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 Iida |
| 出典(和文) | 学位:博士(工学),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第12119号,<br>授与年月日:2021年9月24日,<br>学位の種別:課程博士,<br>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),<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第12119号,<br>Conferred date:2021/9/24,<br>Degree Type:Course doctor,<br>Examiner:,,,, |
| 学位種別(和文) | 博士論文 |
| Category(English) | Doctoral Thesis |
| 種別(和文) | 要約 |
| Type(English) | Outline |

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

博士論文要約

# 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

東京工業大学　物質理工学院　応用化学系　伊原・Manzhos 研究室

飯田　雄太

## 【序論】

固体酸化物燃料電池(SOFC)は高温作動・高効率・炭化水素燃料直接利用発電可能などの特徴から将来的に発電デバイスとしての利用が期待される。本研究では SOFC の以下の課題に注目する。

1. 一定・高燃料利用率条件における負荷追従性
2. 炭素析出による電極劣化
3. 炭化水素燃料直接利用発電における電極性能評価

電力需要変動などを追従する能力、負荷追従性は効率的発電および電力需給インバランス改善へ向けて必須となるが、SOFC は燃料供給や燃料組成変化などに遅れが生じやすく、一定・高燃料利用率条件における負荷追従性実現が難しい。また炭化水素燃料直接利用では電極上に炭素が析出することによる性能低下が発生する。この性能低下は物理的な炭素吸着による短期劣化と炭素浸炭などに起因する長期劣化の二つの段階に分類され、特に回復不可能な長期劣化を抑制することが求められる。さらに炭化水素燃料直接利用発電では熱分解反応と電気化学反応が系内で複合して進行する。電極性能評価を実現するためには両者の反応活性を分離評価することが望まれるが、SOFC 由来の電気化学的情報では複雑に進行する反応の解析に不十分であり、性能評価は未達成である。

この課題に対し本研究では液体燃料直噴 SOFC、PJ-SOFC に注目した。PJ-SOFC は液体燃料であるイソオクタンを燃料極下部に設置したインジェクターより直接・バッチ式に噴射供給することで発電を行う。作動原理を図 1 に示した。直接・バッチ式に燃料供給を行うことで通常の流通式 SOFC にはない特長を持たせることができる。通常の流通式 SOFC では燃料供給のパスが長くなるため、燃料供給量変動に対して燃料濃度の変動に遅れが生じる。そのため出力の追従が遅れるほか、瞬間的な利用率変動が発生するため、燃料利用率を一定に保つことが難しい。一方 PJ-SOFC では燃料極近傍に直接燃料供給を実施することで燃料供給量変動とともに瞬時に燃料濃度が変動し、燃料利用率を維持した状態においても出力変動を起こすことが可能となる。また、PJ-SOFC では燃料供給の度に周期的な非定常な電極電位挙動を示す。そのため流通式 SOFC と平均端子電圧が同程度であったとしても端子電圧が低い領域、酸素活量が高い領域での反応が進行する。そのため固体炭素を除去する反応が進行しやすく、長期劣化が進行しにくくなる。さらに流通式 SOFC では反応器モデルを作ることが難しいために熱分解・電気化学反応活性が複合的に寄与した発電特性から電極反応活性を分離評価することが難しい一方で、PJ-SOFC では熱分解・電気化学反応の変化により電極電位が経時的に変化することから、この変化を解析することで反応器モデルを使用することなく熱分解・電気化学反応活性分離評価を実現するための代表的な指標を得ることが期待できる。

