

**TOSHIBA**



カーボンリサイクル技術の共通基盤技術開発 成果報告会

# CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O共電解技術の研究開発

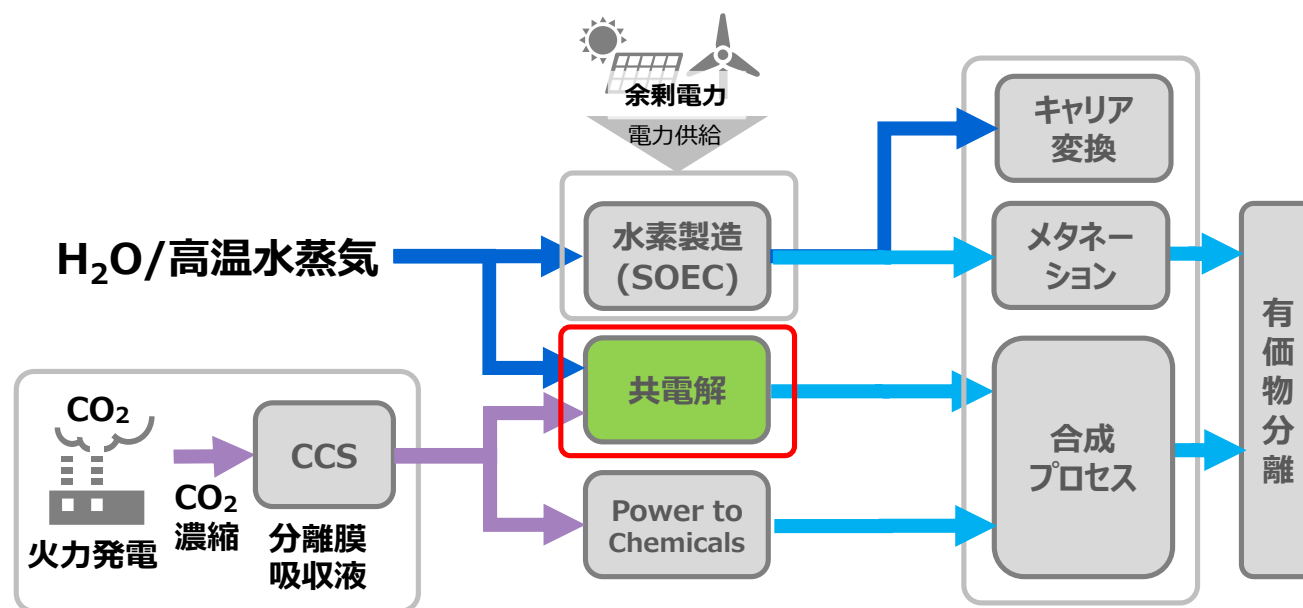
2023/12/4

東芝エネルギーシステムズ株式会社

国立大学法人 九州大学

# 1. テーマ概要

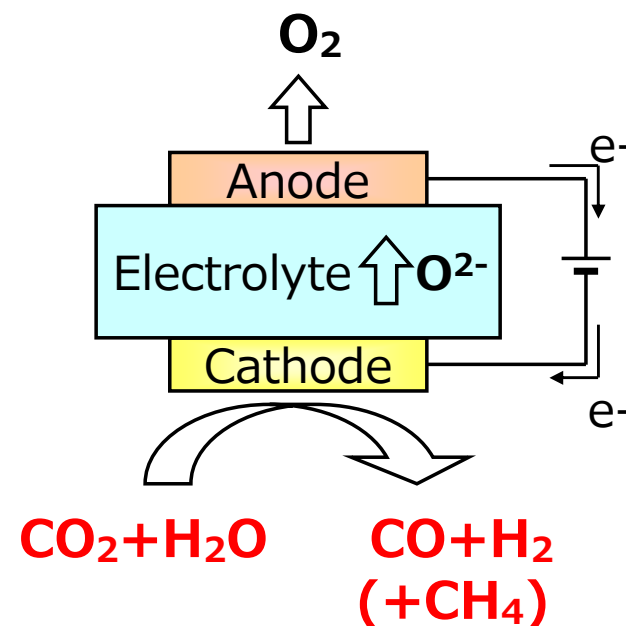
- 低炭素社会実現に向けたCO<sub>2</sub>有価物変換技術としての共電解技術
- 高温動作による変換エネルギーの低減
- CO, H<sub>2</sub>の同時生成（合成プロセスへの適応）
- 高効率水素製造技術（SOEC）の活用



# 1. テーマ概要

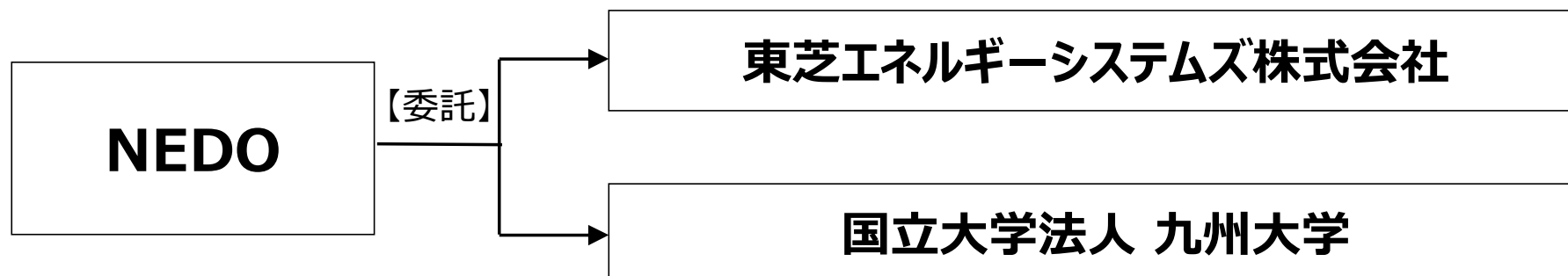
## CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O共電解セルの作動原理と特徴

- ・CO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oを同時に電解  
⇒ CO, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>を生成
- ・セラミックス材料を用いた電解セル  
⇒ 固体酸化物燃料電池(SOFC)や固体酸化物電解セル(SOEC)と類似構造
- ・高温作動システム  
⇒ 水蒸気、熱の利用により高効率



- ・原理的に低い電解電圧で電解が可能（高効率）
- ・CO, H<sub>2</sub>に加え、O<sub>2</sub>も生成
- ・高価な貴金属触媒が不要
- ・作動条件の制御により一段階でメタン化も可能

