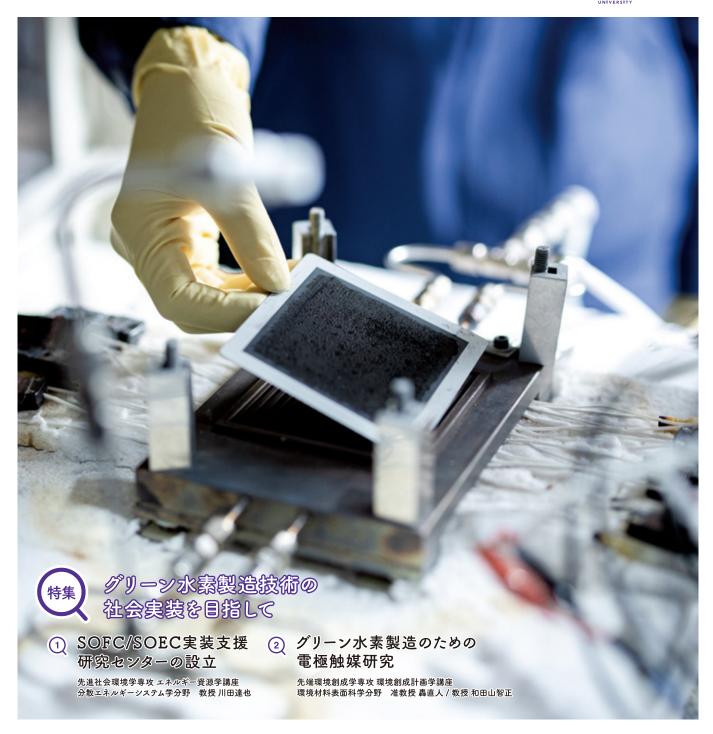


# News Letter

東北大学大学院環境科学研究科

Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University





## Research Report

- 岩石と流体の反応を深く理解して人類の地下活用に貢献する 先進社会環境学専攻資源戦略学講座 地球物質・エネルギー学分野 准教授 宇野正起
- ② 炭素循環構築に資する物質フロー解析と技術評価 先端環境創成学専攻資源循環プロセス学講座環境グリーンプロセス学分野 准教授 大野肇

## Topics

「硬質材料環境調和

設計学講座」の設置

## SOFC/SOEC実装支援 研究センターの設立

東北大学大学院環境科学研究科 教授 川田達也

グリーン水素製造・利用技術の社会実装を目的として、環境科学研究科と工学研究科は、昨年(2023年)7月に部局間センター「SOFC/SOEC実装支援研究センター(略称 SOCs)」を設立しました。センター名の「SOFC」は Solid Oxide Fuel Cell (固体酸化物形燃料電池)の略称で、高温で動作する高効率な燃料電池を指します。「SOEC」は、Solid Oxide Electrolysis Cell (固体酸化物形電解セル)で、SOFCとは逆に、電気を加えて水や二酸化炭素を分解する装置で、再生可能エネルギーからの水素の製造やグリーン燃料の合成法として期待されています。SOCsセンターでは、会員企業への技術情報の提供や技術交流を通じて、これらの技術の社会実装を促進し、カーボンニュートラルの早期実現を目指してまいります。

## 再生可能エネルギーと 水素社会・炭素循環

再生可能エネルギーの代表格である太陽光や風力から得られる電力は出力変動が大きいため、これを平準化するために大容量蓄電池の開発が急がれています。ただ、蓄電池は電力量に応じて電池自体の規模を大きくする必要があり、季節変動対応などの長期エネルギー貯蔵には向きません。さらに、大型輸送機や一部の産業分野では燃料として貯蔵・輸送できるエネルギーが必要です。そこで期待されているのが水素です。再生可能エネルギーの電力で水の電気分解によって生成した水素は「グリーン水素」と呼ばれ、将来のエネルギーシ

