

CO₂資源化の実現に向けた共電解技術

Co-electrolysis Technologies for Efficient Recycling of CO₂ as Resource

長田 憲和 OSADA Norikazu 市川 長佳 ICHIKAWA Nagayoshi 犬塚 理子 INUZUKA Riko

二酸化炭素 (CO₂) 排出量の大幅な削減に向け、CO₂を炭素の資源として利用する高温電解技術が注目されている。東芝エネルギーシステムズ(株)は、高効率水素製造装置用として固体酸化物形電解セル(SOEC)を開発している。今回、SOECをCO₂と水(H₂O)を同時に電解する共電解技術へ適用するため、主反応及び副反応を含めた共電解電極上で起こる反応解析を実施した結果、電極組成によってCO₂及びH₂Oの還元率が異なることを明らかにした。また、高温水蒸気電解用の大規模システム向けに開発したニッケル-ガドリニア添加セリア(Ni-GDC)電極が、共電解用電極として高い性能を示すことも明らかにした。

High-temperature steam electrolysis technology is currently attracting attention as a carbon recycling technology to drastically reduce carbon dioxide (CO₂) emissions.

With this as a background, Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation is promoting the development of solid oxide electrolysis cells (SOECs) in order to improve the efficiency of hydrogen production systems. As part of these efforts, we have been engaged in the application of SOEC technologies to the co-electrolysis (i.e., simultaneous electrolysis) of CO₂ and water (H₂O). Through investigations of the main and sub-reactions of co-electrolysis electrodes, we have verified that the reduction rates of CO₂ and H₂O vary according to the composition of the electrodes. In addition, we have confirmed that the nickel-gadolinia doped ceria (Ni-GDC) electrode developed for large-scale high-temperature steam electrolysis systems also offers high performance as a co-electrolysis electrode.

1. まえがき

我が国では2020年10月に当時の内閣総理大臣による所信表明演説において、2050年にカーボンニュートラル・脱炭素社会の実現を目指す宣言がなされた。2021年4月には2030年度に温室効果ガスを2013年度から46%削減することを目指す表明があり、以前のものより野心的な削減目標値が国連に提出された。これらの目標を実現するには、CO₂排出を低減する技術が必要である。

CO₂排出源は、燃焼エネルギーを得るために、炭素を含む燃料を燃焼して発生した排出ガスが主である。排出ガスからCO₂を分離する技術としては、化学吸収法を利用したものが国内外で実証・一部商用化されている。これに対し、分離したCO₂を有効利用する技術(表1)については、地中貯留、石油増進回収(EOR)などが検討又は実施されているが、CO₂を炭素資源として活用する技術に関しては、いまだ確立したものはない。

CO₂を炭素資源として活用する方法には幾つかあるが、その中でも、近年、急激に導入量が増加している再生可能エネルギー(以下、再エネと略記)と適合性の高い、高温電解技術に注目が集まっている¹⁾。高温電解技術の一つで

表1. CO₂資源化技術

List of technologies for utilization of CO₂ as resource

カテゴリー	分類	CO ₂ 有効利用技術
化学的・生物学的変換	燃料・化学品への変換	化学的還元(水素化) ・合成ガス、メタン、ギ酸、メタノールなど ・ポリカーボネート、ポリウレタン
		人工光合成(CO、ギ酸、メタノール、メタンなど)
		電気化学的還元(CO、ギ酸、メタンなど)
		生物による製造: バイオ燃料(微細藻類による生産) 尿素やメタノールの増産
ミネラル化	ミネラル化	セメント製造
		コンクリート養生
		ボーキサイト残渣(ざんざ)処理 炭酸塩化
直接利用	製品などの生産性向上	地熱発電の増強
		超臨界CO ₂ の利用
	石油などの生産性向上	EOR EGR(ガス増進回収) ECBM(コールベッドメタン増進回収)

あるSOECを用いた高温水蒸気電解は、高温作動のため原理的に低い作動電圧で電解可能であることや、電力のほか、熱も水素(H₂)などの製造に利用可能であることから、高効率にH₂を製造できる。更に、再エネの余剰電力をH₂に