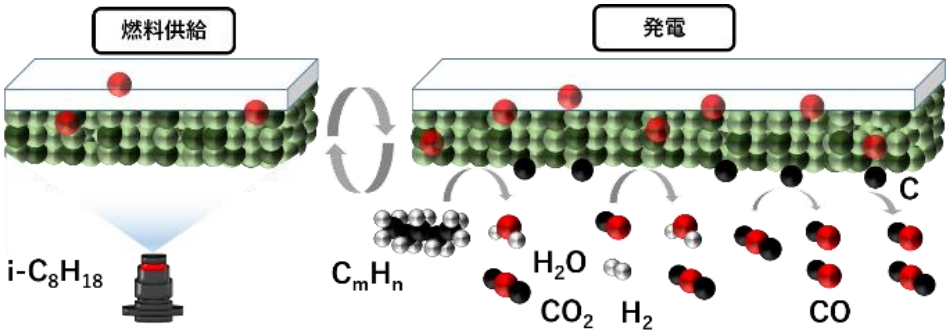


図 1 PJ-SOFC 発電概念図

一方固体酸化物電解セル(SOEC)は SOFC と可逆利用が可能であり、また高温電解により投入電力の少ない電解を実現することから将来的な蓄エネルギーデバイスとしての利用が期待される。本研究では SOEC の以下の課題に注目する。

4. 一定・高水利用率条件における負荷追従性
5. 安定した高水蒸気分圧水電解に向けた電極開発

高効率かつ投入電力変動に追従する電解を実現するためには一定・高水利用率条件における負荷追従性が求められる。また不活性ガス希釈に係るコストやエネルギー削減のためには高水蒸気分圧での電解が望まれるが、高水蒸気分圧では電極材料として利用される Ni に酸化のリスクがあり代替となる電極開発の必要性がある。

これらの課題に対して本研究では液体水直噴型新規 SOEC デバイス、PJ-SOEC の提案を行った。PJ-SOEC は PJ-SOFC の液体直噴方式を応用した電解デバイスであり、PJ-SOFC と同様の理論により一定・高水利用率条件における電解実現が期待できる。

このように PJ-SOFC の開発・利用、PJ-SOEC の開発を行うことで既存の SOFC/EC における課題を解決することが期待される。

そこで本研究では高安定な発電/電解および一定・高燃料/水利用率条件下における負荷追従性を実現する発電/蓄エネルギーデバイス開発へ向けて、

① 負荷変動下でも効率を維持できる PJ-SOFC の開発（3 章・4 章）
② 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の確立（3 章）
③ PJ-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 章）
④ 負荷変動下でも効率を維持できる水直噴型電解セル PJ-SOEC の提案・実証（5 章）

を行うことを目的とした。

**【3 章】**

本検討において提案する電極性能評価手法は電極材料や反応場の状態によって左右される反応活性を評価出来る必要がある。そこで、本章では熱分解反応活性や電気化学反応速度が異なる複数の Ni 体積比率のセル・電流密度を利用した PJ-SOFC 発電実験を行い、この結果を構築した手法により評価可能であるかという視点で妥当性の検証を行った。

SEM・EDS による電極構造観察や 1%加湿水素発電、PJ-SOFC 発電における電極電位挙動などを利用して電極性能評価を実施した。

PJ-SOFC 発電のサイクルごとのアノードポテンシャルはサイクル初期段階にピークを迎えるような下に凸の挙動を示す。本研究ではこのピーク周辺領域に焦点を当てた。この領域では「近似 1：水素の電気化

学反応が支配的に進行する」「近似 2：イソオクタンの 1 次熱分解反応によって水素が生成する」という 2 つの近似が成立すると考えて、水素燃料 SOFC の反応モデルを応用すると共に水素生成の反応式を規定することでピーク周辺領域のアノードポテンシャル挙動を記述可能であり、かつ電極の見かけの熱分解・電気化学反応速度定数 $k_{iso}$、$k'$を含む反応モデルを構築した。

各条件におけるアノードポテンシャル挙動に対して構築したモデル式をフィッティングすることで、電極のみかけの熱分解反応速度定数 $k_{iso}$ と電気化学反応速度定数 $k'$を推定した。