図 1. 再生可能エネルギーと炭素循環によるカーボンニュートラル社会

ステムで重要な役割を担うと考えられています。

ただし水素は化石燃料と比較すると輸送や貯蔵は簡単ではありません。また、現在の燃料供給インフラを全て置き換えて水素供給システムを整備していくのには時間とコストがかかります。そこで、 $CO_2$ とグリーン水素とを反応させ天然ガスの主成分であるメタンを合成し、これをグリーンメタン(またはe-メタン)として既設のパイプラインで供給することが提案されています。同様に、合成液体燃料e-fuel も検討されています。これらを実現するためには、 $CO_2$ の回収、輸送、処理の方法が課題ですが、炭素循環を含むエネルギーシステムは、近い将来の重要な選択肢になる可能性があります。(図1)

## 水素社会・炭素循環 と SOFC/SOEC

このように、再生可能エネルギーによる水素製造は、脱炭素社会を支える基盤技術になることは間違いなく、次稿で紹介されているように様々な電解方法が開発されています。水電解装置の多くは室温付近で動作し、その性能は電極反応の「過電圧」をいかに下げるかで決まります。SOECは $600^{\circ}$ C $\sim900^{\circ}$ Cの高温で動作するため小さな過電圧で水素が得られます。さらに、二酸化炭素と水蒸気を同時に「共電解」することも可能で、得られる  $H_{2}$ と CO の混合ガスからメタンや液体燃料を合成すれば、その反応熱も有効に利用できます。SOFCも同様に高効率であり、これらは水素社会・炭素循環社会構築の鍵となると期待されています。

ここで、少しだけ SOFC/SOEC の動作原理について説明します。電解質には、酸化ジルコニウム (ZrO2) に酸化イット

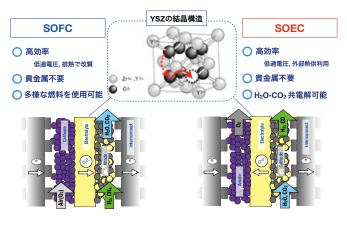


図 2. YSZの酸化物イオン伝導機構と、SOFC/SOECの概念図

リウム  $(Y_2O_3)$  を固溶させたセラミックス (通称 YSZ)が使われます。YSZの結晶中では、 $Zr^{4+}$  イオンの一部が  $Y^{3+}$  イオンに置き換わっており、電荷バランスのために  $O^{2-}$  イオンの一部が抜けて酸素空孔を作ります。高温にすると、 $O^{2-}$  イオンが近くの酸素空孔にジャンプして移動するようになり、電解質として機能します。薄板状 YSZに、導電性酸化物の空気極と Ni/YSZ混合物の燃料極を配置して「単セル」を構成し、燃料極に水素等を供給すると燃料電池になり、水蒸気を供給して電気を流すと高温水蒸気電解として働きます (図 2)。一般には、単セルを複数直列接続した「スタック」を単位として、ガス供給や排熱回収などの補器類を組み合わせて「ユニット」「システム」を構成します。スタックの形状は円筒型、平板型、筒状平板型など様々なものが開発されています。

### SOCの社会実装のために

SOFC/SOEC は他のタイプの燃料電池や電解装置とは 温度・材料が大きく異なり、特有の課題や開発の難しさもあ ります。またスタックの設計も統一されておらず各社でとに ノウハウの積み上げが必要です。このため開発にかかる時間 が長くなりがちで、社会での認知度も上がりにくく、性能は 良いのに市場に出ていかない、という状態となることが懸念 されます。

そこで、企業と大学および企業間の情報交流の場を形成して社会実装を加速しようと、SOFC/SOEC 実装支援研究センターを立ち上げました。2023年春にセンター設置を構想し、7月1日付で設置が承認、8月2日にはキックオフセミナーを開催し、10月から実動開始、というロケットスタートでしたが、2024年1月の段階で24の会員企業様(年会費22万円)にご参画いただいて、文献情報の収集・整理、基礎講座の開催、個別相談やお試し実験、大学シーズ・企業技術の紹介、企業間マッチングなどの活動を実施しています。来年度以降も、これらの活動を拡大・発展させながらSOFC/SOECの社会実装に貢献していきたいと考えています。