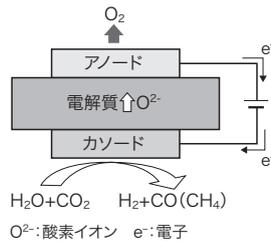


図1. CO₂とH₂Oの共電解の作動原理

SOECは、H₂Oと合わせてCO₂を同時に電解することが可能である。CO₂の電解はH₂Oの電解と同様、吸熱型の反応であり、高温で作動することで、高効率な電解を実現できる。

Operating mechanism of CO₂/H₂O co-electrolysis

変換する水素電力貯蔵などへの適応も検討されており、近年飛躍的に注目度が高まっている。このSOECはH₂Oだけでなく、CO₂を同時に電解(共電解)することも可能である(図1)。CO₂の電解はH₂Oの電解と同様、吸熱型の反応であり、高温で作動することにより、高効率な電解を実現できる。更に、火力発電などでの、CO₂を含む排出ガスではH₂Oも同時に排出されることが多いことから、このH₂OとCO₂を同時に電解する共電解技術を用い、メタン(CH₄)などの有用な化合物又はCOやH₂から成る合成ガスを得て、これを液体燃料へ展開することが期待されている^[2]。しかし、その研究開発は十分でなく、電極反応メカニズムなど、不明な点が多い。

そこで、東芝エネルギーシステムズ(株)では、セル性能に最も大きな影響を与える電極材料に注目し、SOEC用電極として高い触媒活性を持つNiと電子・イオン混合伝導性を持つセリア系材料の複合材料についての研究開発を実施している。ここでは、共電解セルの高性能化指針を得るために実施した電極反応解析結果、及び当社が開発したNi-GDC電極の共電解用電極としての性能評価結果について述べる。

2. 高温電解技術の特長と共電解セル用電極の開発状況

高温電解は、一般に酸素イオン伝導体を電解質に用い、酸素(O₂)と生成物を得る手法で、高温の原料ガスを用いることで、少ない投入電力で電解生成物を得ることができる。H₂O及びCO₂の電気分解は分子数が増加する反応であり、 $T\Delta S$ (温度とエントロピー変化の積)が負の値をとることから高温ほど、反応に必要な自由エネルギー変化(ΔG)が低下する。一方、得られたH₂及びCOを燃焼して得ることのできるエネルギーの温度依存性は非常に小さいことから、H₂OやCO₂の電気分解を高温で行うと、反応は吸熱であり、投入した電力以上のエネルギーを持つH₂、CO及び

O₂を得ることが可能になる。また、CO₂とH₂Oの共電解を行うと、得られる合成ガスも高温であるため、常圧で進行しやすいCOのメタネーション反応を行うこともでき、既存のインフラになじみやすいCH₄を合成し、エネルギーとして蓄積することも期待できる。

一方、共電解で用いるセルの熱自立に必要な熱の全てを、セルに入ってくるCO₂やH₂O(水蒸気)で補おうとすると、供給ガスの温度は、セルの作動温度と同じ温度であることが求められ、熱源若しくは加熱に必要なエネルギーの確保が課題となる。実際のセルでは、IR損(抵抗過電圧)や電極過電圧といった電気的な抵抗があることから、定電流電解を行うとセルはジュール熱により発熱し、反応による吸熱とジュール熱による発熱がつり合う電位(熱中立点)が存在する。一般にサーモニュートラル電位は1.3V程度になり、セルの性能はサーモニュートラル電位での電流の大ききで容易に比較できる。先に述べたように、セルがサーモニュートラル電位で作動しているとき、セルに供給される原料ガスの温度はセルの作動温度と同じであることが必要であり、このときの入熱のエネルギーを無視した電解効率(=発生するH₂又はCOの燃焼エネルギー/投入電力)は100%となる。他方、生成ガスの製造量を増やすため、電解セルの作動電圧を高くすると、セルは更に発熱状態になり、送入する原料ガスの温度レベルを低温化することが可能になる。一般的に、有効に利用されていない未利用熱を持つ媒体の温度レベルは200℃程度であることから、1.5V程度で熱自立可能なシステムを想定すると、システムの熱容量と内部抵抗にも依存するが、作動温度としては600~700℃程度が最適と考えられる。そこで、このような高温電解セルでは、使用する材料の安定性などを考慮して、作動温度として600~700℃程度の温度領域で、なるべく大きな電流を取り出すことが開発の課題となる。

