Paper

# Effects of Electrode Overpotential on CO<sub>2</sub> Hydrogenation via Solid Oxide Electrolysis Cell

熱海 良輔<sup>\*1</sup>、石山 智大<sup>\*2</sup>、岸本 治夫<sup>\*2</sup>、

Ryosuke Atsumi<sup>\*1</sup>, Tomohiro Ishiyama<sup>\*2</sup>, Haruo Kishimoto<sup>\*2</sup>

Develos-Bagarinao Katherine<sup>\*2</sup>、山地 克彦\*<sup>2</sup>、山口 十志明<sup>\*3</sup>、藤代 芳伸<sup>\*3</sup>

Develos-Bagarinao Katherine \*<sup>2</sup>, Katsuhiko Yamaji \*<sup>2</sup>, Toshiaki Yamaguchi \*<sup>3</sup>, Yoshinobu Fujishiro \*<sup>3</sup>

\*1産業技術総合研究所 省エネルギー研究部門(現 福島再生可能エネルギー研究所)

Fukushima Renewable Energy institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) \*<sup>2</sup>産業技術総合研究所 省エネルギー研究部門

Research Institute for Energy Conservation, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) \*<sup>3</sup>產業技術総合研究所 無機機能材料研究部門

Inorganic Functional Materials Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

概要:市販の NiO-YSZ|YSZ|LSM ボタンセルを固体酸化物形電解セル(SOEC)として用い、 $CO_2/H_2$ 混合ガスからの  $CH_4$ 合成試験を動作温度 400 ~ 700  $\mathbb{C}$ の範囲で行った。400  $\mathbb{C}$  及び 500  $\mathbb{C}$ において作用極電圧の増加に対し CO 及 び  $CH_4$ 生成速度が単調的に増加し、見かけのファラデー効率は1を大きく上回った。これは電気分解による  $CO_2$ の電気化学的還元反応ではなく、電極への電圧印加によって電極触媒の活性向上が起きたことを示唆する。このような電気化学的触媒活性化効果は EPOC 効果として知られている。本研究では、EPOC 効果によって向上する化学反応の駆動力を検討するため、交流インピーダンス法で測定した過電圧に対する反応速度を評価した。

Abstract: This study evaluated effects of operating conditions of a solid oxide electrolysis cell (NiO-YSZ|YSZ|LSM) on a formation rate of  $CH_4$  from  $H_2$  and  $CO_2$  in temperatures ranged from 400 to 700 °C. As overpotential of working electrode increases, CO and  $CH_4$  formation rate increased linearly at 400 and 500 °C. At these temperatures, apparent faradic efficiencies show higher values than 1.0, thus it is considered that EPOC (Electrochemical Promotion of Catalysis) Effect was observed. It is prospected that the increase of reaction rate by EPOC effects is derived from a change of chemical potential in working electrode.

Key Words: Solid Oxide Electrolysis Cell (SOEC), Methane synthesis, Renewable energy

## 1. はじめに

再生可能エネルギー(水力、風力、太陽光、地熱、地中 熱等)を利用して生産した CO<sub>2</sub>フリー水素は、環境への 負荷が少なく、次世代の燃料として利用を拡大していくこ とが重要である。CO<sub>2</sub>フリー水素を水素製造基地から電力 利用サイトまで運搬し貯蔵する方法の一つとして、圧縮水 素または液体水素の利用が挙げられるが、高圧または高圧・ 極低温で水素を貯蔵できる特殊なタンクの利用が要求され る。より簡便な水素の輸送・貯蔵が行えるエネルギー変換 プロセスを実現するには、たとえば炭化水素(メタン、ア ルコール、ジメチルエーテル、メチルシクロヘキサン等) やアンモニア(NH<sub>3</sub>)などの化学系水素貯蔵媒体の利用 が不可欠になると考える。

我々は高い水素重量密度を持つ水素貯蔵媒体としてメタ ン(CH<sub>4</sub>)に注目した。再生可能水素から生成した CH<sub>4</sub>は、 圧送することで CH<sub>4</sub>を主原料とする天然ガスの敷設配管 などのインフラを利用することができ、また利用サイトに おけるガスホルダでの貯蔵も容易である。CH<sub>4</sub>はボイラま たは内燃機関での利用技術が既に確立されており、新たな 技術開発の必要が無いという利点もある。エネファームに 代表される燃料電池システムでも、脱硫・水蒸気改質等を 行うことで利用されている<sup>1),2)</sup>。

