

# 高温におけるCO<sub>2</sub>還元能測定システムの開発

市川 貴之 龍田 雅夫 上野 素裕 (工学部技術部第二技術系)

## (1) 研究の目的

炭酸ガスの電気化学的還元法は炭酸ガスの除去及び有効利用という観点から、極めて有効な方法と考えられている。従来の炭酸ガスの電気化学的還元法としては、一般に水溶液もしくは非水溶液を用いた室温での還元であり、反応生成物は、電極の種類によって異なるが、CO、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、HCOOH等多岐にわたるため必ずしも高い変換効率での電解は望めない。

炭酸ガスの高温電解還元法は、よく知られている高温固体電解質型燃料電池の逆反応であり、この同様な発想はすでに高温水蒸気電解として、1975年以降から研究されており、室温における水蒸気電解よりも高い変換効率が見られると報告されている。また、イオン・電子混合導電体を用いた高温水蒸気還元も研究されている。

酸化物イオン導電性固体電解質を用いた高温での炭酸ガスの電解還元において白金電極を用いた際には、ほぼ100%の電流効率でCO<sub>2</sub>が電解還元されることが報告されている。しかし、白金は高価であるため実用上用いるのは困難であると考えられる。

なお、CO<sub>2</sub>の還元によって生成したCOは燃料電池の燃料ガスとして利用可能である。つまり、夜間の余っている電気を使って炭酸ガスの電気分解を行ってCOを製造貯蔵しておき、昼間の電気がたくさん必要なときに、今度は同じ装置を燃料電池として利用し、貯蔵していたCOをこの装置に送り込んで電気を発生させるという電力貯蔵が可能である。

本研究は、イオン・電子混合導電体を用いて、高温における炭酸ガスの還元能を測定できるシステムを開発しようとするものである。

本システムを設計する際、特に思案したことは

- 1、約1000℃の高温状態で、ペレット状の試料の片側にCO<sub>2</sub>を充満し、外に漏らさないで試料内部を酸素イオンが移動できるようにガスのシール（パッキン）を完璧にすること。
- 2、生成されるガスの濃度は数百ppm～数千ppm程度と考えられる。検出器の感度を限界まで上げるにはどうすればよいかを検討した。

## (2) CO<sub>2</sub>還元能測定システム

これまでの、本システム全体の概略図をFig-1に示す。此の装置は、電気炉をはじめとした高温処理部とガスサンプラーとガスクロから成り立っている。つまりイオン伝電体の試料とCO<sub>2</sub>を1000℃の電気炉中で還元反応させ、発生したCOをガスクロで検出しようとする装置である。此の装置の重要な部分は、試料を熱処理する部分である。これまで使われていたその部分の概略図をFig-2に示す、此の部分はガスの通路としては2重構造になっている。材料は高温部はすべて石英ガラスを使っている、ペレット状の試料のシールは、パイレックスガラスを輪切りにした物を利用している。1番外の石英管は、ガスのシールはされていなく装置を保持するだけである。

