°C, 800°C で調べた(T900-2, T800-2, T-900-3, T1000-8). 最後の EXP-4 では, T1000-9 と T1000-10 で Voltage-2 を印加した影響を, これらの実験と T1000-11 によって調べた. さらに, T800-3 では, 1000°C との比較のために, 800°C で Voltage-2 を印加し, その影響を T800-4 で計測した.

4. 研究成果

Voltage-1 の電圧範囲 1.4 ~ 2.0V において, 0.2V ごとに印加電圧を変更した. 電流密度の増加と CO ガス発生量の増加は, 一致していることがわかった. 測定された電流値を用いて, CO ガスの流量は, Faraday の法則により計算することができる. Faraday の方程式は, Eq.(5)から算出することができ, 以下の Eq.(7)のように表される.

ΔV_{CO} by Faraday ($\text{cm}^3(\text{STP})/\text{min}$)

$$= I(\text{A}) \times 60 \times 22414 / (nF) \quad (7)$$

ここで, n は電子数, F は Faraday 定数(=96485)

である.

一方, ガス分析によって, CO₂ 流量変化 (ΔV_{CO_2}) と CO ガス流量変化 (ΔV_{CO}) を評価することができる.

$$\Delta V_{CO_2} (\text{cm}^3(\text{STP})/\text{min}) = [\text{CO}_2]_{\text{out}} - [\text{CO}_2]_{\text{in}} \quad (8)$$

$$\Delta V_{CO} (\text{cm}^3(\text{STP})/\text{min}) = [\text{CO}]_{\text{out}} - [\text{CO}]_{\text{in}} \quad (9)$$

CO₂ 電解によって, CO₂ は減少, CO は増加するので, Fig.7 では ΔV_{CO_2} が負, ΔV_{CO} が正の値となっている. 計測された ΔV_{CO} と Faraday の方程式から得られた ΔV_{CO} の値がほぼ一致していることから, 電流効率はほぼ 100% になっていると考えられる.

つぎに, 電圧(V)と電流密度(A/cm²)の関係について測定し, Fig.8 に示した. 図から分かるように, 得られた, 電流密度は, Voltage-2 を経る毎に, 大きく増加していることが分かる. T1000-0 は, 新品のセルの初期測定値である. そのため, いずれの印加電圧においても, 電流密度の値が非常に小さい. これに対して Fig.8 においては, T1000-0 以外の全ての実験結果が, Voltage-2 の印加による影響を表している. T1000-1 は最も少ない増加量を示しているが, T1000-3 は最も大きな増加量を示している. これは, T1000-2 における Voltage-2 の印加によるものである(T1000-2 の値は示されていないのは, 前段階で Voltage-2 を経ていないためである). T1000-4 も T1000-3 から大きく増加している. T1000-5 から T1000-10 では, 電流密度はわずかな増加しか見られない. 最終的に, T1000-10 と T1000-11 の違いはほとんどゼロであり, このことは最大電圧 3.5V における定常状態にセルが達したことを示している.

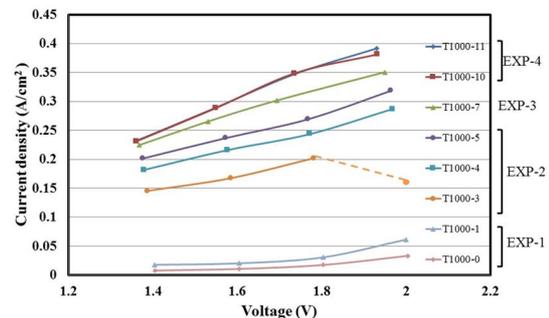


Fig.8 Relationship between voltage and current density in 1000°C.

4.1 結言

一般的な材料である YSZ と Pt 電極の組み合わせ

せた電解セルを用いて、高電圧を印加しCO₂電解時の電流密度の変化を測定した。得られた結果を、以下にまとめる。

- (1) 低性能で、電流密度の小さいセルに、2.5～4.0Vの高電圧を印加することによって、大きく性能を向上させることができた。
- (2) 温度と電圧が一定の条件下で、セル性能は定常状態に達した。しかし、これらの条件のある閾値を越えると、さらに性能は向上した。
- (3) 最大4.0Vの電圧を印加した際に、YSZとPt電極の界面は約70μmの深さまで、YSZの内側に移動した。この界面の先端は、ナノポーラスのPtを含んだ線状になっており、その後方にはPtとYSZが混合したマイクロポーラス構造が存在した。これらが、界面の電気抵抗を低減させたと考えられる。