## 2. 実施体制



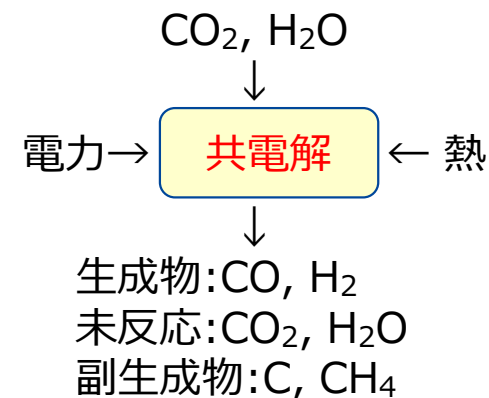
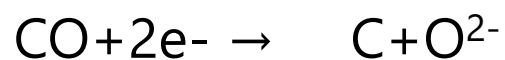
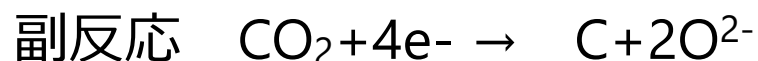
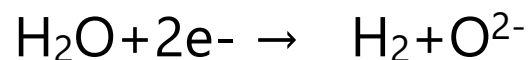
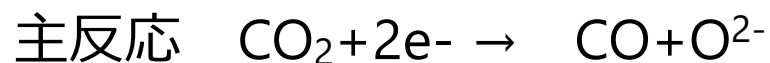
	東芝エネルギーシステムズ	九州大学
(1)CO <sub>2</sub> 分解・電極反応メカニズム解明	・サーメット電極の反応メカニズム解明	・オールセラミック電極の反応メカニズム解明
	・副反応抑制方法検討	
(2)高性能電極材料開発	・サーメット電極を用いた共電解セルの供試体作製	・オールセラミック電極を用いた共電解セルの供試体作製
	・電解運転/要素試験による性能評価 ・運転前後の分析・評価	
(3)共電解反応プロセス解明および要素技術検討	・電極反応分布の均一化検討 ・システム要素技術検討	—

### 3. 研究開発の工程

開発項目	2020年度	2021年度	2022年度
(1)共電解(CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O分解)電極反応メカニズムの解明	サーメット電極反応メカニズム解明・副反応抑制方法検討		
	オールセラミック電極反応メカニズム解明・副反応抑制方法検討		
(2)共電解用電極の高性能化	サーメット電極の高性能化		
	オールセラミック電極の高性能化		
(3)共電解反応プロセスの解明/要素技術検討	共電解反応プロセス解明および要素技術検討		

## (1) 共電解電極反応メカニズム解明

共電解のカソードで想定される反応



⇒ 共電解効率を向上させるには、**副反応の抑止**が必要

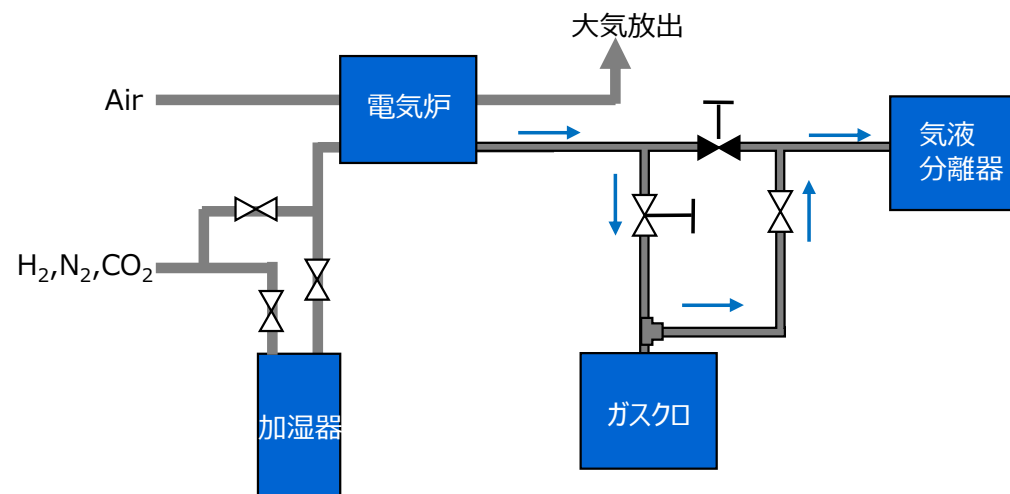
- ・サーメット電極・オールセラミック電極、両タイプの電極について、  
運転温度、供給ガス組成、等をパラメータにした評価を行う
- ・電極上で起こる共電解反応について**主反応／副反応の分析**を行い、  
**メカニズム解明・反応物質制御**に向けた要素試験を実施。