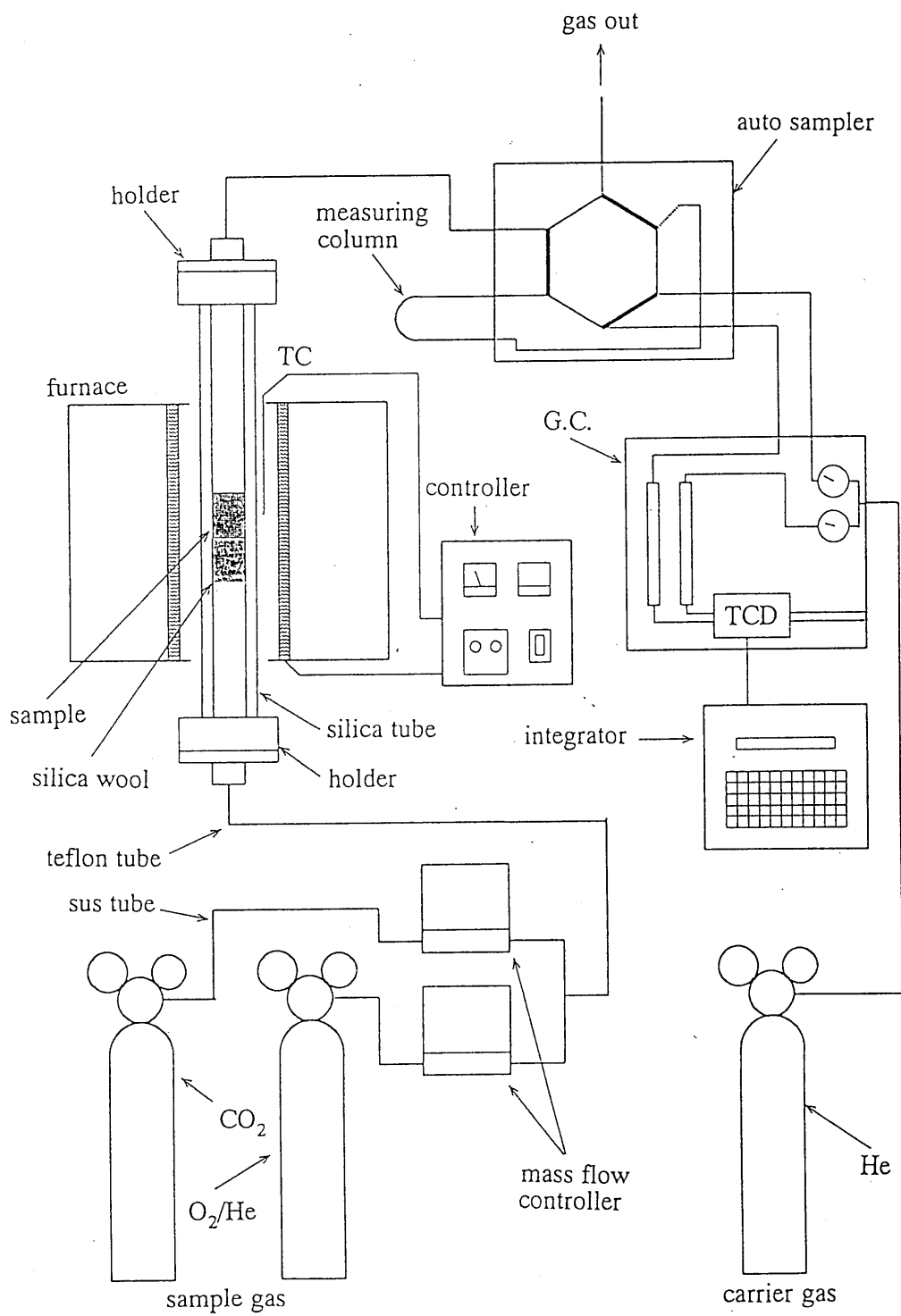


Fig. 1 Schematic diagram of flow method measurement.

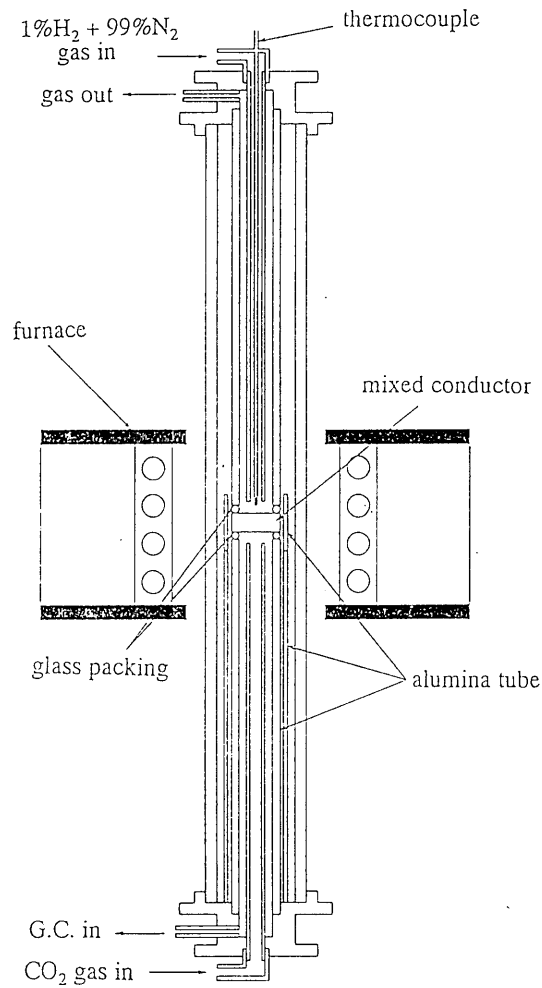


Fig-2 Schematic diagram of CO<sub>2</sub> electrolysis cell.