### SOFC/SOEC実装支援研究センター

SOFC/SOEC (固体酸化物形燃料電池/電解セル) の社会実装によりカーボンニュートラル実現を目指す 課題解決型産学連携プラットフォーム

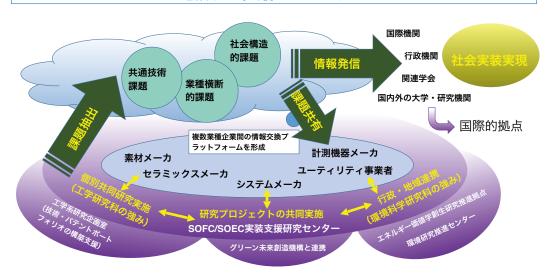


図 3. SOFC/SOEC 実装支援研究センター



図 4. オープンサイエンスイベント(12/11)・基礎講座

## 東北大学大学院環境科学研究科教授 川田 達也 (かわだ・たつや)

東京大学大学院工学系研究科を修了後、通商産業省工業技術院化学技術研究所(現産業技術総合研究所)に勤務。東北大学科学計測研究所・多元物質科学研究所助教授を経て、2006年5月より現職。

住所:〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-01

電話: 022-795-6974

E-mail: kawada@tohoku.ac.jp



## グリーン水素製造のための 電極触媒研究

東北大学大学院環境科学研究科 准教授 轟直人/教授 和田山智正

太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギー由来の電力を利用し、水を電気分解(水電解)して生成される水素を"グリーン水素"と呼び、発電や化学工業、鉄鋼業などの様々な分野への活用などが期待されています。このため、グリーン水素の大量導入に向け、世界規模で水電解水素製造プラントの建設が急速に進められていますが、グリーン水素を我々の生活に身近なものとするためには、水電解装置の高性能化、低コスト化が必要です。私たちは、水電解装置の中核技術である電極触媒について、新規材料開発やその表面が発現する機能の解明に関する基礎研究を行なっています。

## 低温水電解法の種類

水電解法は様々な方式が提案されていますが、室温から 80°C付近で動作する水電解法は高温で動作する固体酸化物型水電解と区別して低温水電解法と呼ばれます。低温水電解法は現在のところ、プロトン交換膜型水電解 (PEMWE)、アルカリ水電解 (AWE)、アニオン交換膜型水電解 (AEMWE)の三種に大別されます (表 1)。 PEMWE は小型かつ大電流密度での電解が可能ですが、強酸環境であるため触媒に白金やイリジウムなどの高価な貴金属を必要とします。 AWE は電解スタックが比較的大型である一方、強アルカリ環境であるために卑金属を利用でき、設備コスト面で優れています。 AEMWE は PEMWEと AWE の両方の利点を併せ持つ次世代の水電解法として期待されていますが、電解質膜の耐久性などに課題があります。

## 水電解反応と触媒

水電解装置では、陰極で水素発生反応、陽極で酸素発生反 応が進行します。低温水電解法におけるエネルギーロスは電 極反応の占める割合が高く、水素製造効率を最大限高めるた めには両極の反応を円滑に進行させる必要があります。特に、 陽極の酸素発生反応は陰極の水素発生反応に対し遅い反応で あり、水電解装置全体の反応を律速しているため、酸素発生 反応を促進するための高活性な電極触媒の開発が切望されて います。これに加え、陽極は高い酸化環境に曝されるため、 陽極用触媒は酸化物や水酸化物として電極表面に安定に存在 し、高い耐久性を有することが求められます。現在、強アル カリ環境であるアルカリ水電解では、ニッケルやルテニウム 酸化物が、強酸環境の固体高分子型水電解においては、イリ ジウム酸化物が電極触媒として実用されています。しかし、 いずれも希少かつ高価な金属元素 (レアメタル) が多く使わ れているため、触媒としての特性だけでなく資源面・コスト 面においても有利な材料を用いる必要があります。

## ステンレス鋼の水電解触媒への応用

私たちはアルカリ水電解用の酸素発生反応触媒として、ステンレス鋼を利用する研究を進めています。ステンレス鋼は鉄を主成分としてクロムやニッケルなどの元素を含む合金であり、身近では食器用スプーンなどに使用されています。