反応生成物組成の制御を目指す

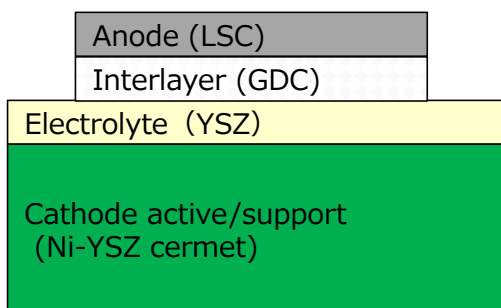
# (1) 共電解電極反応メカニズム解明



装置外観



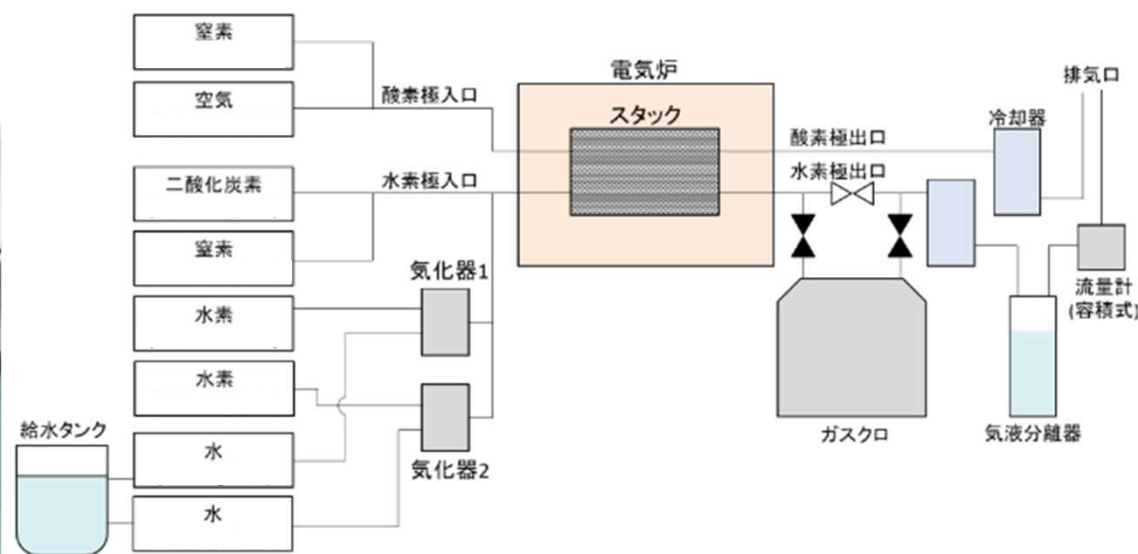
装置概念図



本試験系を用いてスタックでの共電解試験、GCによる生成物分析を実施

# (1) 共電解電極反応メカニズム解明

## セルスタック評価装置（1号機）での知見を踏まえた改良設計にて、複数セルスタックの評価が可能な試験装置を製作





# (1) 共電解電極反応メカニズム解明

共電解 パラメータ依存性試験 条件

供給ガス組成：3種

供給ガス流量：2種

温度：4種

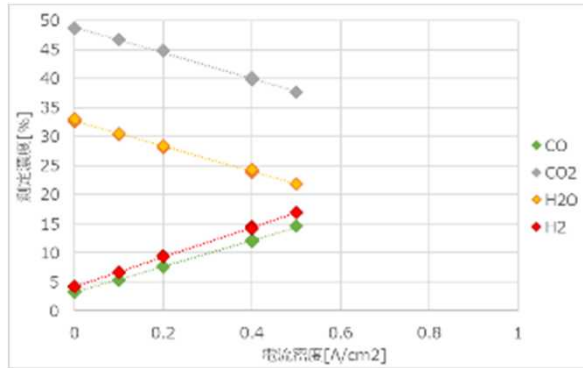
CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O	水素極濃度%			水素極流量	酸素極流量	温度℃
	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>			
2:1	60	30	10	①大流量 ②小流量	①大流量(水素極流量①) ②小流量(水素極流量②)	600,650, 700,750
1:1	45	45	10			
1:2	30	60	10			

供給ガス組成3種、流量2種、温度4種について共電解パラメータ依存性試験を実施。  
出口ガス組成および電気化学特性に与える影響を評価。  
⇒ 電解反応および化学反応（平衡）を加味した反応解析モデル策定に必要な値を取得。

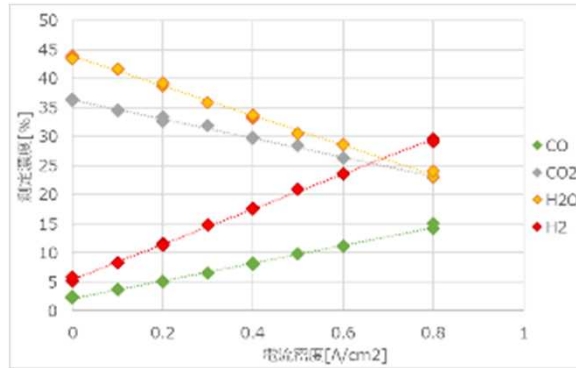
# 供給ガス組成の影響

出口ガス  
GC分析結果

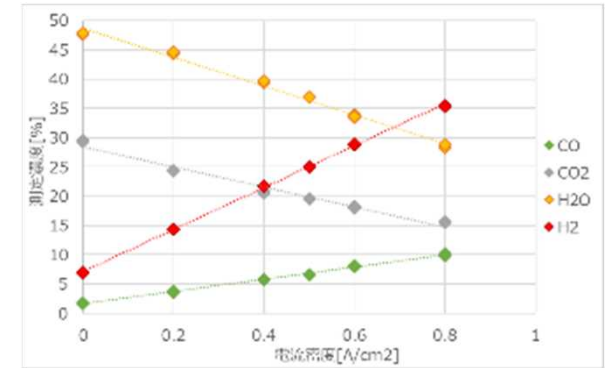
供給CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O比 2 : 1