Ni 比率の異なるセルにおける検討において、$k_{iso}$ は Ni 表面積の大きいセルにおいて高くなることが分かった。また、$k'$は電極性能が高いセルおいて高くなる傾向にあった。これらの結果は構築した反応モデルの妥当性を示す結果であると考えられる。一方電流密度の異なる発電における検討において、$k_{iso}$、$k'$ともに明確な電流依存性は確認されなかった。両者は電極材料・構造に変化がない限りは一定となりうると推測されるため、この結果は構築した反応モデルの妥当性を示す結果であると考えられる。

本研究で提案した PJ-SOFC の反応モデルはアノードポテンシャルのピーク周辺領域において二つの近似をおくことで、本来であればガス組成・温度・反応が複雑に経時変化して完全なモデル化及び評価が難しい炭化水素燃料直接利用発電において複数の電極の熱分解および水素電気化学反応速度を独立に評価可能な指標、$k$iso、$k'$を得るための手法である。(図 2) そのため本手法は炭化水素燃料直接利用発電関連研究において広く応用可能な新たな電極性能評価手法として利用されることが期待できる。

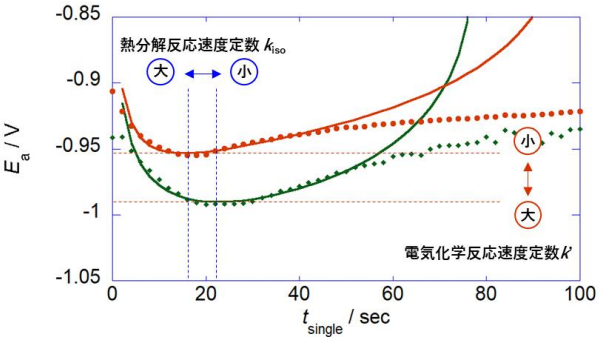


**図 2 PJ-SOFC 発電 $E_a$ 挙動とフィッティング結果および反応速度との関係**

**【4 章】**

バッチ式燃料供給方式の PJ-SOFC では電極近傍で反応速度論に支配された非定常な熱分解・電気化学反応が進行する。この反応の中には固体炭素の除去反応が含有されるため、適切な運転条件制御の下で電気化学反応の進行度を制御することで安定性の高い発電が実現できる可能性がある。そのため PJ-SOFC の性能評価・安定性評価手法を確立し、安定性の高い運転条件を探索することが求められる。

また、電極材料に関してはこれまで一般的な燃料極である Ni/YSZ 燃料極を使用しており、安定性向上ために電極開発を行う余地がある。

そこで本章では PJ-SOFC における安定性向上へ向け、PJ-SOFC の性能評価・安定性評価手法を確立し、安定性の高い運転条件を探索すると共に、電極材料に注目した安定性向上検討を行った。

前章で確立した反応モデルを電極反応活性視点からの短期劣化評価手法として利用することを考案した。また、長期劣化評価方法として出力密度挙動と減衰曲線を利用した評価手法を提案した。両者を前章で取得した Ni/YSZ 燃料極における発電特性に適用することで両性能評価手法の比較と検証を行った。本研究で検討した Ni 比率の異なる Ni/YSZ 燃料極および異なる電流における発電では発電継続に伴う熱分解反応活性および電気化学反応活性の大きな変化は無く、比較的安定性が高い条件であることが両性能評価手法から示された。両性能評価手法による評価結果は互いに整合性がとれており、両反応モデルを併せて使用することで短期劣化・長期劣化を包括的に評価可能な安定性定量評価を行うことが出来ると考えられる。

Ni/GDC 燃料極を利用して広範な運転条件下における発電特性を取得し、本章で確立した反応モデルによる性能評価手法と減衰曲線による安定性評価手法を適用することで高い安定性を実現する運転条件を探索した。電極材料、電流密度、燃料供給量、Ni 比率の 4 つの視点から運転条件と安定性の関係を調べた。Ni/GDC 燃料極では Ni/YSZ 燃料極よりも高い性能と安定性が期待できることが分かった。また、燃料供給量は析出固体炭素の除去反応と Ni の酸化反応の抑制のバランスのとれた中程度の値を使用することで安定性の高い発電が実現できることがわかった。さらに Ni 体積比率の小さい Ni/GDC 燃料極では安定した発電が実現できる一方で出力密度が低くなることが分かった。

