

博士論文

小型円筒固体酸化物形電気分解セルの 温度分布応答

Temperature distribution response of
a micro-tubular solid oxide electrolysis cell

横浜国立大学大学院 工学府

水澤 竜也

Tatsuya Mizusawa

2016年3月

目次

第1章	序論	1
1.1	研究背景	1
1.1.1	電力貯蔵技術の概要	1
1.1.2	電気分解	2
1.1.3	高温水蒸気電解による水素製造	3
1.1.4	二酸化炭素－水蒸気共電解による燃料合成	4
1.2	固体酸化物形電気分解セル (SOEC)	4
1.2.1	構成材料	6
1.2.2	開回路電圧	8
1.2.3	過電圧	8
1.2.4	セル形状	10
1.3	先行研究	12
1.3.1	固体酸化物形燃料電池 (SOFC)	12
1.3.2	水蒸気電解	13
1.3.3	二酸化炭素・水蒸気共電解	15
1.4	研究目的	16
1.4.1	水蒸気電解における小型円筒 SOEC の温度分布解析	16
1.4.2	電力貯蔵システムの概念設計および効率計算	17
第2章	小型円筒 SOEC の数値解析モデルおよび実験装置	18
2.1	数値解析モデル	18
2.1.1	電気化学反応および電荷輸送	19
2.1.2	熱輸送	23
2.1.3	物質輸送	26
2.1.4	境界条件	27
2.2	電気化学測定および円筒 SOEC 表面温度測定	29
2.2.1	測定原理	29
2.2.2	実験準備	31
2.2.3	実験機器	32
2.2.4	温度測定の誤差解析	36
2.3	数値解析モデルに用いる変数推定	37
2.3.1	カソードにおける電子電導経路の屈曲度	37

2.3.2	交換電流密度	38
第3章	小型円筒 SOEC の定常温度分布	40
3.1	電気化学性能および表面温度の多点同時測定	40
3.1.1	実験条件	40
3.1.2	実験結果	41
3.1.3	実験結果の考察	45
3.2	定常温度分布計算	48
3.2.1	計算条件	48
3.2.2	計算結果	50
3.2.3	実験と数値計算の比較	52
3.2.4	温度分布の生成要因に関する考察	59
3.2.5	集電用白金線の通電加熱による影響	80
3.2.6	幾何形状が温度分布に与える影響	83
3.2.7	SOEC の配置に対する考察	91
3.3	第三章のまとめ	93
第4章	小型円筒 SOEC の非定常温度応答	95
4.1	電圧掃引条件における電流・温度測定	95
4.1.1	実験条件	95
4.1.2	実験結果	96
4.2	非定常温度分布応答計算	98
4.2.1	計算条件	98
4.2.2	計算結果	98
4.2.3	実験結果と数値計算の比較	100
4.2.4	電圧掃引にともなう温度分布応答に対する考察	103
4.2.5	最大温度勾配の低減に向けた印加電圧操作方法の検討	107
4.3	第四章のまとめ	117
第5章	SOEC を用いた電力貯蔵システムに関する効率計算	118
5.1	緒言	118
5.1.1	高温水蒸気電解の利用	118
5.1.2	水蒸気-二酸化炭素共電解の利用	119
5.2	計算手法およびシステム構成要素	119
5.3	メタン製造システム	122
5.3.1	システムモデル	122
5.3.2	計算結果および考察	123
5.4	DME 合成システム	128
5.4.1	システムモデル	128
5.4.2	計算条件	129

