

# カーボンニュートラルエネルギー社会の実現に向けた 取り組みと CO<sub>2</sub> 利用に向けた高温電解技術

## High Temperature CO<sub>2</sub> Electrolysis and Technical Approach for Carbon Neutral Energy Society

石原達己\*

### 1. はじめに

現在、異常気象や温暖化の抑制の観点から、カーボンニュートラル社会の実現に向けた脱炭素技術の開発が精力的に、また急速に各分野で進められている。とくに地球温暖化を生じると考えられている二酸化炭素の発生を抑制できる技術の開発は、今後、ますます重要な課題となっており、社会の仕組み作りとも絡めて、総合的な取り組みが求められている。現状で、カーボンニュートラルな社会の達成には太陽エネルギーをはじめ再生可能エネルギーが普及すればよいと考えられがちではあるものの、太陽光発電を中心とした現在の日本の再生可能エネルギーの普及状況を考えると、発電の変動幅が大きく、需給の時間的なずれが大きいため、単に発電量が増えればよいというわけではなく、平準化や輸送法など、時間と空間を超えての輸送技術の確立や再生可能エネルギーを上手く用いるスマート社会の実現が求められている。

筆者の所属するカーボンニュートラルエネルギー国際研究所 (I<sup>2</sup>CNER と略記) は 2010 年に設立さ

れたカーボンニュートラルという名前を冠した世界で唯一の世界トップレベル研究拠点プログラム (WPI) 研究所であり、総合的にカーボンニュートラルエネルギー社会の実現を目指した革新技術の開発とエネルギーの有効な変換のための技術開発を行っている。図 1 には本研究所で検討している技術とコンセプトを紹介している。本研究所では、主に水素と電気というエクセルギー率の高いエネルギーキャリアーに着目し、これらを効率よく変換できる各種の技術と 1 次エネルギーとして太陽光から、各種のデバイスでいわゆるグリーン水素を製造する各種材料とデバイス化について検討を行っている。一方で、種々の工業プロセスやエネルギー発生、物質製造プロセスでは CO<sub>2</sub> の排出をどうしても伴うことから、その分離と有効利用または地中貯留のための検討を行う必要があり、各種の分離膜の開発および CO<sub>2</sub> の転換触媒の開発を行っている。とくに挑戦的な取り組みとして、大気中といったような希薄状態になった CO<sub>2</sub> 分離を実現するナノサイズの多孔性および非多孔性の高分子系分離膜の開発を行っており、少ないエネルギーでも効率よく希薄な CO<sub>2</sub> を分離できる可能性を示している。

最終的には CO<sub>2</sub> の発生量は膨大であるので、回収した CO<sub>2</sub> の一部は地中貯留する必要があり、安全に貯留するために貯留された CO<sub>2</sub> の拡散挙動や貯留するための CO<sub>2</sub> の流動性などを、シミュレーションとセンサーを用いる拡散性の検証などを行っている。このように I<sup>2</sup>CNER では来るべき、カーボンニュートラルな社会の実現を目指して必要な技術の開発を行うとともに、開発した技術が CO<sub>2</sub> の排出量削減に及ぼす影響の解析、および経済的な視点