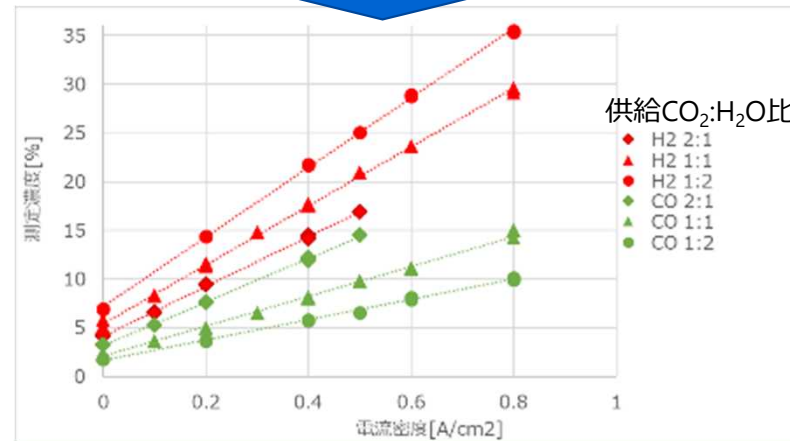
1 : 1



1 : 2



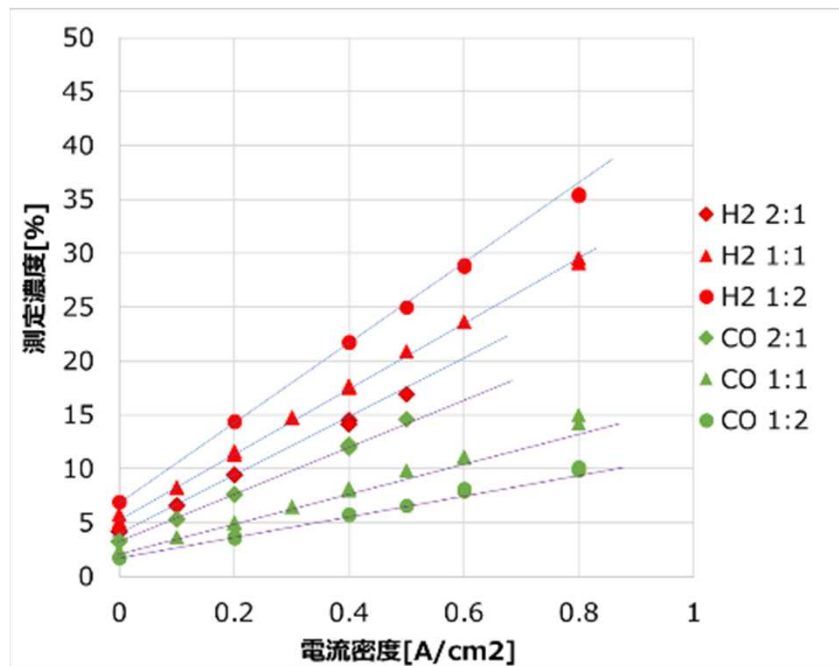
出口ガスH<sub>2</sub>、CO濃度抜粋



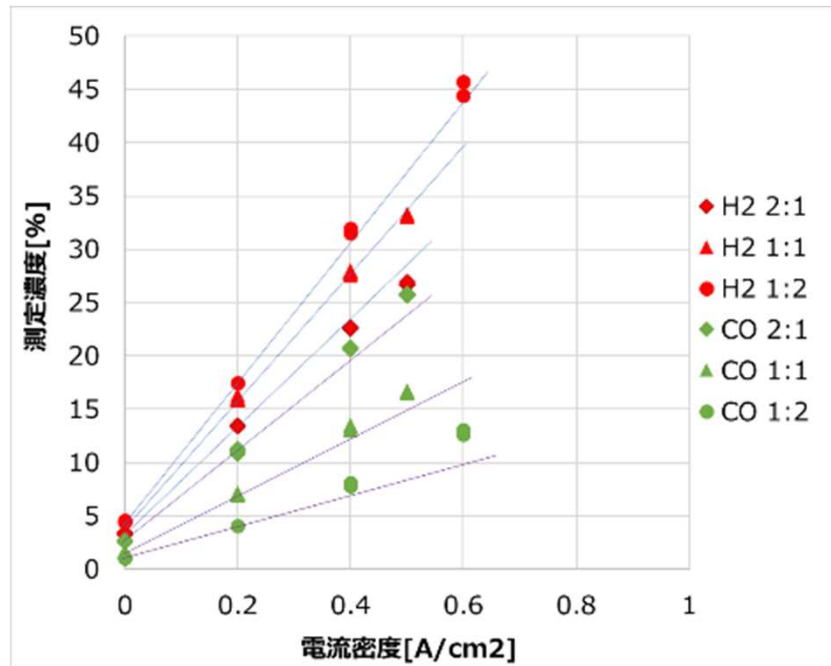
供給ガス組成に対する電解生成ガス濃度を明確化。  
供給CO<sub>2</sub>比が大きくなるほどCO生成が大きく、H<sub>2</sub>生成が小さくなる。

# 流量の影響

①水素極大流量



②水素極小流量



電流密度が大きいほどH<sub>2</sub>は傾きが小さく、COは傾きが大きくなる傾向  
→電解割合が水蒸気の方が大きく、燃料利用率が大きくなるほどH<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>比が小さくなるため  
流量が少ないと、傾きの変化が顕著  
→流量が小さい方が利用率の変化が大きいため

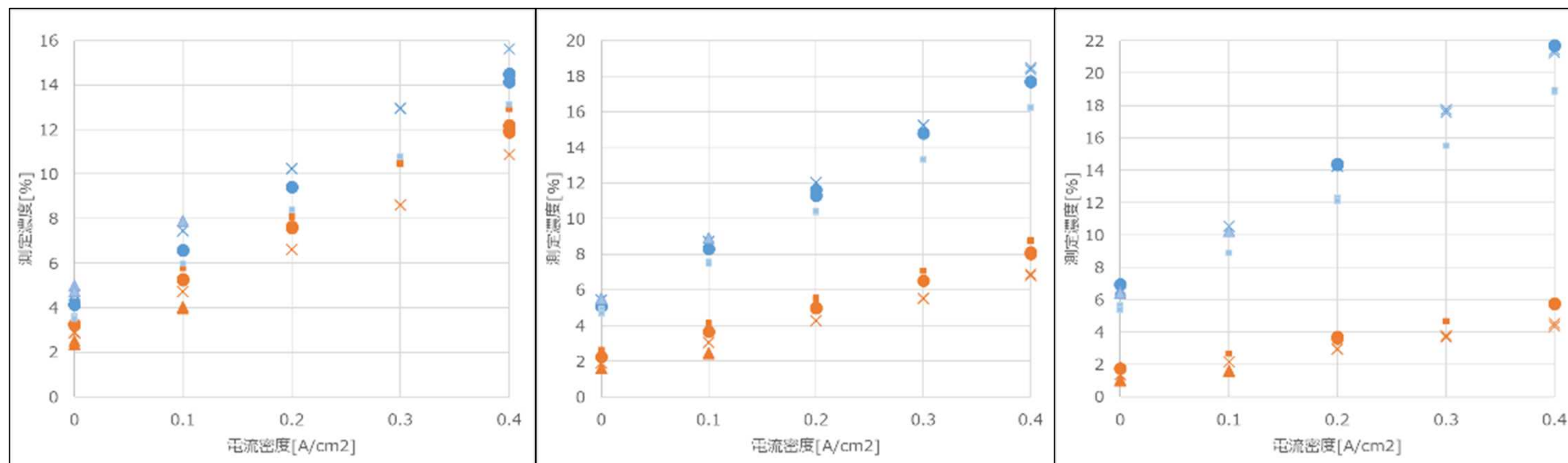
# 温度の影響

供給CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O比 2 : 1

1 : 1

1 : 2

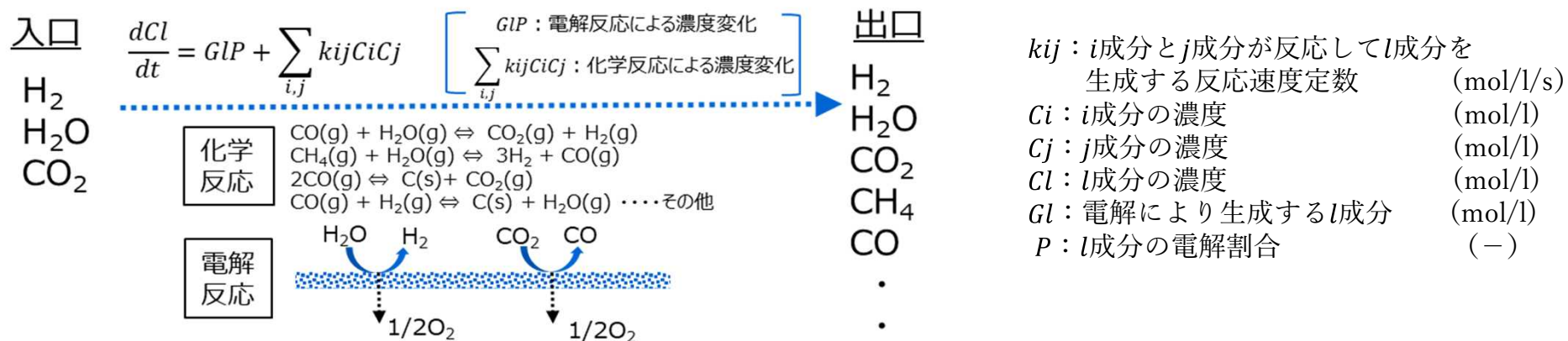
- H<sub>2</sub>
- ▲ 600℃
  - × 650℃
  - 700℃
  - 750℃
- CO
- 750℃
  - 700℃
  - × 650℃
  - ▲ 600℃



