

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 2 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656550

研究課題名(和文) 二酸化炭素直接還元炭素資源再生による再生可能エネルギーの負荷平準化

研究課題名(英文) Output power leveling of renewable energy systems by utilization of these energies for carbon dioxide reduction and carbon material regeneration

研究代表者

加藤 之貴 (Kato, Yuki taka)

東京工業大学・原子炉工学研究所・准教授

研究者番号：20233827

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：再生可能エネルギーを活用した二酸化炭素(CO₂)の直接還元炭素資源再生を目的に電気分解セルを製作しCO₂電気分解の実証を行った。実験より再生二酸化炭素：酸素生成比がほぼ1:0.5となり、Faraday則に応じて化学量論的に電気分解が進むことを確認した。得られた実験データを基に製鉄プロセスへの本技術の応用可能性を検討したところ、本SOECシステムの貢献が確認された。以上からCO₂の直接還元炭素資源再生、再生可能エネルギーの負荷平準化への貢献性に必要な実験データが得られた。

研究成果の概要(英文)：Efficient carbon dioxide (CO₂) reduction into carbon material is required to establish a smart energy system using unstable electricity production from solar, wind and so forth renewable energy systems. Direct electrolysis of CO₂ was discussed experimentally. A disk-type solid oxide electrolysis cell (SOEC) was prepared and examined experimentally for application to the CO₂ reduction process. The electrolysis of carbon dioxide was conducted at 800-900 degree C. A current density of 107.1 mA cm⁻² was measured between the cathode and anode at 900 deg. C and at 2.52 V. The production rates of carbon monoxide or a carbon material and oxygen were in agreement with the theoretical values determined using Faraday's law. It was demonstrated that the SOEC methodology is useful for utilization of large amount and unstable renewable energies.

研究分野：エネルギー学

キーワード：二酸化炭素 電気分解 再生可能エネルギー 負荷平準化 炭素資源再生

1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギーは次世代エネルギーとして有力である。しかしながら非定常な電気出力のため、大電力を電気メイングリッドで受け入れることは困難である。当時欧州で問題が顕在化しており、日本においても課題として考える時期であって(その後、2014年に九州電力が電力網の安定維持のため再生可能エネルギー受入れ制限を発表し、受入は喫緊の課題になっている。)電池の利用が効果的だが、高コストである。そこで、本研究では再生可能エネルギーの非定常電気出力をCO₂電気分解による直接還元炭素資源再生へ利用し、炭素材料製造による有効利用を提案した。

2. 研究の目的

再生可能エネルギーの非定常電気出力の有効利用のため二酸化炭素を電気分解し炭素として固定することを目的とする。再生可能エネルギーは次世代エネルギー源として期待されているが非定常性が問題であり、一時貯蔵のため蓄電池などの利用が必要であるが、技術検討の余地がある。本研究では非定常電力を二酸化炭素の電気分解による直接還元炭素資源再生へ活用することを目指す。とくに実用性が高い一酸化炭素(CO)および炭素(C)等の材料製造のための基礎的検討を進めた。本研究では二酸化炭素電気分解セルを実験的に検討する。セルの実用性を実証し、結果を基に提案する二酸化炭素固定の有用性を示すことを目的とした。

3. 研究の方法

二酸化炭素(CO₂)電気分解セルを製作しCO₂電気分解炭素資源再生の実証を行った。装置構成を図1に示し。熱力学上有利な800以上での高温で電気分解を行った。目的のセルは固体酸化物燃料電池(SOFC)

と同様の構成をとり、SOFCと逆の電解をかけて電気分解を行った。セル部の断面図を図2に示す。セル(直径20mm)を上下からジルコニア管で挟み、上部からカソード面にCO₂、下部からアノード面に掃気ガスとして窒素を流通させ、上下、それぞれから生成する一酸化炭素、酸素量をガス分析から算定した。電気炉にて反応部を800~900の範囲で目標温度に加熱保温し、電気分解のためにポテンショスタット/ガルバナスタットにて電圧を設定し電流量を測定した。生成ガスをガスクロマトグラフで分析した。

高価なPtを使用しないセル構成を検討しNi-LSM|YSZ|LSM-YSZおよびNi-YSZ|YSZ|LSM-YSZの構成を持つSOECを作成し反応性を実験的に検討した。Ni-LSM系セルは高価なPtを利用の省略が可能であるために検討した。

