

令和 2 年 6 月 16 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2016～2019

課題番号：16H04644

研究課題名（和文）二酸化炭素再資源化のための金属基板固体酸化物電気分解セルの開発

研究課題名（英文）Metal supported solid oxide electrolysis cell for carbon dioxide recycle usage

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） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：金属基盤固体酸化物電気分解セル（MS-SOEC）を改良し、電気分解性能の向上を進めた。金属基盤にガス拡散向けの $\mu\text{m}$ オーダーの細孔を多数開けた。SOEC本体のアノード、カソード層は大気プラズマスプレー法（APS）を用いた。CO<sub>2</sub>電気分解試験を行った。目的のCO<sub>2</sub>の電気分解によるCO、O<sub>2</sub>の生成を確認し、製作したセルがMS-SOECとして機能することを実証した。当初計画したMS-SOECの製作と、作動実証ができたことで、研究目的を達成したと判断された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属基盤固体酸化物電気分解セル（MS-SOEC）でのCO<sub>2</sub>電界の報告は他に無く、恐らく世界最初の成果と考えられた。なお、反応時の経時変化をSEM、XRD等で観察、測定し、十分な耐久性を確認した。MS-SOECの実証によりCO<sub>2</sub>の大規模な資源化に道を開いた。

研究成果の概要（英文）：We improved the metal-based solid oxide electrolysis cell (MS-SOEC) to improve electrolysis performance. A large number of micrometer-order pores for gas diffusion were opened in the metal substrate. Atmosphere plasma spray method (APS) was used for the anode and cathode layers of the SOEC body. A CO<sub>2</sub> electrolysis test was performed. We confirmed the production of CO and O<sub>2</sub> by electrolysis of the target CO<sub>2</sub>, and demonstrated that the fabricated cell functions as MS-SOEC. It was judged that the research purpose was achieved by the production of the initially planned MS-SOEC and the demonstration of its operation.

研究分野：化学工学

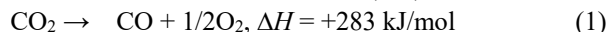
キーワード：二酸化炭素 二酸化炭素再資源化 電気分解 固体酸化物 MS-SOEC

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

CO<sub>2</sub>の環境排出削減には非化石エネルギーである太陽光・風力等の再生可能エネルギー(再エネ)また原子力が重要なエネルギー源である。再エネおよび原子力から発生するエネルギーを CO<sub>2</sub>還元、再資源化に活用する技術として、申請者は Fig. 1 に示す CO<sub>2</sub>再資源化に基づく炭素循環システムを提案している[1]。再資源化システムでは SOEC により CO<sub>2</sub>の電気分解による CO<sub>2</sub>再資源化、循環利用を行う。再生資源としては一酸化炭素(CO)が第一候補である[2]。



COは製鉄や産業プロセスの重要な還元材料であり、また Fischer-Tropsch 法等による合成燃料製造の原料に利用できる。SOECは高効率な電気分解が期待でき水電気分解水素製造で検討が進んでいる。エクセルギー効率(反応自由エネルギー/反応エンタルピー)は水素が82%に対してCOは97%と高くほぼ電気(100%)と等価であり、COは質の高いエネルギーキャリアである[1]。再資源化システムによってCO<sub>2</sub>排出の無い炭素循環システムが形成できる。また、外部CO<sub>2</sub>の再資源化ができCCSの代替システムになる。SOECは固体酸化物燃料電池(SOFC)と同様の構成を有しており、水電気分解向けに研究が進んでいる。しかしながらSOECはSOFC同様に電解質にセラミックスを用いるため耐熱衝撃性、積層化に課題がありMWオーダーの大規模な電気分解のためのセルの大面积化が困難である。そこで本研究ではSOECの大面积化を目指して金属基板SOECを提案し、その技術確立を目指した。

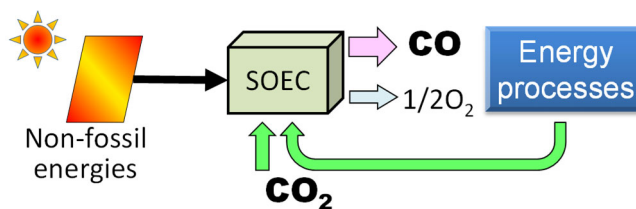


Fig. 1 CO<sub>2</sub> recycling system by using MS-SOEC.

