

令和 5 年 5 月 21 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2022

課題番号：21K19017

研究課題名(和文)ヒドリド伝導性電極を使ったCO<sub>2</sub>還元再資源化反応の開拓研究課題名(英文)Development of CO<sub>2</sub> recycling process with hydride ion conducting electrodes

研究代表者

青木 芳尚 (Aoki, Yoshitaka)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：50360475

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：粒界ヒドリドイオン伝導性をもつ岩塩型バナジウム窒化物をカソードに用いたプロトン固体酸化物セルを構築し、CO<sub>2</sub>の電気化学的還元を検討した。電解質にはリン酸系プロトン伝導体を用い、またアノードには銀電極を用いたセルで、150℃付近でCO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O共電解を行った。その結果MoN窒化物薄膜にAg表面層を蒸着したカソードを用いたセルで、ファラデー効率5%のCO生成を達成した。一方でMoNおよびAgのみをそれぞれ用いた場合、効果的なCO<sub>2</sub>還元は観測されなかった。従ってMoN-Ag-気相の三相界面が、CO<sub>2</sub>還元反応場として有効と分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体電解質セルを使ったCO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O共電解プロセスは、化石燃料由来のグレー水素を使わず、CO<sub>2</sub>を有用物質へと転換することができ、また比較的反応速度が速いため、工業的なCO<sub>2</sub>再資源化法として期待されている。これまでは、酸化物イオン伝導体Zr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>1.9</sub>を用いた高温型固体酸化物セルを使ったプロセスが検討されてきた。しかしながらこのような高温では熱力学的に、生成物はメタンのみに限られ、また電極に用いる材料が制限されるため、より高付加価値の高い材料への転換は難しい。本研究の成果は、CO<sub>2</sub>をメタンより資源価値の高いCOへ選択的に変換する手法を開拓した。

研究成果の概要(英文)：The electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> were investigated for proton solid oxide cell electrolyzers using the cathodes of rock salt vanadium nitride with grain boundary hydride ion conductivity. CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O co-electrolysis was carried out at around 150 °C by fabricating the cell with a phosphoric solid acid electrolyte and a silver anode. The cell can conduct electrochemical CO production with a Faradaic efficiency of 5% in a cell using a cathode of Ag-loaded MoN nitride thin film. Meanwhile, the cells with a single MoN and Ag film cathode cannot conduct efficient CO production, which revealed that the triple phase boundary of MoN-Ag-CO<sub>2</sub>-gas was effective reaction sites for CO<sub>2</sub> reduction reaction.

研究分野：固体イオニクス

キーワード：電気化学的CO<sub>2</sub>還元 ヒドリドイオン プロトン固体酸化物セル 金属窒化物 カソード

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

これまでの化学工業は、化石燃料に強く依存してきた。そのような産業構造から脱却し、地球規模での脱炭素化を推進していくには、太陽光や風力を利用して有用な化学物質や燃料を生産できる再生可能エネルギー技術が強く求められている。排出された CO<sub>2</sub> を回収し、再生可能エネルギー由来の電力を活用して、有効な化学物質に再生する技術は、化学産業の脱炭素化には欠かせない。電気化学的 CO<sub>2</sub> 還元は、陽極での水の酸化と陰極での CO<sub>2</sub> 還元を組み合わせた手法であり、化石燃料由来の水素を消費することなく、断続的な自然エネルギー由来の電力を活用して反応を駆動できるため、産業利用可能な CO<sub>2</sub> 再資源化プロセスとして期待されている。水溶液電解プロセスが広く検討されている、CO<sub>2</sub> 溶解度による反応速度の制限があり、電極の微細構造制御に問題がある。また生成物であるアルコールやギ酸は容易に水系電解液に溶解してしまうため、分離・抽出に大きなエネルギーが必要とる。これに対し固体酸化物電解質を用いた H<sub>2</sub>O - CO<sub>2</sub> 共電解セルでは、アノードおよびカソードガスは緻密なセラミックス電解質によって隔てられているため、水への溶解による収量低下を抑制することができる。第二に、水分解の反応エンタルピーは気化熱の寄与により減少するため、固体電解質水蒸気電解プロセスの理論電位は、水電解よりも約 0.2 V 小さくなり、よってエネルギー的に大きな利得がある。第三に、CO<sub>2</sub> ガスを直接電解するため、溶解度による反応速度の制限が無く、高スループット電解に有利である。