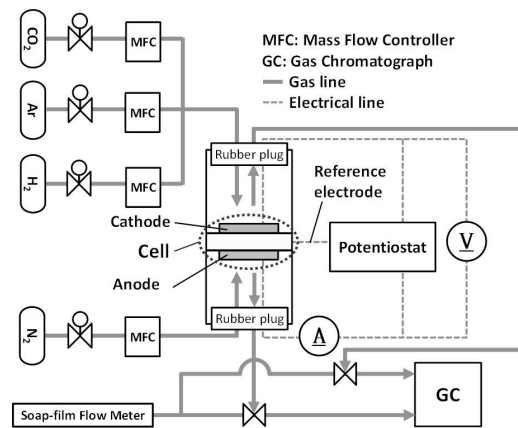


図1 実験装置の構成

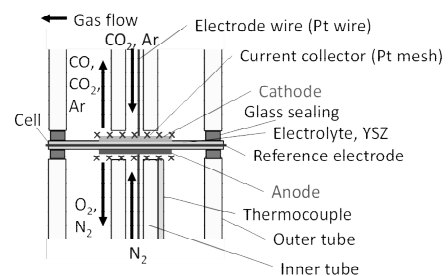


図2 実験装置の構成

4. 研究成果

二酸化炭素 (CO₂) 電気分解セルを製作し CO₂ 電気分解の実証を行った。熱力学上有利な 800 以上での高温で電気分解を行った。目的のセルは固体酸化物燃料電池 (SOFC) と同様の構成をとり、SOFC と逆の電解をかけて電気分解を行った。カソード極向けの CO₂ 分解触媒と酸素伝導粒子を混合した粒子を調製し、逆電解を与え CO₂ を還元した。電解質には円筒形のイットリア安定化ジルコニア (YSZ) を用いた。今年度は高価な Pt を使用しないセル構成を検討し Ni-LSM|YSZ|LSM-YSZ および Ni-YSZ|YSZ|LSM-YSZ の構成を持つ SOEC を作成し反応性を実験的に検討した。Ni-LSM 系セルでは 900、2.0 V において電気分解で再生炭素資源である CO の生成速度が 0.83 μmol min⁻¹ cm⁻² と向上し Pt-LSM 系の同条件での値より優れた性能を示した。また、酸素生成速度は 0.43 μmol/min·cm² であり、CO:酸素生成比がほぼ 1:0.5 となり、Faraday 則に応じて化学量論的に電気分解が進むことを確認した。

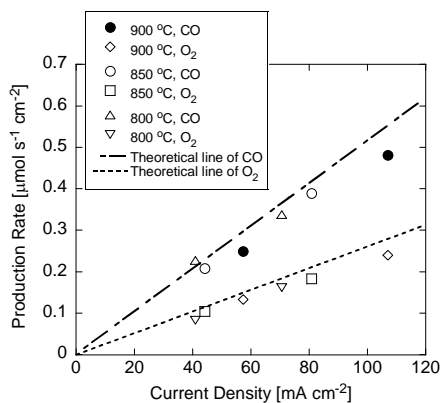


図3 SOECによるCO₂電気分解実験結果

Ni-YSZ 系は反応性向上のため材料の高温加熱を必要とし無い機械混合手法を利用した。カソード触媒向けに酸化ニッケル粉とYSZ粉をボールミルにて機械混合した、同様にアノード触媒向けにLSM粉とYSZ粉を機械混合し、それぞれを用いてSOECを作成した。800 の条件下においてNi-YSZ

