

カーボンリサイクル・次世代火力発電等技術開発／次世代火力発電技術推進事業／
カーボンリサイクル技術の共通基盤技術開発

「高温熔融塩電解を利用したCO₂還元技術の研究開発」

カーボンリサイクル技術の共通基盤技術開発」成果報告会

2023年12月4日(月)

国立研究開発法人 産業技術総合研究所

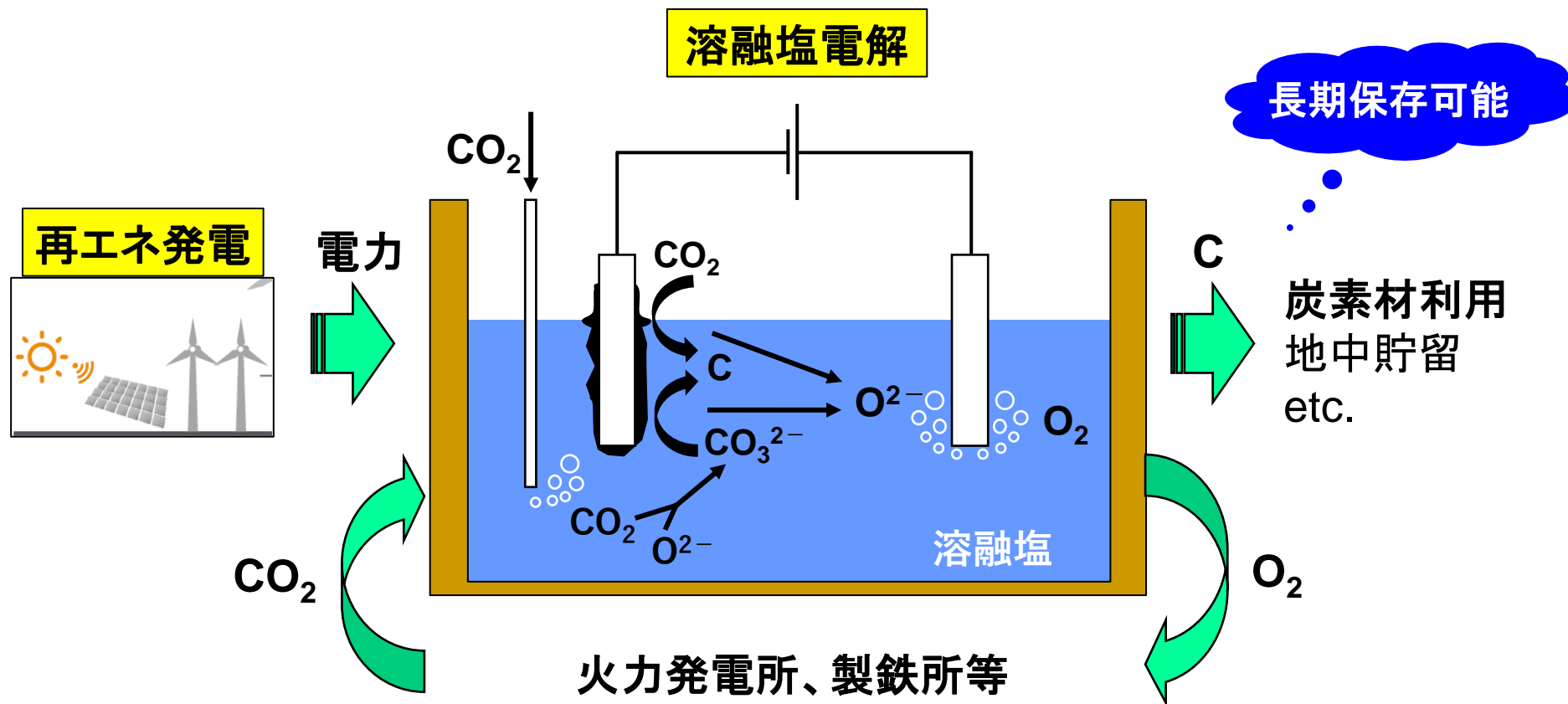
学校法人同志社 同志社大学

本事業の目的

カーボンブラック製品等へと展開するカーボンリサイクルシステムの提案に向けて、**高温溶融塩電解を利用したCO₂を固体カーボンと酸素ガスに分解する技術**を開発するべく、先導的かつ基盤的な研究開発を実施