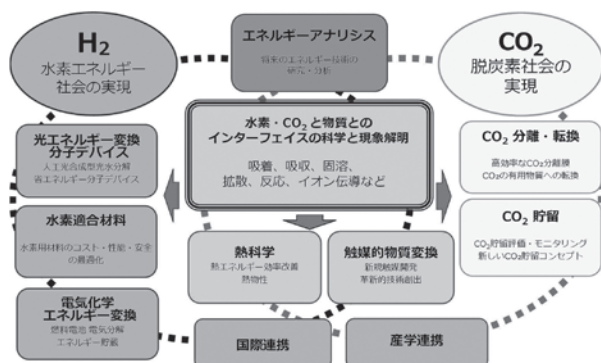


図 1 カーボンニュートラルエネルギー国際研究所 (I<sup>2</sup>CNER) の研究分野

\*九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 教授

からの評価も行っている。CO<sub>2</sub>の排出量削減に及ぼす技術的なインパクトを検証するための手法は、十分に確立しているとは言いがたく、エネルギーアナリシスの手法開発も必要である。このように、I<sup>2</sup>CNERでは、総合的な視点から、カーボンニュートラル社会の実現に寄与すべき分野融合した学問の創出を目指す研究拠点であり、世界的に見ても広範囲な分野の技術を融合して、総合的に取り扱っている数少ない研究所である。エネルギーアナリシス部門の解析によると、I<sup>2</sup>CNERの開発している技術のCO<sub>2</sub>排出削減に及ぼすインパクトは2030年に日本の排出量の5%程度に及ぶと見積っており、今後、社会実装を通して、さらに貢献は広がると期待している。

I<sup>2</sup>CNERではカーボンニュートラルエネルギー社会を達成するためのエネルギー源としては、太陽エネルギーを中心に考えており、有機—無機ペロブスカイト太陽電池の開発も精力的に行っており、図2に示すように変換効率22%とSi太陽電池と同様の効率を示すとともに、課題である長期安定性も1000時間以上の向上に成功している<sup>1)</sup>。一方、太陽エネルギーを直接、物質変換する方法としての光触媒にも、研究を精力的に行っており、ナノチューブ状WO<sub>3</sub>を用いると、図3に示すようにCO<sub>2</sub>からCH<sub>3</sub>COOHへの変換を行えることを見出しており、

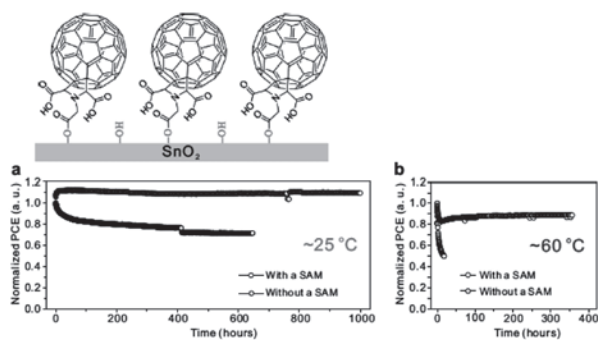


図2 自己組織化させたペロブスカイト太陽電池の発電特性と経時劣化特性

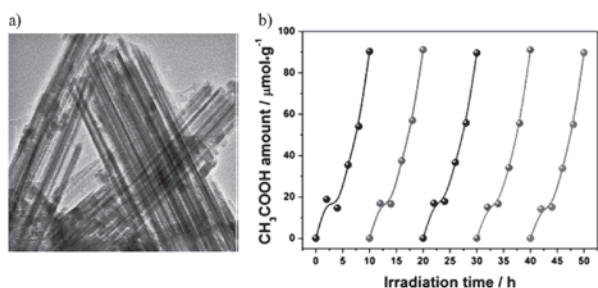


図3 (a) WO<sub>3</sub> ナノチューブ光触媒と (b) CO<sub>2</sub> の光還元による CH<sub>3</sub>COOH 生成

太陽エネルギーから直接、CO<sub>2</sub>をCOや有機化合物へ変換するとともに、光触媒では困難であるC-C結合を形成できることなどを明らかにしている<sup>2)</sup>。今後、活性がさらに向上できると、大気中のような希薄なCO<sub>2</sub>を太陽エネルギーで直接、有用な物質に変換できる可能性があり、CO<sub>2</sub>を直接削減可能な新しい効率的なプロセスになる可能性がある。

I<sup>2</sup>CNERの重要なキーワードはエネルギーの高効率かつ高速変換であり、多くのプロセスで、高速の物質とエネルギーの変換が実現できると、経済的にも意味のある技術になると考えている。そこで、単に効率のみでなく、速度という視点を入れて、総合的なカーボンニュートラルエネルギーの開発を行っている。ところで、現在、再生可能エネルギーからの電力、および電力網に投入できない余剰に発電した電力をいったん、物質変換し、有効利用することが期待されており、電解技術の中でも、とくに高効率電解が可能な高温電解技術への期待が高まっている。本稿ではこのような観点からCO<sub>2</sub>を電解して、COとして物質変換を行う、高温電解について以下に紹介する。