系、Ni-LSM 系の CO 生成速度がそれぞれ 0.27, 0.21 μmol min⁻¹ cm⁻² で、前者が比較的高い反応活性を示した。また前者は 250 時間の連続試験でも反応活性、結晶構造に大きな変化が見られず安定しており、機械混合が高温加熱に代替できる可能性を示した。以上から本研究目的である CO₂ の再資源化、再生可能エネルギーの負荷平準化への貢献性に必要な実験データが得られた。得られた実験データを基に製鉄プロセスへの本技術の応用可能性を検討した。大型高炉から発生する CO₂ の 30% を回収、電気分解して、循環再利用することを仮定して、試算を行った。所要エネルギーは電気分解電力が 170 MWe、SOEC 加熱熱量が 38 MWt と見積もられ合計 200 MW 規模のエネルギー入力が必要であった。再生可能エネルギーとして大規模太陽電池 (メガソーラー) がエネルギー源として候補である。20 MW 規模のメガソーラーをこの SOEC システムに利用すると高炉で 3% 程度の CO₂ 排出削減が可能と見積もられた。現在、製鉄プロセスの CO₂ 削減 10% を目指して検討がなされており、本 SOEC システムの貢献は少なくないと期待された。

以上から本研究目的である CO₂ の再資源化、再生可能エネルギーの負荷平準化への貢献性に必要な実験データが得られたと判断された。

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 7 件)

1. Yukitaka Kato, Yutaka Ujisawa, Hiroshi Sakai, Takanobu Inada, “Application of Carbon Recycling Iron-making System in a Shaft Furnace”, *ISIJ International*, 55(2), pp. 359–364 (2015).
2. Gentaro Fujii, Junichi Ryu, Katsumi Yoshida, Toyohiko Yano, Yukitaka KATO,

- “Possibility of Application of Solid Oxide Electrolysis Cell on a Smart Iron-making Process Based on an Active Carbon Recycling Energy System (iACRES)” , *ISIJ Int'l*, 55(2), pp. 387-391 (2015).
3. Arnoldus Lambertus Dipu, Yutaka Ujisawa, Junichi Ryu, Yukiitaka Kato, “Electrolysis of carbon dioxide for carbon monoxide production in a tubular solid oxide electrolysis cell”, *Annals of Nuclear Energy*, 81, pp. 257-262 (2015).
 4. Kato, Y., “Utilization of HTGR on active carbon recycling energy system”, *Nuc. Eng. Design*, 271, pp. 79-83 (2014)
 5. Arnoldus Lambertus Dipu, Yutaka Ujisawa, Junichi Ryu, Yukiitaka Kato, “Carbon dioxide reduction in a tubular solid oxide electrolysis cell for a carbon recycling energy system”, *Nuc. Eng. Design*, 271, pp. 30-35 (2014)
 6. Y. Kato, Hydrogen Utilization for Carbon Recycling Iron Making System, *ISIJ International*, 52(8), pp. 1433-1438. (2012)
 7. A. L. DIPU, J. RYU, Y. KATO, “Carbon Dioxide Electrolysis for a Carbon-recycling Iron-making”, *ISIJ International*, 52(8), pp. 1427-1432 (2012).

〔学会発表〕(計 3 件)

1. Y. Kato, T. Inada, H. Sakai, Y. Ujisawa, “Carbon Dioxide Emission Reduction by a Smart Iron-making Process based on Active Carbon Recycling Energy System”, *Proc. European Steel environment & Energy Congress (ESEC), EECR2 - the 2nd Int'l Conference on Energy Efficiency and CO₂ Reduction in the Steel Industry*, 16 (15-17) Sep., 2014, Teesside, United

Kingdom.

2. A.L. Dipu, G. Fujii, J. Ryu, Y. Kato, *High-temperature Carbon Dioxide Electrolysis by Tubular SOEC for a Carbon Recycling Iron-making Process*, International Conference on Smart Carbon Saving and Recycling for Ironmaking (ICSRI), Shonan Village, Kanagawa, Japan, October 2-4, 2013.
3. Y. Kato, A.L. Dipu, *Carbon Dioxide Electrolysis in Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ Cell for a Carbon Recycling Iron-making System*, Japan Society Promotion of Science 54th Committee on Iron-making Meeting, Tekko Kaikan, Tokyo, November 28-29, 2013.

〔図書〕(計 件)

該当無し

〔産業財産権〕
出願状況(計 件)
該当無し

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.nr.titech.ac.jp/~yukiitaka/>

6. 研究組織
(1)研究代表者
加藤 之貴 (Kato, Yukiitaka)
東京工業大学・原子炉工学研究所・准教授

研究者番号：20233827

(2)研究分担者

劉 醇一 (Ryu, Junichi)

東京工業大学・原子炉工学研究所・助教

研究者番号：70376937

(3)連携研究者

()

研究者番号：