

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	( 工学 )
学生氏名： Student's Name	亀田 恵佑		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	伊原 学	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	Sergei Manzhos	

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

水素蓄電システムは蓄電容量と出力を独立に設定できるため、再生可能エネルギーの大量導入に必要な大容量蓄電に適する。しかし放電反応でエントロピー変化による発熱があるため、高効率化には熱の利用が必要となり、システムが大規模化する課題があった。そこで本研究では体積エネルギー密度が水素よりも大きく、反応エントロピー変化が小さい炭素と二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の酸化還元反応を利用した蓄電技術としてカーボン空気二次電池(CASB)システムを着想した。これまで炭素燃料電池(CFC)とCO<sub>2</sub>電解は独立に研究されてきたため、CFC 発電と CO<sub>2</sub> 電解を組み合わせた蓄電システムは報告されておらず、またその充放電に関する報告もなかった。固体酸化燃料電池/電解セルは水素・炭素発電、水蒸気・CO<sub>2</sub> 電解ともに可能な燃料電池/電解セルである。水素蓄電システムにおいては H<sup>+</sup>輸率と H<sup>+</sup>伝導率がともに高いイオン伝導体の開発が必要であり、一方で CASB システムでは O<sup>2</sup>輸率と O<sup>2</sup>伝導率がともに高いイオン伝導体の開発が重要となる。近年では、結晶構造データベースを活用したスクリーニングなどによるイオン伝導体の探索が行われている。しかしイオン伝導体の特性はドーピングするイオンの種類や濃度に強く依存するため、スクリーニングに十分な量のデータを実験あるいは密度汎関数理論計算などによって集めることが難しい。

そこで本論文では、「CASB システムの提案」、「CASB システムの充放電の実証」、「CASB システムの燃料極開発」、「CASB システムの充放電プロセスの検討及び理論システム効率とエネルギー密度の試算」、「新規イオン伝導体開発手法の検討」を行うこととした。

1 章では上記の研究背景及び研究目的が記され、2 章では本論の実験及び計算方法が記され、8 章で総括とした。

**CASB システムの提案(3 章)：**CASB システムは基本的に固体酸化燃料電池/電解セルと液化 CO<sub>2</sub> 貯蔵部から構成される。炭素及び液化 CO<sub>2</sub> 基準の体積エネルギー密度は 1625 Wh L<sup>-1</sup> であり、圧縮水素(379 Wh L<sup>-1</sup>、20 MPa)より高い。充電時は気化した CO<sub>2</sub> が電解され、Boudouard 平衡反応により固体酸化燃料電池/電解セル内部に炭素が貯蔵される。放電時は貯蔵した炭素と空気中の酸素を使用して電力を取り出す。生成した CO<sub>2</sub> は再度貯蔵するため、CASB システムは CO<sub>2</sub> 排出フリーである。

**CASB システムの充放電の実証(4 章)：**800°C、100 mA cm<sup>-2</sup> の条件で CASB システムの充放電を初めて実証し、クーロン効率 84%、充放電効率 38%、出力密度 80 mW cm<sup>-2</sup> を達成した。充電時の参照極電位の経時変化から、CO<sub>2</sub> 電解中において Boudouard 平衡反応による炭素析出を初めて直接観測することに成功した。放電反応は CFC の発電メカニズムと同様であると考えられた。高効率化には炭素析出で過電圧を抑制できる燃料極の開発、充電時に析出する炭素の制御が重要となることが明らかになった。

**CASB システムの燃料極開発(5 章)：**Ni/Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2-d</sub> (GDC)燃料極セルと Ni/(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.08</sub>(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.92</sub> (YSZ)燃料極セルの充放電特性を比較した結果、Ni/YSZ セルは放電時に Ni が酸化し充電性能が低下することが分かった。クーロン効率、充放電効率ともに Ni/GDC 燃料極セルの方が高いものの、Ni の酸化による充電過電圧を低減できれば Ni/YSZ の方が高性能であることが分かった。