## 2. CO<sub>2</sub> 転換のための高温電解とその特徴

本特集のテーマともなっているCO<sub>2</sub>を再利用することは、特殊な条件が揃わないとCO<sub>2</sub>の削減という観点からは意味がないことが多い。とくに本稿で紹介する電解技術は、エクセルギー効率の高い、またコストの高い電気を利用することから、CO<sub>2</sub>の削減や有効利用という観点からは、その効果を慎重に議論を行う必要がある。一方で、風力発電や太陽光発電などの再生可能エネルギーでは、安定な電力部分のみを利用することから、5~15%程度の発電電力は有効に使用できない電力になると見積もられており、また、グリッドの整備されたわが国では、グリッドに投入できる再生可能電力量にも制約があり、需給のバランスを取ることも難しいので、比較的、多くの電力が今後、未利用電力として、電解へ利用できるようになる可能性も期待される<sup>3)</sup>。これらの電力の有効な利用法としてCO<sub>2</sub>や水蒸気の高効率電解技術の開発に注目が集まっている<sup>4)</sup>。一方で、未利用電力を貯蔵したとはいえ、電解技術では得られる生成物は、投入した電力の価格により決まるので、社会的に受け入れてもらえるコストで製造できるかも重要な因子となり、少しでも少ない電力で電解を実現できる高効率電解は重要である。このような高効率電解を実現可能な技術として、酸化物

イオン伝導体を電解質に用いた中高温電解が注目されている。現在は水素社会という観点で水蒸気から水素への電気分解への注目が大きいですが、CO<sub>2</sub>の電解も吸熱型の反応であり、高温で電解することで、高効率電解が達成できる。さらに、排ガスではCO<sub>2</sub>と水蒸気が同時に排出されることから、水蒸気とCO<sub>2</sub>を同時に電解し、CH<sub>4</sub>や炭化水素などの有用な化合物またはCO/H<sub>2</sub>からなる合成ガスを得て、これを液体燃料へ転換することが期待されている<sup>2,3)</sup>。CO<sub>2</sub>を直接水素化する従来のCO<sub>2</sub>水素化プロセスに比べると、水素の水への消費が少ないので、CO<sub>2</sub>をいったん、COへ還元した後に水素化するプロセスは、水素の利用という観点で有用と考えられる。このような観点で、欧州では、現在、高温電解によるCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Oの共電解の研究プロジェクトがTopsoe社やSunfire社などで行われている。以上のような背景から、固体電解質を用いる高温電解セルの開発は重要で、世界的に研究が活発化している。本稿では酸化物固体電解質を用いるCO<sub>2</sub>電解およびCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O共電解の状況と課題について筆者らの研究を主に紹介する。

酸化物イオン伝導体を電解質に用いる高温電解プロセスの模式図を図4に示す。高温電解では、500℃以上の常圧の水蒸気またはCO<sub>2</sub>を燃料電池の燃料極に供給し、所定の電位を印加して酸素を引き抜くことで、電解を行う。熱は加熱された水蒸気やCO<sub>2</sub>として、セルに投入される。図5にはCO<sub>2</sub>電解の利点を示すために、CO<sub>2</sub>の電気分解に必要な投入理論エネルギーの温度依存性を示した。H<sub>2</sub>OおよびCO<sub>2</sub>の電気分解は分子数の増加する反応であり、TΔSが正の値を取ることから高温になるほど、反応に必要なΔGが減少する<sup>4)</sup>。一方、得られたCO

