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)	固体酸化物燃料電池/電解セルを使用したカーボン空気二次電池システ ムの開発と計算化学を用いたイオン伝導体開発手法の検討
Title(English)	
著者(和文)	 亀田恵佑
Author(English)	Keisuke Kameda
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11814号, 授与年月日:2022年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:伊原 学,MANZHOS SERGEI,荒井 創,下山 裕介,花村 克悟,平山 雅章
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11814号, Conferred date:2022/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
 種別(和文)	
Type(English)	Outline

博士論文要約

固体酸化物燃料電池/電解セルを使用したカーボン空気二次電池システムの開発と 計算化学を用いたイオン伝導体開発手法の検討

東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 伊原・Manzhos 研究室 亀田 恵佑

【1章】電力変動性を有する再生可能エネルギーを大量導入するためには、大容量蓄電技術 による電力調整が重要である。H₂/H₂O-power-to-gas-to-power (H₂/H₂O-P2G2P)システムは水の 電解により水素として蓄電し、その水素で発電する大容量蓄電技術である。しかし、 H₂+1/2O₂ζH₂Oの理論発電効率は反応ギブズエネルギー変化と反応エンタルピー変化の比 (ΔG/ΔH)であり、例えば800℃では76%と小さい。反応エントロピー変化(ΔS)による熱(TΔS, T:温度)利用により高効率化できるが、システムのエネルギー密度が低下する課題がある。

そこで上記の課題を解決できる反応系として C+O₂**⊄**CO₂ に注目し, 蓄電技術に応用でき ると考えた。高温で作動する固体酸化物燃料電池/電解セル(SOFC/EC)を用いれば, 炭素を直 接利用した発電と CO₂ 電解がともに可能である。これまで炭素燃料電池(CFC)と CO₂ 電解は それぞれ独立に研究されてきたため, それらを組み合わせた蓄電技術やその充放電特性は 報告されていない。

SOFC/EC には H⁺伝導型と O²-伝導型があるが,高効率化にはいずれも高伝導率のイオン 伝導体開発が重要である。近年では,結晶構造データベースを用いて結合原子価 (BV)計算 や密度汎関数理論(DFT)計算などを組み合わせたイオン伝導体のスクリーニング等による 開発が行われている。しかし,実験や DFT 計算などによりイオン伝導特性や結晶構造デー タを得ることはコストが高く,既存の結晶構造データベースには開発に必要なドーパント やイオン欠損/過剰を含む組成のデータが不十分という課題がある。

そこで本研究では、水素より高い理論発電効率と理論体積エネルギー密度を有する C+O₂**之**CO₂を利用した大容量蓄電技術としてカーボン空気二次電池(CASB)システムの提案、 充放電の実証、燃料極の開発、充放電プロセスの検討及び理論システム効率と理論エネル ギー密度の試算、計算化学を利用したイオン伝導体開発手法の検討を目的とした。

本学位論文は8章で構成される。1章では上記の研究背景及び研究目的を述べた。2章では本論の実験及び計算方法を述べた。3章から7章は以下通りであり,8章で総括とした。

【3 章】本章では CASB システムを提案し, その概念, 貯蔵物質の特長, 想定する充放電機 構について記述した。CASB システムは C+O2²CO2 を利用した二次電池システムであり, SOFC/EC と液化 CO2 貯蔵部から構成される(図 1)。H2/H2O-P2G2P システムと異なり, CASB システムでは燃料の炭素が SOFC/EC 内部に貯蔵される。CASB システムの特長は炭素と液 化 CO2 基準の体積エネルギー密度が 1625 Wh L⁻¹ と大きいこと, C+O2²CO2 の TAS が 2 kJ mol⁻¹以下と小さいため理論放電効率がほぼ 100%であり, 熱利用を最小化することでシステ ムをコンパクトにできることである。 さらに、SOFC/EC の出力と蓄電容量を 独立に設定できるため、定置型の大容 量蓄電に適する。