Zr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> を代表とする O<sup>2-</sup>伝導固体酸化物電解質セルが、H<sub>2</sub>O - CO<sub>2</sub> 共電解セルとして主に検討されてきた、これらのセルは O<sup>2-</sup>伝導率が十分高くなる 600°C 以上の高温で作動する必要があるため、CO<sub>2</sub> 還元生成物は主に CH<sub>4</sub> である。CH<sub>4</sub> は燃料としての需要はあるが、より幅広く産業利用が可能な CO や高次数炭化水素を生成するためには、作動温度を大幅に下げる必要がある。一方、CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 等の固体酸は 200 °C 付近で十分高いプロトン伝導を示し、H<sub>2</sub>O - CO<sub>2</sub> 共電解セルの低温作動化に有効といえる。一方で、このような低温領域で CO<sub>2</sub> 還元で使用可能なカソード材料は不明である。プロトン性固体電解質セル上の CO<sub>2</sub> 還元反応は、プロトン、電子、および CO<sub>2</sub> ガスのアクセスを維持するサイト、つまり三相境界 (TPB) で進行する。このような反応サイトを十分拡張するには H<sup>+</sup>/e<sup>-</sup> および H<sup>+</sup>/e<sup>-</sup> を混合伝導する材料を用いることが不可欠である。近年、NaCl 型金属窒化物 (MN) の多結晶は、粒子表面上の M-H 基の形成を介して粒界領域にヒドリドイオン(H<sup>-</sup>)欠陥を生成し、またその粒界拡散により水素輸送能を持つことが報告されている。H<sup>-</sup>イオンは高い還元能(-2.5 V vs NHE)を持つため、CO<sub>2</sub> 還元にも有利と期待される。

### 2. 研究の目的

本研究では、岩塩型金属窒化物である MoN をモデル物質とし、混合伝導性に基づく水素拡散性を確認した。さらに固体酸を電解質とした低温作動 H<sub>2</sub>O - CO<sub>2</sub> 共電解セルを構築し、金属担持 MoN を水素拡散カソードとして用いたときの有効性を検証した。

### 3. 研究の方法

MoN<sub>x</sub> 薄膜は、反応性スパッタリング法で作成した。岩塩型窒化モリブデン MoN<sub>x</sub> は 1.1 ≥ x ≥ 0.7 の広い窒素不定比を示すことが知られている。従って N<sub>2</sub>/Ar 混合ガスをスパッタガスに用い、その N<sub>2</sub>/Ar 比を変えることで、組成を制御した。固体電解質には、CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 複合体(以降 CDP-SiO)を用いた。CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 粉末を SiO<sub>2</sub> コロイド溶液に溶解させ、加熱・濃縮し、最後に真空乾燥することで CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 複合体粉末を得た。これをペレット成型することで、バルク電解質とした。片面に MoN<sub>x</sub> 薄膜電極(0.5 - 1 μm)を反応性スパッタリング法で蒸着し、カソードとした。対面には銀ペーストを塗布し、アノードとした。

### 4. 研究成果

窒素分圧 40 %、35 % および 30 % に制御し、基板温度 100 °C にて MoN 薄膜を蒸着した。その結果を Fig. 1 に示す。窒素分圧 40% で作成した試料(以降 MoN40)のみ岩塩型の単一相となり、これよりも窒素濃度を下げると、第二相として層状岩塩型 Mo<sub>2</sub>N が生成した。EPMA により MoN40 の組成を決定したところ、Mo/N/O = 48/51.6/0.4 となった。従って酸素不純物の少ない、Mo/N 比がほぼ 1/1.1 の薄膜が得られた。従って MoN40 は、以降 MoN<sub>1.1</sub> と表記する