### (3) 今回の改良箇所

1、これまでの実験は、写真-1のように、輪切りにしたパイレックスガラス2枚で、試料をサンドイッチして測定をしていた。これでは、試料側面から反応したガスが漏れる事も考えられる。本システムは、此の問題を解決するため、パイレックスガラスを写真-2の様に円錐台形状に加工した物を用いた。これを使えば試料側面からのガスの漏れがない状態で、ガスの交換がされるはずである。実際に熱処理するときは、このままの状態を温度を上げただけでは、試料とガラスは接着しない。此の問題を解決するには、ガラスの粉末を試料の側面に塗布すれば接着することがわかった。

2、試料の両面が、セラミックスチューブに正確にドッキングできるよう装置を改良、又ガラスパッキンが高温で軟化したとき、下側の磁性管を若干上昇させて、ガラスと磁性管が接着出来やすくできるよう、写真-3の様なX-Y-Zステージを利用した。

3、これまでの実験は、TCD検出器を使っていたため、COの検出感度は数百ppmであった。これでは本実験で生成されるCOの濃度は検出感度近辺であるため、精度良く検出で

きない。今回は、数ppmのCOまで検出できるよう、ガスクロにメタナイザーを取り付け、CO<sub>2</sub>をメタン化してFID検出器で高感度分析できるようにした。

