

固体酸化物電解セルによるCO₂-H₂O共電解システムの 反応・劣化機構

犬塚, 理子

<https://hdl.handle.net/2324/7396304>

出版情報 : Kyushu University, 2025, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



氏 名 : 犬塚 理子

論 文 名 : 固体酸化物電解セルによる $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 共電解システムの反応・劣化機構

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

近年、持続可能なエネルギー源の必要性が高まる中で、固体酸化物電解セル (SOEC) が注目されている。SOEC は、環境熱を用いることで電力から水素や CO-H_2 からなる合成ガスを高効率に製造可能な技術である。電気分解において、電力を風力や太陽光などの再生エネルギーにより供給することで、化石燃料を用いない、脱炭素化された水素や合成ガスが生成可能である。 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 共電解システムの実用化のためには、効率が優れていること、長期間安定に運転できること (耐久性)、合成ガスが目的の組成比率に制御できることが必要である。これまで、 $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 共電解はセル材料に関する研究が主に進められており、高効率なセルの開発や、セルの劣化機構の解明が進んできた。次のステップとして、セルの大型化やスタック化およびセパレータの劣化抑制や反応制御が求められている。本研究ではスタック化において重要な役割を果たすセパレータの劣化機構の解明および $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 共電解での反応機構の検討を目的とした。

第 1 章では、SOEC セルやスタックの構成や、生じる反応に関する従来の報告をまとめ、SOEC の実用化に向けた課題と本研究の目的について明確にした。

第 2 章では、SOEC スタックのセパレータ候補材の劣化機構を評価した。これまでの研究では水蒸気や空気といった単一ガス雰囲気での評価が主であったのに対し、本研究では SOEC 特有の 2 相環境でセパレータ候補材 (フェライト系ステンレス鋼) を曝露した。その結果、高 Cr 含有材料である ZMG232G10 と Crofer22APU は、2 相および単一環境の両方で酸化速度が小さいが、それよりも Cr 含有量が少ない SUS430 は単一環境と比較し、2 相環境で激しく酸化を生じた。2 相環境のように、セパレータ材料を介して空気雰囲気と水素・水蒸気雰囲気がそれぞれ存在するときに、空気側で激しい酸化が生じたことから、水素の空気側への透過が空気側の酸化を促進した可能性が示唆された。2 相環境で酸化の小さかった ZMG232G10 や Crofer22APU は SOFC 向けに開発された材料であるため高価だが、SUS430 は汎用材でありコストや入手性に優れることから、SUS430 の 2 相環境酸化を抑制する方法が必要であることを明らかにした。

第 3 章では、Cr 被毒抑制コーティングの一つである Co-Ni スピネルコーティングを SUS430 に施した場合について、2 相環境酸化への影響を評価した。その結果、コーティング無しの SUS430 で見られた 2 相環境空気側・水素水蒸気側での激しい酸化が、コーティングにより抑制できることがわかった。この結果は、電解めっきにより両側に同じ材料を施工することで両側の腐食を抑制できることを示し、施工性とコストの面で大きな優位性があると考えられる。コーティングにより 2 相環境での酸化が抑制される機構として、酸化剤に対するバリア機能や、基材表面の相変態が推定された。

第 4 章では、大型単セルを用いた共電解試験を実施し、反応機構を検討した。温度や $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$

比など運転パラメータが生成物の組成および電気化学特性に及ぼす影響を評価・解析した結果、所望の生成ガス比率を得るには供給ガス組成を調整することが最も有効であることや、本研究の条件の範囲では CO の主な生成経路が CO₂ 電解ではなく逆水性ガスシフト反応(RWGS)であることが示された。CO 生成の経路に関する検討は小型セルが中心であったが、大型セルでも小型セルと類似の反応機構で電解が進行することが示唆された。熱中立電圧の測定結果から、水蒸気電解が主要な反応として 3 相界面 (TPB) で支配的に進行し、その後、RWGS が気相内で進行して CO が生成されることを示した。

第 5 章では、共電解の反応機構について、セルをスタック化した場合の影響を評価した。その結果、セルを積層しても主要な電解反応は水蒸気電解であり、CO は主に RWGS によって生成されることが示唆され、セル数を増加させても反応機構は変化しないことがわかった。さらに、共電解の系の還元雰囲気を維持するために供給する水素の供給を停止した場合の影響を検討した。電解を開始し、水素が生成されている状態にしてから水素の供給を停止することにより、水素を供給しなくてもセルを劣化させずに運転することが可能なことを明らかにした。しかし、水素の供給がない場合に反応機構が変化し、RWGS 反応が生じにくくなることを示唆する結果が得られた。さらに、大型単セル試験で用いられたセパレータを分析した結果、共電解二相環境におけるセパレータの酸化は、セパレータの Cr 濃度が高ければ酸化は抑制され、水蒸気電解の二相環境と類似の酸化機構であると考えられた。

以上の研究から、共電解システムの実用化に向け、共電解反応の機構、スタック劣化へのセパレータの酸化による腐食の機構を明らかにすることができ、CO₂-H₂O 共電解生成ガスの組成制御方法、劣化の抑制方法の指針を得ることができた。