5.4.3	計算結果および考察	130
5.5	第五章のまとめ	133
第 6 章	結論	134

目 次

1.1	Enthalpy change and gibbs free energy change of the steam electrolysis reaction as a function of temperature.	4
1.2	Uses of the SOECs	5
1.3	Schematic illustration of the energy storage system with SOECs	5
1.4	Schematic illustration of the SOECs	6
1.5	Electrolysis reaction on Ni-YSZ type hydrogen electrode	7
1.6	Schematic drawing of activation energy	9
1.7	Schematic drawing of planar SOECs	10
1.8	Schematic drawing of tubular SOECs	11
1.9	Schematic drawing of traversal stripe tubular SOECs	11
1.10	Schematic drawing of cathode supported tubular SOECs	12
1.11	Classification by support materials	12
1.12	The current collecting method of the micro-tubular SOECs.	14
1.13	Schematic drawing of sealing methods of micro-tubular tubular cells. (a)SOFCs (b)SOECs	15
1.14	A crack that formed in the of SOEC during the measurements	16
2.1	The micro-tubular SOEC	19
2.2	Schematic illustration of the electrolysis reaction and transfer phenomena in an SOEC.	20
2.3	An equivalent circuit of the micro-tubular SOEC for the transfer of electron, ion and reactive current	21
2.4	An equivalent circuit of the electrode	22
2.5	Schematic illustration of potential distribution through thickness direction and 1 dimensional equivalent circuit of the SOEC	23
2.6	An equivalent circuit of the micro-tubular SOEC per control volume	24
2.7	Schematic drawing for the radiation in a cylinder	25
2.8	Boundary conditions of the model	27
2.9	Positions in the model	28
2.10	Experimental equipment for electric and temperature measurements.	29
2.11	Experimental equipment in relation to gas channels.	30
2.12	Micro-tubular SOEC with platinum current collectors	31

2.13	Micro-tubular SOEC with the gas flow channels and K-type thermocouples. . .	32
2.14	Potential stat (SI 1287, Solartron inc., UK)	33
2.15	Data logger (NR-1000, Keyence inc., JP)	33
2.16	Spot welding machine (NRW-DC150, Avio inc., JP)	34
2.17	Handpiece for welding machine (NA-58, Avio inc., JP)	34
2.18	Electric furnace (ISHIZUKA DENKI SEISAKUSHO., JP)	35
2.19	Temperature controller (Hakko Co., JP)	35
2.20	Experimental equipment for measurement of Cell resistance during the z-direction.	37
2.21	Comparison with the calculated voltage curves as a function of average current density.	39
3.1	Temperature change from that of OCV during step changes of OCV \rightarrow 1.4V \rightarrow 1.3V \rightarrow 1.1V \rightarrow 1.1V \rightarrow OCV (Experimental 1).	41
3.2	Temperature change from that of OCV during step changes of OCV \rightarrow 1.4V \rightarrow 1.3V \rightarrow 1.1V \rightarrow 1.1V \rightarrow OCV (Experimental 2).	42
3.3	Voltages and temperature characteristics as a function of average current density	43
3.4	Temperature change as a function of position	44
3.5	Heat sources as a function of average current density	46
3.6	Relationship of a reactant concentration distribution and a reactive current density distribution.	47
3.7	Relationship of a current density through z-direction distribution and a reactive current density distribution.	47
3.8	Voltages and temperature characteristics as a function of average current density	50
3.9	2-Dimensional distributions of change in temperature [K] for the potentials of (a) 1.1 V, (b) 1.2 V, (c) 1.3 V and (d) 1.4V. (d) Schematic drawing of the numerical model.	51
3.10	Temperature distributions at the surface of cathode.	52
3.11	Comparison with numerical and measured results for Experimental-1, 1st . . .	53
3.12	Comparison with numerical and measured results for Experimental-1, 2nd . . .	53
3.13	Comparison with numerical and measured results for Experimental-2, 1st . . .	54
3.14	Comparison with numerical and measured results for Experimental-2, 2nd . . .	54
3.15	Temperature distributions of each voltage Experimental-1, 1st	55
3.16	Temperature distributions of each voltage Experimental-1, 2nd	56
3.17	Temperature distributions of each voltage Experimental-2, 1st	57
3.18	Temperature distributions of each voltage Experimental-2, 2nd	58
3.19	2-Dimensional distributions of reactive current per unit volume [A/m^3] for the potentials of (a) 1.1 V, (b) 1.2 V, (c) 1.3 V and (d) 1.4V. (d) Schematic drawing of the numerical model.	59
3.20	Distributions of the local current density [A/m^2].	60