**CASB システムの充放電プロセスの検討及び理論システム効率とエネルギー密度の試算(6 章)：**CASB システムは乾燥過程、燃料である炭素の加熱が不要なため、水素蓄電システムに比べて充放電プロセスが少ない。また CASB システムは充放電反応のエントロピー変化と CO<sub>2</sub> の蒸発潜熱が小さいため充放電時の供給/放出熱量が小さい。そのため、CASB システムは水素蓄電システムより高い理論システム効率を有することが分かった。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。また CASB システムは炭素及び CO<sub>2</sub> の貯蔵容量を増大させることでエネルギー密度が増大し、水素蓄電システムより高い体積エネルギー密度を有することが分かった。

**新規イオン伝導体開発手法の検討(7 章)：**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、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手法として低コストな結合原子価(BV)計算を用いた。BV 計算には精度が低い課題があるが、既存データベースを活用した機械学習により BV 計算におけるパラメータを調整し、BV 計算の高精度化に成功した。

以上より本論文では、既存の水素蓄電システムより高体積エネルギー密度、高効率期待される CASB システムを提案し、その充放電の実証に成功した。電気化学特性の比較による燃料極の開発を行った。充放電プロセスを検討し、その理論システム効率と理論エネルギー密度を試算した。さらに既存のデータベースを利用した機械学習により、イオン伝導体開発において重要となる BV 計算精度の向上に成功した。

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).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of Graduate major in	応用化学 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	( 工学 )
学生氏名： Student's Name	亀田 恵佑		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	伊原 学	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	Sergei Manzhos	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

Large-capacity energy storage technology is necessary for the widespread deployment of renewable energy. In this study, we proposed and developed a carbon/air secondary battery (CASB) system with a charge-discharge mechanism based on a redox reaction of carbon and carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) that has higher theoretical volumetric energy density and theoretical discharge efficiency than existing large-capacity hydrogen energy storage systems. In addition, we investigated a prescreening method to develop new solid state ionic conductors, which strongly affect the performance of both energy storage systems.

In Chapter 1, the research background and objectives are described. In Chapter 2, experimental and calculation methods are described. Chapter 8 is the summary. In Chapter 3, the concept of the CASB system was established. The CASB system consists of a solid oxide fuel cell/electrolysis cell and a liquefied  $\text{CO}_2$  storage section. During charge, the gaseous  $\text{CO}_2$  is electrolyzed, and carbon is stored inside the solid oxide fuel cell/electrolysis cell by the Boudouard equilibrium reaction. During discharge, the stored carbon and oxygen in the air are used to generate electricity and then the resultant  $\text{CO}_2$  is liquefied and stored. In Chapter 4, charge-discharge capability of the CASB system was successfully demonstrated. We achieved 84% Coulombic efficiency, 38% charge-discharge efficiency, and  $80 \text{ mW cm}^{-2}$  power density at  $800^\circ\text{C}$  and  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ . The carbon deposition due to the Boudouard equilibrium reaction in  $\text{CO}_2$  electrolysis was directly observed for the first time from the time dependence of the reference electrode potential during the charge. In Chapter 5, the charge-discharge characteristics of  $\text{Ni/Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-d}$  (Ni/GDC) fuel electrode cells and  $\text{Ni}/(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{ZrO}_2)_{0.92}$  (YSZ) fuel electrode cells were compared. It was suggested that Ni/YSZ cells may have higher performance than Ni/GDC cells if the charge overpotential due to Ni oxidation is lowered. In Chapter 6, the charge-discharge process of the CASB system was investigated and its theoretical system efficiency and energy density were estimated. Compared to the hydrogen energy storage system, the CASB system requires fewer elementary steps during charge-discharge and has higher theoretical system efficiency and higher theoretical volumetric energy density. In Chapter 7, We considered prescreening of solid state ionic conductors using the Bond Valence (BV) approach. We have improved the accuracy of the BV calculations by adjusting the parameters through machine learning using databases of crystalline materials.

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 1 copy 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).