再生可能水素から  $CH_4$ を合成する水素化反応は、 $CO_2$ 、  $H_2$ を原料として以下の様に表すことができる。

 $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O, \Delta H^\circ = -165 \text{ kJ/mol}$  (1) この全反応式は以下の2つの反応、即ち、

道シフト反応: $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$  (2)

水素化反応: CO + 3H<sub>2</sub> → CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O (3) からなる。我々はJST/CREST 事業「再生可能エネルギー からのエネルギーキャリアの製造とその利用のための革 新的基盤技術の創出」において、図1に示すような CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O から再生可能電力を供給する固体酸化物形電気分 解セル (SOEC)を利用して共電解反応により CO/H<sub>2</sub>合 成ガスを製造し、更に低温・中温度で動作する SOEC で CH<sub>4</sub>合成反応を行う化学プロセスを提案している。熱収支 の計算から、本プロセスは高いメタン転化率を有しており、 エネルギー効率が 87.0% (HHV 基準)と高いことを明ら かにしている<sup>3)</sup>。

 $CO_2$ からの  $CH_4$  合成反応は、式(1) に示すように大き な反応熱を伴う発熱反応であり、ガス体積が減少する反応 である。よって、低温・高圧条件で高い  $CO_2$ 転化率を示  $す^{4)}$ 。しかし低温では十分な反応速度が発揮できず、小中 規模で生産される再生可能電力に適用する反応器を設計す る際には、反応圧力を低くすることが重要である。そこ で、我々はこれまで技術開発に取り組んできた固体酸化物 形セルを利用し、電気化学アシストを利用した低温・常圧  $CH_4$  合成プロセスの開発に着手した。

固体酸化物形電気化学セルを用いた  $CO_2$ 水素化反応は Vayenas らによって実証されている<sup>5)</sup>。Vayenas らは Ru を電極触媒として Ru|YSZ|Au セルによる  $H_2$ - $CO_2$ 混合





Fig. 1 R&D target process for  $CH_4$  synthesis from  $CO_2$  / $H_2$  mixture via solid oxide co-electrolysis cell and SOEC for methanation reaction.

ガスからの CO または CH<sub>4</sub>合成を行い、CO または CH<sub>4</sub> 合成速度に対し電流量から算出した見かけのファラデー効 率が 1 を越える、いわゆる EPOC(Electrochemical Promotion of Catalysis、または NEMCA)効果があることを 報告している<sup>5)</sup>。

EPOC 効果が観察される系では、Gibbs 自由エネルギー 変化が負となる反応において、ファラデー則で見積もられ るイオン供給量よりもはるかに高い反応速度が得られる。 このメカニズムは、電極触媒表面の吸着種のポテンシャル が動的に変化しているためと予想されている<sup>6)</sup>。EPOC 効 果の詳細なメカニズムは未だ明らかにされてはいないが、 これまでに作用極電圧に対する電極金属の仕事関数や表面 吸着種の変化などの観点から、メカニズムの解明が進めら れている。我々は、CO2水素化反応における EPOC 効果 が、Ruだけではなく、安価な遷移金属である Ni を電極触 媒に有する SOEC でも観察できることを明らかにしてい る<sup>7)</sup>。EPOC 効果を利活用した電極触媒を合目的に設計す るには、EPOC 効果が反応速度に与える影響を定量的に評 価し、メカニズムを解明することが重要である。本研究で は、EPOC 効果の駆動力が化学ポテンシャル変化であると 考え、作用極電極触媒にかかる過電圧が反応速度に与える 影響を、小型の市販単セルを用いて評価した。

## 2. 実験方法

固体酸化物形電気化学セルには、Nextech 社製の厚さ 500  $\mu$ m の YSZ (Yttria-Stabilized Zirconia) 電解質を有す るコイン型単セルを用いた。セルは作用極に NiO-YSZ、対 極に (La, Sr) MnO<sub>3</sub> (LSM)を有する (NiO-YSZ|YSZ|LSM)。 電極直径は 12.5 mm、電解質直径は 20 mm である。線径 0.5 mm の Pt 線をセル側面に巻き付けて参照極とした。セ ルは図2に示すように外径 16 mm のアルミナチューブを用 いて固定し、硬質ガラスを用いてガスシールを行った。集



図2 ボタン型セル(NiO-YSZ|YSZ|LSM) 試験装置の概略図 Fig. 2 Schematic illustration of NiO-YSZ|YSZ|LSM cell.

