

## 論文の内容の要旨

論文題目 Direct Synthesis of Methane and Methanol from Carbon Dioxide and Steam in Intermediate-temperature Electrolysis Cells

(中温作動型電解セルにおける二酸化炭素と水蒸気からのメタン・メタノール直接合成)

氏 名 藤原 直也

本論文は、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) と水蒸気からメタンやメタノールを直接合成可能な電解セルについて、計算と実験の両面から評価検討を行った内容をまとめたものである。

第1章には、研究の背景と目的を示した。 $\text{CO}_2$ と水からの有用物質合成は、社会における炭素循環の確立や化石資源依存からの脱却に貢献し得るプロセスである。その実現に向け鍵となるのが、 $\text{CO}_2$ や水を電気化学的に還元する電解技術である。電解には再生可能エネルギー由来電力を用いることで、持続可能性が担保できると期待される。研究開発で先行しているのが、水電解による水素生成と触媒反応による $\text{CO}_2$ 転換を組み合わせた多段階プロセスである。これに対し、本研究では電解セル内に直接 $\text{CO}_2$ を供給して還元反応を起こす $\text{CO}_2$ 直接転換に着目する。複数ステップの統合による装置の簡素化や省スペース化が期待され、再生可能エネルギー由来電力との適合性が高いと見込まれる。

$\text{CO}_2$ 直接転換に用いる電解セルとしては、主に $100^\circ\text{C}$ 以下の低温で作動する固体高分子型電解セルや、 $600^\circ\text{C}$ 以上の高温で作動する固体酸化物型電解セル (SOEC) などが知られている。低温作動のセルは電極材料や運転条件に応じて多様な生成物を合成可能だが、反応速度 (電流密度) を大きく取りづらい。一方高温型では電流密度を大きくできるものの、熱力学的制約により一酸化炭素 (CO) 以外の物質を生成するのが困難である。 $100\text{-}600^\circ\text{C}$ の中温域で $\text{CO}_2$ 電解を行うことができれば反応速度と生成物選択性を両立できると期待される。しかし、この温度域での $\text{CO}_2$ 電解は研究が進んでいない。低温型の作動温度上昇、高温型の作動温度低下、新規反応系の開発といったアプローチが考えられるが、いずれについても研究例は少ない。

そこで本研究ではまず、中温域CO<sub>2</sub>電解技術の特徴を定量的に把握し、もたらし得るインパクトや考えられる利点・欠点を明らかにすることを目指した。そのために数値モデルによる計算を行った（第2章）。その後、計算結果を踏まえ、新規電解反応系として200°C付近で作動する固体リン酸塩型電解セル(SAEC)の開発に取り組んだ(第3章)。

第2章第1項では、SOECを利用してCO<sub>2</sub>と水からメタンを合成するpower-to-methane (PtM) プロセスを検討した。SOECに水蒸気とCO<sub>2</sub>を同時に供給すると、H<sub>2</sub>とCOの混合物である合成ガスが得られる(共電解)。この合成ガスを原料として触媒反応によりメタンを合成すれば、2段階のPtMプロセスが成立する。共電解は吸熱反応、メタン生成は発熱反応であるが、前者が800°C程度の高温で行われるため、300°C付近で行われるメタン化の反応熱を直接利用することは難しい。SOECの作動温度を下げ、セル内部でメタン化反応を起こすことができれば、反応熱を有効に利用した高効率のPtMプロセスとなる可能性がある。直接PtMプロセスの特性を2段階PtMプロセスと比較しつつ定量的に評価するため、プロセスシミュレータAspen Plusを利用して数値モデルを構築した。セルの電流電圧特性については従来の高温作動SOECの性能を仮定し、中温域ではその性能を外挿して計算を行った。直接PtMにおいては、電解性能とメタン選択率の間にトレードオフの関係がみられた。同じメタン生成速度で比較すると、系に投入した総エネルギーのうちメタンの化学エネルギーとなる割合 $\eta_{\text{CH}_4}$ は2段階PtMで最も高くなり、直接PtMではいずれの温度でも低い変換効率となることが明らかになった。直接PtMで2段階PtMに匹敵する $\eta_{\text{CH}_4}$ を実現するためには、400°Cや500°CにおけるSOECの過電圧を現状の800°Cの水準まで小さくする必要があると判明した。

前項の検討で、メタンの直接合成は温度による制約を強く受けるため、SOECを用いた高温側からのアプローチには限界があることが示唆された。そこで第2章第2項では、新規反応系であるSAECを検討した。これは200°C付近でプロトン伝導性を示す固体リン酸塩を電解質として利用するものである。電解質作動温度がCO<sub>2</sub>水素化触媒反応の適温域に近いと、SAECはメタンやメタノールの直接合成に適すると期待される。SOECの場合と同様にモデルを構築し、特性評価を行った。メタン生成とメタノール生成のそれぞれについて、熱力学的平衡を仮定して得られたカソード出口ガス組成から各生成物に対する見かけのファラデー効率(FE、セルに流れた電流のうち対象物質の生成に寄与した電流の割合)を算出した。その結果、メタン生成の場合200-250°C、1-5 atmの範囲でメタンのFEがほぼ100%に達した。一方、メタノール生成はメタン生成ほど平衡論的に優位とは言えず、180°C、10 atmの条件下でもメタノールのFEは最大13%にとどまった。SAEC内部でメタンを合成する場合と、SAECでは水電解のみを行い、生成した水素とCO<sub>2</sub>の触媒反応を別途起こしてメタンを得る場合とを比較したところ、前者ではメタン化反応の発熱分が有効に利用されるため、後者と比べ熱損失を低減できる可能性が

