

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)	要約
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。H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-power-to-gas-to-power (H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-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、 $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$  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 ( $\Delta G/\Delta H$ )であり、例えば 800 °C では 76%と小さい。反応エントロピー変化( $\Delta S$ )による熱( $T\Delta S$ , 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  $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$  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 CO<sub>2</sub> 電解がともに可能である。これまで炭素燃料電池(CFC)と CO<sub>2</sub> 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<sup>+</sup>伝導型と O<sup>2-</sup>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  $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$  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  $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$  を利用した二次電池システムであり、SOFC/EC と液化 CO<sub>2</sub> 貯蔵部から構成される(図 1)。H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-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 CO<sub>2</sub> 基準の体積エネルギー密度が 1625 Wh L<sup>-1</sup> と大きいこと、 $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$  の  $T\Delta S$  が 2 kJ mol<sup>-1</sup> 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 CO<sub>2</sub> 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:  $2CO \rightleftharpoons C + CO_2$  と電気化学反応:  $CO + O^{2-} \rightleftharpoons CO_2 + 2e^-$  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, 全体として  $C + 2O^{2-} \rightleftharpoons CO_2 + 4e^-$  が進行する。充電では, 気化した CO<sub>2</sub> 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。

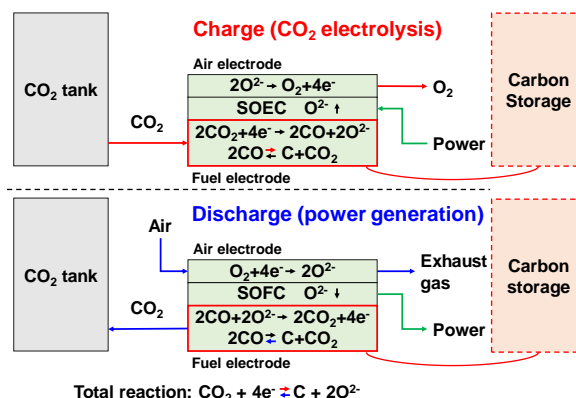


図 1 CASB システムとその充放電機構  
Ref. [1]の Fig. 4 を一部修正した。

**【4章】**本章では CO<sub>2</sub> 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 CeO<sub>2</sub> (GDC)燃料極セルを使用して, 800 °C, ±100 mA cm<sup>-2</sup>, 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<sup>-2</sup> を達し, 充放電効率は H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-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  $CO_2 + 2e^- \rightarrow CO + O^{2-}$  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、 $V_{\text{ter}}(\text{OW-FW})$ 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。