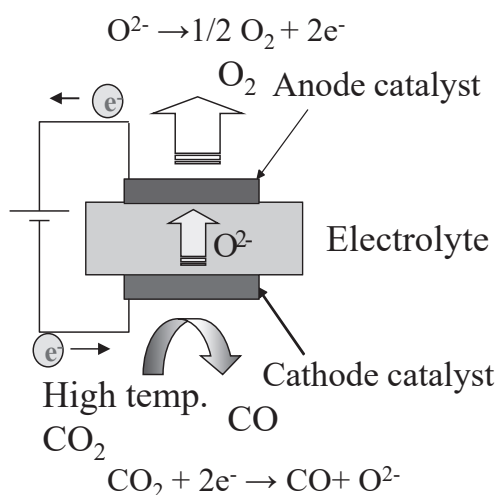


図4 酸素イオン伝導体を用いるCO<sub>2</sub>高温電解の模式図

を燃焼して得ることのできるエネルギー(ΔH)は、図5に示すように温度にはほとんど依存しないことから、CO<sub>2</sub>の電気分解を高温で行い、得られたCOを低温で燃焼すると、投入した電力以上の反応熱を得ることが可能となる。つまり中高温電解では、光エネルギーを利用して、少ない電力で電解を実現する本多—藤島効果と同様に、光の代わりに熱を利用することで、少ない電力で電解を行うことが可能で、仮に熱源として排熱を用いると、水素やCOとして排熱を回収できることになる。一方で、図4に示すように高温電解では、副生物としてO<sub>2</sub>を生成するが、高温CO<sub>2</sub>の発生源には、必ず燃焼器があることから、酸素を燃焼器へ戻すことで、燃焼器は酸素富化燃焼を実現でき、燃焼効率を大きく向上できるので、燃費が著しく向上でき、燃焼器のCO<sub>2</sub>排出量の抑制を実現できる<sup>5)</sup>。そこで、高温CO<sub>2</sub>電解は、CO<sub>2</sub>の発生を伴っていない安価な電力を用いれば、魅力のあるカーボンニュートラル技術である。さらに、CO<sub>2</sub>と水蒸気の共電解を行うと、得られる合成ガスも、高温であるので、冷却過程の300℃程度の温度で、常圧でも進行しやすいCOのメタネーション反応を行うことができ、水素より貯蔵に適したCH<sub>4</sub>という形で直接エネルギーの蓄積を行うことも期待できる。従って、比較的、熱自立しやすく、ステンレスなどの安価な金属の使用も可能になり、安定性の向上が期待できる中温でのCO<sub>2</sub>/水蒸気の共電解は省エネルギーの決め手になる可能性があり、注目される技術である。以上のように高温CO<sub>2</sub>電解技術は、CO<sub>2</sub>の再資源化において、またCO<sub>2</sub>発生量の抑制において極めて有効な技術であるにもかかわらず、現在までに十分な検討が行われていない。以下には筆者の研究を中心に、中温作動を目的としたCO<sub>2</sub>電解およびCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Oの共電解の研究開発の