3.21	Distributions of the difference of cathode and anode electron potentials	61
3.22	Distributions of the cathode electron overpotentials.	61
3.23	Distributions of the local current density [A/m^2] along to the z -direction.	62
3.24	Net heat source distributions for each potential.	63
3.25	Heat source distributions for the potential of 1.1 V.	64
3.26	Heat source distributions for the potential of 1.2 V.	64
3.27	Heat source distributions for the potential of 1.3 V.	65
3.28	Heat source distributions for the potential of 1.4 V.	65
3.29	Cathodic heat conductivity dependency of temperature, potential and average current density	67
3.30	Cathodic thermal emissivity dependency of temperature, potential and average current density	69
3.31	Anode heat transfer coefficient dependency of temperature, potential and aver- age current density	71
3.32	Cathodic gas tortuosity dependency of temperature, potential and average cur- rent density	73
3.33	Cathodic electronic tortuosity dependency of temperature, potential and average current density	75
3.34	Cathodic electronic tortuosity dependency of temperature, potential and average current density	77
3.35	Exchange current density dependency of temperature, potential and average current density	79
3.36	schematic illustration for electric heating of current collecting Pt wire	81
3.37	Effect of geometry for the temperature distribution	82
3.38	Schematic illustration of a microtubular SOEC	83
3.39	Average current density - voltage characteristics	85
3.40	Schematic illustration of geometric shape of microtubular SOEC for case 0 and case 1 - 5	86
3.41	Effect of geometry for the temperature distribution	86
3.42	Effect of geometry for the temperature distribution as a function of normalized position	87
3.43	Effect of geometry for the temperature gradient distributions	88
3.44	Effect of geometry for the temperature gradient distributions	89
3.45	Illustration of the tubular SOFC stack of Mitsubishi Hitachi Power Systems, LTD ⁽⁸⁰⁾	92
3.46	Schematic illustration of the tubular SOEC Stack.	92
3.47	The example of the current collecting method to reduce the temperature distri- bution.	92

4.1	Experimental equipment for electric and temperature measurements. (the figure is same of fig. 2.10)	96
4.2	Voltage and temperature characteristics as a function of average current density by potential sweep method	97
4.3	Voltage and temperature characteristics as a function of average current density by potential sweep method	99
4.4	Comparing i-V curves with 5mV/s simulation and experimental	100
4.5	$i - \Delta T$ characteristics for each measured point	101
4.6	Comparison of experimental and numerical temperature distribution responses of a micro-tubular SOEC	102
4.7	Temperature distribution response of a micro-tubular SOEC for potentiometric sweep method	104
4.8	Temperature gradient response of a micro-tubular SOEC for potentiometric sweep method	105
4.9	Schematic of the numerical model of the micro-tubular SOEC, and the locations of each materials.	106
4.10	A crack that formed in the of SOEC during the measurements(the picture is same of fig.1.14)	106
4.11	The temperature distributions response for the case of 1.4V to OCV (step input)	106
4.12	Comparison of temperature gradient distributions for unsteady and steady states	108
4.13	Schematic illustration for operation of voltage	109
4.14	Voltage response for each operating method	109
4.15	Response of the temperature gradient of z_3 for each operating method	110
4.16	Relation between maximum temperature gradient at z_3 and the intermediate voltage	110
4.17	Temperature distribution response for case 1	112
4.18	Temperature distribution response for case 2	113
4.19	Temperature distribution response for case 3	114
4.20	Temperature distribution response for case 4	115
4.21	Temperature distribution response for case 5	116
5.1	The hydrogen generation system with SOEC ⁽⁴⁶⁾	118
5.2	Model of the methanation system with SOECs using co-electrolysis	122
5.3	Result of the cycle analysis for the methanation system with SOECs using co-electrolysis	125
5.4	Energy balance of the methanation system for SOEC temperature of 800 °C	126
5.5	Energy efficiency of the methanation system for each SOEC operating temperature	127
5.6	Model of the DME system with SOECs using co-electrolysis	128
5.7	Result of the cycle analysis for the DME system	131