本検討の結果提案された安定性の高い条件を利用することで 60%という高い燃料利用率条件下において出力変動を含む発電実験と 72 時間を超える連続発電実験を達成することが出来た。(図 3)この結果は本研究で確立した評価手法の有用性を示すとともに PJ-SOFC の炭化水素燃料直接利用デバイスとしての高い利用価値を示す結果となったと考えられる。また、本研究で確立した評価手法は汎用的な炭化水素燃料直接利用発電における性能評価手法として応用できる可能性があり、PJ-SOFC が炭化水素燃料直接利用発電における性能評価デバイスとして利用できる可能性を示唆している。

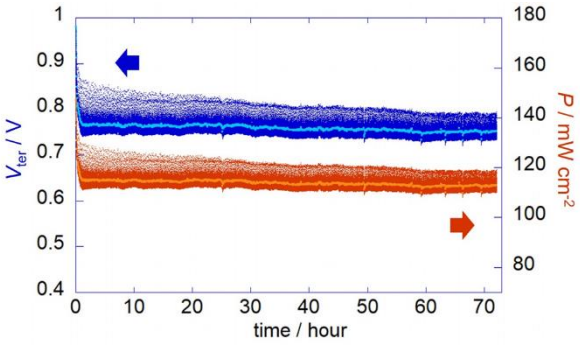


**図 3 72 時間を超える連続発電実験結果**

また PJ-SOFC において利用可能な安定性の高い発電を実現する電極開発に向け、当研究室で実績のある添加燃料極に焦点を当てた。炭化水素燃料直接利用発電においては Ni 上への炭素析出および浸炭により電極内の電子伝導パスが消失することに注目し、これを抑制すべく通常の Ni/YSZ 燃料極に対して電子伝導性炭素材料を添加することを検討した。カーボンナノチューブを添加した燃料極は SOFC ドライメタン発電において高い性能を実現することがわかった。これは炭化水素直接利用により電極中の Ni 上への炭素析出および浸炭が進行することで起こる反応場の減少を CNT が電子伝導パスを維持することで抑制することが出来ているためと考えられる。このように炭化水素燃料直接利用発電における性能を向上するためには炭素析出により失われる電子伝導パスを維持することが重要である可能性があり、PJ-SOFC においても電極内の電子伝導パスを維持することでより高安定な発電を実現できる可能性がある。

**【5 章】**

SOEC の負荷追従性については PJ-SOFC における液体直噴方式を応用することでガス滞留時間の問題を解消し、解決できる可能性がある。一方高水蒸気分圧条件電解に利用可能な電極開発については代替となる電極材料として酸化物イオン伝導性と電子伝導性を兼ね備えた混合伝導性を持つ酸化物材料の利用が期待できるが、多くの検討は発電側の性能評価のみに注目しており、電解における性能評価を検討している論文は少なく、また高水蒸気分圧条件に注目した検討を行っている例はほとんど確認されなかった。

そこで本章では高安定かつ一定・高水利用率条件下における高負荷追従性を持つ SOEC 実現へ向けて、液体水直噴式新規 SOEC デバイス、PJ-SOEC を提案し、実証および基礎電解性能評価を行うと共に、高水蒸気条件電解を利用した電極開発を行った。

熱力学計算を用いて SOEC における熱中立点作動の条件を明確化するとともに、熱中立点作動における

水利用率と電解効率の関係を電解システムを想定することで計算し、水利用率を高めることで高効率電解が期待できることを示した。

PJ-SOFC の液体直噴システムを応用した液体水供給方式を採用した新しい電解デバイスとして PJ-SOEC を提案し、その実証と基礎性能評価を実施した。液体水直接供給による安定した水電解が達成された。