※電圧値の制約により、600℃では0.1A/cm<sup>2</sup>までの測定

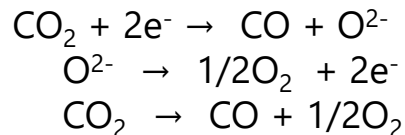
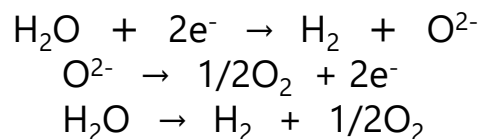
温度が高いほどにCO生成が大きく、H<sub>2</sub>生成が小さくなる。  
→熱力学的傾向と一致。

# 電解・反応解析モデルによる共電解挙動の検討

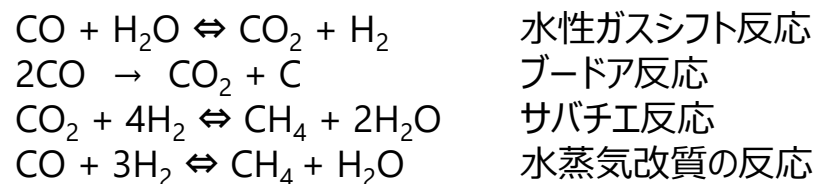


マスバランス、チャージバランスを考慮して、連立微分方程式を解くことにより各成分濃度を求める。

## 電解反応



## 化学反応 (例)



化学反応速度は文献データおよび実験結果より評価

各種パラメータでの出口ガス組成を試算。幅広い運転条件での生成ガス予測が可能

# (1) 共電解電極反応メカニズム解明

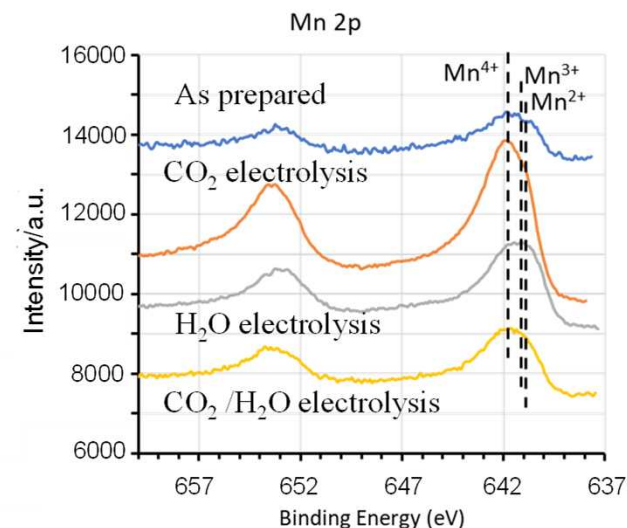
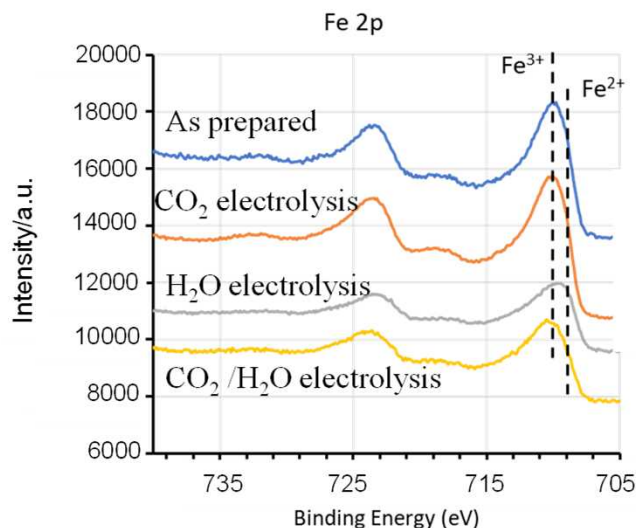
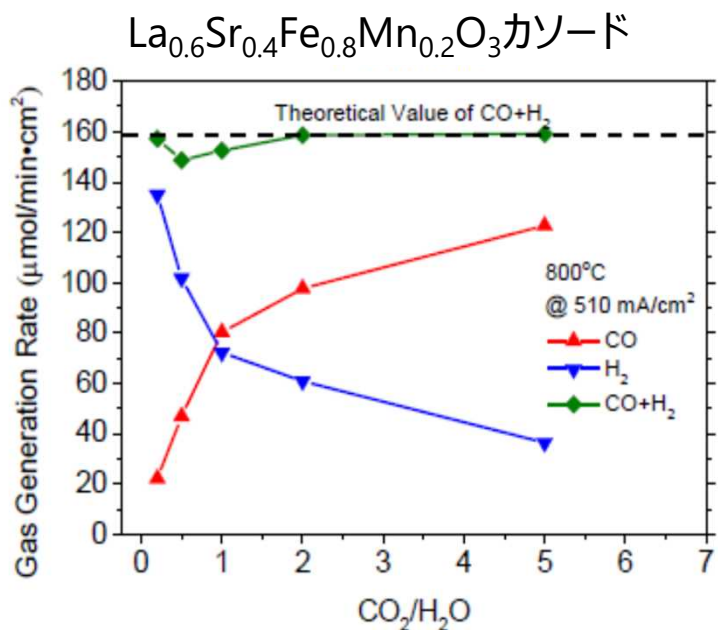


図 各種処理後のXPS測定結果

酸化物カソード;  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  が進行しにくく、送入する原料の  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  にほぼ比例する  $\text{CO}/\text{H}_2$  が生成することを見出した。