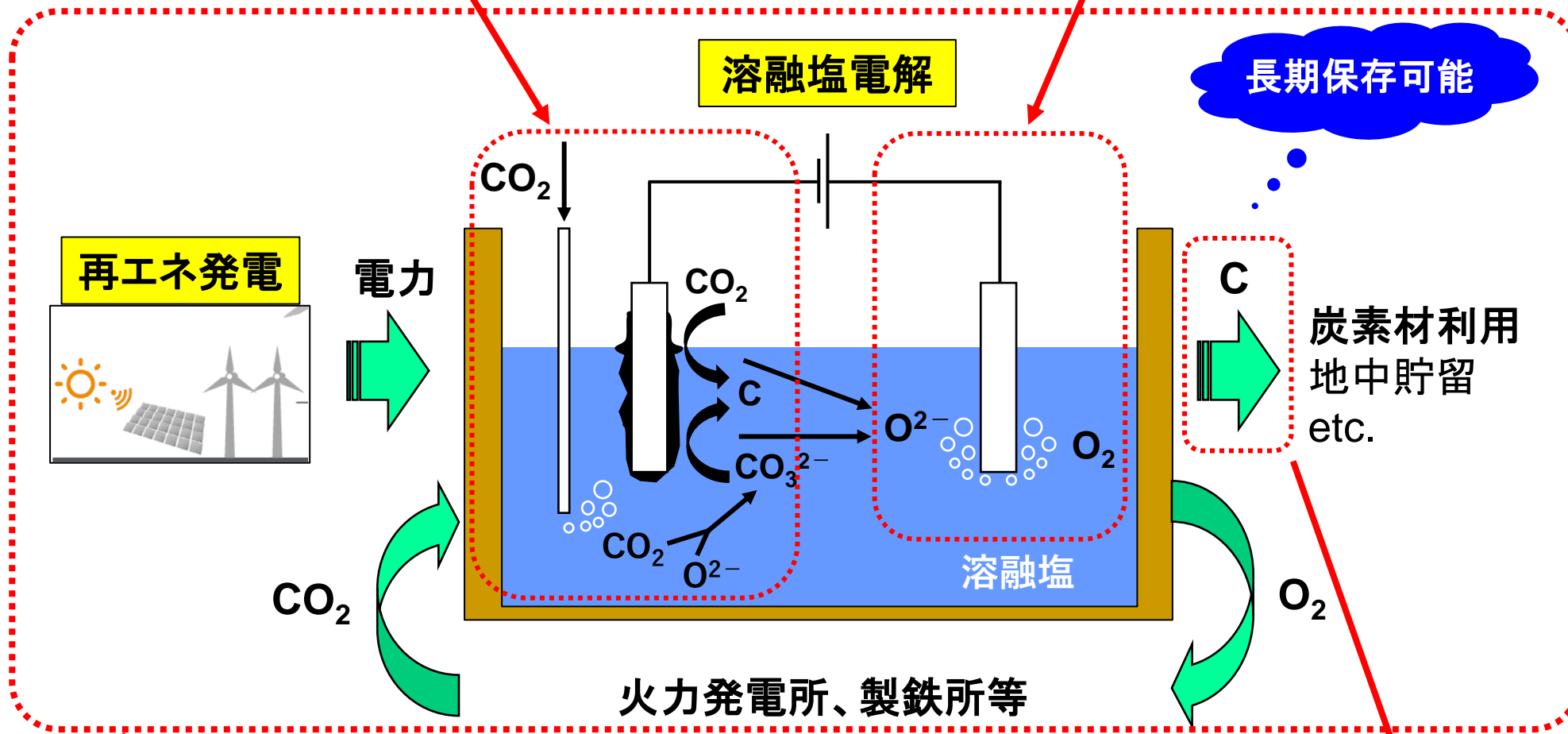
- カソード(陰極): 炭素析出
- アノード(陽極): 酸素発生



研究実施項目

①カソードにおけるCO₂還元反応の高効率化と生成カーボンの形態制御および不純物削減

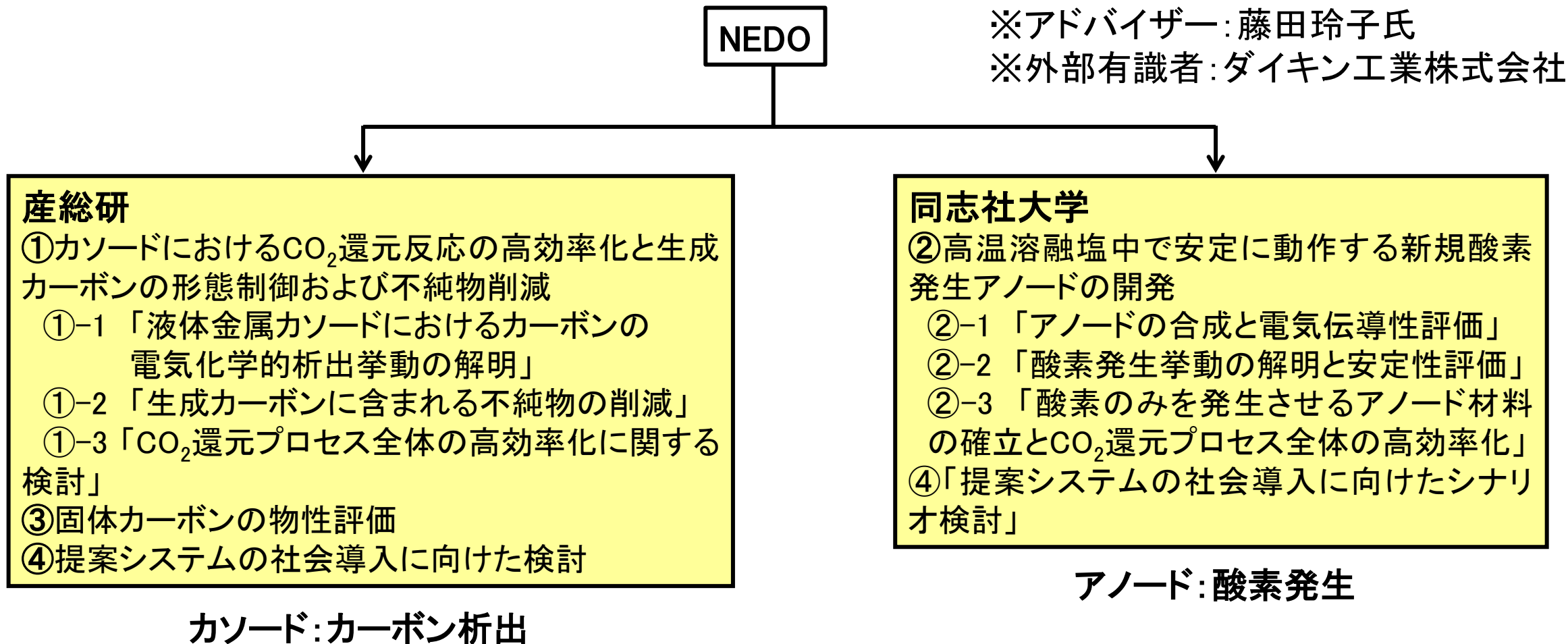
②高温熔融塩中で安定に動作する新規酸素発生アノードの開発



④提案システムの社会導入に向けたシナリオ検討

③固体カーボンの物性評価

実施体制と役割分担



研究開発項目の工程

研究開発項目	実施内容	2020年度	2021年度	2022年度
①カソードにおけるCO ₂ 還元反応の高効率化と生成カーボンの形態制御および不純物削減	①-1 「液体金属カソードにおけるカーボンの電気化学的析出挙動の解明」		→	
	①-2 「生成カーボンに含まれる不純物の削減」		→	→
	①-3 「CO ₂ 還元プロセス全体の効率化に関する検討」			→
②高温熔融塩中で安定に動作する新規酸素発生アノードの開発	②-1 「アノードの合成と電気伝導性評価」	→	→	
	②-2 「酸素発生挙動の解明と安定性評価」		→	
	②-3 「酸素発生アノード材料の確立とCO ₂ 還元プロセス全体の効率化」			→
③固体カーボンの物性評価	③「固体カーボンの物性評価」	→	→	→
④提案システムの社会導入に向けた検討	④「提案システムの社会導入に向けたシナリオ検討」	→	→	→

熔融塩とは、イオンのみで構成される液体

【熔融塩化物の特徴】

- ・化学的に安定(放射線に対しても安定)
- ・電気伝導性が高い
- ・種々の化合物を溶かし、溶解度が大きい
- ・高温でも蒸気圧が低く、さらさらした液体
- ・**電気化学窓が広い(3~4 V)**



【例】650°Cの熔融LiClでは3.45 V (水溶液では1.23 V)
水溶液では対象外となる反応も対象とすることができる。

⇒炭素の電気化学的析出が可能
水溶液では不可(水が優先的に分解)

《代表的な高温熔融塩化物》

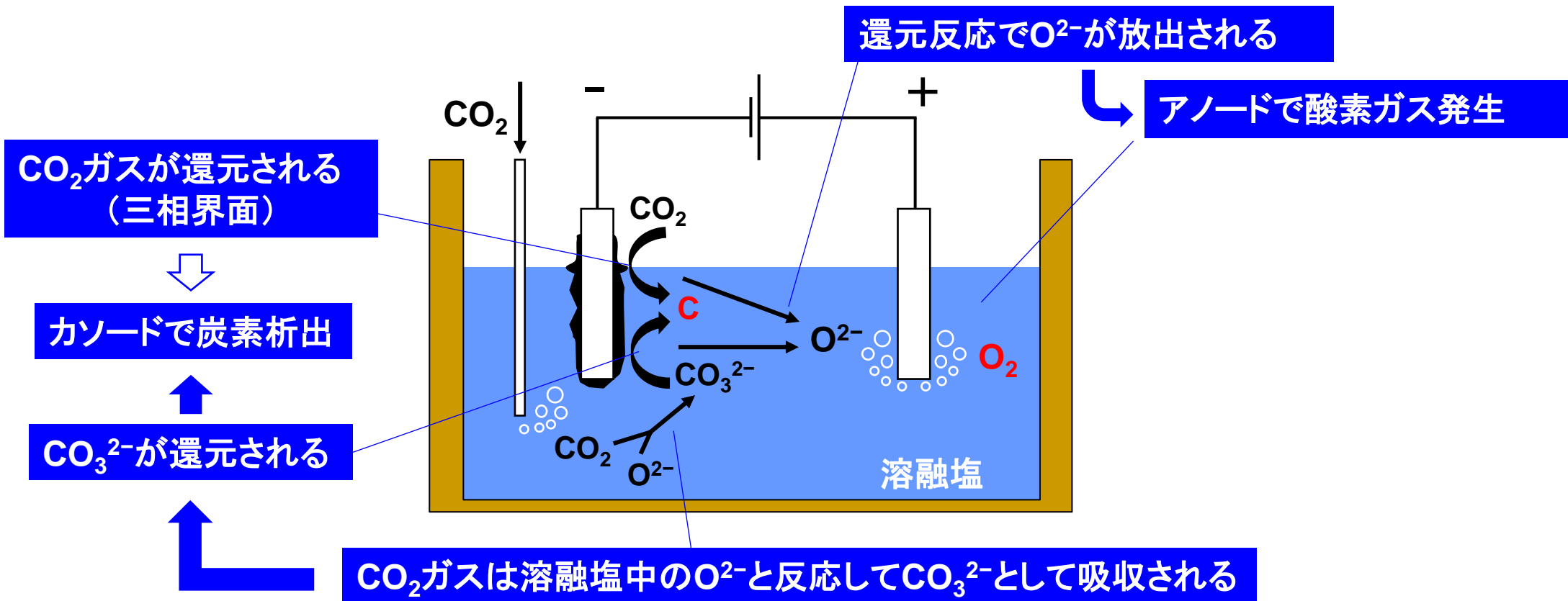
塩	融点 / °C
NaCl	801
LiCl	605
CaCl ₂	772
MgCl ₂	714
共融組成LiCl-KCl	361
共融組成LiCl-CaCl ₂	470

熔融塩電解を利用したCO₂還元の原理



カソード(陰極): カーボン析出
 アノード(陽極): 酸素発生

※理論分解電圧
 約1.0 V (650°Cの場合)



研究実施項目① カソード反応の効率化と制御

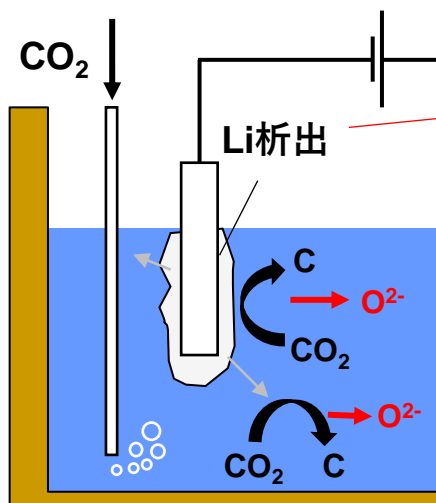
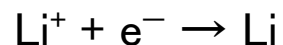
《先行研究》

固体金属カソードを用いて、粒状カーボン、繊維状カーボンが得られる。

【課題】 効率化、カーボンの形態制御と高純度化

(例) 650°CのLiCl-Li₂Oの場合、2種の反応機構が報告

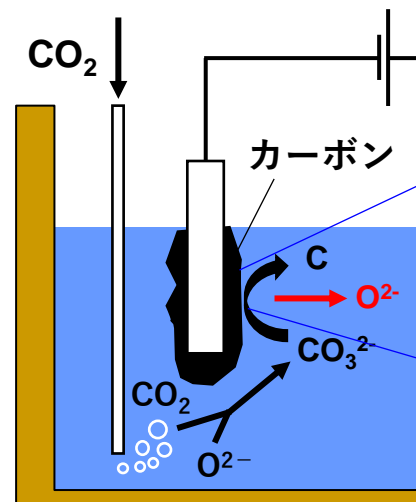
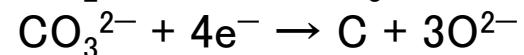
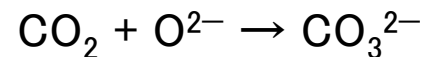
反応機構A (金属Liを介する反応)



Liが溶融塩中に溶解・拡散する

- ・CO₂は容器のあらゆる部位で反応
- ・反応速度大
- ・電流効率低

反応機構B (炭酸イオンを介する反応)



- ・析出部位が限定
- ・カーボンは基板の上に固着
- ・電流効率高

反応速度小

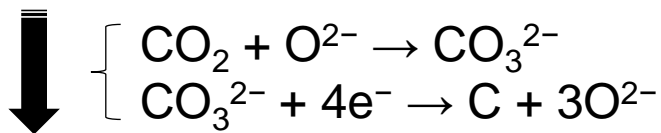
(参考) Otake et al., *Electrochimica Acta*, 100, 293, 2013.