放電では、SOFC/EC 内部に貯蔵した 炭素で発電し、生成した CO₂ を液化し て貯蔵する。放電反応メカニズムは、 CFC と同様に、Boudouard 平衡反応: 2CO²C+CO₂ と電気化学反応: CO+O²⁻ 2CO₂+2e⁻が支配的に進行すると期待さ れる。上記の熱化学反応と電気化学反 応が並行して進行することで、全体と



図 1 CASB システムとその充放電機構 Ref. [1]の Fig. 4 を一部修正した。

して C+2O² **⇒**CO₂+4e⁻が進行する。充電では、気化した CO₂ を電解して SOFC/EC 内部に炭 素を貯蔵する。燃料極では放電反応の逆反応が進行すると期待される。電気化学反応は三相 界面(TPB)に限定されるため、電気化学的な炭素析出反応のみでは大容量化が難しい。従っ て、CASB システムの実現に向けては Boudouard 平衡反応による炭素の析出及び消費と電気 化学反応を組み合わせた充放電を実際に進行させることが重要となる。

【4章】本章では CO₂ 電解反応と Boudouard 平衡反応により炭素として蓄電し、その炭素で 発電する CASB システムの充放電を実証するとともに、充放電サイクル、電流密度、温度な どが充放電特性に与える影響を検討した。

Ni/Gd-doped CeO₂ (GDC)燃料極セルを使用して, 800 °C, ±100 mA cm⁻², 充電時間 30 分, 放 電は作用極間電位 *V*_{ter}(OW-FW)が 0 V に達するまでという条件で 24 回の充放電に成功した (図 2a)。最大クーロン効率 84%, 充放電効率 38%, 出力密度 80 mW cm⁻²を達し, 充放電効 率は H₂/H₂O-P2G2P (約 20% - 約 54%)に匹敵した。

次に充放電反応メカニズムを考察した。図 2a に示したように、充電時間の経過に伴い V_{ter} (OW-FW)は増大し、プラトーになった。図 2b に示した V_{ter} (OW-FW)の変化速度から充電 反応が 3 段階(領域 I, II, III)で進行したことが分かった。図 2c に示した参照極間電位から計 算したガス組成比 $p(CO)/p(CO_2)$ は充電時間の経過に伴い増大し、領域 II/領域 III の境界で減 少に転じ、その後に収束する傾向が見られた。また同時に燃料極過電圧が急峻に増大し、燃 料極側のオーミック抵抗損失が減少した。これらの結果は領域 III で Boudouard 平衡に達し、 熱化学的に炭素が析出したことを示した。段階的に進行する充電反応メカニズムを考察す ると、領域 I では過電圧が最小である CO₂+2e →CO+O²が進行した。領域 II では $p(CO_2)$ が大 きくまた Boudouard 平衡に達していないため、電気化学的な炭素析出により過電圧が増大 し、一部の炭素はガス化されたことで過電圧の増大が抑制されたと考えられる。放電特性は CFC 発電特性と同様であった。Boudouard 平衡反応により炭素から安定に CO が供給された ことで、Vter(OW-FW)が安定した放電特性が確認された。

24 サイクルで出力密度が低下しなかったことから電極は劣化していなかったと言える。



図 2 CASB システムの充放電特性

さらに充放電回数,電流密度,作動温度などが充放電特性に与える影響を検証した結果,高 効率化には,高温作動,充電時に析出する炭素の制御,そして炭素析出下での過電圧の抑制 が重要であることが明らかになった。

【5 章】Ni/GDC 燃料極セルは炭化水素発電で自己炭素酸化効果を有するため安定な炭化水 素発電が可能であり、また GDC の e⁻-O²⁻混合伝導性により電気化学反応場に広がりを有す るため Ni/Y₂O₃ 安定化 ZrO₂ (YSZ)燃料極より高い発電特性が期待される。そこで本章では CASB システムの高効率化に向けて、イオン伝導性の異なる CeO₂ 系燃料極セルと ZrO₂ 系燃 料極セルの充放電特性を比較した。