電体として金メッシュを利用した。セルを Ar ガス流通下 で700℃まで昇温し、その後、水素雰囲気に切り替え一晩 水素還元処理を行った。

Paper

CH<sub>4</sub>合成試験は、マスフローコントローラーで所定量の CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>混合ガスを流し、反応温度 400 - 700  $^{\circ}$ の範囲で 行った。作用極電圧は、電気化学測定器(VersaSTAT 4、 Princeton Applied Research 社製)をポテンショスタット モードで使用し、制御した。CO<sub>2</sub>及び H<sub>2</sub>流量はそれぞれ 5、20 ml・min<sup>-1</sup>とした。生成ガスはマイクロガスクロマ トグラフ(GC-3000 A、Agilent 社製)で分析し、CO 及 び CH<sub>4</sub>ピークから反応速度を算出した。

### 3. 結果と考察

湖論文

#### 3.1 作用極電圧に対する CO<sub>2</sub>水素化反応速度

反応温度 400 ~ 700  $\mathbb{C}$ の範囲で CH<sub>4</sub>合成試験を行い、作 用極電圧が反応速度と電流密度に与える影響を評価した。 図 3 に、それぞれの反応温度における、作用極電圧に対す る電極面積あたりの CO または CH<sub>4</sub>反応速度と、電流密 度を示す。400 ~ 700  $\mathbb{C}$  における OCV はそれぞれ、1.16、 1.15、1.10、1.11 V vs. Ref. であった。図 3 の結果から反 応温度 400 ~ 600  $\mathbb{C}$  において電解電圧の増加に対して反 応速度と電流密度は一様に増加したことが分かる。700  $\mathbb{C}$ では電圧の増加に対して電流密度は直線的に増加したが、 CO 及び CH<sub>4</sub>生成速度はほとんど変わらなかった。

電圧に対する反応速度の変化が、EPOC 効果によるもの なのか、電気分解反応

$$CO_2 + 2e^- \rightarrow CO + O^{2^-} \tag{4}$$

$$CO + 2H_2 + 2e^- \rightarrow CH_4 + O^{2-}$$
(5)

の寄与なのか確かめるために、各反応温度に対するファラ デー効率を計算した。ファラデー効率は、電流密度から換 算した O<sup>2-</sup> 移動量 [mol・s<sup>-1</sup>・cm<sup>-2</sup>] と反応速度の増加分 から計算した。

$$\varepsilon = \frac{(2r_{CH4} + r_{CO}) - (2r_{CH4}^{OCV} + r_{CO}^{OCV})}{F_{O^{2-}}}$$
(6)

但し、

ε :ファラデー効率 [-]

 $r_{co}$ :みかけの CO 反応速度  $[mol \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}]$ 

r<sub>CH4</sub>:CH<sub>4</sub>生成速度[mol·s<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>]

 $F_0^{2^-}$ :酸素イオン移動量  $[mol \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}]$ であり、添え字 OCV は OCV 時の反応速度を示す。図4 に各反応温度における電圧に対するファラデー効率の変 化を示す。この図から分るように、反応温度 400  $^{\circ}$  及び 500  $^{\circ}$  ではファラデー効率が 1 を越えていることが分か る。特に 400  $^{\circ}$  では、4 桁も大きい数値を示した。これ





Fig. 3 CO/CH<sub>4</sub> reaction rate and current density against voltage of working electrode in the temperatures ranged from 400 to 700 °C.