一方高水蒸気分圧条件電解において安定して使用可能な電極の開発へ向け、水空気共電解を利用した高水蒸気･高酸素分圧電解条件において LSCM/GDC 水素極ならびに Pd 添加 LSCM/GDC 水素極の性能評価を実施した。Pd 添加については直接混合法とインフィルトレーション法の 2 つを比較した添加方法依存性と、添加量依存性について評価した。Pd を添加することで電極のオーミック損失が低減されることに加え、電極上での解離吸着反応の促進等を始めとした反応過電圧が低減されることで電極性能が向上し、より高い電解電流密度およびより多い水素生成量を実現した。直接混合法では添加される Pd が粒子状に局在化するためにこれらの添加効果は限定的であったが、インフィルトレーション法では電極上に広く Pd が分布することでより高い添加効果が得られていた。また、今回検討した 8%までの範囲では添加量を増やすにつれて電流密度・水素生成量・オーミック損失・反応抵抗が低減し、電解性能が向上する傾向となった。(図 4)8%Pd インフィルトレーション LSCM/GDC 水素極セルでは無添加のセルと比較して水素生成量がおよそ 1.79 倍となり、Pd 添加による高い水素極性能向上効果があったことが示唆された。このように LSCM/GDC 水素極のように混合伝導性酸化物材料を使用する場合は、Ni を含まないことによる解離吸着・反応触媒活性の欠如による性能の低さが課題となる可能性があり、性能向上へ向けては添加材料による触媒活性の確保が重要であるといえる。

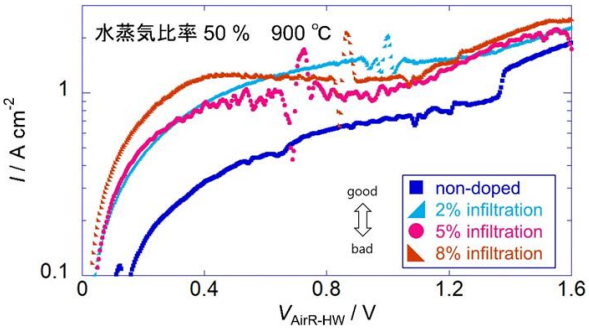


**図 4 水空気共電解における**
**電圧-電流特性の Pd 添加量依存性**

本章における検討により PJ-SOEC の基礎的な電解特性と電極近傍ガス分圧の挙動についての情報が得られた。また LSCM/GDC のような混合伝導性酸化物材料水素極における高水蒸気分圧・高酸素分圧条件電解特性と性能向上に関する指針が得られた。本研究の内容は高水蒸気分圧水電解である PJ-SOEC の検討における第一段階であり、今後混合伝導性酸化物材料水素極を利用し、より高い水利用率条件下での電解や出力変動を含む電解に関して検討を進めていくことで本研究で注目した大きな課題である SOEC 高安定かつ一定・高水利用率条件下における負荷追従性の実現へ近づくことが期待できる。

以上が本博士論文の内容である。本論文では SOFC/EC の大きな課題として注目した安定性および一定・高燃料/水利用率条件下の負荷追従性に関する課題 1～5 について PJ-SOFC を中心として SOFC/EC の枠組みを超えてそれぞれの課題解決に向けた検討を行った。PJ-SOFC は高安定かつ一定高燃料利用率条件における炭化水素燃料直接利用発電を実現する発電デバイスとして、また、これまで炭化水素燃料直接利用発電においては困難であった電極の熱分解・電気化学反応活性分離評価を実現する電極性能評価デバイスとして利用することが期待できる。また PJ-SOEC は一定高水利用率条件における電解を実現する電解デバイスとして利用することが期待される。今後さらに検討を進めていくことにより、今回注目した大きな課題を完全に解決し、SOFC/EC が変動型再生可能エネルギーを含む次世代エネルギーシステムにおける発電/蓄エネルギーデバイスとして利用される日が訪れることが期待できる。