実験方法

炭酸イオン(CO₃²⁻)を電気化学的に還元させる方法について、3電極方式で検討を行った。

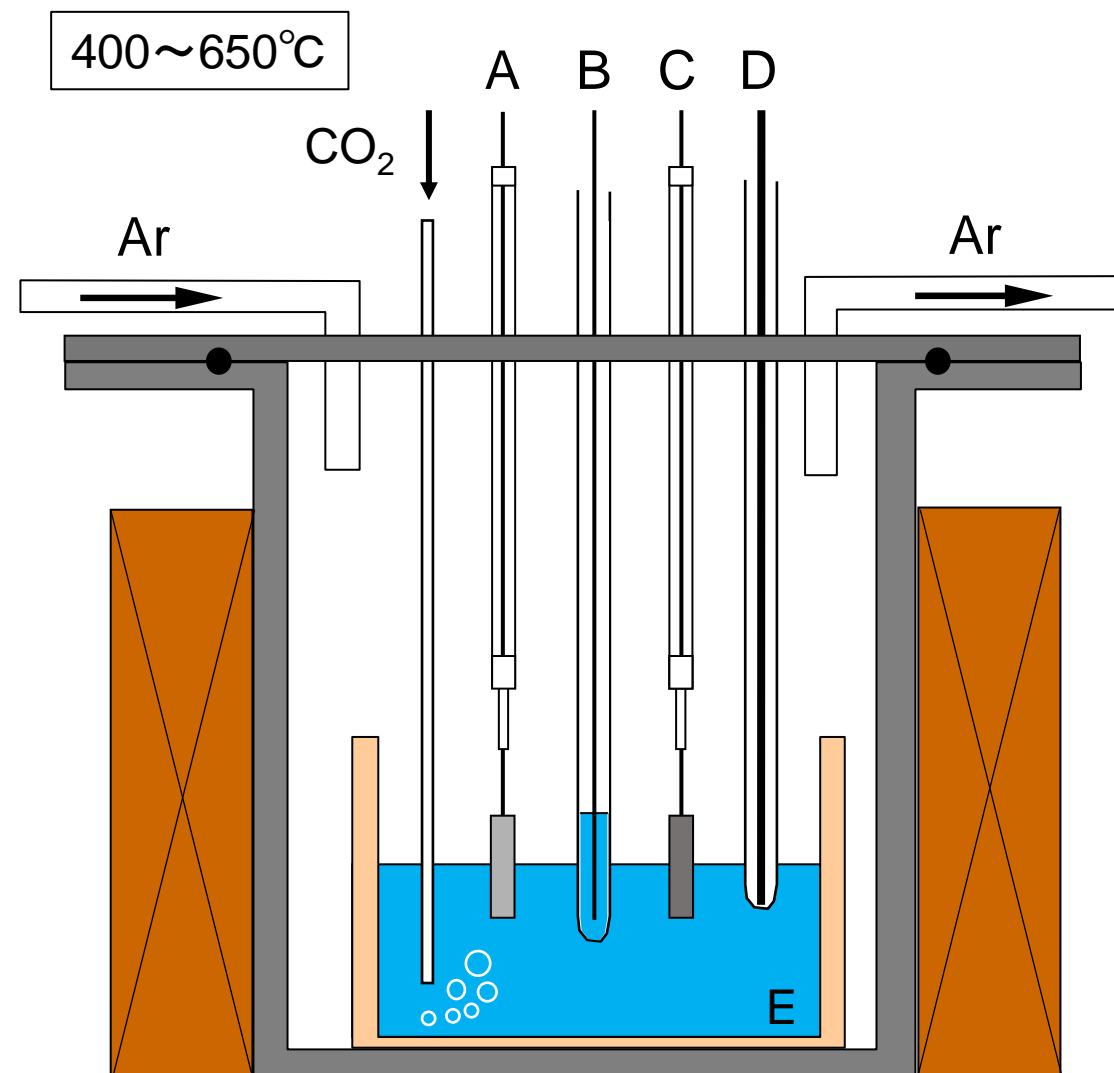
- A: 作用極(Ni, Moなど),
- B: 参照極 (Ag⁺/Ag),
- C: 対極(主にグラッシーカーボン、その他Pt等)
- D: 熱電対
- E: 溶融塩
LiCl(59)-KCl(41)、LiCl(75)-KCl (25)、LiCl(62)-CaCl₂(38)

※CO₂ガスは炭酸イオン(CO₃²⁻)として吸収される



本実験では、下記の2通りで試験を行った。

- ①酸化物を含む溶融塩中にCO₂を吹き込む
- ②あらかじめ炭酸塩を添加する

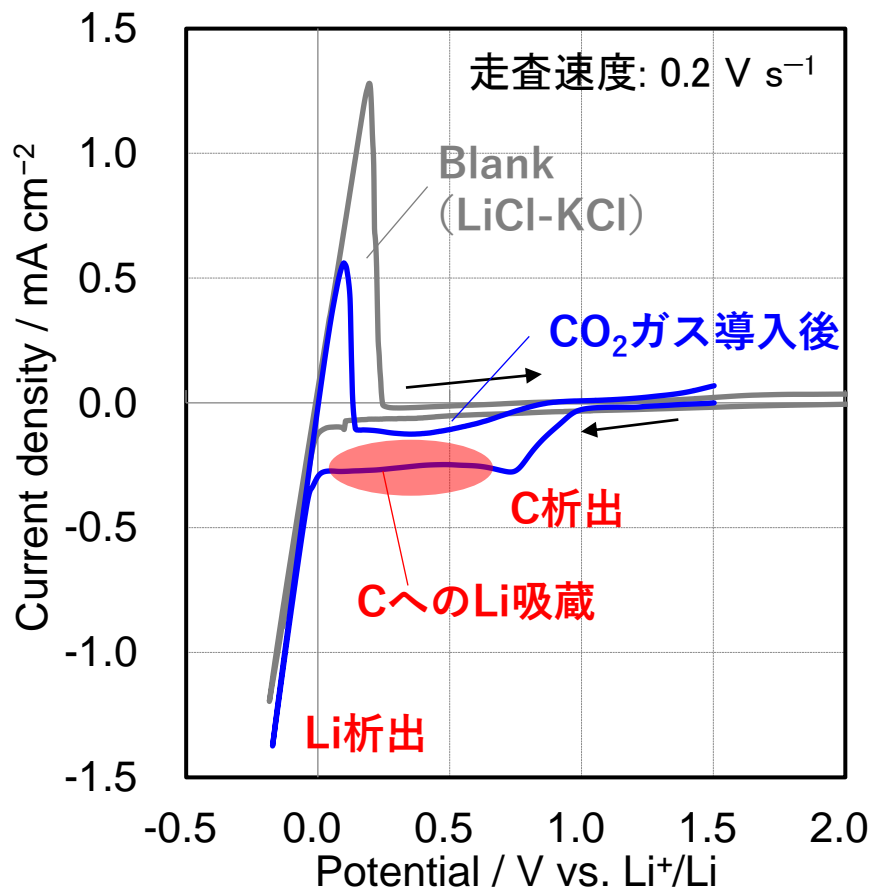


電気化学測定例

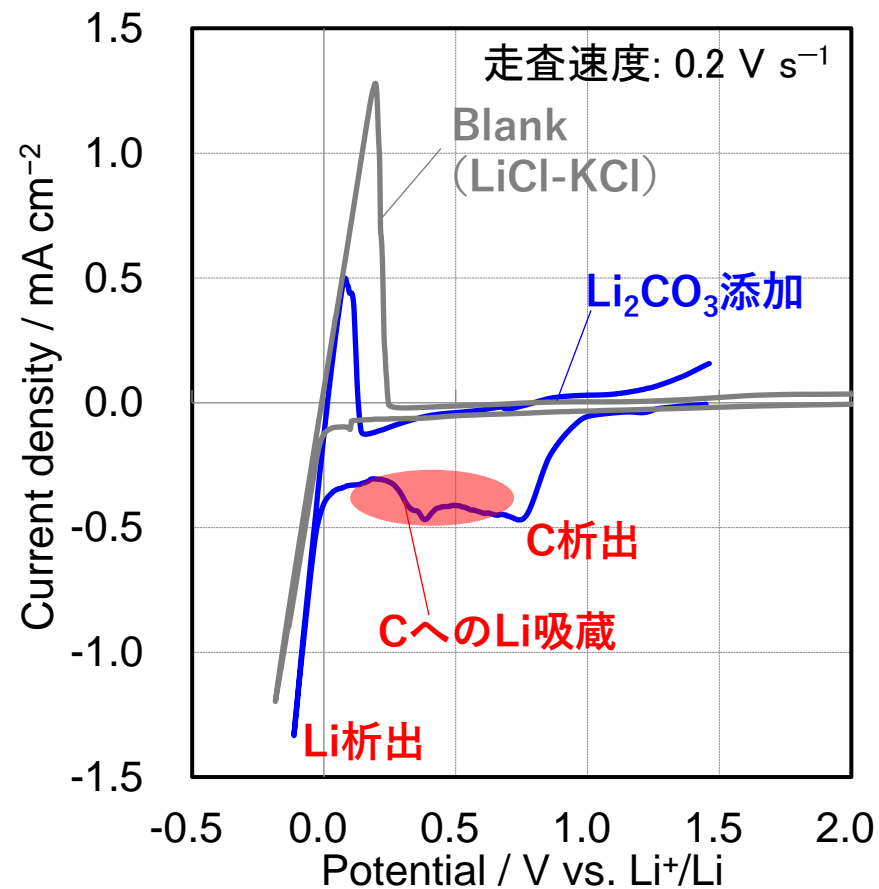
【550°Cの共融組成LiCl-KCl-Li₂CO₃-Li₂Oの場合】

Mo電極を用いたサイクリックボルタンメトリー

Li₂O添加後に
CO₂ガスを一定時間吹き込んだ場合



あらかじめLi₂CO₃を1 mol%添加した場合



カーボン析出例

【600°Cの溶融LiCl (75)-KCl (25) – 3 mol%Li₂CO₃ – 3 mol%Li₂Oの場合】

30 hr 電解後 (0.2 A cm⁻²)