### 2. 研究の目的

二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の環境排出削減のために非化石エネルギーを用いた固体酸化物電気分解セル(Solid Oxide Electrolysis Cell, SOEC)によるCO<sub>2</sub>再資源化システムの構築が大目的である。SOECの課題は材料がセラミックスのため大面积化、多段化、集約化が困難である。本研究では金属基板上に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积化、さらにセルの積層が容易になると期待できる。実験ではMS-SOECを作成しそのCO<sub>2</sub>電気分解性能を実証し、セル大面积化、積層化技術を確立する。また、構成要素である基板金属の高温酸化による材料劣化防止にも取り組む。本研究はCO<sub>2</sub>回収貯蔵(Carbon Capture and Storage, CCS)の代替技術となる。

研究ではMS-SOECを製作し、CO<sub>2</sub>電気分解実証試験を行う。結果を基に、CO<sub>2</sub>再資源化の効果を明らかにする。太陽電池はMegaソーラーが普及している、またACRESを製鉄プロセスで応用するには製鉄高炉で1~2GWオーダーのSOECが必要である[2]。これらに対応するためにはSOECのセルの大面积化、積層化が重要である。本申請の目的はSOECの大面积化技術の確立である。SOECは固体酸化物燃料電池(SOFC)と同様の構成を有している。在来のSOECはセルの基材になる電解質がセラミックス系のため、熱応力に弱く大面積を安定的に維持できない。開発が先行しているSOFCでも現状では平面セルであれば一辺20cm程度が上限であり、大面积化にはチューブ型セルが用いられる。チューブ型はフランジ面に一端のみを固定して利用するため構造が複雑で高コストである。SOECの量的な社会実装にはセルの大面积化と、積層化の実現が普及の条件である。この実現のため本研究では金属板上にSOECセルを形成する、MS-SOECの開発と性能実証を行う。金属化の取り組みはSOFCとして報告されているが[3]、SOECでは事例が見あたら無い。セラミックスは酸素イオン透過性に優れた固体電解質であり引き続き重要である。

本研究ではセラミックスと熱膨張率が近いSUS430系等の材料を金属基板とし、その表面にSOEC三層を形成し、金属基板でセル強度を担保する。課題はセル製作時の高温度履歴を低温化することである。金属基盤の熱負荷を低減のため従来の電気炉焼成過程を経ず、かつ量産性のある溶射法、スパッタ法の併用を検討する。製作したMS-SOECの電気分解を評価し、セルの製膜条件の最適化を行う。同時に基板金属の高温酸化による材料劣化と、生成酸化物の抵抗による内部損失が問題になるので、基板金属へのコーティングによるこれら問題点の解決も同時に取り組む。良い候補に関し、積層セル作動実証試験装置を製作し、積層セルの作動実証を進める。これらよりMS-SOECによるCO<sub>2</sub>再資源化の価値を明らかにする。

### 3. 研究の方法

#### 3.1 MS-SOECの提案

新たな手法で MS-SOEC を作成し、その CO<sub>2</sub> 電気分解特性、反応耐久性をもとに大面積化が可能であることを実証する。初年度はボタンサイズのセルで検討を行い、ついで面積 10~100 倍程度の平板状 MS-SOEC を作成し大面積化技術の確立と電気分解実証を行う。第3年度にインターコネクター(セパレータ)を挿入して、セルを複数枚積層したセルスタックの実証試験を行う。そして連続運転試験を行う。金属基板には SUS430 を候補とする。SOEC 本体は溶射法、スパッタ法を活用し、金属基板の温度負荷を抑制して製膜を行う。また基板の劣化防止および酸化物抵抗の低減のため、表面コーティングの検討をあわせて進める。CO<sub>2</sub> 電気分解実証試験を通してセルの大面積化、セルの積層化のための技術を確立する。結果を基に非化石エネルギーを利用した SOEC による CO<sub>2</sub> 電気分解・再資源化システムの規模とその有効性を明らかにした。

(1) セルの構成： Fig.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。セルは金属基板上にアノード極層、電解質層、カソード極層が積層される構造を持つ。両極に電界を与えることでカソード側に流通される CO<sub>2</sub> は式(1)に従い反応が進行し、気相に CO を生成する。酸素イオン(O<sup>2-</sup>)は電解質層を拡散しアノード極で酸素(O<sub>2</sub>)に酸化される。

(2) 研究手順： 当初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 合金、Ni 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。

