T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報 Article / Book Information

題目(和文)	液体燃料直噴型固体酸化物燃料電池/電解セルにおける燃料極反応メカニズムの解明と電極評価システムとしての応用
Title(English)	
著者(和文)	飯田雄太
Author(English)	Yuta lida
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12119号, 授与年月日:2021年9月24日, 学位の種別:課程博士, 審査員:伊原 学,荒井 創,多湖 輝興,下山 裕介,花村 克悟
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12119号, Conferred date:2021/9/24, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
 学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

Doctoral Program

Student's Name

論文要旨

THESIS SUMMARY

 系・コース:
 応用化学
 系

 Department of, Graduate major in
 エネルギー
 コース

 学生氏名:
 飯田 雄太

申請学位(専攻分野): 博士 Academic Degree Requested Doctor of 工学

指導教員(主): 伊原

Academic Supervisor(main) 指導教員(副):

Academic Supervisor(sub)

Sergei Manzhos

学

)

要旨(和文2000字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

固体酸化物燃料電池 SOFC は高温作動により高効率、炭化水素燃料の直接利用等の特長から将来的な利用が期待される。しか し SOFC では一定・燃料利用率条件における負荷追従性が不十分であること、炭化水素燃料直接利用発電において炭素析出や浸 炭による電極性能低下が発生すること、炭化水素燃料直接利用発電では電極近傍で複合して進行する熱分解反応と電気化学反応 を分離評価可能な評価手法が未確立であることなどが課題であった。本研究では液体燃料直噴方式を採用する PJ-SOFC に注目 した。PJ-SOFC では液体燃料のイソオクタンを燃料極近傍に直接噴射供給をして発電を行う。少量燃料で燃料極近傍のガス雰囲 気を主観的に変動可能であり、高燃料利用率条件下における負荷追従性の実現が期待される。またバッチ式燃料供給に由来する 非定常な電位変動により固体炭素の消費を促し、安定した炭化水素燃料直接利用発電の実現が期待できる。さらに非定常電極電 位挙動解析によりこれまで分離評価が困難であった熱分解・電気化学反応活性の分離評価実現が期待できる。一方固体酸化物電 解セル SOEC は SOFC との可逆運用が可能な他、高温電解により熱により供給可能なエネルギーが多くなる点などが特長である 一方で、多く課題が残っている。 特に SOEC では一定・高利用率条件下における瞬間的な負荷追従性が難しいことが予想される。 またこれまで SOEC の水素極は SOFC で多く用いられている Ni/酸化物サーメットが主流であったが、将来的に高水蒸気分圧条 件下における電解を行う場合、これらの材料は利用できない可能性がある。本研究ではこれらの課題に対し、PJ-SOFC の液体燃 料直噴方式を応用した水電解デバイス、PJ-SOEC を提案した。液体水直接噴射により投入電源変動時における一定高利用率電 解が期待できる。以上の背景により本論文では①高負荷追従下でも効率を維持できる PJ-SOFC の開発、②PJ-SOFC を利用した 熱分解・電気化学反応活性分離評価を実現する電極性能評価手法の確立、③PJ-SOFC を利用した炭素燃料による短期および長期 電極劣化評価手法の確立、④水直噴型電解デバイス PJ-SOEC の提案と実証を行うことを目的とした。

① PJ-SOFC の燃料極反応モデルの構築・検証と電極性能評価手法の確立

電極性能評価手法では電極中の Ni 比率や電流密度を変化に起因する熱分解反応活性や反応場の広さ、電気化学反応速度変化を適切に評価出来る必要がある。本章ではまず電極中の Ni 比率の異なる 5 種のセルにおいてそれぞれの電極電位挙動を取得すると共に SEM/EDS において電極構造を観察し、電極性能評価を実施した。続いて PJ-SOFC の電極電位挙動のピーク周辺領域に注目し、水素電気化学反応が支配的であると近似できること、水素がイソオクタンの 1 次の熱分解反応により生成していると近似できることから PJ-SOFC の電極電位挙動を記述する反応モデルを構築した。このモデルを電極電位挙動にフィッティングすることで電極のみかけの熱分解・電気化学反応速度定数を算出した。この結果と従来手法による結果および電極構造の指標を比較することで検証し、本モデルおよびフィッティング手法の妥当性が示すことで、最終的に電極性能評価手法として確立した。