水蒸気電解後

$\text{Fe}^{2+}$  が主に増加

$\text{CO}_2$  電解後

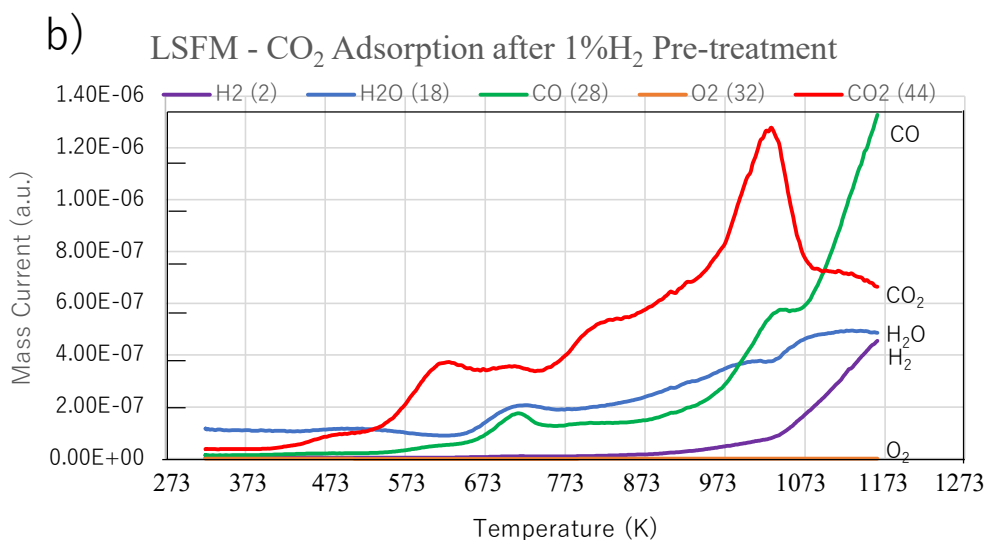
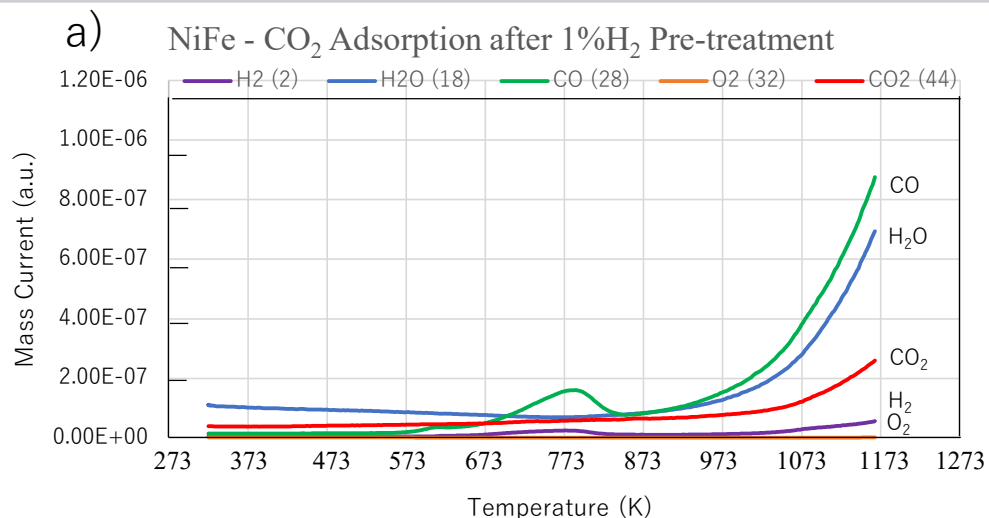
$\text{Mn}^{4+}$  が主に増加

$\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  共電解後  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  がともに増加

$\text{H}_2\text{O}$  は  $\text{Fe}$  の redox で還元し、 $\text{CO}_2$  は  $\text{Mn}$  の redox で還元する。

LSFMでは還元サイトが分かれることで、シフト反応を生じにくくし、生成物の制御を容易にする。

# (1) 共電解電極反応メカニズム解明



還元処理後の吸着CO<sub>2</sub>の昇温脱離曲線

従来のNiに比べるとLa(Sr)Fe(Mn)O<sub>3</sub>ではCO<sub>2</sub>の脱離が多く、高温ではCOの脱離も多い。



CO<sub>2</sub>の吸着と解離を生じやすく、CO<sub>2</sub>の電解に優れた活性を示すのはこのようなCO<sub>2</sub>の吸着量が多いことに起因する。

# (1) 共電解電極反応メカニズム解明

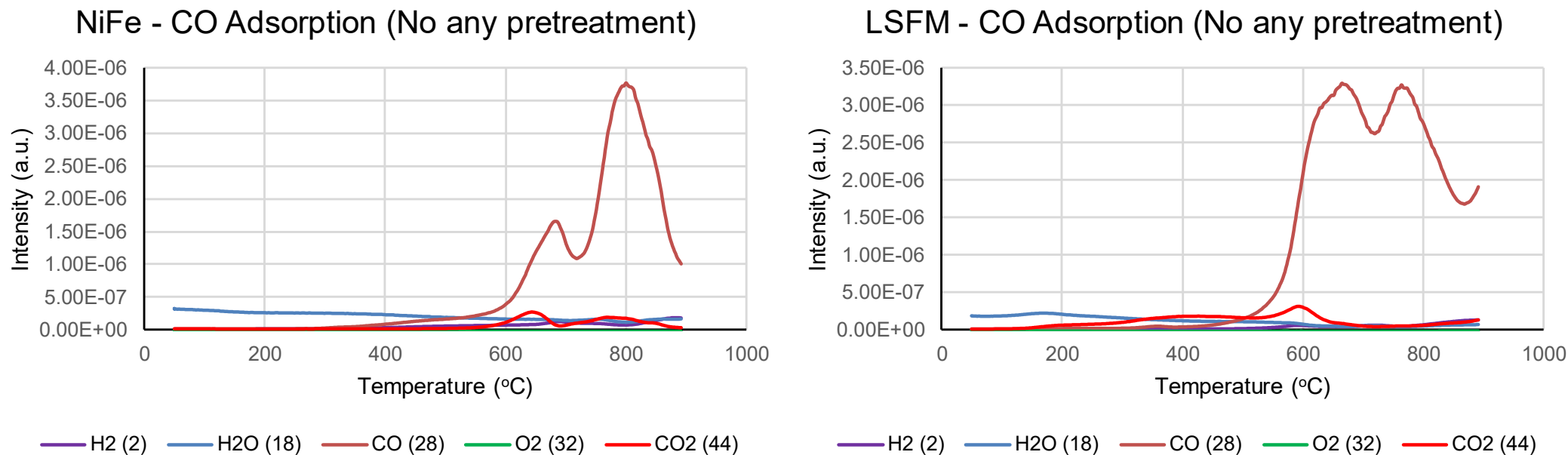


Fig.. Ni-FeおよびLSFMのCO-TPD測定結果.

LSFMではCOが低温で脱離しやすく、触媒表面から脱離しやすい。  
このため、COとH<sub>2</sub>Oの反応を生じにくい。



## (2) 共電解用電極の高性能化

アノード：酸素発生

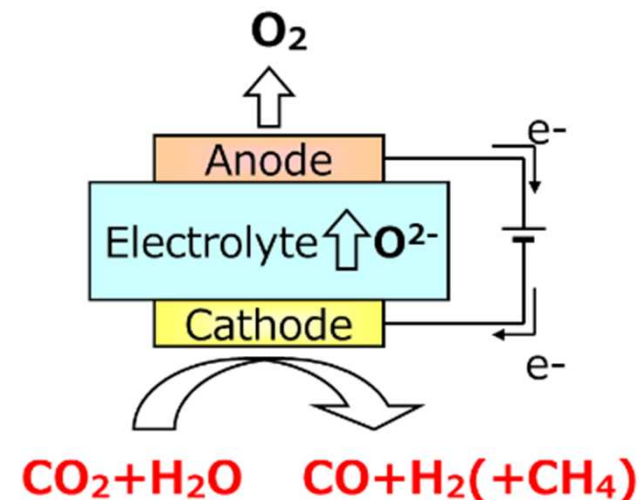
⇒ SOECと同様（SOEC技術の適応が可能）

カソード：CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Oの同時分解

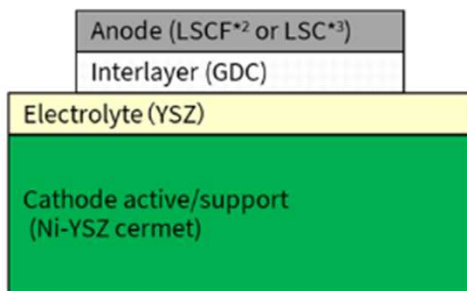
- ⇒ 高効率電解にはSOEC(H<sub>2</sub>O分解)用カソードに比べ、**より高い触媒活性**が必要
- ・触媒によりCO/H<sub>2</sub>生成比率（CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O分解比率）が異なる。