Moカソード



使用後の溶融塩
(上から見た図)



析出炭素

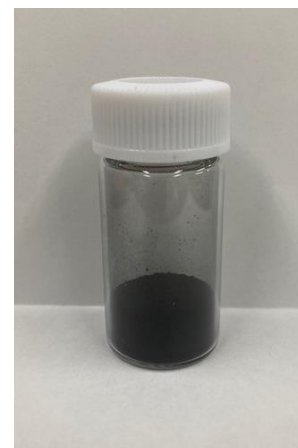
密着性の悪い炭素が
溶融塩中に拡がる

➡ **生成炭素の回収方法が課題**

LiCl-KClなどの溶融塩中にCO₂ガスを吹き込みながら電解

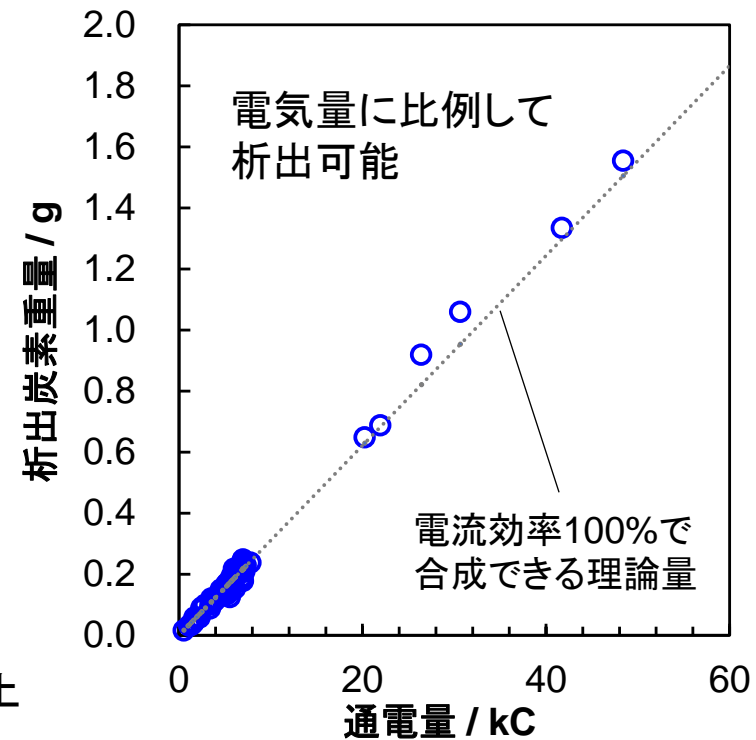
洗浄

炭素1.3 g



電流効率 = 90%以上

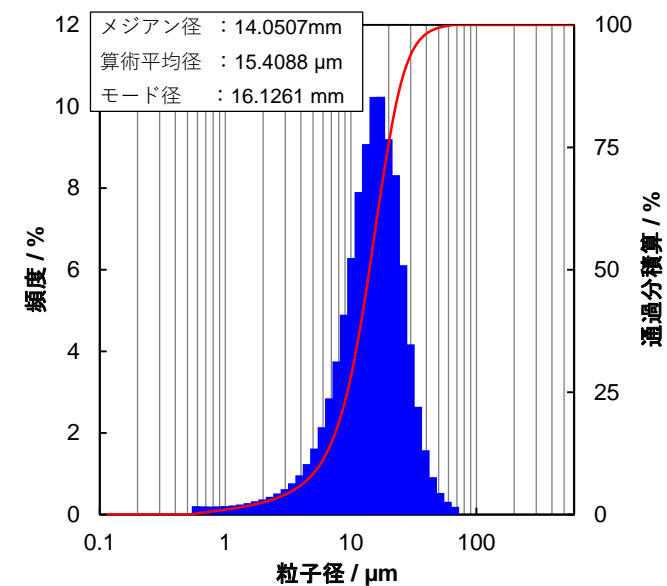
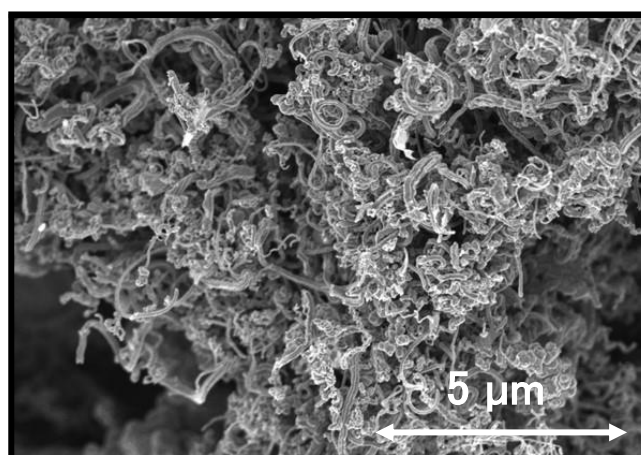
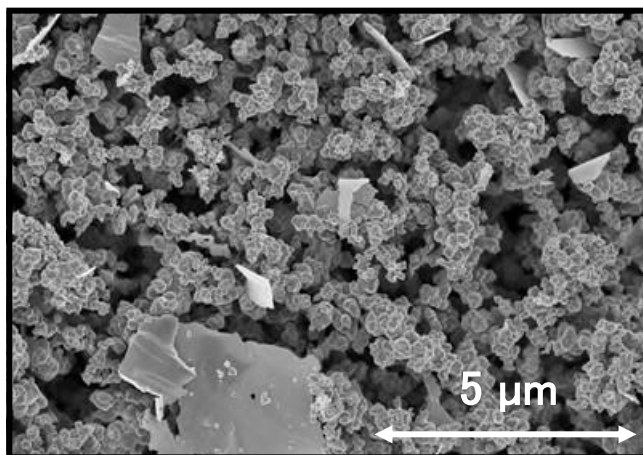
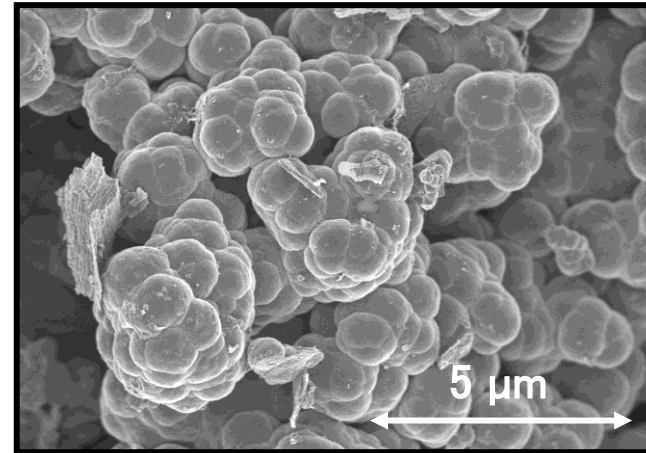
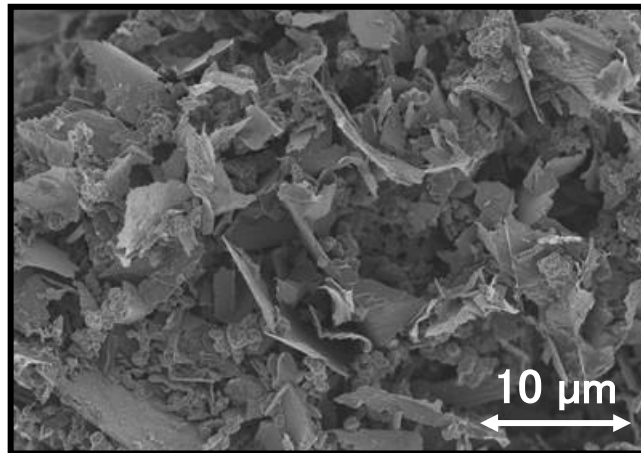
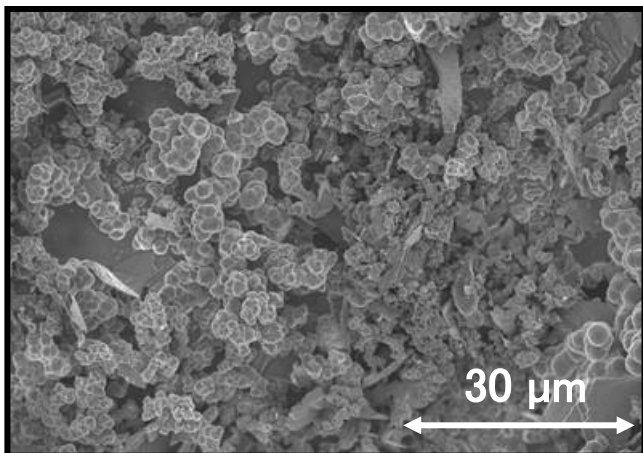
$$\left[\frac{\text{実際に回収した炭素重量}}{\text{電気量から計算される炭素重量}} \right]$$



電流効率90%以上を達成!