図4 400 ~ 700 ℃における作用極電圧に対するファラデー効率 の変化



は、電気分解による  $CO_2$ の還元反応ではなく、触媒層に 電圧がかかることで触媒活性が向上したことを示唆する。 600 C 以上ではファラデー効率が1前後であり、反応速度の向上には、電気分解による還元反応の促進の影響を考慮すべきである。また、700 C におけるファラデー効率はどの作用局電圧でも約0.1 であり、1 未満であることから、 $<math>CO_2$ の電気化学的還元反応だけではなく、 $H_2O$ の電気分 解反応

 $H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2O^{2-}$  (7) が並行して起きていることを示している。

#### 3.2 過電圧が反応速度変化に及ぼす影響

電圧による化学反応の増加を引き起こす駆動力は、過電 圧に相当する電極上での酸素ポテンシャル変化であると考 え、過電圧に対する CO 及び  $CH_4$ 反応速度の増加分を評 価した。過電圧は交流インピーダンス法で測定した分極 抵抗とその電圧における電流値から評価した値を用いた。 400 C 及び 500 C における Ni-YSZ 作用極過電圧に対する 反応速度の変化を図5に示す。縦軸は反応速度の増加であ り、OCV 時の反応速度との差 $\Delta$ rを示す。この図から、ファ ラデー効率が1を超え、EPOC 効果が観察できた 400 C 及 び 500 C において、過電圧の増加に対して CO 及び CH<sub>4</sub> 反応速度が直線的に増加していくことが分かる。

SOEC における電極過電圧の増加は、Ni-YSZ 電極の電 気化学反応に対する活性点における酸素ポテンシャルの減 少をもたらすとすると、過電圧に対する反応速度の変化か ら、作用極の酸素ポテンシャルが減少することによって





Fig. 5 Increase of CO and CH<sub>4</sub> reaction rate against overpotential of working electrode at 400 and 500 °C.

CO<sub>2</sub>水素化反応速度が増加することになる。今後は過電圧 の変化に対する逆シフト反応及び水素化反応の速度論解析 を行い、更に詳細な EPOC 効果のメカニズム解明を試み る。

### 4. 結言

NiO-YSZ サーメットを有する固体酸化物形セルを用 いて 400~700 ℃の動作温度で CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>混合ガスからの CH<sub>4</sub>合成を行った。400 ℃及び 500 ℃ではファラデー効率 が1を超え EPOC 効果が観察された。交流インピーダン ス測定から求めた過電圧に対する反応速度の変化から、過 電圧の増加に対して直線的に CO 及び CH<sub>4</sub>反応速度が増 加することが分かった。このことは、作用極の酸素ポテン シャルの減少に伴って CO<sub>2</sub>水素化反応速度が促進される ことを示唆している。

#### 謝辞

本研究はJST/CREST 事業「再生可能エネルギーから のエネルギーキャリアの製造とその利用のための革新的基 盤技術の創出」による支援を受けて行われました。ここに 謝意を表します。

Paper

#### 参考文献

- Haruo Kishimoto, Teruhisa Horita et al. : Sulfur Poisoning on SOFC Ni Anodes: Themodynamic Analyses within Local Equilibrium Anode Reaction Model, *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (6), B802-B813, (2010)
- H. Kishimoto, K. Yamaji et al. : Stability of the Nibase Anode for Hydrocarbon Fuels Containing Sulfur, Proceedings of 8<sup>th</sup> European Solid Oxide

Fuel Cell Forum, A0524, 1-6 (2008)

- 水澤竜也、荒木拓人:共電解を利用したSOEC型メ タン製造システムに関する定常サイクル計算、燃料 電池、14、4、81-86 (2015)
- 4) L. Torrente-Murciano, D. Mattia et al., Formation of hydrocarbons via CO<sub>2</sub> hydrogenation A thermodynamic study, Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 6, 34-39 (2014)
- 5) D. Theleritis, C. G. Vayenas et al. : Hydrogenation of CO<sub>2</sub> over Ru/YSZ Electropromoted Catalysts, *ACS Catal.*, 2(5), 770-780 (2012)
- 6) C. G. Vayenas, S. Bebelis : Electrochemical Activation of Catalysis, Kluwer Academic/Plenum Publishers (2001)
- 7) T. Yamaguchi, H. Shimada et al. : ECS Trans. 68 (2015) 3459-3463. doi : 10.1149/06801.3459ecst