5.8	Energy balance of the DME system	132
-----	--	-----

表 目 次

1.1	Sammary of the electric energy storage technologies	2
2.1	Geometric parameters of the micro-tubular SOEC model	18
2.2	Physical parameters of a micro-tubular SOEC's components	25
2.3	Density and specific heat of a micro-tubular SOEC's components(Ceramabond TM 552 treated as alumina)	26
2.4	Experiment conditions for the estimation of the electronic tortuosity.	37
2.5	Result of the experiment for the estimation of the electronic tortuosity.	38
2.6	Calculation conditions of base case (case-A0)	39
3.1	Programs for the measurements of steady state characteristics	40
3.2	Experiment conditions	41
3.3	Calculation conditions of base case (case-A0)	48
3.4	Calculation conditions to compare the experimental and numerical results for Experimenta-1, 1st	48
3.5	Calculation conditions to compare the experimental and numerical results for Experimenta-2, 1st	49
3.6	Calculation conditions to compare the experimental and numerical results for Experimenta-2, 1st	49
3.7	Calculation conditions to compare the experimental and numerical results for Experimenta-2, 2nd	49
3.8	Calculation conditions to compare the effects of thermal conductivity	66
3.9	Calculation conditions in relation to thermal emissivity	68
3.10	Calculation conditions in relation to heat transfer coefficient of anode	70
3.11	Calculation conditions in relation to tortuosity of cathode mass diffusion	72
3.12	Calculation conditions to evaluate the effect of electronic tortuosity	74
3.13	Calculation conditions to evaluate the effect of ionic tortuosity	76
3.14	Calculation conditions to evaluate the effect of exchange current density	78
3.15	Calculation conditions for comparison of geometry effects	84
3.16	Calculation conditions for comparison of geometry effects (Expressed in mag- nification with respect to case 0)	84
4.1	Experiment conditions	95

4.2	Calculation conditions for comparison of experimental and numerical results	98
4.3	Calculation conditions of base case (case-A0)	99
4.4	Operating methods	109
5.1	Calculation conditions of temperatreus in the methanation system.	124
5.2	Calculation conditions without that of temperatreus in the methanation system.	124
5.3	Results of gas molar fraction for SOEC operating temperature of 800 °C	124
5.4	Calculation conditions of temperatreus in the DME system.	129
5.5	Calculation conditions without that of temperatreus in the DME system.	129
5.6	Results of gas molar fraction for SOEC operating temperature of 800 °C	131

概要

固体酸化物形電気分解セル（SOEC）を用いた高効率水素製造装置は、太陽光や風力発電など天候や季節に依存して出力が変化する発電機のさらなる導入に向け、負荷平準化用の大容量電力貯蔵装置などとしての応用が期待されている。しかし、SOECの実用化には耐久性、信頼性、電解性能の向上など多くの課題が残されている。特に、高い耐久性や信頼性を持つ構造設計には、セルの破壊要因となる電気分解反応に伴う温度分布の把握が重要な知見の一つである。

これまでに、SOECと類似の構成材料および構造を持つ固体酸化物形燃料電池（SOFC）については多くの研究がなされてきた。一方で、SOFCでは発電に伴い発熱のみが起こるのに対し、SOECでは電解に伴い吸熱と発熱が同時に発生するため、SOECについて直接これらの知見を利用することは難しい。さらに、SOECの開発は、電気化学性能の向上に向けた材料開発や数値解析が中心となっており、温度管理に着目した研究はほとんどない。加えて、SOECの研究の多くは平板型セルに対して行われており、シール箇所が少なく高純度の水素製造が可能な円筒形状に対する報告はさらに少ない。

以上のことから、本研究では円筒型 SOEC を対象として、水蒸気電解時の温度分布および温度分布の要因解明を行う。

本研究では、まず動作温度が 600 °C - 1000 °C と高温であることなどからほとんど直接測定が行われてこなかった SOEC 表面温度について、K 型熱電対を用いることで、定電圧印加条件において円筒型 SOEC の複数位置の温度変化を電気化学性能と同時に測定する。続いて、実験を再現した二次元円筒モデルを構築し、熱・物質・電荷輸送および電気化学反応を連成して解くことで、実験で測定された位置よる温度変化の違いについて、その要因を検証する。加えて、電力負荷変動の平準化のためには非定常的な用途が想定されることから、電圧掃引により電力負荷を時間変化させた際の温度応答についても同様に検討する。本論文は 6 章で構成され、各章の内容は以下のとおりである。