カーボンの形状とサイズ

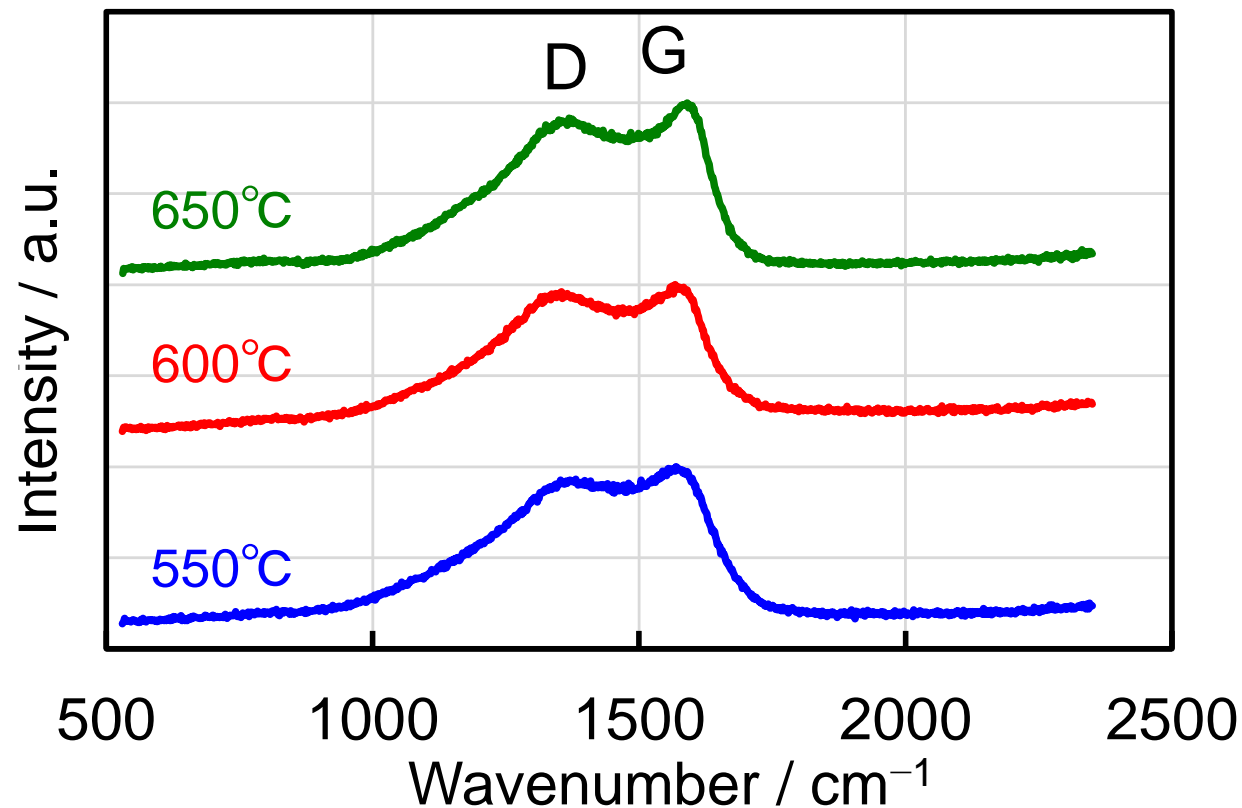
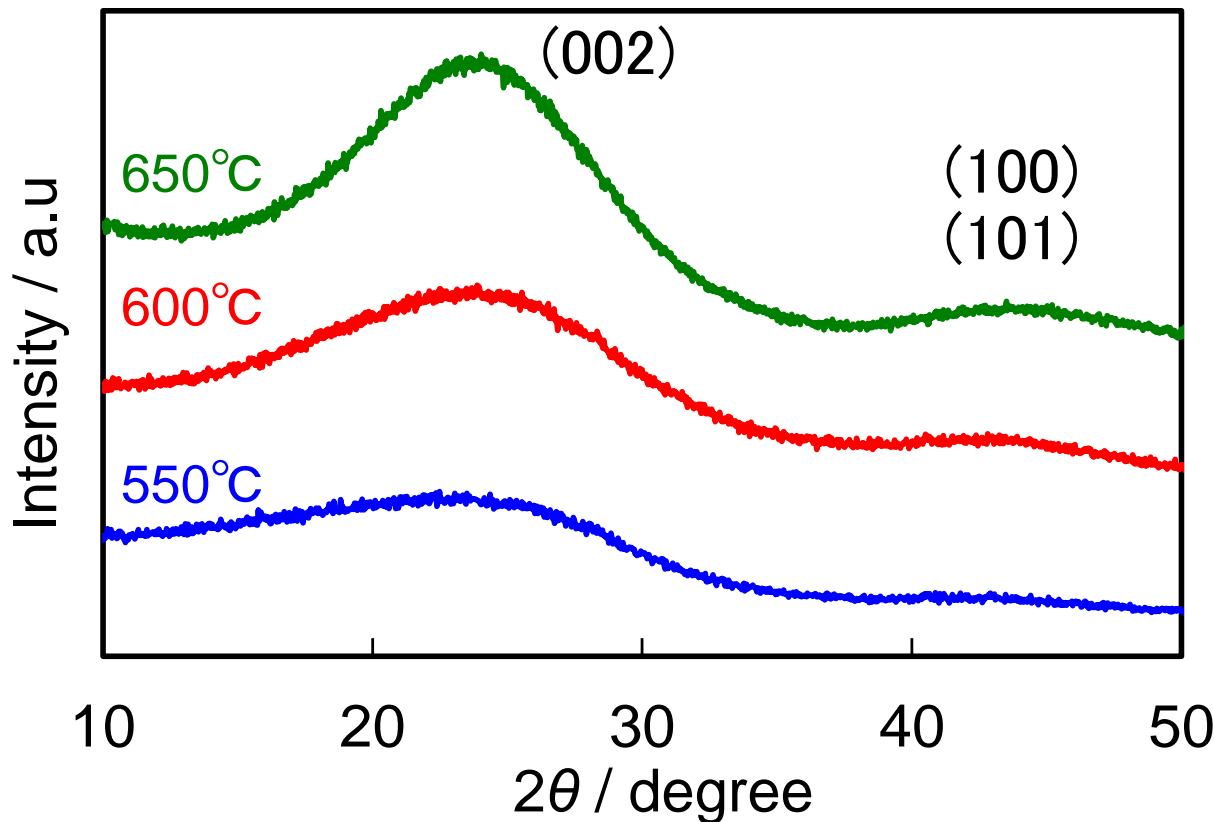
粒状、繊維状炭素など、様々な形状・大きさのカーボン粒子を合成できる。