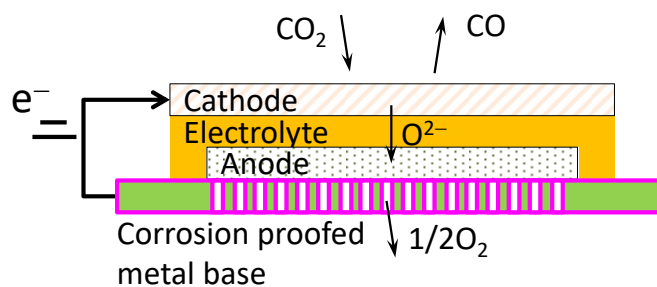


Fig. 2 Design of cross section of MS-SOEC

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 層の形成には電気炉による高温焼結過程が通常であるが、高温過程は金属基板に熱変性を与える。そこで本研究では電気炉加熱を省いた製膜法を採用する。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 (Yttria-Stabilized Zirconia) 粒子混合材料の複合材料などを用いる。アノード材料にはセリア基金属粒子と YSZ 粒子を混合した複合材料等を用いる。アノード、カソード層は大気プラズマプレー法 (APS) を用いる。APS は粉体のみを高温熔融させ、金属基盤の熱負荷を抑制しつつ大面積に均一に製膜することが可能である。電解質は YSZ が第一候補である。製膜には金属基盤の熱負荷を抑制しつつ、稠密な膜形成が可能なスパッタ法を用いる。さらに 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。金属基盤の防食のため、大面積基板への適用が容易な電気めっきによる表面被覆の検討を進める。得られた MS-SOEC により電解質が酸素イオン導電性を有する 600~800°C の温度域での CO<sub>2</sub> 電気分解実証実験を行う。

得られた MS-SOEC ボタン型セル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電気炉内に設置する。電気炉で加熱し、挟んだ管状ガラスを溶解させ、挟み込んだ接合面のシーリングを行う。CO<sub>2</sub> 電気分解試験を行う。反応温度、CO<sub>2</sub> 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。

#### 4. 研究成果

##### (1) メッシュセル(Mesh metal supported cell)

多孔セルより低コストで電解質層の孔径を小さく、反応面積を広げた構造に作製できるよう、SUS430 メッシュ(線径 10 μm 以下, φ=20 μm)を金属基板に用いたメッシュセルを開発した(日本精線(株)に製作依頼)。構造を Fig. 3 に示す。

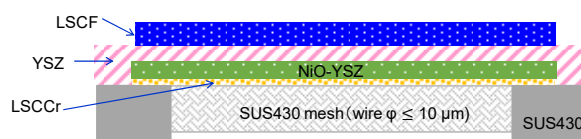


Fig. 3 Structure of cross section of mesh metal supported cell

##### ・ガス分析結果

M300YSZ#1 セルを用いて定電流印加時の性能安定性を評価した結果を Fig. 4 に示す。50 時間程度ではガス生成速度は安定していることを明らかにした。

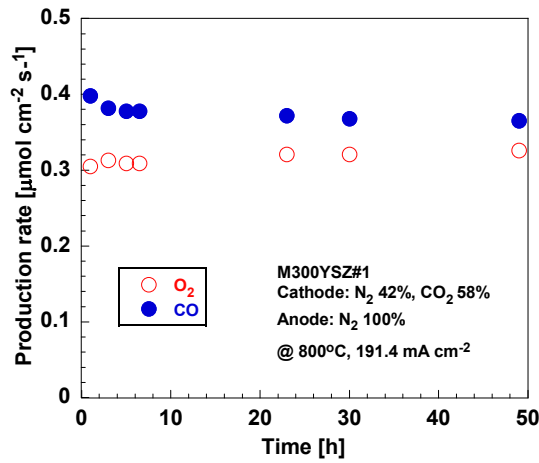


Fig. 4 Aging effect in CO and O<sub>2</sub> production rates for M300YSZ#1

・実験後のメッシュセルの断面観察結果

実験後の SEM によるメッシュセルの断面観察結果を Fig. 5 に示す.