第一章では本研究の背景、従来の研究、および本研究の目的を述べている。

第二章では小型円筒 SOEC の表面温度および電気化学性能を同時に測定可能な実験装置と、それを再現した数値解析モデルについて述べた。電解性能の測定では、電極支持型円筒セルの課題である基材電極内部の電子電位勾配について調査するために、通常の四端子法に加え、カソードの両端に測定用端子を取り付け円筒両端の電子電位差を測定可能な構造を提案した。温度測定は、セラミック材料で絶縁した K 型熱電対を用いて SOEC 表面の複数点を直接測定した。数値計算モデルは、電気化学反応・電荷輸送・物質輸送・熱輸送のすべてを連成して解く非定常二次元円筒モデルを構築し、そのモデル式や等価回路について述べている。

第三章では水蒸気電解時の温度分布とその発生要因について述べた。アノード表面温度と電流電圧特性は同時に測定され、電解電圧に伴うセル内流れ方向3箇所での温度変化も測定された。続いて、この実験と同様の条件での数値計算を行い、測定した温度変化と比較することでその発生要因について検討した。計算結果は位置や印加電圧による温度の変化や、平均電流密度に対する電圧変化について実験結果を良く表せていた。温度分布の発生要因は数値計算から得られた電流分布や電圧分布などの熱生成分布の要因を示すことで考察された。その結果、吸発熱のどちらにも関わる重要な要素である、反応電流分布、電子・イオン電流分布、電位分布は軸方向の電子輸送抵抗に影響されており、結果的に集電位置が温度分布の決定に大きな影響を持つことが明らかになった。

第四章では電圧掃引時の温度応答の測定結果および数値計算結果について述べている。数値計算から電圧掃引時には定電圧印加による定常状態を上回る温度勾配が発生することが示されたため、この温度勾配を抑制する電圧制御方法について検討し、その有用性について述べている。

第五章では、SOECを用いた電力貯蔵装置の更なる展開を考え、共電解とよばれる水蒸気と二酸化炭素を同時に分解する手法を用いたエネルギー変換システムの構成を提案し、その効率を計算した。ここでは共電解により生成される水素と一酸化炭素の混合ガスを原料にメタンとDMEを製造するシステムを提案している。

第六章では、本研究の総括を行っている。

Abstract

In recent years, energy from natural energy sources such as solar and wind power has been added to the electric grid, as it is clean and renewable. However, both wind and solar power exhibit instability with respect to changes in the weather. As the proportion of these types of energies increases steadily, adequate controls will become necessary to stabilize the grid. The hydrogen generation systems using solid oxide electrolysis cells (SOECs) are expected as large-capacity power storage facilities with the ability to stabilize the electrical power supply. However, there are many problem that needs to be solved to improve the reliability, durability and electrochemical performance. In particular, understanding of temperature distributions is very important in order to design structure which have high reliability and durability.

The number of previous studies have been done about the cells to be used as SOECs in order to use as solid oxide electrolysis cells (SOFCs). However, the effects of the entropy changes are different for the reactions involved in electric power generation and electrolysis. In the case of electric power generation, an entropy change results in heat generation, whereas for electrolysis, it results in heat absorption. Therefore, the temperature distributions will be different between that of SOFCs and SOECs, and the knowledges about the SOFCs can not be used directly for that of SOECs. In addition, the studies for the tubular type SOECs were very few while some studies for the button cells and planar cells have been done. The tubular type geometry is suitable for high purity hydrogen production because seal point is small.

Hence, in this study, the temperature distributions and the primary factors of the distributions were investigated in the high temperature steam electrolysis condition.

Firstly, the temperature changes at the surface of the SOECs were directly measured by the K-type thermocouples, and be measured with the electrochemical performance simultaneously. In the previous studies for temperature of SOECs, the mainly method was using simulation, and the directly measurement of the SOECs surface is little because measurement is difficult in the SOEC operating temperature about 600 °C ~ 1000 °C. Secondly, the two-dimensional tubular model was developed to explain the experimental results, and the numerical model takes into account heat, mass and charge transport and the related electrochemical reactions. By the model, the primary factors of the temperature distributions were discussed. This thesis consists of 6 chapters:

Chapter 1 describes research background, previous studies, purpose of this study.