選択的に合成することが課題

XRD, Raman, EDX組成分析

《定電位電解 0.7 V vs. Li⁺/Li》

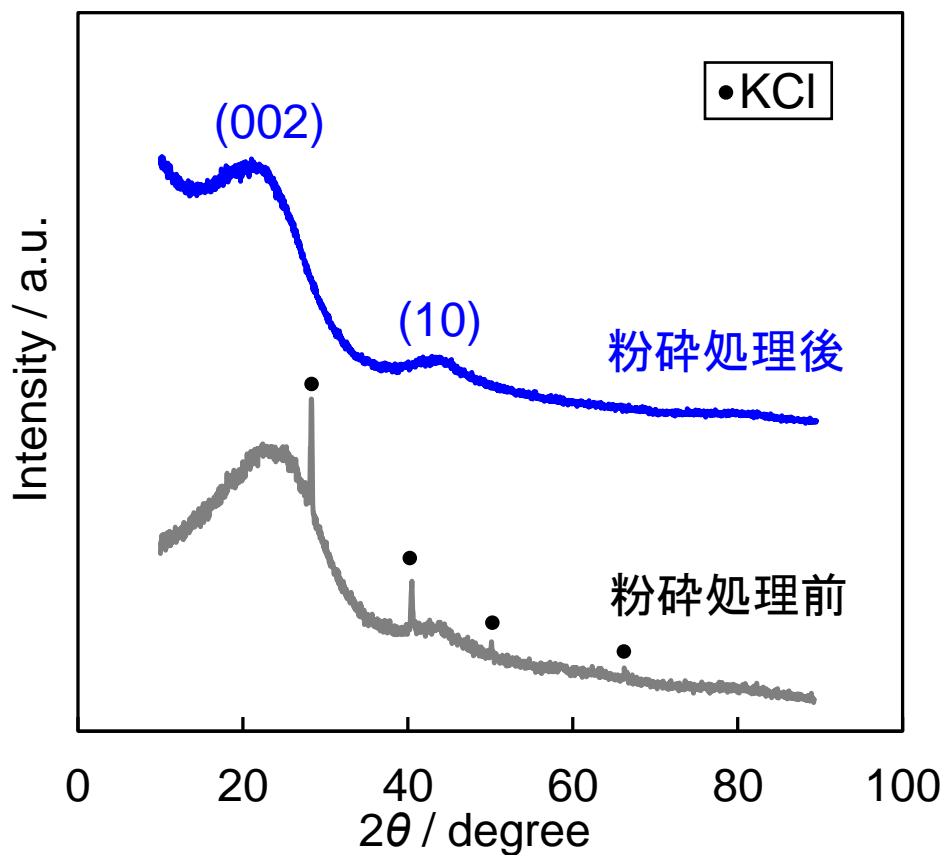


高温ほど結晶性が高い

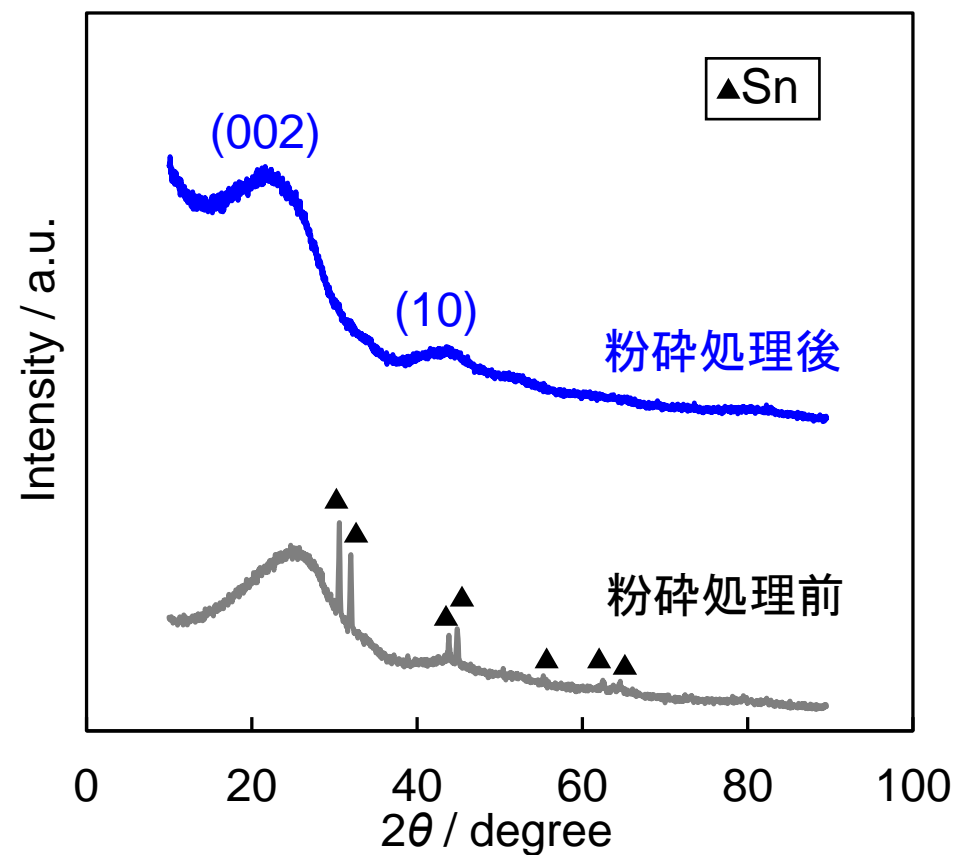
合成カーボンの粉砕と洗浄（不純物の削減）

ガラスビーズと自転公転ミキサーで粉砕後、再洗浄を行った。

Moカソードの場合



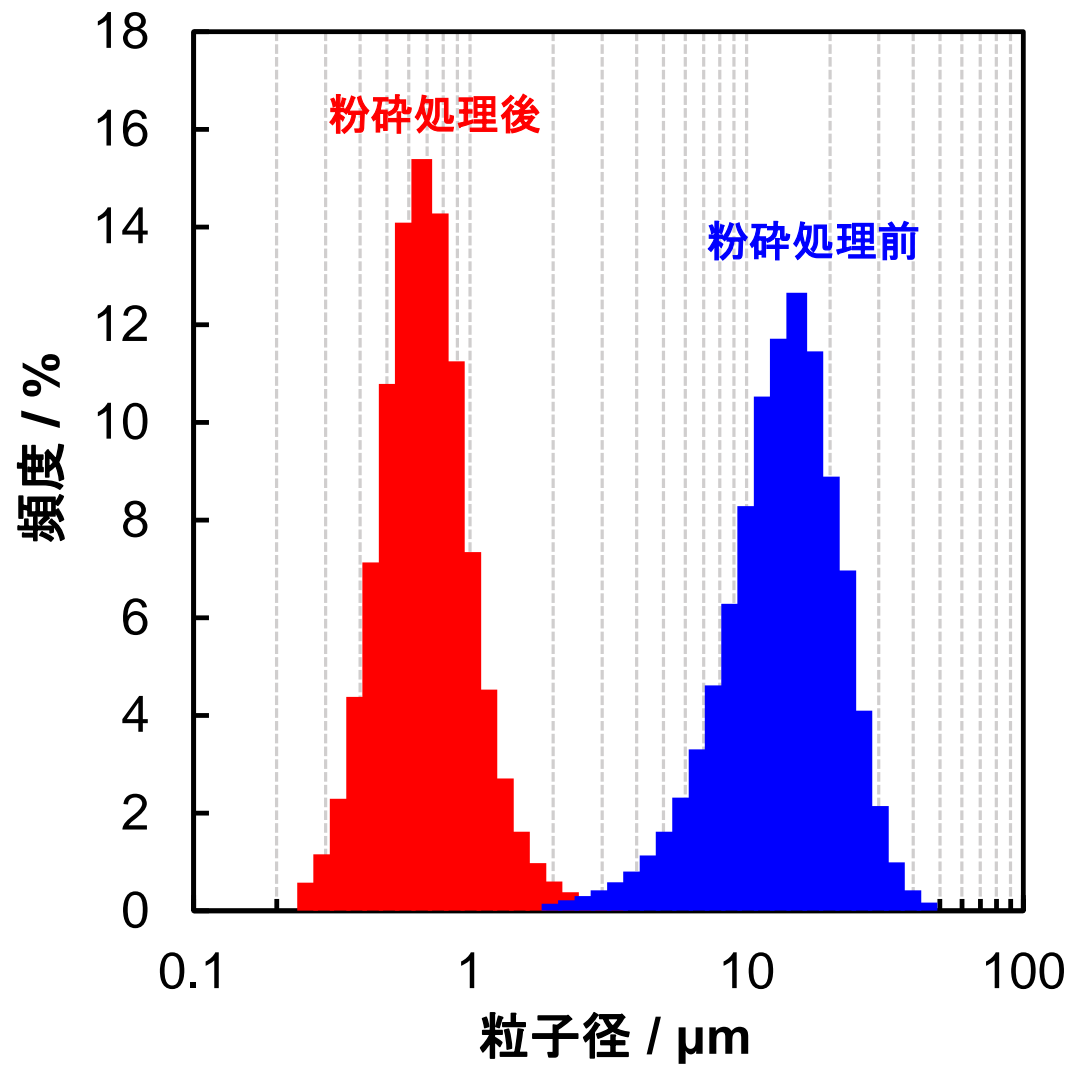
Snカソードの場合



C > 99 at%の高純度化に成功（EDX組成分析）

4. 研究開発成果 ①カソード反応の高効率化と制御、③固体カーボンの物性評価

合成カーボンの粉砕と洗浄（不純物の削減）



≪ 先行研究 ≫

一般的に使用されている黒鉛アノードでは、黒鉛が腐食され、CO₂が発生

【課題】 安定な酸素発生アノードの開発が必要

アノード材料	酸素発生	耐食性	電気伝導性	コスト
黒鉛	×(CO ₂ 発生)	×	○	○
白金、金、イリジウム	○	×	○	×
ボロンドープダイヤモンド	○	△	○	×
酸化物材料	○	○	△	△

酸化物材料が最も有望

(Ref.)

(1) Sakamura et al., *J. Electrochem. Soc.*, **153**, D31-D39 (2006). (2) Massot et al., *J. Electroanal. Chem.*, **606**, (2007) 17-23. (3) Kim et al., *J. Electrochem. Soc.*, **158**, (2011) 101-105. (4) Goto et al., *Electrochem. Solid-State Lett.*, **9**, D5 (2006). (5) Ge et al., *J. Electrochem. Soc.*, **163**, (2016) E230-E234. (6) Kilbly et al., *Electrochim Acta*, **55**, (2010) 7126-7133. (7) Sakamura et al., *Electrochimica Acta* **189** (2016) 74–82.

新規アノード材料候補

《本提案》

MFeO₃ (Mは2価の金属) をベースとする新規酸化物アノードの開発

- (1) 高電気伝導性アノードの合成と物性評価
- (2) 酸素発生の高効率化および安定性向上

【同志社大学の新技术】 La_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3-δ} アノードが有望

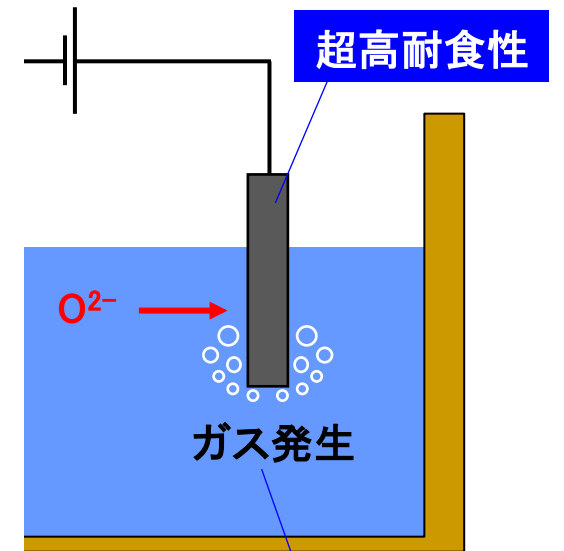
- ◆ 高い電気伝導性
- ◆ 効率的な酸素発生および高耐食性
(450°CのLiCl-KCl共晶塩中)
- ◆ 電解エネルギー、環境負荷の低減が必要



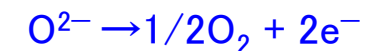
新規酸化物アノードの検討

La_{1-x}Ca_xFeO_{3-δ} 酸化物、La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} 酸化物