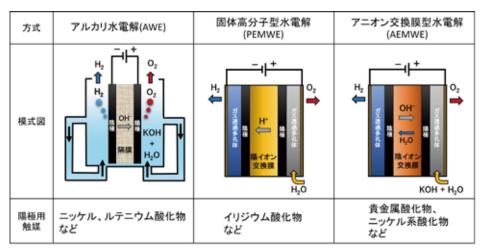


表 ]. 各種低温水電解法の方式、模式図と現在使用されている陽極用触媒

現行のアルカリ水電解装置では、ニッケルをベースとする材料が酸素発生反応触媒に用いられていますが、ステンレス鋼はより安価で資源面からも有利であるため有望です。

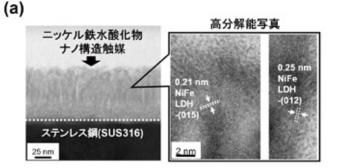
私たちは、ニッケルを含む SUS316 などのオーステナイト系ステンレス鋼に特定の表面処理を施すことにより、図1に示す特徴的なナノ構造を有するニッケルと鉄を含む水酸化物 (NiFe LDH) がステンレス鋼電極上に生成し、酸素発生反応に対し極めて高い触媒活性を示すことを見出しました[1]。また、再生可能エネルギー由来の変動する電力の利用を模擬したグリーン水素製造環境において、ナノ構造触媒を形成したステンレス鋼電極はほとんど失活することなく、高い耐久性を示すことがわかりました(図2)[2]。

これまでの研究で、上記のような特異なナノ構造触媒を形成したステンレス鋼が高い活性・耐久性を示すこと、ステンレス鋼の鋼種に依存した触媒活性やナノ構造などを明らかに

することができました。一方、電極基材として用いられるステンレス鋼中の鉄やクロムが電解液中に溶出し、生成した金属イオンが水電解装置の他の部材に悪影響をおよぼし電解効率が低下することも分かってきました。現在は、これらの課題を克服するため、溶出を抑制するための電解装置の運転条件の調査や効果的な表面処理法の開発を進めています。

近年の水素エネルギーに対する注目の急速な高まりから、水電解水素製造法は世界規模で熾烈な開発競争の中にあります。その一方、再生可能エネルギーを用いたグリーン水素製造の研究開発は近年始まったばかりであり未解明な点が多く、基礎研究が貢献できる余地が多々あります。私たちは、水電解用電極触媒について研究開発を推進し、水素社会の実現に貢献していきたいと考えています。

- [1] N. Todoroki and T. Wadayama, ACS Appl. Mat. Int., 11, 2019, 44161.
- [2] N. Todoroki and T. Wadayama, Electrochem. Commun., 122, 2021, 106902.



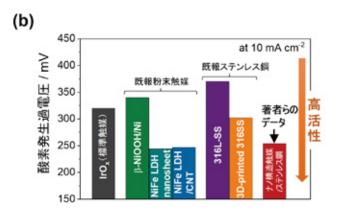


図 1. (a) 表面処理によりナノ構造触媒を形成した SUS316 ステンレス鋼の断面透過電子顕微鏡写真 (b) ナノ構造触媒を形成したステンレス鋼の触媒特性

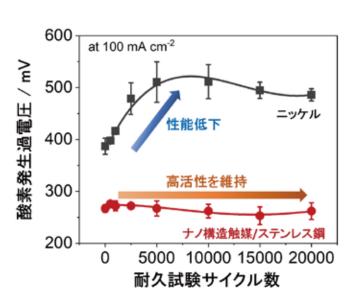


図2. グリーン水素製造模擬環境におけるナノ構造触媒を 形成した SUS316 ステンレス鋼の耐久性

東北大学大学院環境科学研究科 准教授 轟 直人 (とどろき・なおと)

専門は電極触媒、水電解。

2014年3月東北大学大学院工学研究科 博士後期課程修了。東北大学大学院環境科学研究科助教を経て、2020年1月より現職。

住所:〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-2

電話: 022-795-7318

E-mail: naoto.todoroki.b1@tohoku.ac.jp



東北大学大学院環境科学研究科 教授 和田山 智正 (わだやま・としまさ)

