

審査の結果の要旨

氏名 藤原 直也

本論文は、「Direct Synthesis of Methane and Methanol from Carbon Dioxide and Steam in Intermediate-temperature Electrolysis Cells」(和文：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)と題し、100°C～600°Cの中温域において二酸化炭素(CO₂)と水蒸気からメタンやメタノールを直接合成する電解セルの開発を行った内容をまとめたものである。候補技術の特性をシミュレーションで定量評価し、その結果を踏まえて固体リン酸塩型電解セルを用いたCO₂電解の実証に取り組み、メタノールをはじめとする複数化合物の合成に初めて成功した。本論文は英文で書かれ、4章から構成されている。

第1章は序章であり、本研究の背景および目的、博士論文全体の構成を記述している。持続可能な社会の実現に向け、CO₂と水を原料に排熱や再生可能エネルギー由来電力を利用して有用化合物を合成する手法の確立が求められていることを指摘し、水電解技術とCO₂電解技術について現状をまとめている。本研究の目的が中温作動型電解セルでのメタン・メタノール直接合成の実現であることを示し、そのために候補技術の特性評価をシミュレーションによって行うこと、その結果をもとに開発対象とする系を選定し、実験による検討を行うことを述べている。

第2章は第1項と第2項からなり、中温域でのメタン・メタノール直接合成に適用が見込める電解技術について、系の特性をシミュレーションにより検討した内容を記述している。第1項は、固体酸化物型電解セル(SOEC)の作動温度低下によるメタン直接合成の可能性について検討した結果をまとめている。SOECのカソード上でメタン生成反応を起こすには、作動温度を400°C～500°C程度まで低下させる必要がある。しかし、800°C付近の高温作動に適した従来のSOECを中温域で使用するとセル過電圧が顕著に増大し、直接合成のエネルギー効率は低くなる。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ため、第2項では、固体リン酸塩型電解セル(SAEC)におけるメタン・メタノール直接合成の可能性を検討した。SAEC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した電解セルで、その作動温度域においてはメタン生成が平衡論的に有利である。計算の結果、カソード上で直接メタンを合成することで、メタン合成をセル外部で行う場合よりもエネルギー効率が高くなり得ることが判明した。一方常圧下でのメタノール生成は平衡論的に有利とは言えず、メタノール選択率向上に向けては、生成するメタノール

ルの分解抑制等の速度論的アプローチが必要になると結論付けている。

第3章は第1項と第2項からなり、前章の検討結果を踏まえて実験によるSAECの開発に取り組んだ内容を記述している。第1項は、SAECを用いた水蒸気電解について扱っている。CO₂電解の検討を行う前に、最も基本的な電解反応である水電解を通じて実験における技術的な課題を把握・解消することを目指したものである。セル劣化の要因として、電圧印加時に電解質材料がアノード構造中に浸出すること、Pt/Cアノードにおいて炭素の酸化が起こることを見出した。これらの課題を解消するためアノードをPtメッシュに代えたところ、48時間にあたって安定した水素生成が実現し、アノード設計の重要性が示された。第2項では第1項の知見を踏まえアノードをPtメッシュとして、CO₂電解に適したカソードの開発を目指した。Pt/Cカソードに接するようにCO₂水素化触媒層を設けるセル構成では、Ru/ZrO₂触媒を用いた際に、水素、一酸化炭素(CO)に加えてメタンが生成することを実証した。Cu-ZrO₂をベースとした触媒材料をカソードとして直接利用するセル構成では、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、プロピレンの生成を初めて実証した。SAECを用いたCO₂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などから、水素ガス生成を経ずにプロトンが直接CO₂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ている。通常の熱触媒反応によるメタノール合成は高压を要し、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章は終章であり、本論文を総括し、SAECを用いた実用的なCO₂電解の実現に向けた今後の展望を述べている。

以上のとおり、本論文は、CO₂と水蒸気からメタンやメタノールを直接合成する電解セルの開発をまとめたものである。電解セルを用いたCO₂からの有用化合物の直接合成法の開発に指針を与えるものであり、特に、これまで未踏であった、200°C~300°Cの温度領域における電解セル開発に与える影響は大きい。また、従来の熱化学反応では高压を要する化合物を、電解合成法では常圧でも合成できることを示したことにより、工業的にも本論文の重要性は十分に高いと考えられる。本論文は、再生可能エネルギーの有効利用とCO₂の再資源化に関するものであり、将来的な脱炭素社会の構築、ならびにエネルギー工学および化学システム工学の進展に大いに貢献するものであると判断される。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。