理想的なアノード特性



酸素ガスのみ

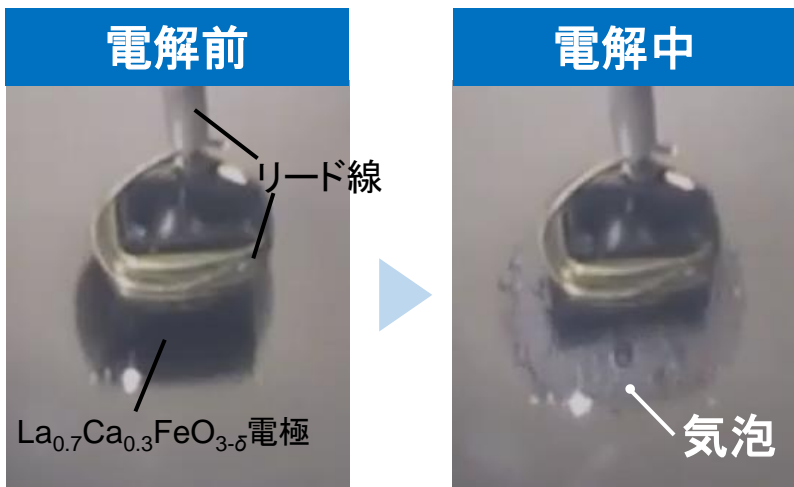


La_{0.7}Ca_{0.3}FeO_{3-δ}電極上での発生ガス分析

《定電流電解試験》

溶融塩 : LiCl-CaCl₂-CaO (8.0 mol%)
 浴温 : 600°C
 作用極 : La_{0.7}Ca_{0.3}FeO_{3-δ}

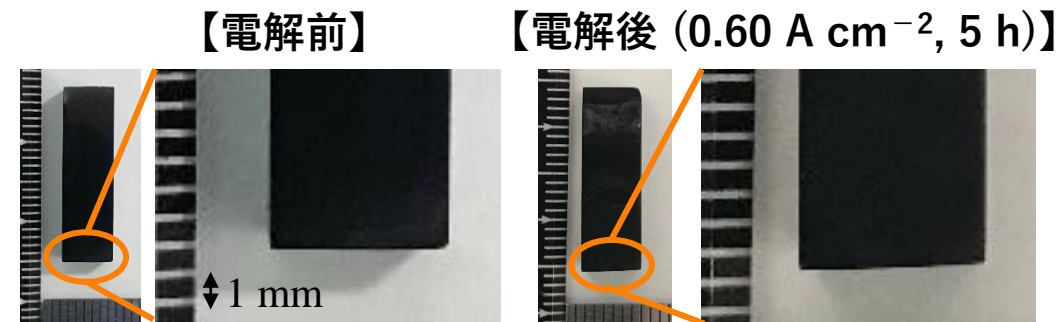
アノードで気泡を観察



60 mA cm⁻²のとき



反応なし 反応あり
酸素ガスを確認



電極の形状に大きな変化はなし

電解前後の重量変化から見積もられる
 腐食率※ : 1.35 cm y⁻¹ (0.1 A cm⁻²相当)

※腐食率

$$r = \frac{\Delta W}{tSp} \times 24 \times 365$$

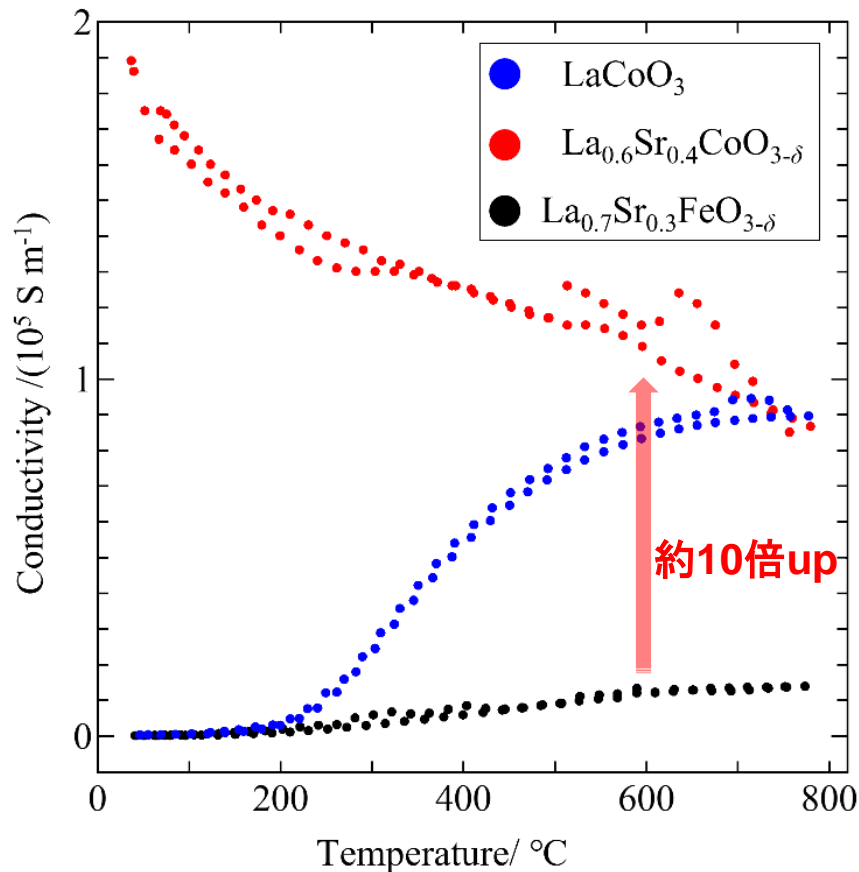
r: 腐食率 / cm y⁻¹
 ΔW: 重量変化 / g
 t: 電解時間 / h
 S: 電極面積 / cm²
 ρ: 密度 / g cm⁻³

(工業的に許容される値: 1.2 ~ 2.0 cm y⁻¹)

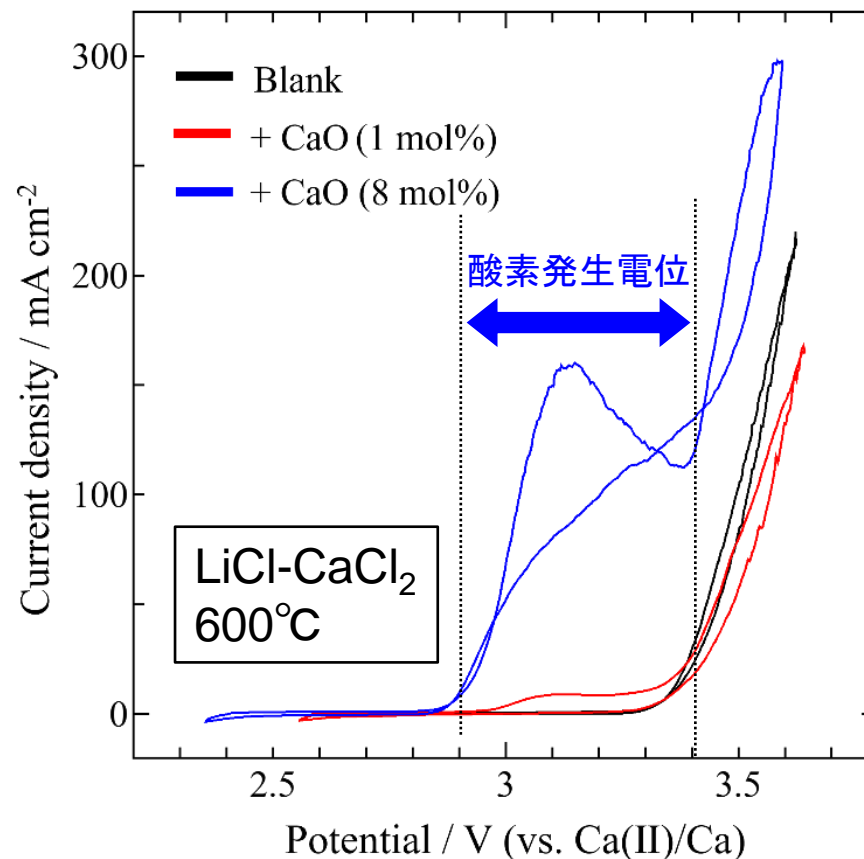
※ E. Olsen et al., *J. Appl. Electrochem.*, 29, 301 (1999).