参考文献

- (1) Home page of Japan CCS, Co., Ltd.: <http://www.japanccs.com> (July/2014)
- (2) Y. Kashiwaya, Y. In-Nami, T. Akiyama: ISIJ Inter. 50(2010), 1245
- (3) T. Ishihara and T. Kanno: ISIJ Inter. 50(2010), 1291
- (4) T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita: J. Am. Chem. Soc. 116(1994), 3801
- (5) R. Accorsi and E. Bergmann: J. Electrochem. Soc. 127 (1980), 804.
- (6) A. Brisse, J. Schefold and M. Zahid: Int. J. Hydrogen Energy 33(2008), 5375.
- (7) T. Ishihara, J. W. Yan, M. Shinagawa and H. Matsumoto: Electrochim. Acta 52(2006), 1645.
- (8) S. D. Ebbesen, M. Mogensen: J. Power Sources 193(2009), 349
- (9) Z. Zhan, L. Zhao: J. Power Sources 195(2010), 7250
- (10) W. Li, Y. Shi, Y. Luo, N. Cai: J. Power Sources 243(2013), 118
- (11) Y. Kashiwaya, M. Watanabe: ISIJ Inter., 52(2012), 1394

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11件)

1. Yoshiaki Kashiwaya, Yohei Shiomi, Takahiro Nomura and Masakatsu Hasegawa, ISIJ International, 査読有 55(2015), No.2, .392-398DOI:<http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.55.392>)
2. Shin'ya Obara, Yoshinobu Kikuchi, Kyosuke Ishikawa, Masahito

Kawai, Yoshiaki Kashiwaya, Energy 査読有 74 (2014), 810-828

3. 埜上 洋, 柏谷 悦章, 山田 大祐, 鉄と鋼 査読有 Tetsu-to-Hagané 100(2014) No.2, pp.251-255
4. 柏谷 悦章, 長谷川 将克, 鉄と鋼 査読有 Tetsu-to-Hagané, 100(2014) No. 2, pp.302-311
5. R.B.Cahyono a,b, A.N.Rozhan, N.Yasuda, T. Nomura, S. Hosokai, Y. Kashiwaya, T. Akiyama, Fuel Processing Technology 査読有 113 (2013) 84-89
6. R. B. Cahyono, A. N. Rozhan, N. Yasuda, T. Nomura, S. Hosokai, Y. Kashiwaya, T. Akiyama, Fuel 査読有 109 (2013), PP.439-444
7. Y. Kashiwaya, H. Hasegawa, ISIJ International, 査読有 Vol.52, 2012, No.8, 1513-1522
8. H. Nogami, Y. Kashiwaya, D. Yamada, 査読有 ISIJ International, Vol.52, 2012, No.8, pp.1523-1527
9. M. Hasegawa, Y. Kashiwaya and M. Iwase, International Journal of High Temperature Materials and Processes 査読有 Vol.31 (2012), pp.421-430, (DOI 10.1515/htmp-2012-0077)
10. Y. Kashiwaya, M. Watanabe, ISIJ International, 査読有 Vol.52, 2012, No.8, pp.1404-1408
11. Y. Ito, M. Hasegawa, Y. Kashiwaya and M. Iwase, International Journal of High Temperature Materials and Processes 査読有 Vol.31 (2012), pp.465-470, (DOI 10.1515/htmp-2012-0082)

〔学会発表〕(計3件)

1. YSZ 固体電解質を用いたCO₂電解における電極構造の変化と交流インピーダンス法による解析 京大 ○塩見耀平・柏谷悦章・長谷川将克, 北大 能村 貴宏・秋山 友宏 CAMP-ISIJ, vol168, p771
2. 高温CO₂電解におけるナイキスト線図におよぼすアノードガス条件の影響 京大 ○柏谷悦章, 京大院 塩見耀平・長谷川将克 CAMP-ISIJ, vol168, p.772
3. 高温CO₂電解におけるナイキスト線図におよぼす温度の影響 京大 ○柏谷悦章, 京大院 塩見耀平, 京大 長谷川将克 CAMP-ISIJ, vol168, p.773

6. 研究組織

- (1) 研究代表者 柏谷悦章 (京都大学)
研究者番号: 10169435

以上