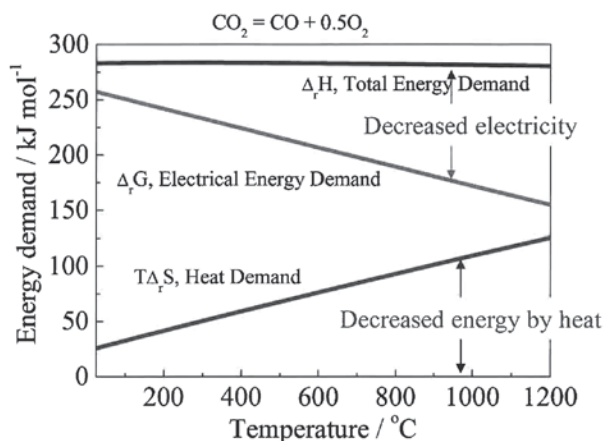


図5 CO<sub>2</sub>電解のGibbs自由エネルギーの温度依存性

現状を紹介する。

### 3. LaGaO<sub>3</sub>系酸化物薄膜を用いた小型円筒型セルの高温CO<sub>2</sub>電解特性<sup>6)</sup>

筆者たちのグループでは高酸素イオン伝導体のLa<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> (LSGM)を電解質に用いたセルの電解特性を検討している<sup>7)</sup>。現在、よく検討されている水蒸気電解に比べ、電解としての技術的な困難さはCO<sub>2</sub>電解の方がはるかに高い。つまり、CO<sub>2</sub>電解ではCO<sub>2</sub>中の高い酸素分圧により、燃料極の再酸化を生じやすく、セルが破損しやすいことに加え、Ni系電極を燃料極に用いると炭素が生成しやすい。そこで、炭素を生成することなく、長期に安定に電解が可能な電極として酸化物電極の応用が期待される。一方で、現在まで、高温電解セルは、平板型構造のセルが、検討されてきたが、平板型セルではガスのシール長が長いという課題があり、電解では生成物が重要なので、ガスリークを極力抑制するという観点から、円筒型構造の方が適すと考えている。しかし円筒型構造では集電長が長く、IR損が大きくなるので、電解電流が小さくなるという課題がある。そこで、比較的、集電長の短い小型円筒型構造が適すと考え、円筒型基板へLSGM薄膜を作成した小型円筒セルを用いてCO<sub>2</sub>電解を検討した<sup>6)</sup>。図6には直径10mm、長さ30mmの作製したセルの模式図とこのセルでの800℃でのCO<sub>2</sub>電解に及ぼす還元剤の影響を示した。100%CO<sub>2</sub>の電解が、プロセス上は理想的ではあるものの、100%CO<sub>2</sub>を送入すると、Ni-YSZ基板中のNiが再酸化し、膨張するので、電解質のLSGM薄膜が破断するという状況であった。そこで、図6に示すように、COまたはH<sub>2</sub>といった還元ガスを共存させると、LSGM膜は破断することなく、安定に電解が可能であった。電解電流は理論電解電位の1.1V以下の0.9Vより流れ始め、少ない電位で電解を起こすことが可

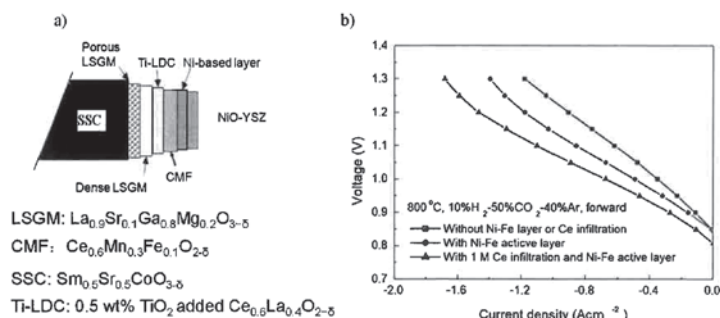


図6 (a) 作成したLSGM膜を用いる小型円筒型セルの模式図と (b) 800℃のCO<sub>2</sub>電解特性の共存ガスの影響

能という高温電解の特徴を確認できる。還元剤によって、安定に電解が可能な最小の流量は異なるが、図に示すように10%程度は必要であり、ある程度の送流量があれば、安定な電解を行うことが可能であった。とくにプロセスを考えるとCOを還元剤に用いる場合が適しており、図に示すように10%程度をCO<sub>2</sub>とともに送入すると、H<sub>2</sub>に比べると電解電流は、小さくなるものの、1.3Vという熱中立点において、1.2A/cm<sup>2</sup>という比較的、大きな電解電流を達成することが可能であった。図7には10%COを還元ガスとして送入した際の生成するCOの電流密度依存性を示した。図に示すように、生成するCO量は、ファラデー則にほぼ従っており、電流効率は1であることがわかる。これはLSGM系電解質の酸素イオン輸率が薄膜においてもほぼ1を維持していることを示している。いずれにしても優れた電解特性を円筒型セルにおいても達成できるので、CO<sub>2</sub>の高温電解に有用であることがわかる。還元ガスを共存させると燃料極のNiの再酸化が抑制できるので、図6に示すように、良好な電解特性を達成でき、比較的、長期にわたり、安定な電解を実現することが可能ではあるものの、生成したCOを一部、リサイクルする必要がある、プロセスとしては複雑化する。そこで、可能であれば、CO<sub>2</sub>のみを送入して、ワンパスでの電解が行えると理想である。

### 4. 酸化物のCO<sub>2</sub>電解特性の検討とCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O共電解特性

図8には種々の酸化物を燃料極に用いたセルのCO<sub>2</sub>電解特性を示した。図8(a)に示すように、CO<sub>2</sub>の電解電流は酸化物の種類によって変化し、LaFeO<sub>3</sub>系が比較的、大きな電解電流を達成することができた<sup>8)</sup>。しかし、従来のNi系の金属カソー