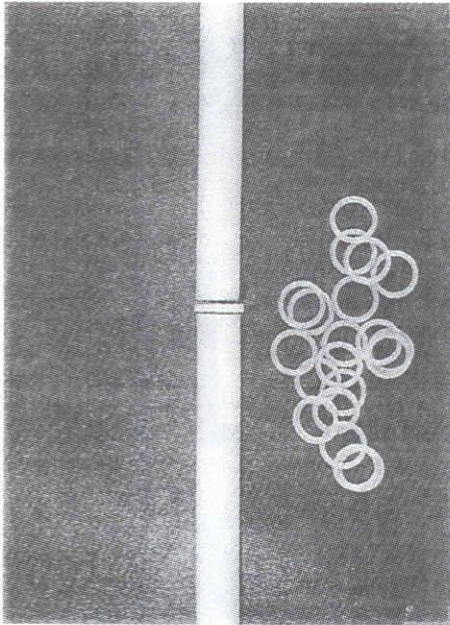


写真-1

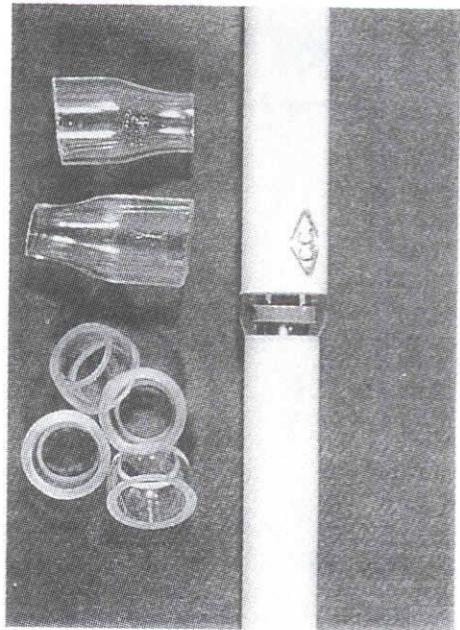


写真-2

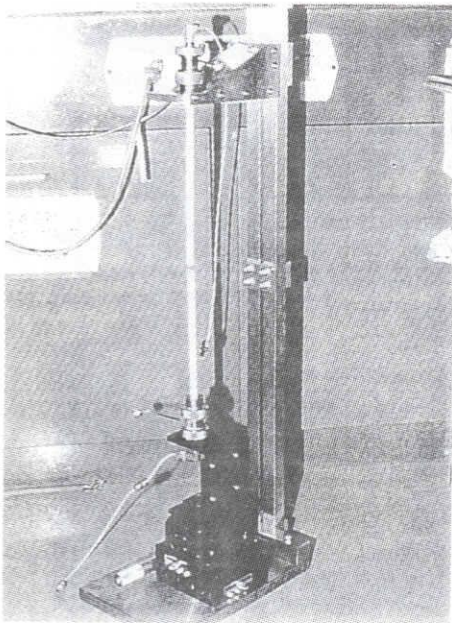
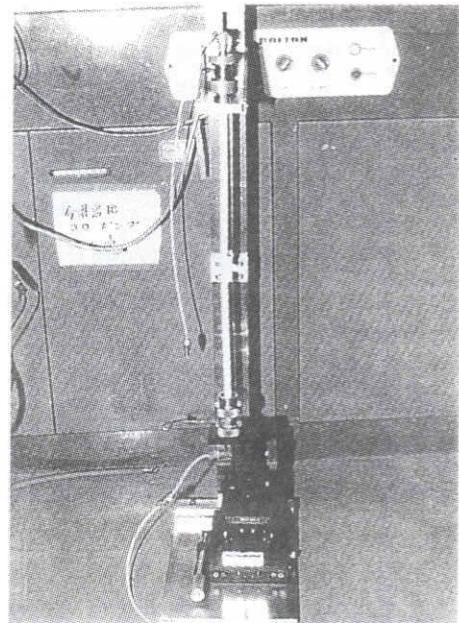


写真-3





試料反応部分を電気炉にセッティングした写真を、写真-4、また本還元能測定装置全体の写真を、写真-5に示す。

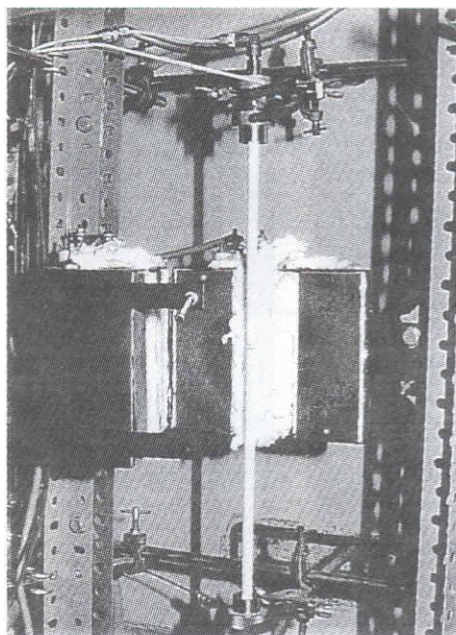
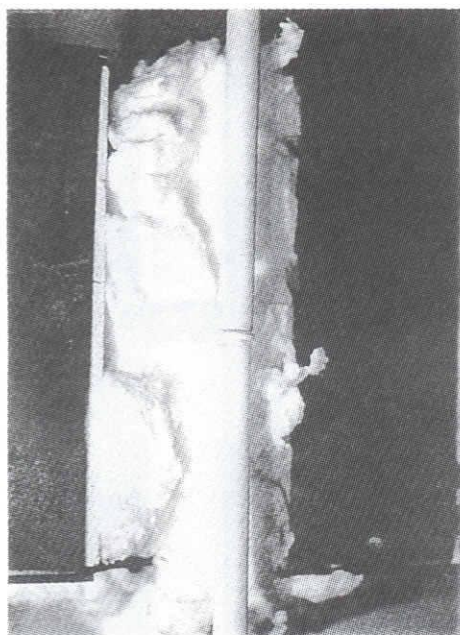