共電解カソード材料に注目し

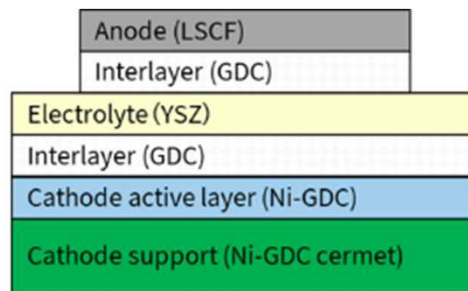
・SOFC/SOECの電極に使用される金属・セラミック複合電極（サーメット電極）とオールセラミック電極について、共電解特性を把握するとともに、更なる高活性材料を探索、開発する。



## (2) 共電解用電極の高性能化 ～サーメット電極材料～

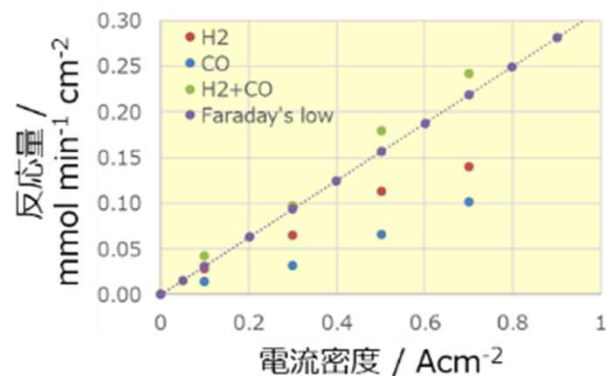


Ni-YSZサーメットセル構成  
(従来材仕様)

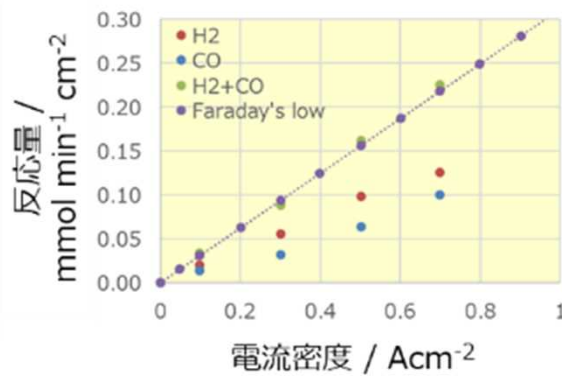


Ni-GDCサーメットセル  
構成 (高性能電極仕様)

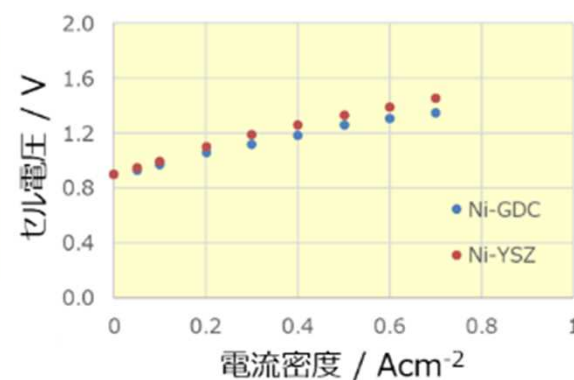
Ni-YSZ電極セルの出口ガス組成結果



Ni-GDC電極セルの出口ガス組成結果



IV特性評価結果(700℃)



Ni-GDC系電極の適応により、共電解性能の向上／副反応抑制が可能

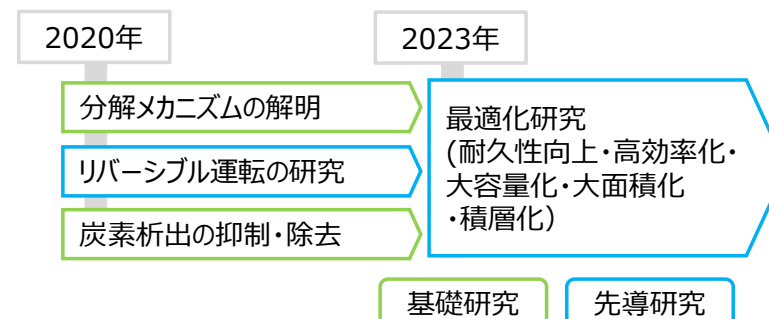
### (3) 共電解反応プロセス解明／要素技術検討

- ・高性能化には、副反応を抑制し**均一**な主反応分布とする電極材料／構造の開発が必要
- ・長寿命化、大型化時には、電極特性を全面で**均一**に発現させることが重要  
(東芝実施NEDO, 水素利用等先導研究開発事業／水電解水素製造技術高度化のための基盤技術研究開発／高温水蒸気電解技術の研究開発(2018年度～)成果の知見)