1991年東北大学大学院工学研究科金属材料工学専攻博士課程修了。同年日本学術振興会特別研究員PDを経て同助手、現在同大学院環境科学研究科教授。

住所:〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-2

電話: 022-795-7319

E-mail: wadayamt@material.tohoku.ac.jp



## 岩石と流体の反応を深く理解して 人類の地下活用に貢献する

東北大学大学院環境科学研究科 准教授 宇野正起

#### 宇野 正起 (うの・まさおき)

埼玉県出身。東京大学理学部地球惑星環境学科、同大学院地球惑星科学専攻修士課程を経て、東京工業大学大学院地球惑星科学専攻博士課程修了。博士(理学)。本研究科の研究員・助教を経て、現職に至る。専門は岩石学・地球化学・地殻流体科学。第61次日本南極地域観測隊 地質隊員。



#### 研究の背景と経緯

私達の住んでいる地球は、鉱床資源や地熱エネルギーなどの恵みとともに、地震発生や火山噴火などの災害をもたらす存在です。私達が地球上でサステナブルに生存するためには、これらの現象の元となる地球の内部、すなわち地圏環境の特性をよく理解して、スマートに活用する必要があります。

地圏環境では、岩石中の空隙やき裂に存在する水や二酸化炭素などの 流体が反応を駆動し、流動してエネルギー輸送を担うとともに、岩石 の破壊、すなわち地震を誘発したりします。つまり、地震発生・火山 生成の理解や、地熱エネルギーの探査、効率的な二酸化炭素の地層貯留などを進めるためには、これらを駆動する岩石と流体の反応を深く 理解する必要があります。

一方で、地下の環境は直接観察することができません。小惑星まで探査機が飛ぶ現代においても、人類は地下10 km より下の物質を直接手にしたことはありません。こうした地圏の物質科学のフロンティアは、直接みることの出来ない地下の高圧高温環境を如何に再現し、そこで起こる動的な現象、すなわち岩石と流体の反応一破壊一流体流動の相互作用を明らかにし、予測することです。

#### 研究内容と進捗

地震発生の理解には、過去に地下深くに存在した地震発生帯を直接観察し、その実態を理解することが欠かせません。深度 10-30 kmにあった岩石が広範囲に露出している、南極やモンゴルなどをフィールドとして、地殻破壊現象の解明を進めています(図1)。具体的には、従来は検出できなかった、岩石中の鉱物脈・岩脈の形成時間や流体流量・流速を定量的に評価し、それらと地震との関係を明らかにしました。さらに 2019-2020年には日本南極地域観測隊地質隊員として南極で2ヶ月間のフィールド調査を行い、ドローンで取得した岩脈群の3次元モデルから、地殻破壊時の応力状態の解析を進めています。

地熱開発では、掘削時に坑井に泥水を循環させて冷却するため、 正確な貯留層温度を把握することができません。これは迅速な開発の 妨げとなっています。私達は鉱物と水との相平衡を利用して、掘削時に排出される試料から貯留層の温度を迅速に推定する手法を開発しました。2024年1月には日本の地熱技術者に向けてこの鉱物温度計の講習を実施し、技術の普及に努めています。

人類の排出する二酸化炭素の迅速な削減方法として、二酸化炭素地層 貯留が実用化されつつあります。中でも特に、岩石とCO2を反応させて炭酸塩鉱物として固定する鉱物炭酸塩化は、恒久的に安定な CO2 固定方法として期待されています。2022年に私達は、反応時の体積膨張によって岩石が破砕され、流体の流れや反応が自発的に加速することを世界で初めて実証しました(図2)。さらに、鉱物炭酸塩化が加速する条件を、フィールド調査と室内実験から系統的に明らかにしています。

## 今後の展開

岩石一流体反応は化学(化学反応)一水理学(水の流れ)一力学(岩石の変形と破壊)が絡む複雑な系ですが、地球環境や地下開発の根幹をなすものです。丹念な野外調査と最新の水熱反応実験、数値計算や機械

学習を駆使し、これを理解し予測できる新たな学術を作ります。次の 10年は、鉱物炭酸塩化が自己促進する条件を系統的に解明し、二酸化 炭素鉱物固定の学術的な基盤を構築したいと思っています。