MoN<sub>1.1</sub> 薄膜(1 μm)、およびその表面に Ru 触媒トップ層(50 nm)を積層した Ru-MoN<sub>1.1</sub> 薄膜をカソードに用い、水素ポンピングセル{Ar, MoN or Ru-MoN | CDP-SiO | Pt, 50%-H<sub>2</sub>/Ar}を構築した。Ru-MoN<sub>1.1</sub> 薄膜カソードの断面 SEM 像を Fig. 2 に示す。約 1 μm 膜厚の MoN<sub>1.1</sub> 薄膜は、クラックやピンホールの無い緻密質であることがわかる。このようなセルにおいてカソードを W.E.とし、150°C にて -1 V の定電圧を印加した時の水素ポンピング試験を行った。その結果を Fig. 3 に示す。ここでは、セル電圧を一時間ごとに開回路電圧および -1 V に切り替え、カソード側の水素濃度をガスクロマトグラフィーによって定量し、電圧印加によって生じるポンピング電流、および水素ポンピングフラックスを計測した。その結果を Fig. 2 に示す。

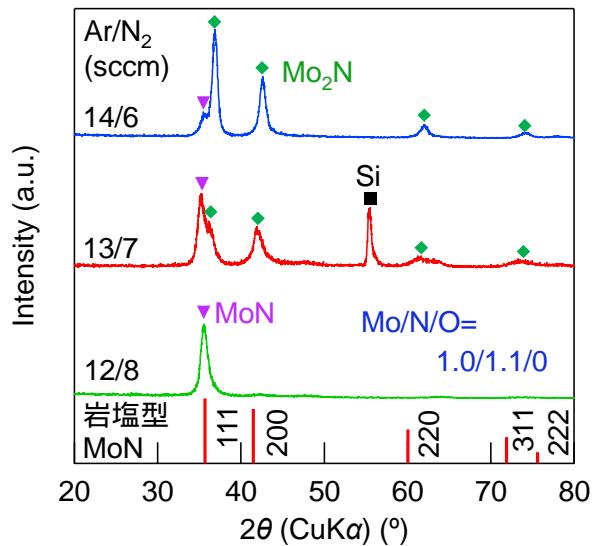


Fig. 1 XRD patterns of MoN films deposited by RF sputtering at 100 °C in reactive gases with various N<sub>2</sub> concentrations. Si wafer (100) was used as a substrate. ▼ is assigned to NaCl-type MoN, ◆ layered NaCl-type Mo<sub>2</sub>N, and ■ Si substrate.

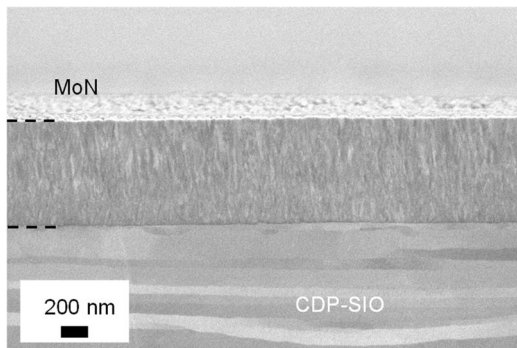


Fig. 2 Cross-sectional SEM images of MoN<sub>1.1</sub> films on CDP-SiO electrolyte

印加すると、MoN<sub>1.1</sub>カソードセルは約-14 mA cm<sup>-2</sup>のポンピング電流と、約 44 nmol s<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>の水素フラックスを示した。表面 Ru 触媒層をもつ Ru-MoN<sub>1.1</sub>カソードセルは、さらに大きな電流・フラックスを生じ、それぞれ-25 mA cm<sup>-2</sup>・91 nmol s<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>であった。MoN<sub>1.1</sub>表面を Ru で修飾することで水素発生反応 (HER) が促進されるという結果は、HER が Ru - MoN<sub>1.1</sub> - 気相の三相界面で進行していることを示しており、水素が MoN<sub>1.1</sub> 薄膜内を拡散していることを示している。以上から MoN<sub>1.1</sub> は、粒界ヒドリドイオン伝導を伴う水素拡散電極として働くことが示された。