⇒ 高性能化、副反応抑制に加え  
基礎研究段階から長寿命化、  
大型化を見越した**「均一性確保」**  
に関する基礎検討を実施



2023年度以降の実セルサイズ化  
研究へのスムーズな移行を目指す



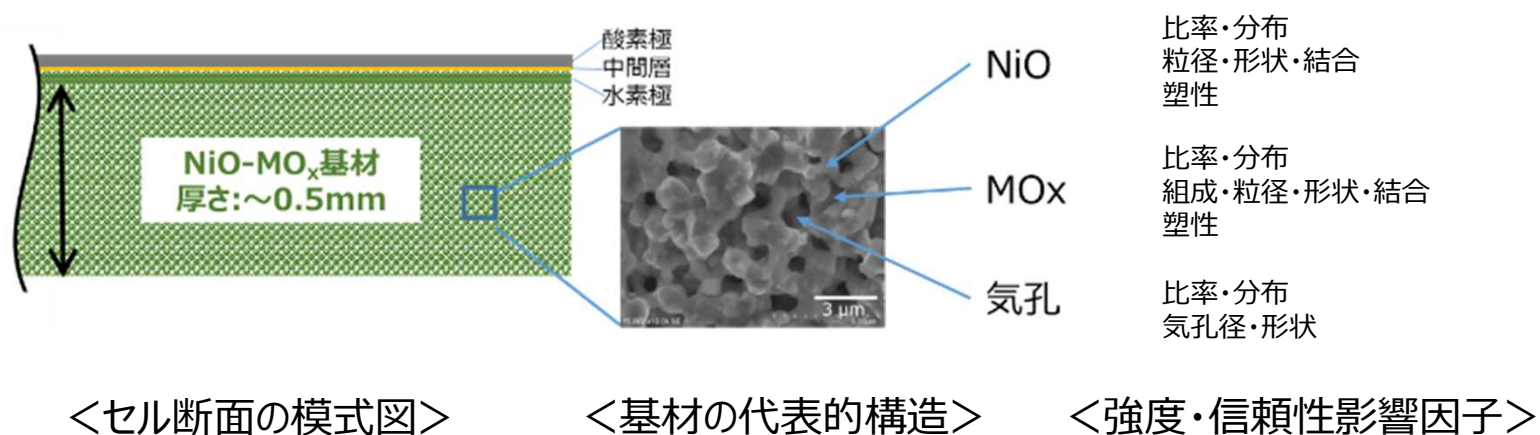
出典：NEDO, 次世代火力発電等技術開発/次世代火力発電技術推進事業/CO2排出削減のための要素技術検討, 2018～2019年度成果報告書（一部追記）

## 大型化に向けたセル・スタックの強度信頼性に関する検討

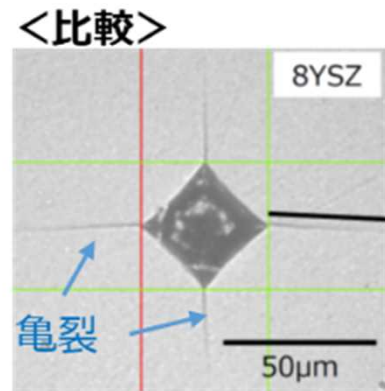
### ③ 共電解反応プロセス説明および要素技術検討

#### 大型化に向けたセル・スタックの強度信頼性に関する検討

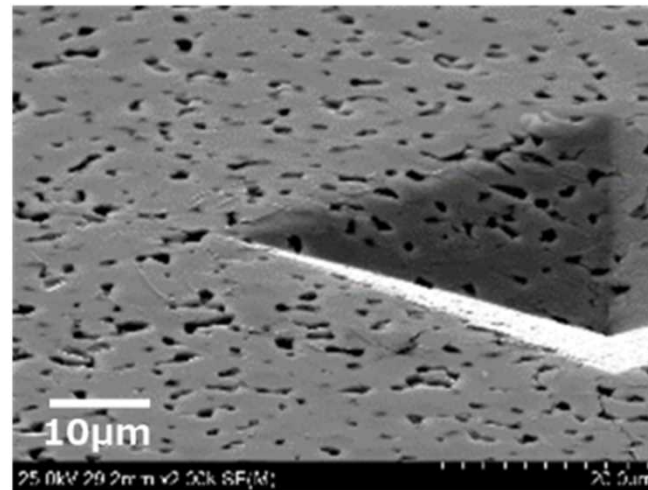
- サーマット電極 (NiO-MO<sub>x</sub>多孔体) 支持型セルの基材について、
  - ・ 基本組成セル製造で、**反り変形の低減、層間剥離抑制に目処**を得た。
  - ・ 高信頼性化のため、**局所応力を塑性変形で緩和**する機構に着目。  
NiOについて、塑性変形性を見出した。



#### 焼結体の塑性変形



8YSZでは圧痕コーナーから亀裂が進展



#### NiO焼結体・圧痕部の塑性変形

- ビッカース1kgf負荷
- SEM二次電子像、試料傾斜
- 圧痕からの大きな亀裂進展は無い  
(微小な亀裂進展のみ)
- 結晶粒子間を渡る変形痕が認められる  
(異なる結晶方位間)

NiOだけでなく酸化物材料でも同様の効果を確認

- 局所応力を塑性変形で緩和する酸化物基材を選定
- 塑性変形酸化物を支持体に適応することで高強度化に成功、セル高強度化に目途

## 5. まとめと今後の方針

開発項目	目標	達成度	成果
(1)CO <sub>2</sub> 分解・電極反応メカニズム解明	<ul style="list-style-type: none"> <li>・サーメット電極上での、共電解カソード反応を解析し、生成ガス組成制御に向けた反応解析を行う。</li> <li>・表面のCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oの吸着量と活性化状態の違いを明らかにし、その違いを生じる機構としての、価電子帯の電子濃度や仕事関数の変化などを明確にする。</li> </ul>	○	<ul style="list-style-type: none"> <li>・運転温度、入口ガス組成、ガス流量、電流密度をパラメータに、出口ガス組成の分析を行い、各パラメータの影響度を把握。電解反応と化学反応を連成した、解析モデルを製作し、幅広いパラメータでの反応解析を可能にした。</li> <li>・LSFMで優れた活性と選択性が得られる機構を検討し、FeとMnがそれぞれ、水蒸気電解とCO<sub>2</sub>電解になること、CO<sub>2</sub>の非解離吸着が多いことが、優れた活性を与えることを占めた。またCOの吸着が弱いので、CO<sub>2</sub>が脱離しやすく、これがシフト反応の活性が低い利用であることを示した。</li> </ul>
(2)高性能電極材料開発	<ul style="list-style-type: none"> <li>・サーメット電極において、共電解カソード反応への活性が高く、副反応抑制可能な材料の開発を行う。</li> <li>・オールセラミック電極において、CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O比から共電解で、生成物の制御が可能な複合酸化物について、組成を最適化し、600～700℃程度でも十分な電解電流で、電解を行えるセルの開発を行う。</li> </ul>	○	<ul style="list-style-type: none"> <li>・Ni-GDC電極が、一般的に用いられるNi-YSZ電極よりも高活性でかつ副反応を抑制可能であることを見出した。</li> <li>・(1)で示した反応機構に立脚して酸化物電極を探索し、スピネル系酸化物とLa(Sr)Fe(Mn)O<sub>3</sub>を複合化することで、酸化物電極でありながら非常に大きな電解電流を流せることを見出した。</li> </ul>
(3)共電解反応プロセス解明および要素技術検討	<ul style="list-style-type: none"> <li>・セル大型化に向けた強度信頼性向上に関する要素検討を行う。</li> </ul>	○	セル大面積化時の破壊強度向上を目指し、塑性により集中応力を緩和する機構を提案。セル支持体に適応可能な酸化物材料を選定し、その効果を検証した。

**TOSHIBA**