写真-4

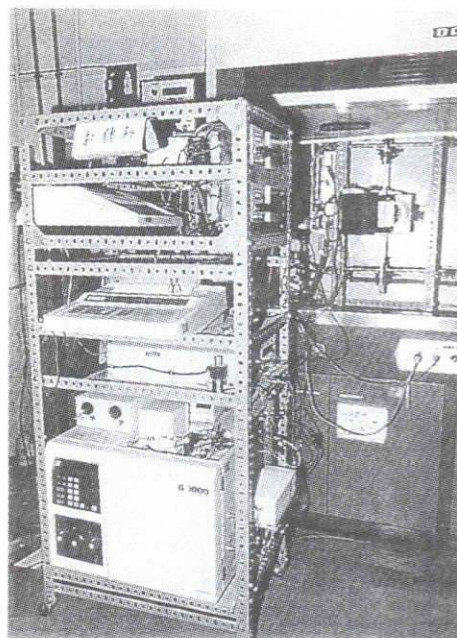
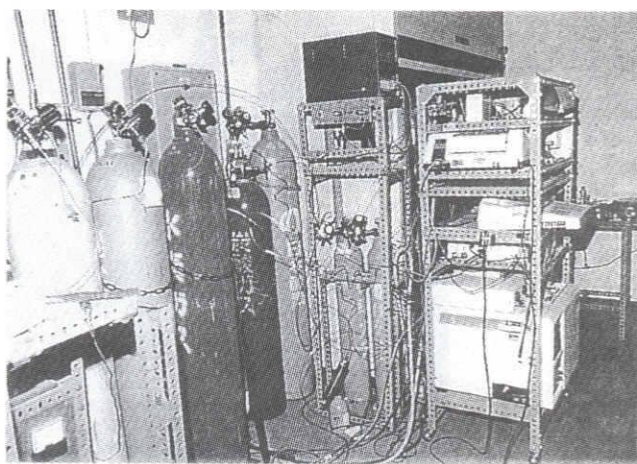
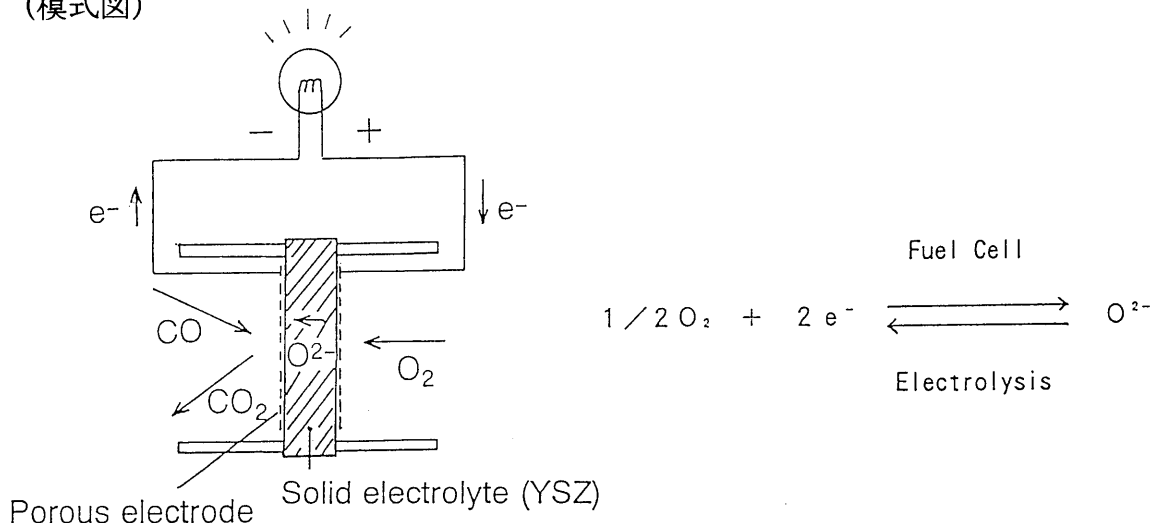


写真-5

## 原理 酸化物イオン導電性固体電解質を用いたCO<sub>2</sub>の高温電解還元

高温固体電解質型燃料電池 (SOFC) では、正極でO<sub>2</sub>が還元されO<sup>2-</sup>イオンとなり、電解質 (安定化ジルコニアYSZ) 中を移動し、負極でCOと反応してCO<sub>2</sub>となる。