② PJ-SOFC 発電安定性評価手法の提案と運転条件・電極材料に注目した安定性向上検討

炭素による電極劣化は回復可能な短期劣化と回復不可能な長期劣化に分類される。安定性定量評価には両劣化について評価が必要となる。そこで前章で確立した反応モデルによる性能評価手法を短期劣化の評価手法として利用する一方で、新たに電極電位の俯瞰的挙動を利用した減衰曲線による長期劣化評価手法を構築した。広範な運転条件における電極電位挙動を取得し、この手法を用いて安定性を評価することで Ni/Gd-doped CeO₂ (GDC)燃料極、中程度の燃料供給量を利用することで安定性が高い発電を実現できることを見いだした。この条件により 60%という高燃料利用率条件において 90-200 mWcm² の出力変動を含む安定した発電と 72 時間を超える連続発電実験を達成した。また、電極に電子伝導性材料を添加することによる電極性能への影響をドライメタン発電において検証し、電子伝導性材料を添加することで電極性能向上効果が期待できることを見いだした。

③ 新規液体水直噴型 SOEC PJ-SOEC の提案・実証と電極開発

本章では PJ-SOEC の実証を行うと共に基礎的な電解特性を評価した。また高水蒸気分圧電解における電極材料として $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ (LSCM)に注目し、高水蒸気・高酸素分圧条件電解を実現する水空気共電解において電解特性を評価した。 PJ-SOEC では液体水直接供給により安定した電解を実現し、サイクル中の水素生成量などの評価を実施した。一方 LSCM 利用 電極における基礎的な電解性能を電極電位挙動と平衡組成計算による水素生成量、インピーダンス測定により評価した。また、パラジウムを添加することで反応過電圧、オーミック損失を低減し、水素生成量が大幅に向上することが見いだされた。

以上の検討により PJ-SOFC を利用した熱分解・電気化学反応活性分離評価を実現する電極性能評価手法および炭素燃料による 短期および長期電極劣化評価手法を確立し、高負荷追従性を実現する PJ-SOFC の開発を行った。また、高負荷追従性を実現する水素生成デバイス PJ-SOEC を提案・実証した。

備考:論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意:論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。 Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2). Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

系・コース:	応用化学	系
Department of, Graduate major in	エネルギー	コース
学生氏名:	飯田 雄太	
Student's Name		

申請学位(傳攻分野): 博士 (工学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員(主):
Academic Supervisor(main)
指導教員(副):
Academic Supervisor(sub)
Sergei Manzhos

要旨(英文300語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Solid oxide fuel cells (SOFC) and solid oxide electrolysis cells (SOEC) are promising types of energy conversion devices for future renewable energy systems. In this thesis, I addressed the issues of stability under hydrocarbon direct feed and load following in SOFC. I also proposed a hydrogen electrode for electrolysis under high steam partial pressure and addressed load following in SOEC.

The focus on the thesis is liquid fuel direct supply SOFC (PJ-SOFC) as it allows direct feed of hydrocarbon fuel with good load following.

In the first chapter, power generation characteristics of PJ-SOFC were obtained in high fuel utilization conditions. Then, a reaction model was developed and a novel electrode performance evaluation method for direct hydrocarbon use SOFC was proposed.

In the second chapter, I established a quantitative evaluation method of the stability of PJ-SOFC. The degradation was divided into two types: short-term degradation, which can be reversible, and long-term degradation. I applied the proposed reaction model to evaluate the short-term degradation and developed a new evaluation method for long-term degradation. Operating conditions for stable operation were determined, and stable power generation was achieved for more than 72 hours. Also, a fuel electrode with additive material was evaluated in the dry methane power generation for improving the electrode performance.

In the third chapter, based on PJ-SOFC, a novel electrolysis device PJ-SOEC was proposed with direct water supply to the hydrogen electrode. PJ-SOEC is expected to realize stable high-performance electrolysis under high and stable water utilization even with variable power supply. Stable electrolysis was achieved and the basic electrolysis performance of PJ-SOEC was evaluated. Then, the hydrogen electrode which uses a mixt-conductive oxide material was tested as a promising electrode for high steam partial pressure electrolysis, and its electrolysis performance was evaluated in a water-air co-electrolysis system.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を1部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を1部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意:論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。 Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).