MoN<sub>1.1</sub> 薄膜(1 μm)、およびその表面に Ag 触媒トップ層(50 nm)を積層した Ag-MoN<sub>1.1</sub> 薄膜をカソードに用い、共電解セル{CO<sub>2</sub>, MoN<sub>1.1</sub> or Ag-MoN<sub>1.1</sub> | CDP-SiO | Ag, 3%-H<sub>2</sub>O/Ar}を構築した。150°C にて共電解を行った。MoN カソードセルに比べ、Ag-MoN<sub>1.1</sub> カソードセルは倍以上高い電流を示している。両セルについて-10 mA cm<sup>-2</sup> で定電流電解を行い、その時のカソードガスをガスクロマトグラフィーによって分析した。その結果 MoN<sub>1.1</sub> カソードセルでは H<sub>2</sub> が生じるのみで、CO<sub>2</sub> の還元生成物は得られなかった。これに対し、Ag-MoN<sub>1.1</sub> では CO 生成が観測され、そのファラデー効率は 7%に相当した。従って金属窒化物はプロトン固体電解質 H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 共電解セルの、水素拡散性カソードとして有効であることが示された。今後は電極の多孔質化を検討し、ファラデー効率の向上を図る。

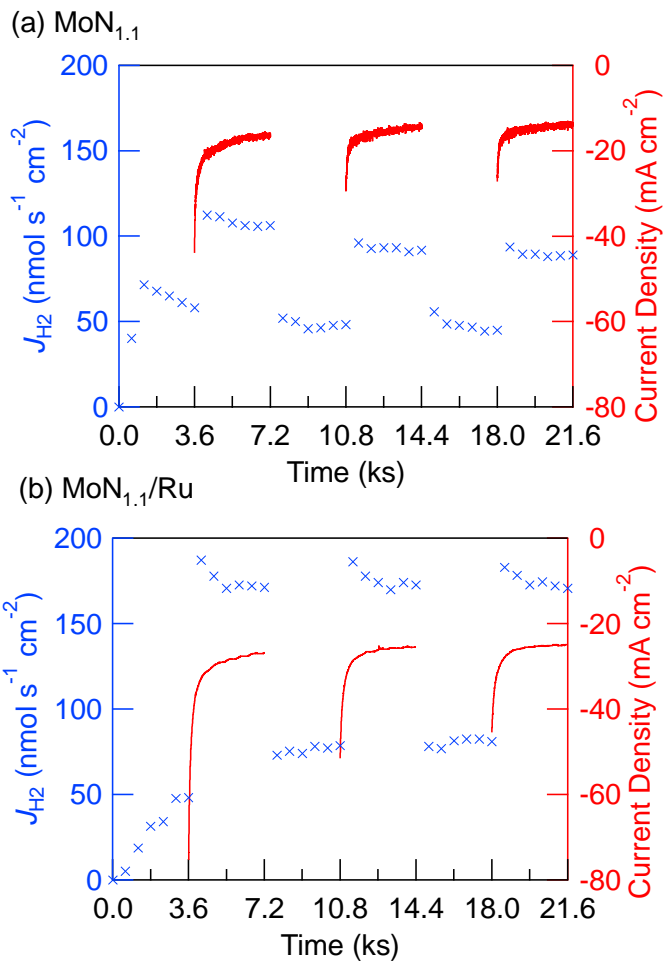


Fig. 3 Hydrogen pumping at 150 °C for the cells with (a) MoN<sub>1.1</sub> and (b) Ru-MoN<sub>1.1</sub>/Ru. The cell was kept at OCV for 1 h and then was applied by -1 V bias for 1 h. This voltage cycle was repeated 3 times.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 toriumi hajime
2. 発表標題 Transformation of Barium Indate perovskite under H2 atmosphere
3. 学会等名 SSPC-23 (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計0件

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 水素透過材料	発明者 青木芳尚	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-039946	取得年 2021年	国内・外国の別 国内

〔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
---------	---------