見出された。

第2章での検討結果を受け、第3章ではSAECの実セル開発に取り組んだ。SAECは研究例が少なく、基本的な実験手法も未確立である。そこでまず第3章第1項では、SAEC実験における課題を明確にすべく、CO<sub>2</sub>電解よりシンプルな系として水蒸気電解による水素生成を扱った。電解質にCsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>複合体、両電極にPt/Cシートを用いてセルを作製し、水蒸気電解試験を行った。カソード出口ガス組成をガスクロマトグラフで分析した結果、160-220°C、0-100 mA cm<sup>-2</sup>の範囲で水素生成のFEは約80%であった。FEが100%とならなかった理由はアノード側やセル外部への水素のリークと考えられる。水素生成に成功した一方で、セル電圧が時間とともに増大し、セルの劣化がみられた。電解試験前後のセル断面SEM-EDX測定から、試験中に電解質材料がアノードに浸出していたことが判明した。浸出した電解質はPt/C触媒の表面を覆って不活化したり、多孔構造を閉塞してガス拡散を阻害したりしたと考えられる。またPt/C|CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>|Pt/Cセルにおいてアノード出口ガス組成を分析したところ、O<sub>2</sub>に代わって多量のCO<sub>2</sub>が生成しており、水電解由来酸素種によるアノード中炭素材料の酸化が示唆された。Pt/C触媒の炭素担体が酸化され、Ptへの電子伝導経路が断たれて電気化学的活性点として機能しなくなった可能性がある。以上判明した問題点の解消を目指し、アノードをPt/CシートからPtメッシュに変更してセルを作製した。Ptメッシュアノードでは、電解質が浸出しても反応場（Pt・ガス・電解質の三相界面）が確保されやすく、また炭素酸化の可能性もない。220°Cにて10 mA cm<sup>-2</sup>の定電流試験を行ったところ、Pt/Cアノードの場合は約10時間でセル電圧が急激に低下して運転不能になったのに対し、Ptメッシュアノードでは48時間にわたって安定した挙動を示した。この結果は、アノードの材料・構造を適切に設計することにより劣化が抑制できることを示すものである。

水電解が実践可能になったことを踏まえ、第3章第2項でCO<sub>2</sub>電解への応用に取り組んだ。まずアノードをPtメッシュ、カソードをPt/Cシートとしてセルを作製し、Pt/Cカソードに接するようにCO<sub>2</sub>水素化触媒層を設けるというセル構成を検討した。触媒としてM/ZrO<sub>2</sub>（M = Ru, Pd, Cu）を調製し、電子伝導性と多孔性を付与するためカーボンナノファイバーと混合して触媒層とした。250°Cで定電流20 mA cm<sup>-2</sup>を印加したところ、すべての触媒で水素以外にCOが生成し、Ru/ZrO<sub>2</sub>の場合のみメタンも生成した。活性金属種の違いによりCO<sub>2</sub>の反応性と生成物選択性が変化することを実証できた。活性が低かった原因として、今回用いた反応器ではガスが電極近傍に滞留する時間が非常に短かったことが挙げられる。活性の高い触媒の開発とともに反応器設計を適切に行うことで、SAECにおけるCO<sub>2</sub>転換を促進できると考えられる。

次にメタノールの合成を念頭に、金属粉末（Cu、Cu-RuまたはCu-Pd）と酸化物粉末（ZrO<sub>2</sub>またはSiO<sub>2</sub>）を物理混合したものを直接カソードとして使用する実験を行った。

220°Cで定電流50 mA cm<sup>2</sup>を印加したところ、水素、CO、メタン以外にメタノール、エタン、エチレン、エタノール、アセトアルデヒド、プロピレンの生成が初めて実証された。SAECを用いたCO<sub>2</sub>電解で多様な化学種を合成できる可能性を見出した成果と言える。電解反応における生成物選択性はカソード材料の熱触媒活性試験と大きく異なったこと、(Cu-Ru)-ZrO<sub>2</sub>カソードにおいて生成したメタノール量は熱力学的平衡から予測される量を上回っていたことなどから、水素ガス生成を経ずにプロトンが直接CO<sub>2</sub>と反応する電気化学的反応過程の存在が示唆された。想定される反応経路を提案し、それを元にメタノールの選択性を高める方策を議論した。通常熱触媒反応によるメタノール合成は高圧を要し、装置の柔軟な起動停止が困難である。SAECを利用した常圧下での選択的メタノール合成が実現すれば、間欠的な再生可能エネルギー由来電力の利用に適したシステムが構築可能になると期待される。

第4章は本論文の総括である。

シミュレーションによる検討(第2章)では、SOECでのメタン直接合成がエネルギー的に不利であることを明らかにしたほか、これまで研究が進んでこなかったSAECのポテンシャルを定量的に評価した。

SAECの開発(第3章)では、実験手法が未確立であるとの問題意識からはじめに水電解による水素生成の検討を行い、セル劣化の要因を解明した。その後CO<sub>2</sub>電解の実践に移行し、種々の電極材料・構造を検討した。CO、メタン、メタノール、エタン、エチレン、エタノール、アセトアルデヒド、プロピレンの生成を実証したほか、熱触媒反応とは異なる電気化学に特有の反応が起こる可能性を見出し、想定される反応経路を提案した。

SAECを用いたCO<sub>2</sub>直接転換を実用可能なものとするためには、反応活性と耐久性の一層の向上および適切な反応器設計が不可欠である。今後、本論文の知見を踏まえた研究開発の進展が望まれる。