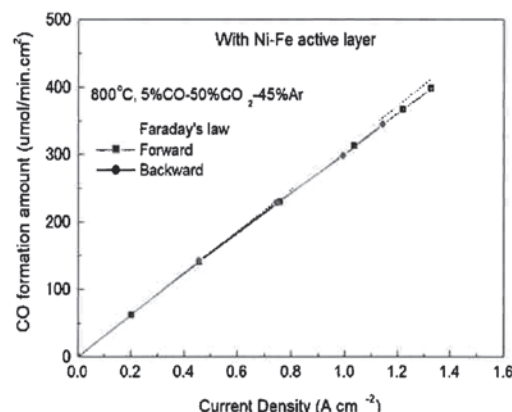


図7 10%COを還元ガスとして送入した際の生成するCOの電流密度依存性

ドに比べると、電解電流は酸化物電極では十分高くない。これは酸化物では電気伝導度が不足し、電極としての集電効果が十分でないためと考えられる。そこで、La (Sr) FeO<sub>3</sub> において Fe サイトへの添加物の効果を検討した (図 8 (b))。図に明らかのように、Fe サイトへの添加物によって、電極の過電圧が低下するとともに、IR 損が低減できるので、電解電流は増加し、とくに 20mol% の Mn で Fe のサイトを置換した La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> (以後、LSFM と略記) において、最も大きな CO<sub>2</sub> の電解電流を達成することができた。そこで、LSFM は酸化物でありながら、比較的、良好な燃料極特性を示すことが分かった。LSFM は SOFC の燃料極としても優れた電解特性を示すことから、燃料極としても優れた可逆性を発現できる。LSFM 系燃料極は、課題である炭素の析出はほとんどなく、CO の生成速度はファラデー則によく従うので、長期的な安定性が期待できる。

一方、CO<sub>2</sub> の高温電解の目的は、CO<sub>2</sub> を有用な化合物へ転換し、再利用しようとするものであり、液体燃料などへの変換が想定されているが、その際には水素化反応が重要な反応となるので、CO/H<sub>2</sub> からなる合成ガスが得られると、プロセスとして有用であると期待される。LSFM を用いて CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O の共電解特性を検討した。共電解では CO と H<sub>2</sub> が同時に得られるが、水性シフト反応があるので、CO と H<sub>2</sub> 比をある程度、自由に送入ガスの原料比で、制御することは難しい。図 9 には LSFM を燃料極とするセルの CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 共電解における送入原料の CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 比と CO、H<sub>2</sub> 生成速度の関係を示した。すべての送入ガス組成において、CO と H<sub>2</sub> の生成速度はクーロン則に従っており、電解の電流効率率は 100% である。一方、CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 1 までは、生成する CO/H<sub>2</sub> 比はほぼ原料中の CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 比に従っており、効率よく CO<sub>2</sub> を電解できることが分かる。そ

こで、LSFM ペロブスカイト酸化物は、CO<sub>2</sub> の電解に高活性であるとともに、CO と H<sub>2</sub>O のシフト反応を生じにくいので、選択的に CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O を電解して CO と H<sub>2</sub> へと変換が可能である。

酸化物上では炭素の生成もなく、また再酸化による電極の失活も生じにくいことから、LSFM は共電解のためのカソードとして優れた性能を発現することがわかる。200 時間程度の長期安定性の評価ではとくに大きな劣化を生じることはなく、安定に電解を行うことが可能であったので、新しい CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O の共電解のための高選択的な電極触媒として期待できる。

## 5. おわりに

本稿では I<sup>2</sup>CNER におけるカーボンニュートラルエネルギー社会の実現に向けての取り組みを紹介するとともに、重要な位置づけにある高温電解について紹介した。来るべきカーボンニュートラルな社会では 1 次エネルギーとしては太陽エネルギーが中心となり、如何に、有効に、かつ高速に蓄エネルギー媒体に変換できるかが重要な課題となっている。本稿ではこのような視点から、高温電解技術の興味ある特徴を説明した。また CO<sub>2</sub> の物質変換、再利用においては、水素化反応が検討されているが、直接、水素化するより、いったん CO に変換後、水素化する方が、せっかく合成した水素を H<sub>2</sub>O にする割合が少なく、有効である。CO<sub>2</sub> の高温電解は、組織立った開発は行われていないものの、今後の CO<sub>2</sub> の有用化合物への変換反応において、高効率電解という観点で注目され、とくに CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O の共電解ではフィッシャー・トロプシュ合成などに必要不可欠な合成ガスを提供できることから、今後、研究が活発