新規高導電性アノード $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$

《導電率の温度特性評価》

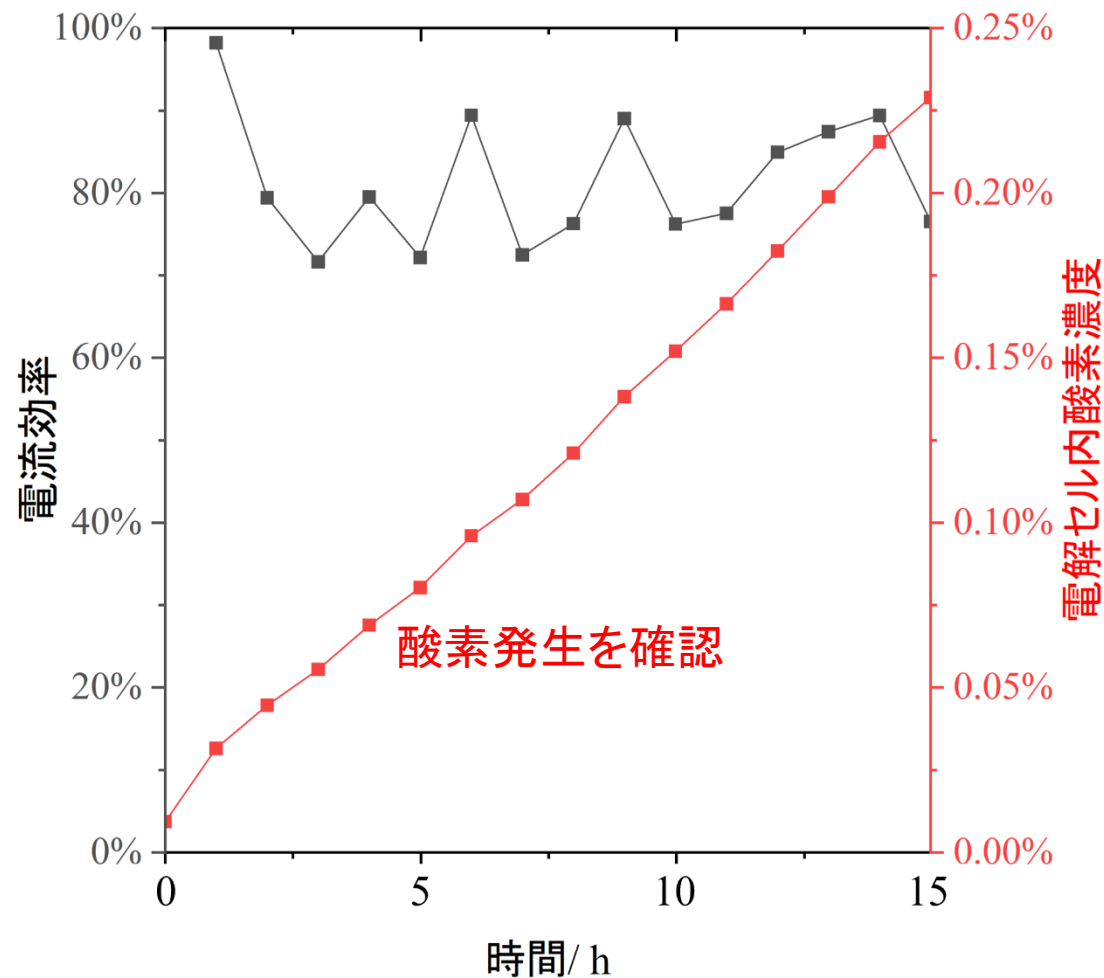
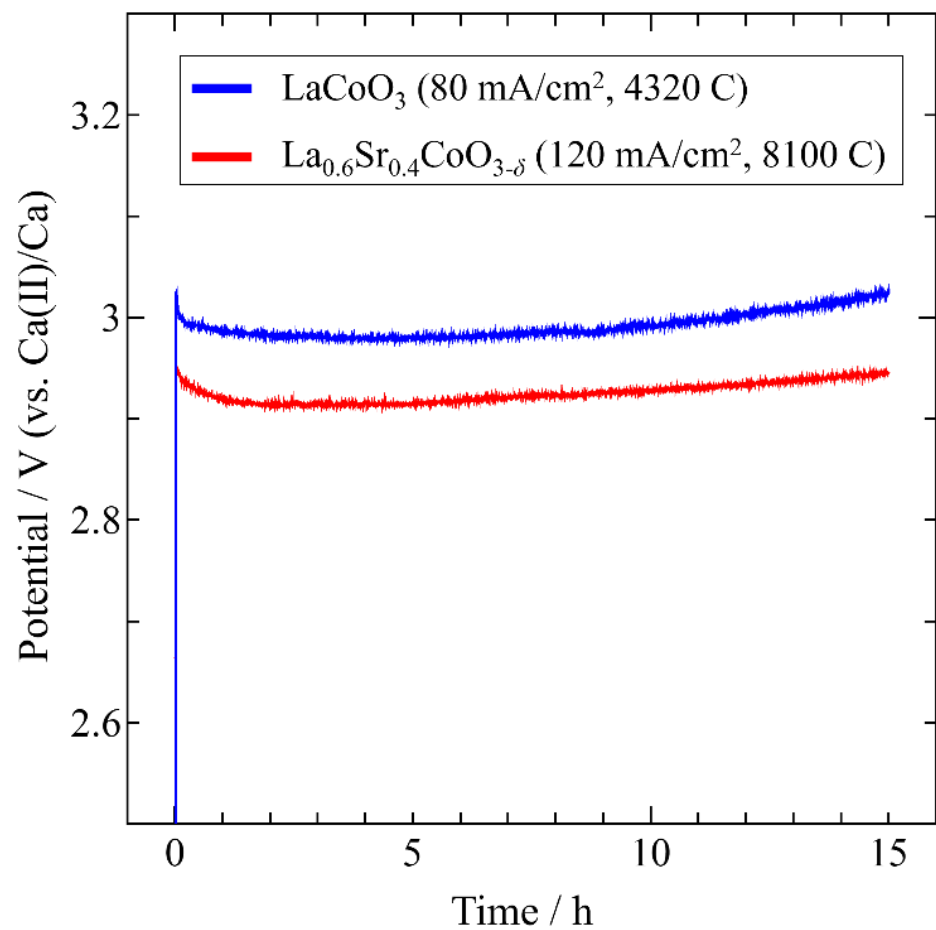


《サイクリックボルタンメトリー》



4. 研究開発成果 ②新規酸素発生アノードの開発 定電流試験

溶融塩: $\text{LiCl-CaCl}_2\text{-CaO}$ (8.0 mol%)、温度: 600°C



腐食率の評価

$$\text{腐食率 } r = \frac{\Delta W}{tS\rho} \times 24 \times 365$$

{

r : 腐食率 / cm y^{-1}
 ΔW : 重量変化 / g, t : 電解時間 / h
 S : 電極面積 / cm^2 , ρ : 密度 / g cm^{-3}

}

電極	熔融塩	電流密度 / mA cm^{-2}	腐食率 / cm y^{-1}	0.1 A cm^{-2} 相当での腐食率 / cm y^{-1}
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$	LiCl-CaCl_2 600°C 120 mA cm^{-2}	120	1.4	1.9
LaCoO_3	LiCl-CaCl_2 600°C 80 mA/cm^2	80	0.025	0.031

腐食率1.2 cm y^{-1} 以下(最終目標)を達成

④ 社会導入を目指した検討

- ◆ 提案プロセスの消費エネルギーとCO₂排出量
- ◆ CO₂固定化ポテンシャル
- ◆ 要求される電解設備性能と規模
- ◆ コスト

CO₂固定化ポテンシャルに関する検討

【仮定】かつて国内で実施されていたアルミニウム製錬と同等規模で実施できる場合※1

電流効率80 %
電流100 kA
(電力効率60 %)

電解炉数: 5800



CO₂削減量: 167万トン/年
炭素製造量: 46万トン/年※2
(消費エネルギー: **69億kWh/年**)

➡ **課題: 電流・電力効率、電流密度の向上、
プロセスの連続化、電解槽設計による生産性アップ**

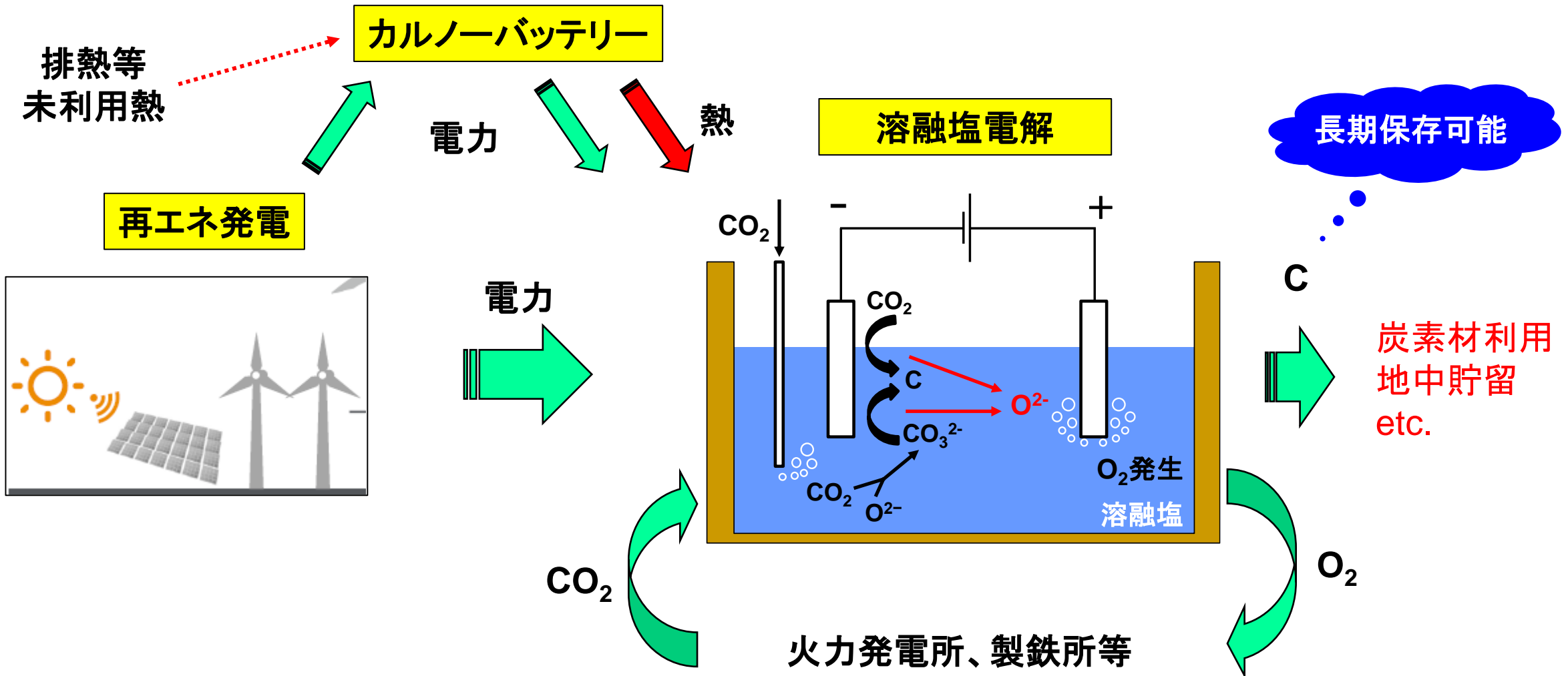
※1: 国内Al製錬: 友引一郎, 軽金属, 37, 13, 1987.

※2: カーボンブラック国内生産量50~60万トン/年 (カーボン製品のうち最大の市場規模)

【参考】 長期エネルギー需給見通しより(H27)
2030年 総発電電力量: 約10,650億kWh
約22~24%を再エネ発電(=**2,340~2,560億kWh**)

社会導入イメージ

余剰電力、あるいは変動電力を一旦熱で蓄える



- ◆高温溶融塩電解を利用すれば、二酸化炭素を原料に炭素を合成することができる。
- ◆種々の形状・サイズを持つ炭素の選択的合成、高純度化等により、高付加価値炭素を合成することが重要である。
- ◆生成炭素の連続的回収方法、利用方法、CO₂ガス供給源等の検討が重要である。
- ◆LaCoO₃アノードは酸素発生アノードとして有望である。

今後の方針

- ◆一定の形状・サイズを持つ炭素の選択的合成を目指した電解条件の最適化
- ◆高付加価値炭素の合成を目指した熱処理等の追加プロセスを含む総合的検討