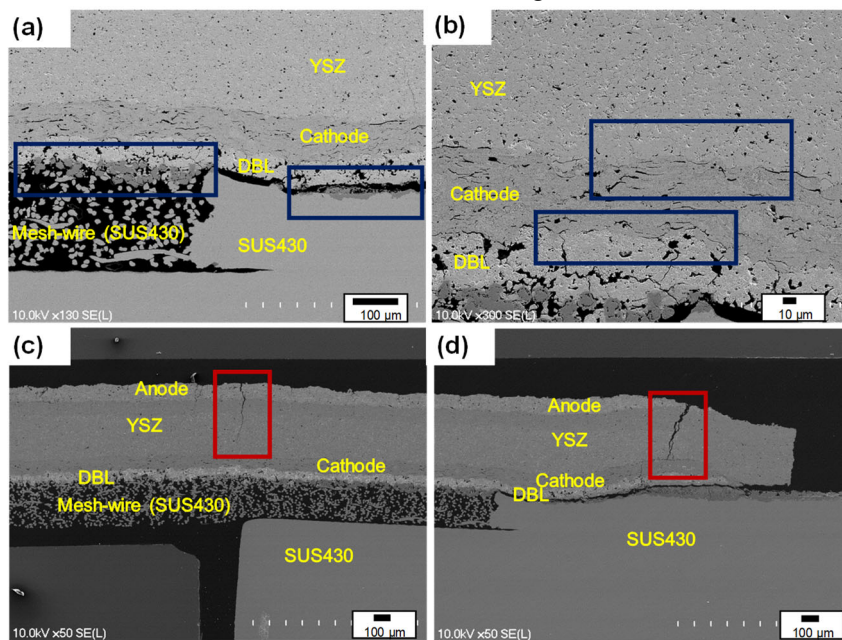


Fig.5 SEM images of cross section for used M300YSZ#1 cell (a) : cross section of center part (x130), (b) : cross section of center part (x300), (c) : cross section of center part (x50), (d) : cross section of edge part (x50)

Fig. 5 (a)(b)より層間剥離や基板の酸化は確認されず優れた耐久性が確認された。ただし図 Fig. 5(c)(d)から触媒層端面でアノード層から YSZ 層を貫くクラックが確認された。

(2) メタルサポートメッシュセル

メッシュセルでは大面積にした際、ゆがみが生じ、熱応力に耐え切れずクラックが生じてしまうため、メッシュを支持する多孔金属板構造を負荷したメタルサポートメッシュセルを作製した。この構造のセルを NK series cell とし、その構造を Fig.6 に示す。

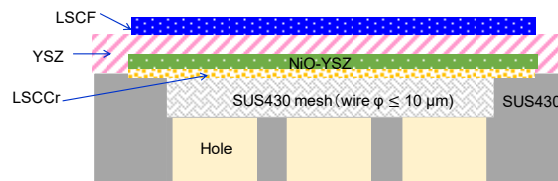


Fig. 6 Structure of cross section of porous metal supported mesh cell of NK series

・ガス分析結果

NK500YSZ#1 セルを用いて電気分解実験を行った。還元剤としてカソード側に H<sub>2</sub> を導入したところ、CO と O<sub>2</sub> は化学量論比に従って生成し、ファラデー効率はこれまでの MS-SOEC セルの中で最大の 80% を超える値となった。H<sub>2</sub> を流していないこれまでのガス条件とあわせて、それ

ぞれの 800°C で 3.5 V 印加時の電流密度とガス生成速度の関係を Fig. 7 に示す。

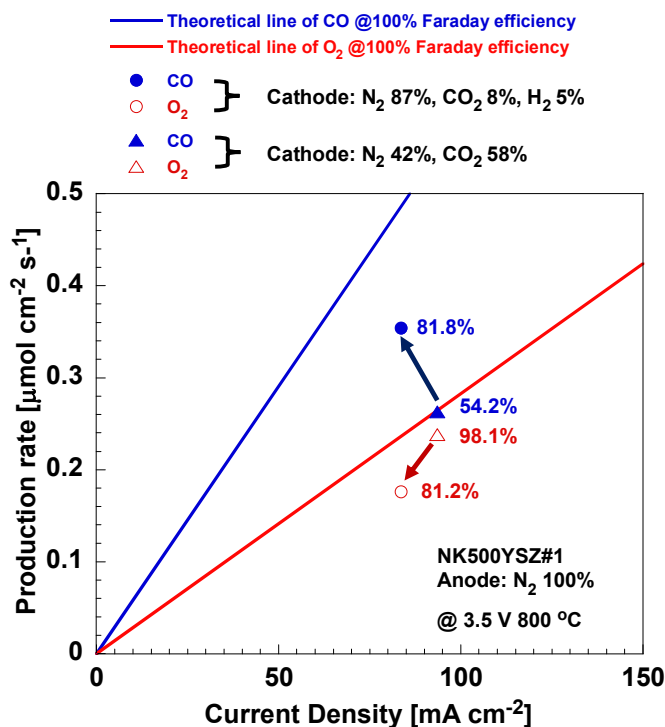


Fig. 7 CO and O<sub>2</sub> production rates as functions of current density for NK500YSZ#1

### (3) 実験結果に基づく iACRES 応用可能性評価

これまでの MS-SOEC セルの中で最大のファラデー効率を示した NK500YSZ#1 セルをせ炭素循環製鉄システム(iACRES)に適用したときの大型製鉄高炉 (2.5 Mt-pig-iron y<sup>-1</sup>) 時に発生する CO<sub>2</sub> の電気分解に必要な電極面積と 600MWt の高温ガス炉総基数を試算した。必要な電極面積は 0.105 km<sup>2</sup>, 600 MWt の高温ガス炉総基数は 1.19 unit となった。更なるファラデー効率の改善により, 電力需要の削減が期待される。また, 必要な電極面積の減少のために, セル設計を改良し, 電力密度を高めていくことが今後の課題となることが明らかになった。