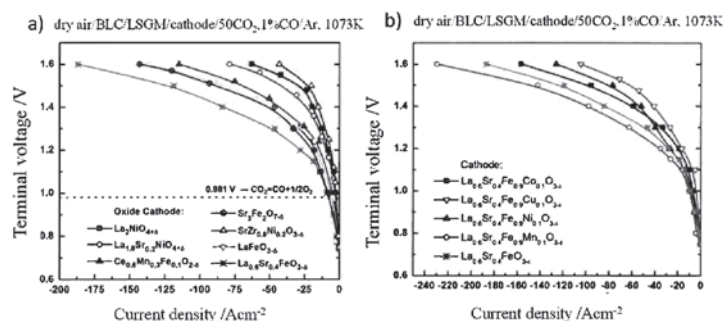


図 8 (a) 各種酸化物を燃料極としたセルの CO<sub>2</sub> 電解特性, (b) La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>FeO<sub>3</sub> の Fe サイトへの添加物効果 (800°C)

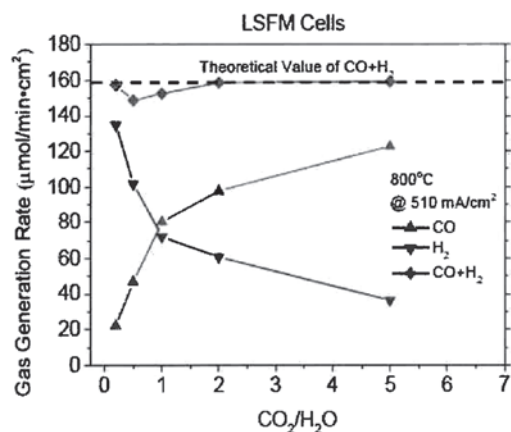


図 9 LSFM を燃料極とするセルの CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 共電解における送入原料の CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 比と CO、H<sub>2</sub> 生成速度の関係 (800°C, 510mA/cm<sup>2</sup>)

化すると期待している。

### 参考文献

- 1) G. Tumen-Ulzii, T. Matsushima, D. Klotz, M. R. Leyden, P. Wang, C. Qin, J.W. Lee, S.J. Lee, Y. Yang, and C. Adachi, *Comm. Mat.*, **1**, 31 (2020).
- 2) S. Sun, M. Watanabe, J. Wu, Q. An, T. Ishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 6474 (2018)
- 3) 柴田善明, “再生可能エネルギーからの水素製造の経済性に関する分析”, *エネルギー 経済*, 第41巻, 第2号 (2015年6月)
- 4) C. Graves, S. D. Ebbesen, M. Mogensen, K. S. Lackner, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**, 1 (2011).
- 5) 葛西, 秋山 “物質・エネルギー再生の科学と工学”, 共立出版
- 6) T. Ishihara, Z.Tan, *ISIJ International*, **59**, 619 (2019)
- 7) T. Ishihara, N. Jirathiwathathanakul, H. Zhong, *Energy & Environmental Science*, **3**, 665 (2010).
- 8) T. Ishihara, S. Wang, K.T. Wu, *Solid State Ionics*, **299**, 60-63, (2017)

### 著者紹介



石原 達己 (いしはら たつみ)  
九州大学カーボン・ニュートラルエネルギー国際研究所 (WPI-I2CNER) 教授

1986年九州大学大学院総合理工学研究科修士課程修了。工学博士。

研究分野；固体イオニクス、触媒化学

[連絡先] 〒 819-0395 福岡市西区元岡 744 Fax. 092-802-2871 E-mail:ishihara@cstf.kyushu-u.ac.jp