図1. 地殻深部の破壊を示す高温変成岩中の岩脈群。南極セール・ロンダーネ山地。右下の赤・黃・青が調査隊員。



図2. 体積膨張反応により破砕された MgO焼結体のX線CT像。試料長さ2cm。



図3. 毎年当研究室が主催している地質巡検。 他大学参加者とともに。



## 炭素循環構築に資する 物質フロー解析と技術評価

東北大学大学院環境科学研究科 准教授 大野肇

#### 大野肇(おおの・はじめ)

2014年東北大学大学院環境科学研究科環境科学 専攻博士課程修了、博士(環境科学)。同年、日本学術 振興会PD、米国Yale大学Postdoc Fellow。15年 米国Yale大学Postdoc Associate、同年9月より 東北大学大学院工学研究科化学工学専攻助教。 23年から現職。専門は産業エコロジー、資源循環学、 プロセスシステム工学。



#### 研究の背景と経緯

2050年温室効果ガス (GHG) 排出実質ゼロ達成に向けた脱化石資源の要請に伴い、これまでナフサを原料としていた化学産業は、CO2回収からの炭素や廃棄物、バイオマスを原料とするシステムへの転換が求められています。中でも、廃棄物やバイオマスに含まれる炭素は、既に素材の形態に固定化されていることから、これらを有効利用することが省エネかつ資源循環を達成する前提条件となり得ます。このような再生可能炭素資源を有効利用するための技術開発が世界各地で行わ

れる中、各国、各地域にどれだけの未利用資源が存在するのか、それぞれ適用すべき技術はどういうものなのか、その技術の導入でどれほどの炭素循環が達成できるのか、といったポテンシャルを早期に示すことで、技術の開発と実装を加速させることが可能であると考えています。物質フロー解析 (MFA) による現状の把握に加え、新しい化学技術のプロセス設計とシミュレーション、ライフサイクルアセスメント(LCA)を駆使し、将来目標の達成に向けた技術開発支援の手法開発と様々な事例研究に取り組んでいます。

### 研究内容と進捗

再生可能炭素資源の循環利用に向け、製品として社会に投入される炭素の量をMFAにより定量することから着手しました。石油化学基礎製品や木材を介して社会に投入された炭素は、半数以上が輸出や工程口スによって回収不能となり、最終的には年間GHG排出の4%程度に相当する量しか残らないことが明らかになりました(図1)。工程口スを低減することはもちろんのこと、社会に残存する炭素資源をいかに原料として循環利用するかが重要です。本研究の結果として、投入として必要な炭素量を定量することができ、再生可能炭素資源の必要量を把握することができました。

炭素を含む製品のリサイクルは炭素の循環利用を可能とするだけでなく、廃棄物の燃焼やバージン炭素源からの製品製造に伴うGHG 排出を削減する効果が見込まれます。この効果を、直接 (廃棄物の燃焼)・間接 (バージン素材製造) 排出回避に分類し、リサイクルが持つ最大の排出回避ポテンシャルを見出しました (図2)。衣料などの化学繊維を用いるような製品は、バージン素材製造時の排出が大きいことから、

リサイクルの GHG 排出削減効果が大きいことがわかります。一方で、素材リサイクルの技術が確立されていないのが現状です。この結果を用いれば、リサイクルが持つ最大のポテンシャルに対して、リサイクルプロセスからの排出がどの程度であれば排出削減効果を担保できるのかを導くことができます。

また、炭素循環のトピックにおいて注目を集めている CO2 回収有効利用 (Carbon Capture and Utilization) 技術についても、評価を行っています。開発段階の化学反応スキームをプロセスに拡張し、プロセスシミュレーションによって得られた情報を活かして、LCA を行います。開発段階の技術において複数排出要因に対してデータが不足していても、不足しているデータをあえて変数として扱うことによって、従来プロセスより低 CO2 排出となるための技術要件を演繹的に求め、技術開発にフィードバックすることで開発の加速を促すことができます。このように、いくつかの評価手法を用いて、技術開発の指針になるような情報を発信するような研究を継続的に行っています。

## 今後の展開

プラスチックのリサイクルに着目し、選別とリサイクル手法のマッチング最適化によって低 GHG 排出、高炭素循環のプラスチックリサイクルシステムの構築を目指しています。その他様々な先端技術の開発促進に貢献する研究を続けていきたいと考えています。

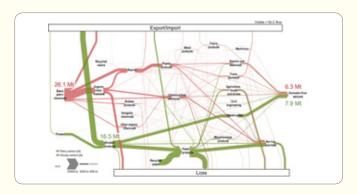


図1. 日本国内における石油化学基礎製品・木材由来炭素フロー(2011年)