### (5) 結論

金属支持基板電気分解セル(MS-SOEC) CO<sub>2</sub> 電気分解の性能向上に取り組んだ。基板作製方法が異なる 2 種類の MS-SOEC を製作し, 世界初の MS-SOEC の CO<sub>2</sub> 電気分解作動実証に成功した。多孔セルでは電解質に用いている YSZ 層を厚くすることで, セル内部のガスリークは低減できること, ファラデー効率が向上することを明らかにした。実験前後のセルの断面観察より, 電気分解実行時に層間剥離や基板の酸化が起きていることを明らかにした。

メッシュセルでは実験後のセルの断面観察より, 多孔セルの時にみられた層間剥離や基板の酸化の防止を確認した。定電流印加時, 50 時間程度のセル性能安定性を確認した。

メタルサポートメッシュセルでは電気分解実行時にカソード側に H<sub>2</sub> を導入しとて, CO と O<sub>2</sub> は化学量論比に従って生成した。またセルの耐久性が確認された。

製鉄システムへの適用時, 大型高炉で発生する CO<sub>2</sub> を還元するために必要な電極面積は 0.105 km<sup>2</sup>, 高温ガス炉は 1.19 unit 必要であることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Y. Numata, K. Nakajima, H. Takasu, Y. Kato	4. 巻 59
2. 論文標題 Carbon Dioxide Reduction on a Metal-Supported Solid Oxide Electrolysis Cell for iACRES	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 628-683
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.2355/isi-jinternational.ISIJINT-2018-430">https://doi.org/10.2355/isi-jinternational.ISIJINT-2018-430</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Zamengom, Y. Kato	4. 巻 131
2. 論文標題 Comparison of magnesium hydroxide/expanded Graphite composites for thermal energy storage in cogeneration nuclear power plants	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Energy Procedia	6. 最初と最後の頁 119-126
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.09.463">doi.org/10.1016/j.egypro.2017.09.463</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Y. Kato	4. 巻 131
2. 論文標題 Industrial Application of Carbon Recycling Energy System Technology Driven by Nuclear Power	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Energy Procedia	6. 最初と最後の頁 1085-112
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.09.451">doi.org/10.1016/j.egypro.2017.09.451</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 2件/うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Y. Numata, M. C. A. Mepomuceno, Y. Kato
2. 発表標題 Development of Solid Oxide Electrolysis Cells for CO <sub>2</sub> reduction in an Active Carbon Recycling Energy System as applied to iron-making process
3. 学会等名 1st International Conference on Energy and Material Efficiency and CO <sub>2</sub> Reduction in the Steel Industry (EMECR2017)（国際学会）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Hiroki Takasu, Hitoshi Hoshino, Yoshiro Tamura, Yukitaka Kato
2. 発表標題 Carbonation kinetic study of thermochemical energy storage material of Li4SiO4/CO2
3. 学会等名 International Sorption Heat Pump Conference (ISHPC2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yukitaka Kato
2. 発表標題 High-Temperature Solar Thermal Energy Recovery and Utilization System Development for Energy Carrier Productions
3. 学会等名 SolarPACES2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yukitaka Kato
2. 発表標題 Evaluation of a Smart Iron-Making System based on Active Carbon Recycling Technology
3. 学会等名 2nd International Conference on Smart Carbon Saving and Recycling for Ironmaking, ICSRI 2 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 Nepomuceno Mari Caprisse Azucena, Yukitaka Kato
2. 発表標題 Development of disk-type solid oxide electrolysis cell for CO2 reduction in an active carbon recycling energy system
3. 学会等名 5th International Symposium on Innovative Nuclear Energy Systems (INES-5) (国際学会)
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 加藤之貴、カプリス・ネボムセノ
2. 発表標題 炭素循環製鉄に向けた炭素循環手法の検討
3. 学会等名 日本鉄鋼協会 第172回秋季講演大会（国際学会）
4. 発表年 2016年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 電気化学セル、電気化学セル用の支持体及び電気化学セルの製造方法	発明者 加藤之貴、沼田優一、中島慧人、高須大輝、カプリス・ネ	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2018-140934	出願年 2018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
研究分担者	佐伯 功  (Saeki Isao)  (50235090)	室蘭工業大学・工学研究科・教授     (10103)	