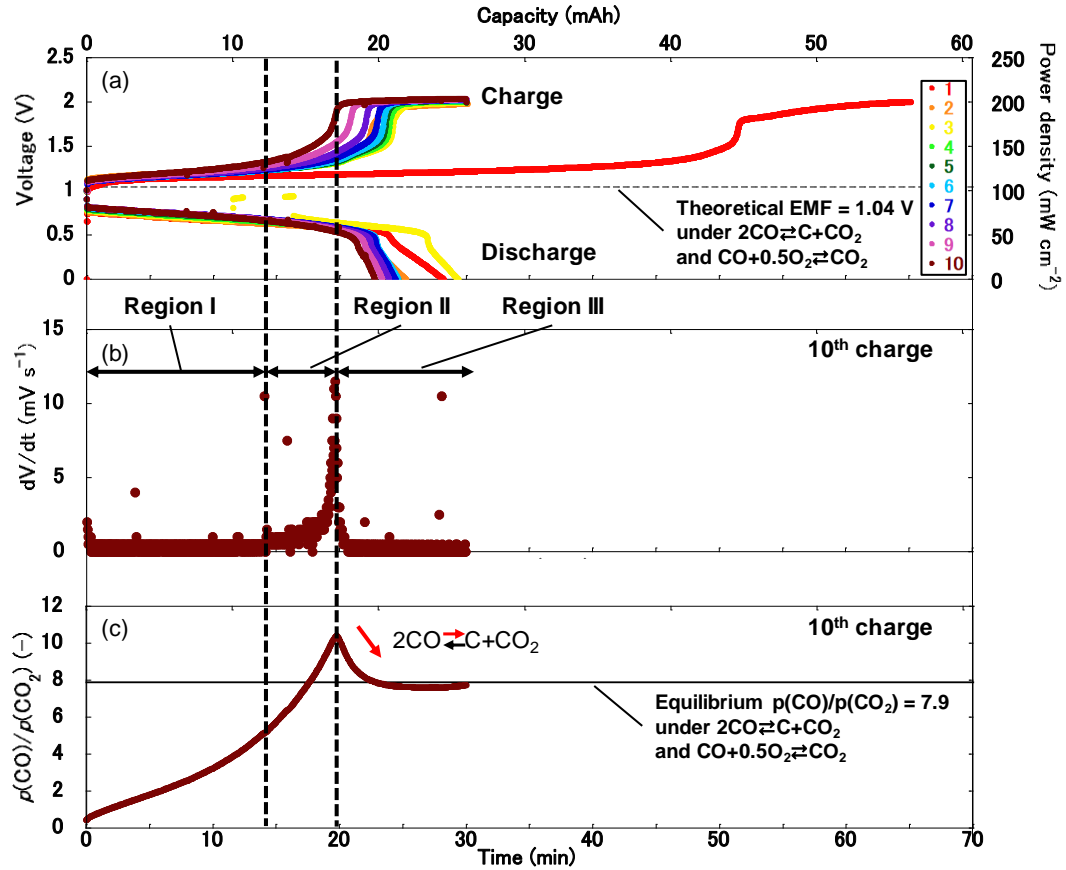


図 2 CASB システムの充放電特性

(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 CO<sub>2</sub> 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。

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  $e^-$ -O<sup>2-</sup>混合伝導性により電気化学反応場に広がりをもつため Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 安定化 ZrO<sub>2</sub> (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 CeO<sub>2</sub>系燃料極セルと ZrO<sub>2</sub>系燃料極セルの充放電特性を比較した。

Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 安定化 ZrO<sub>2</sub> (YSZ)セルを使用して 800 °C, ±100 mA/cm<sup>2</sup>, 充電時間 30 分, 放電時

間は  $V_{\text{ter}}(\text{OW-FW})$  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ー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<sup>-2</sup> または 2000 mW cm<sup>-2</sup> 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 CO<sub>2</sub> (25 °C, 6.4 MPa) を貯蔵することを想定した。C+O<sub>2</sub>⇌CO<sub>2</sub> の  $\Delta G(800\text{ °C})$  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

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 H<sub>2</sub>+1/2O<sub>2</sub>⇌H<sub>2</sub>O の  $\Delta G(800\text{ °C})$  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 H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-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 CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 基準のエネルギー密度 (1625 Wh L<sup>-1</sup>, 2500 Wh kg<sup>-1</sup>) に漸近する。そのため、CASB システムは H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-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 H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-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 T $\Delta S$  が 2 kJ mol<sup>-1</sup> (< 60 kJ mol<sup>-1</sup> (H<sub>2</sub>+1/2O<sub>2</sub>⇌H<sub>2</sub>O)) 以下であり、CO<sub>2</sub> の蒸発潜熱が 5 kJ mol<sup>-1</sup> (< 44 kJ mol<sup>-1</sup> (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 H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-P2G2P システムより高い理論システム効率を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

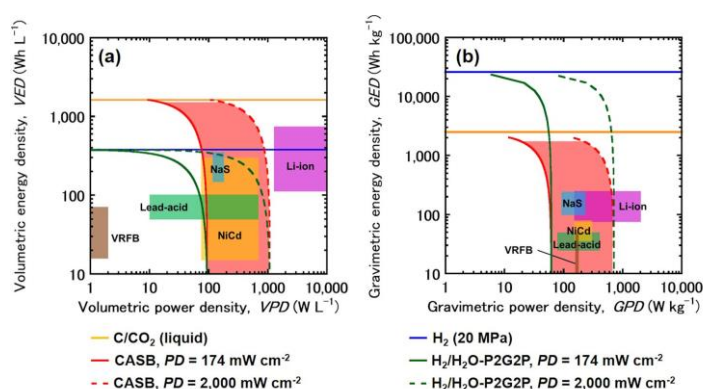


図 3 CASB システムとその他蓄電技術の Ragone plot (a)体積基準、(b)重量基準のエネルギー密度と出力密度の関係。鉛蓄電池：Lead-acid、リチウムイオン電池：Li-ion、ナトリウム硫黄電池：NaS、ニッケルカドミウム電池：NiCd、バナジウムレドックスフロー電池：VRFB。本図は Ref. [1] の Fig. 5 を引用した。

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( $R_0, b, D_0, R_{min}$ )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。

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

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

$i, j$  : 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,  $R_0, b, D_0, R_{min}, sf$  : 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>.