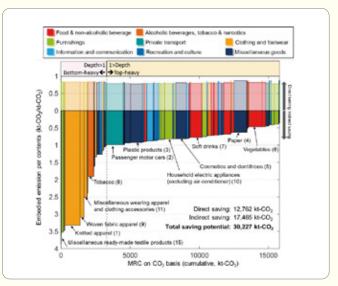


図2. リサイクルによる直接(上)間接(下)排出削減ポテンシャル

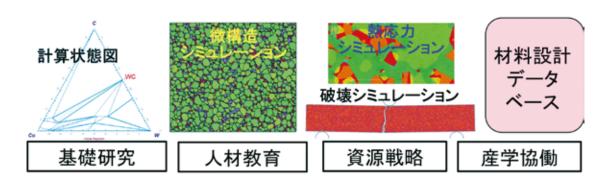


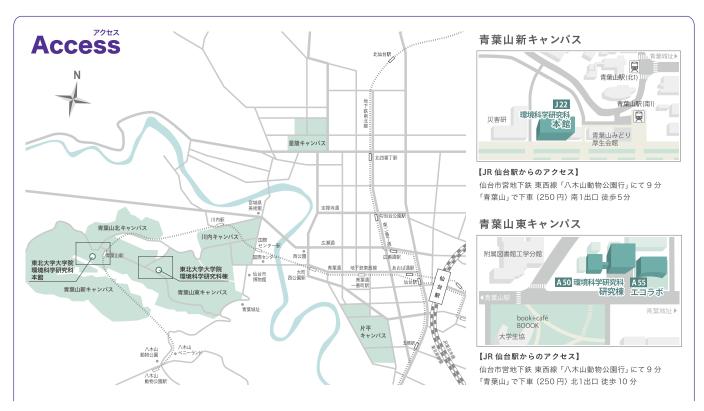
## 硬質材料環境調和設計学講座の設置

硬質材料環境調和設計学講座(松原研究室)は硬質材料における環境問題、資源問題、材料組織、材料特性などを最適に調和させることを目的とし、日本の硬質材料関係企業10社からの寄附を受けて今年度から設置された寄附講座です。硬質材料とは、超硬合金やセラミックスなどのことで機械加工、工事などの工具になくてはならない材料であり、日本はこの分野において世界的な先進地域です。硬質材料に関する環境問題としては、希少金属の使用量削減、リサイクル、材料製造プロセスの省エネ、高効率加工、工具寿命化など多くの課題があります。そして、硬質材料の組成、組織、特性、性能などの材料科学的課題にも取り組み、環境問題と材料科学的問題を同時に解決しなくてはいけません。そこで当研

究室ではこれらの課題に対して、新規硬質材料の基礎研究、シミュレーション、材料設計データベースの構築、硬質材料における資源問題の解決策の基礎研究を企業と連携して行っています。その中でも大きな特徴が硬質材料を対象にしたシミュレーションであり、モンテカル口法を用いた組織(微構造)形成のシミュレーション、有限要素法や離散要素法を用いた熱応力、破壊等のシミュレーション、超硬合金の状態図計算、といった多様な計算手法を用いた研究を行っています。このような大学における基礎的な研究実績、とくに理論的蓄積をシミュレーションに反映させ、硬質材料環境科学に関する課題の解決に適用・応用することは産業界からも非常に期待されています。日本の大学と産業界が一丸となって硬質材料環境科学に関する研究に取り組むことは、日本の硬質材料技術が発展し、世界をリードするにあたり非常に大きな意味を持っています。

当研究室教授の松原秀彰先生が11月24日にご逝去されました。 松原先生は超硬合金分野の研究に尽力され、当分野を牽引してい ただきました。謹んでお悔やみを申し上げます。





## **News Letter**

環境科学研究科ニュースレター NO.25 / 2024年3月発行 表紙:「SOFC/SOECの実用化に向けた信頼性評価試験」

#### 東北大学大学院環境科学研究科

Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University

[環境科学研究科本館] 〒980-8572 仙台市青葉区荒巻字青葉468-1 TEL 022-752-2233(総務係) FAX 022-752-2236 https://www.kankyo.tohoku.ac.jp/