当社が開発しているセリア系材料は、高温の還元性雰囲気電子・イオン混合伝導性を示すため、一般的なSOEC電極として使用されるジルコニア系材料(イオン伝導体)に比べ、電極反応に必要な、電子・イオン・反応ガスが会合する三相界面が広くなり、有効反応面積が大きいことから、高い触媒活性を示す。そして、この材料から成る電極の構造を適正化することで、高い電極性能を長期に維持することが可能になり、小型の性能評価用セルを用いた評価において、700℃、1.3V(熱中立点)の作動条件下において、初期の電流密度0.9A/cm²を達成している^[3]。また、このセルを用いた一定電流密度条件下での劣化率(電圧上昇率)を0.3%以下に抑えることに成功している^{[4],[5]}。

そして、2019年より、この電極材料の共電解セルへの適

応を目指した研究開発を実施し、2020年度からは、新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託を受け、九州大学と共同で、共電解電極反応メカニズムの解明及び共電解用高性能電極材料開発を実施している。

3. 電極反応解析

共電解で起こる電気化学的な電極反応は、 $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + 1/2\text{O}_2$ と、 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$ であるが、電極表面では $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C} + \text{O}_2$ のほか、水性ガスシフト反応($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$)や逆シフト反応($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$)などの副反応も同時に起こることが想定される。これらの副反応の解析は、セル生成ガス制御や電解電圧の改善に寄与するため、電極上で起こり得る反応について、解析を行った。

まず、共電解カソードで起こり得る電解反応、化学反応について検討した。主たる電解反応は、 e^- を電子として、 $\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$ 及び $\text{CO}_2 + 2e^- \rightarrow \text{CO} + \text{O}^{2-}$ であり、有価な合成ガス成分の生成となる。この2反応の電解に必要な電気エネルギーは高温ほど低下し、必要な熱エネルギーと相殺されるため、合成ガス生成の気相反応 $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO} + \text{O}_2$ に必要な総エネルギーは低温と高温でほとんど変化はない。また、副反応のうち、水性ガスシフト反応の ΔG は高温で増加し、800℃近傍で $\Delta G=0$ となる。熱力学的には、より高温で逆シフト反応によるCO生成が優勢になり、一方低温側では水性ガスシフト反応による H_2 生成が優勢となる。共電解反応は600℃～900℃で起こることから、生成ガス組成には水性ガスシフト反応を考慮する必要がある。また H_2 、 O_2 、C(炭素)の3元系での高温における生成物の熱力学的な検討結果では、メタノール、エタン、エチレン、ギ酸、及びホルムアルデヒドの優位な生成は見られていないが、合成ガス成分である H_2 、COのほかに、 CH_4 及び固相のCの生成が認められる。 CH_4 の主な生成反応は $3\text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ であると考えられ、活性の高いNi系触媒を用いたサーメット電極ではこの CH_4 の生成とともに、COの還元促進又は局所における濃縮による固相のCの析出が電極性能の観点からも重要であることが判明した。

これらを踏まえ、反応解析用電極として、モデル電極であるNi-YSZ(イットリア安定化ジルコニア)サーメット電極を用い、標準評価温度と設定した700℃でφ16mmの小型セルを用いた共電解試験を実施し、電解反応後のガス流量及びガス組成を分析した(図2)。得られた分析結果及び、共電解カソード上で起こる電解反応と化学反応の検討結果から、電極上で起こる反応の解析を行った。その結果、Ni-YSZ電極では、電解条件が高電流密度になるほど水性ガスシフト反応が進行する傾向を示し、その影響はガス利用率