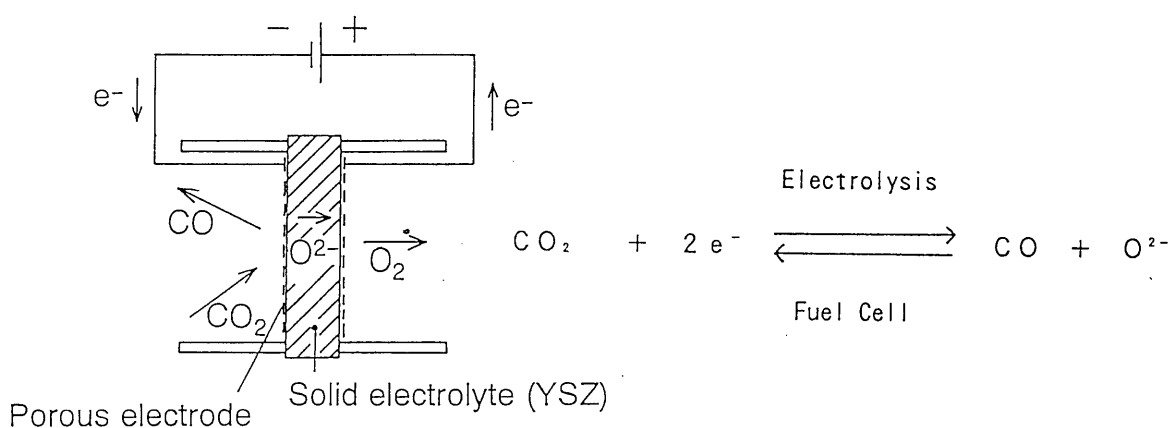
(模式図)



(a) Fuel Cell (SOFC)

CO<sub>2</sub>の高温電解還元では負極でCO<sub>2</sub>が電子をもらいCOに還元され、生成したO<sup>2-</sup>イオンは電解質中を移動し、正極で電子を放出してO<sub>2</sub>ガスとなる。

(模式図)



(b) Electrolysis

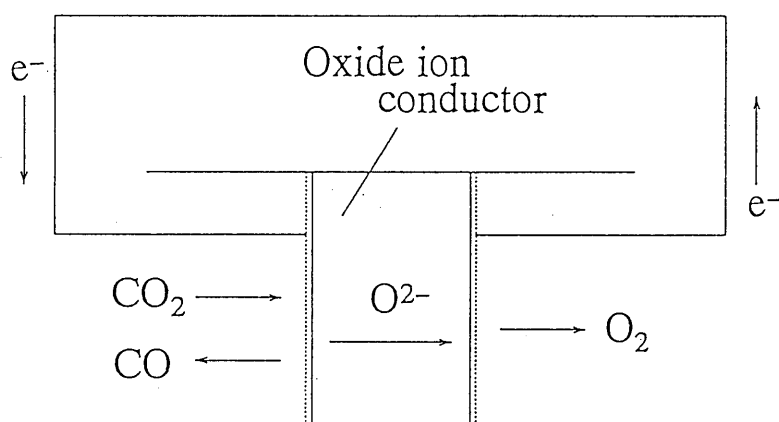
従って、同一のセルがFuel Cellにも電解セルにも用いることができる。

## 原理 イオン・電子混合導電体を用いたCO<sub>2</sub>の高温電解還元

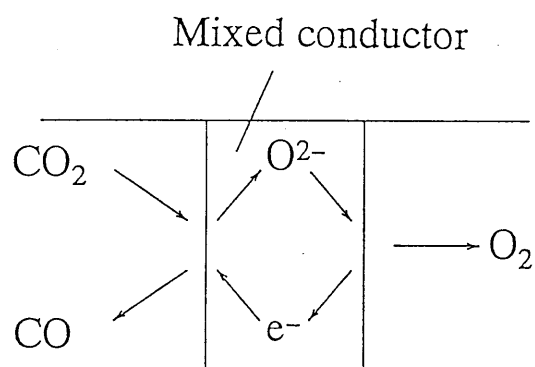
混合導電体の一方にCO<sub>2</sub>、他方にCO<sub>2</sub>より低酸素分圧（又は水素雰囲気）にすると電池が形成される。CO<sub>2</sub>は電池をもらい還元されCOとO<sup>2-</sup>イオンとなり、O<sup>2-</sup>イオンは混合導電体中を移動し酸素分圧側で電子を放出し酸素（水素が存在すると水）となる。混合導電体中を電子が流れるので、あたかも電池が短絡されたことになり電解反応が起こる

(模式図)

(a)



(b)



Schematic diagram of oxygen extraction from the CO<sub>2</sub> using (a) an oxide ion conductor and (b) a mixed conductor.