Ni/Y2O3 安定化 ZrO2 (YSZ)セルを使用して 800 °C, ±100 mA/cm², 充電時間 30 分, 放電時

⁽a)1-10 回目の充放電特性、(b)10 回目の充電における作用極間電位の変化速度の経時変化、(c) 10 回目の充電における参照極間電位から計算した CO と CO₂の分圧比の経時変化。図(a)は Ref. [1]の Fig. 6(a)を一部修正、図(b, c)は Ref. [1]の Fig. 7(b, e)を一部修正した。

間は V_{ter}(OW-FW)が 0 V に達するまでという条件で充放電を行い,同条件における Ni/GDC セルの充放電特性と比較した。Ni/YSZ セルでは,放電時に Ni が酸化したことで続く充電時 において過電圧が増大することが分かった。最大クーロン効率及び充放電効率は Ni/GDC の 方が大きかったものの, Ni の酸化による充電過電圧を抑制できれば Ni/YSZ セルの方が高い 充放電効率が得られることを示した。

【6章】本章では CASB システムの充放電プロセスを検討し、その理論システム効率及び理論エネルギー密度を試算した。

CASB システムのエネルギ 一密度と出力密度の関係を計 算するために,縦縞円筒型の SOFC/EC スタックを想定し た。作動温度は800°C,SOFCの 出力密度は174 mW cm⁻²または 2000 mW cm⁻²を想定した。 CASB システムではSOFC/EC の内部に炭素,外部に液化CO₂ (25°C, 6.4 MPa)を貯蔵するこ とを想定した。C+O₂**こ**CO₂の ΔG(800°C)とSOFC/EC 及び貯 蔵物質の体積和または重量和 から体積,重量基準のエネル ギー密度を算出した。SOFCの



図 3 CASB システムとその他蓄電技術の Ragone plot
(a)体積基準、(b)重量基準のエネルギー密度と出力密度の関係。鉛蓄電池:Lead-acid、リチウムイオン電池:Lion、ナトリウム硫黄電池:NaS、ニッケルカドミウム電池:NiCd、バナジウムレドックスフロー電池:VRFB。
本図は Ref. [1]の Fig. 5 を引用した。

出力と SOFC/EC 及び貯蔵物質の体積和または重量和から体積,重量基準の出力密度を算出 した。同様に H₂+1/2O₂**之**H₂O の ΔG(800 °C)を使用して,貯蔵物質に圧縮水素(25 °C, 20 MPa) のみを考慮した H₂/H₂O-P2G2P システムのエネルギー密度と出力密度を計算した。その他の 蓄電池については文献値を用いた。図 3 に CASB システムとその他蓄電技術のエネルギー 密度と出力密度の関係を示す。CASB システムでは,全体積に対する貯蔵 CO₂ の相対体積を 増大させることで,システムのエネルギー密度が炭素と液化 CO₂ 基準のエネルギー密度 (1625 Wh L⁻¹, 2500 Wh kg⁻¹)に漸近する。そのため, CASB システムは H₂/H₂O-P2G2P システム やその他の蓄電池より高い体積エネルギー密度を得られることを理論的に示した。

CASB システムでは H₂/H₂O-P2G2P システムに対して燃料の加熱及び乾燥が不要という充 放電プロセス上の利点がある。また TΔS が 2 kJ mol⁻¹ (< 60 kJ mol⁻¹ (H₂+1/2O₂ H₂O))以下で あり, CO₂の蒸発潜熱が 5 kJ mol⁻¹ (< 44 kJ mol⁻¹ (水蒸気))であるため,充放電に伴う熱量が小 さい。その結果, CASB システムは H₂/H₂O-P2G2P システムより高い理論システム効率が得 られることがわかった。しかし CASB システムでは炭素利用率に放電時の温度・圧力によ る制約がある。炭素利用率の向上には低温・高圧が好ましいが,一方で放電過電圧を抑制す るためには高温・低圧が好ましいため,高効率化には温度・圧力の制御が重要であることを 明らかにした。