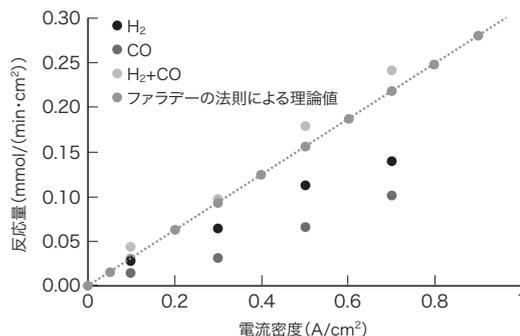


図2. Ni-YSZ電極を用いたセルのガス組成分析結果

一般的な酸化物形電気化学セルに用いられるNi-YSZ電極では、電解条件が高電流密度になるほどシフト反応が進行する傾向を示した。

Results of gas composition analysis of co-electrolysis cell using nickel-yttria stabilized zirconia (Ni-YSZ) cathode

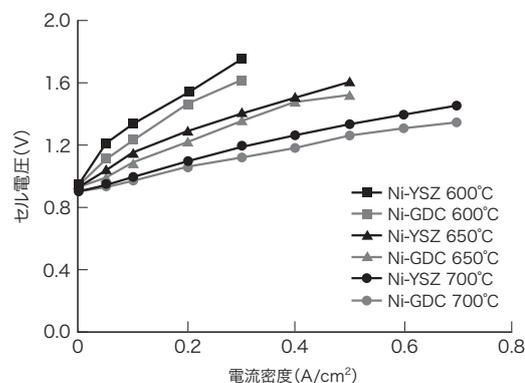


図3. Ni-YSZ電極及びNi-GDC電極を用いたセルの共電解特性

いずれの温度域においても、Ni-GDC電極を用いたセルの電解電圧は、Ni-YSZ電極よりも小さくなっており、より高効率に共電解できている。

Comparison of co-electrolytic properties of cells using Ni-YSZ and Ni-GDC cathodes

が高いほど顕著になった。また、作動温度を低温化するほど、生成ガス中の H_2 濃度が低下し CO_2 反応量及びCO生成量が増加し、水性ガスシフト反応が抑制される傾向を示した。したがって、 CO_2 反応量及びCO生成量を増加させるためには、共電解セルの低温での作動が有効であることが判明した。

4. CO_2 の電解量を高める電極材料

高温電解セルとして一般的に用いられているNi-YSZ電極と、当社が開発しているNi-GDC電極の共電解における電解性能を、2章で述べた最適と考えられる温度域(600～700℃)で評価し、比較した。図3に示すように、両電極を用いたセルのいずれも、同一電解電流(0.3 A/cm²)での共電解電圧は、作動温度が低温になるほど大きくなってい

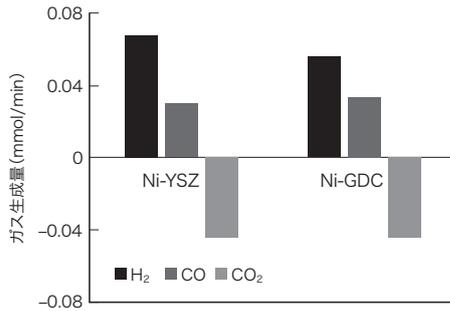


図4. Ni-YSZ電極及びNi-GDC電極を用いたセルの共電解反応で生成されたガス組成分析結果の比較

当社が開発しているNi-GDC電極は、一般的な電極であるNi-YSZに比べて低い電解電圧で共電解可能であり、かつ、CO₂電解割合が高いことが確認できた。

Comparison of results of gas composition analysis of co-electrolysis reaction in cells using Ni-YSZ and Ni-GDC cathodes

ることから、電解エネルギーは、作動温度が低温になるほどより多く必要になることが分かる。これは、低温作動化により、セルの内部抵抗が増加して抵抗ロスが増加したことに加え、電極の触媒活性が低下したためである。また、いずれの温度域においても、Ni-GDC電極を用いたセルの電解電圧は、Ni-YSZ電極よりも小さくなっており、より高効率に共電解できている。

次に、700℃でのNi-YSZ及びNi-GDC電極を用いたセルの共電解出口ガス組成分析結果を比較する(図4)。Ni-YSZ電極ではH₂生成量がCO生成量の約2倍になっており、原料ガス中のH₂OとCO₂の反応比率は2:1であると考えられる。他方、Ni-GDC電極では、H₂生成量はCO生成量の1.5倍程度であり、同一条件で電解した場合のH₂OとCO₂の反応割合は、使用する電極材料によって異なることが分かる。

以上で述べたように、Ni-GDC電極は、一般的な電極であるNi-YSZに比べて低い電解電圧で共電解可能であり、かつ、CO₂電解割合が高いことが確認できた。

5. あとがき

今回、Ni-YSZモデル電極を用いて共電解電極反応解析を実施し、高性能化の指針を得るとともに、電子・イオン混合伝導性を持つセリア系材料を用いたNi-GDC電極が、共電解用電極として高いCO₂電解性能を示すことが分かった。

今回の検討は、φ16 mmの小型セルを用いて試験を実施したため、ガスの利用率、反応温度分布、及び電極面内均一性に関する検討ができていない。今後は、中型(5×5 cm²)から実サイズまでのセルを用い、運転温度や、供給ガス組成・流量、電解条件(電流密度、セル電圧)、電解

反応の面内分布、ガス流路構造に起因する熱分布などを加味したパラメーター評価を実施し、共電解電極反応メカニズムの解明及び副反応・共電解生成ガス組成制御に向けた検討を実施する。

この研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)からの委託事業「カーボンリサイクル・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/カーボンリサイクル技術の共通基盤技術開発」での「CO₂/H₂O共電解技術の研究開発」(2020年度～)で実施した。

文 献

- (1) Graves, C. et al. Sustainable hydrocarbon fuels by recycling CO₂ and H₂O with renewable or nuclear energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011, **15**, 1, p.1-23.
- (2) Jensen, S. H. et al. Large-scale electricity storage utilizing reversible solid oxide cells combined with underground storage of CO₂ and CH₄. *Energy & Environmental Science*. 2015, **1**, 8, p.2471-2479.
- (3) Osada, N. et al. "High Performance Solid Oxide Electrolysis Cells (SOECs) for Hydrogen Production". International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach, FL, 2018-1, Hilton Daytona Beach Resort and Ocean Center, The American Ceramic Society, 2018, 3S-007-2018.
- (4) 長田憲和. 高効率と長寿命を実現した水素製造用SOEC. 東芝レビュー. 2020, **75**, 1, p.54-55. <https://www.global.toshiba/content/dam/toshiba/migration/corp/techReviewAssets/tech/review/2020/01/75_01pdf/r02.pdf>. (参照 2022-04-05).
- (5) 長田憲和. 高温水蒸気電解セル高性能化に関する取り組み. 溶融塩および高温化学. 2020, **63**, 2, p.65-69.



長田 憲和 OSADA Norikazu, Ph.D.
東芝エネルギーシステムズ(株)
エネルギーシステム技術開発センター 化学技術開発部
博士(工学) 電気化学会・セラミックス協会会員
Toshiba Energy Systems & Solutions Corp.



市川 長佳 ICHIKAWA Nagayoshi, Ph.D.
東芝エネルギーシステムズ(株)
エネルギーシステム技術開発センター 化学技術開発部
博士(工学) 日本化学会・日本原子力学会会員
Toshiba Energy Systems & Solutions Corp.



犬塚 理子 INUZUKA Riko
東芝エネルギーシステムズ(株)
エネルギーシステム技術開発センター 化学技術開発部
電気化学会・金属学会会員
Toshiba Energy Systems & Solutions Corp.