【7章】本章では、イオン伝導体候補のデータが不足する課題を解決するために、BV 計算を 活用することで未報告組成の結晶構造データの作成及びイオン伝導経路の計算を高速に行 うことが可能なイオン伝導体開発方針を示した。さらに BV 計算を利用するためには計算精 度の向上が必要である課題を示すとともに、目指すイオン伝導体開発手法に繋がる機械学 習による構造最適化手法を提案した。

BV 計算で正しいイオン伝導経路を得るためには正しい結晶構造と force field が必要であ り、正しい force field を用いれば正しい結晶構造を得ることができる。BV 計算の force field は式(1,2)に示した bond valence site energy (BVSE)である。BVSE にはイオン対ごとに近似さ れたパラメータ(R₀, b, D₀, R_{min})とクーロン反発に寄与する screening factor (sf)というパラメー タがある。Sf はその他パラメータに比べて自由度が大きく、結晶構造の内部応力を最小とす るように自動的に設定することができる(自動 sf)。故に、未報告組成の結晶については適 切な sf を設定できない。そこで sf と BV 計算誤差の関係が分かれば、BV 計算誤差を最小と する sf に調整することができると考えた。

$$BVSE_{i} = \sum_{j=1}^{N_{j}} D_{0,ij} \left(\left(\frac{s_{ij}}{s_{min,ij}} \right)^{2} - \frac{2 \cdot s_{ij}}{s_{min,ij}} \right) + \sum_{i'=1}^{i'\neq i} \frac{q_{i}q_{i'}}{R_{ii'}} \cdot erfc \left(\frac{R_{ii'}}{sf \cdot (r_{i}+r_{i'})} \right)$$
(1)

$$s_{ij} = \exp\left(\frac{R_{0,ij} - R_{ij}}{b_{ij}}\right)$$
(2)

i, j: 互いに異符号なイオン, s: 原子結合価, s_{min} = s (R = R_{min}), r: イオン半径, q: 電荷, R_{ij}: i, j イオン間距離, N_j: j イオンの数, R₀, b, D₀, R_{min}, sf: パラメータ

既存の結晶構造データベースからペロブスカイト構造酸化物とRuddlesden-Popper構造酸 化物の結晶構造データを用意してreference とした。Reference の結晶構造から単位格子長さ を変えた sample 構造を用意し,異なる値の sf を使用して sample 構造を最適化して relaxed 構造を得た。Reference 構造を基準とした relaxed 構造の単位格子長さの誤差(relaxed 構造格 子長さ/reference 構造格子長さ - 1)と単位格子長さ,角度,サイト位置の2 乗誤差和と sf の 関係を調べると,誤差を最小とする組成固有の sf が存在する可能性が明らかになった。そ こで,機械学習を活用し,単位格子長さ誤差に対する BV 計算のパラメータとイオンの物性 値の関係式を検討した。その結果,その関係式により単位格子長さ誤差を表現することに成 功し,関係式において誤差が最小となる sf (推定 sf)を推算することにも成功した。

そこで本 sf 調整手法を検証するために, sample 構造を自動 sf 及び推定 sf を用いて構造最 適化計算を行い,得られた relaxed 構造と reference 構造との誤差を比較した。ドーパントを 含まない結晶構造データについて,推定 sf を使用することで従来の自動 sf を使用する場合 よりも計算誤差が低減した。 以上,本論文を通じた CASB システムの提案,実証,開発により CASB システムが大容量 蓄電技術の新たな選択肢となることが期待されるとともに,BV 計算のパラメータ調整手法 の提案と開発により提案した BV 計算を活用したイオン伝導体開発の実現に前進した。

参考文献 / 本論文に関係する査読付き学術論文

[1] K. Kameda, S. Manzhos, and M. Ihara, J. Power Sources, **516** (2021) 230681. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230681.