Chapter 2 describes the experimental equipments for measuring the electrochemical performance and temperature and the numerical model which can reproduce the experiments. For the

electrochemical measurements, electrolysis voltage and voltage changes in cathode between both ends of tube were measured by four terminal method and using additional terminal, respectively. The electronic voltage gradient is a problem specific to the cathode-supported tubular SOEC consisted by thin materials. The temperatures of anode surface were measured by K-type thermocouples covered by ceramic electric insulator. For the numerical model, the two-dimensional tubular model was developed to reproduce the experimental results, and the model took into account heat, mass and charge transport and the related electrochemical reactions.

In chapter 3, temperature distributions in the high temperature steam electrolysis at potentiostatic mode and its primary factors are discussed by both experimental and numerical approach. The changes in temperature at anode surface and average current density - voltage characteristics were simultaneously measured, and the changes in temperature at each electrolysis voltage were shown as distributions as a function of position. By comparison of the numerical and the experimental results, the primary factors of the temperature distributions were discussed. From the calculation, the electronic voltage distribution, reactive current distributions, electronic current distributions and ionic current distributions were shown as a factors of heat source distributions. As a result, the electronic resistance according to z position affected these distributions, and current collectors position had strongly influence to temperature distributions.

In the chapter 4, the temperature distributions response in the potential sweep mode were measured and discussed. For the calculation, the local temperature gradient in the potential sweep mode became larger than that in the potentiostatic mode. Therefore, the voltage controlling method was suggested in order to reduce the temperature gradient, and calculation results showed that the method can reduce the gradient.

In chapter 5, for further development of power storage facilities with SOECs, the facilities using co-electrolysis techniques with SOECs were suggested, and its energy efficiency was calculated by thermodynamic analysis. this newly type systems can convert the electric power, steam and carbon dioxide to fuel such as methane or dimethyl ether (DME). The co-electrolysis can decompose carbon dioxide into carbon monoxide and oxygen with steam, and generate the mixture of carbon monoxide and hydrogen. The produced mixture was suitable to synthesize the fuel.

Chapter 6 summarizes the results of this study.

記号表

Nomenclature

Symbol	Name	Unit
A	面積	[m ²]
δA	微小区間の面積	[m ²]
a	円筒半径	[m]
C	モル濃度	[mol/m ³]
C_p	モル比熱	[J/mol K]
c_s	固体の比熱	[J/kg K]
d	円筒直径	[m]
D	拡散係数	[m ² /s]
D_{ab}	相互拡散係数	[m ² /s]
$D_{knudsen}$	クヌーセン拡散係数	[m ² /s]
E_1	測定区間 1 の電圧	[V]
E_2	測定区間 2 の電圧	[V]
E°	標準起電力	[V]
E_{th}	サーモニュートラル電圧	[V]
E_{Nernst}	ネルンスト起電力	[V]
ΔE	活性化エネルギー	[kJ/kmol]
F	ファラデー定数	[C/mol]
ΔG_r	ギブスの自由エネルギー変化	[kJ/kmol]
ΔH_r	エンタルピー変化	[kJ/kmol]
$\Delta H_{r\ st}$	燃焼熱	[kJ/kmol]
h_C	物質伝達率	[m/s]
h_T	熱伝達率	[W/ m ² K]
I	電流	[A]
i	電流密度	[A/m ²]
i_v	体積当たりの反応電流密度	[A/m ³]
i_0	体積当たりの交換電流密度	[A/m ³]
k	熱伝導率	[W/m K]
L	円筒長さ	[m]
L_{supply}	供給電力	[W]

Nomenclature

Symbol	Name	Unit
\dot{m}	生成ガス貯蔵速度	[mol/s]
N	モル流束	[mol/m ²]
n	移動電子数	[-]
p	分圧	[Pa]
p^0	開回路における平衡分圧	[Pa]
Q_{supply}	供給熱量	[W]
q	熱流束	[W/m ²]
q_c	熱伝達による界面熱流束	[W/m ²]
q_r	熱輻射による交換熱流束	[W/m ²]
r	半径方向の位置	[m]
R'	電気抵抗	[Ω]
S_C	物質生成密度	[mol/m ³]
S_T	熱生成密度	[W/m ³]
ΔS	エントロピー変化	[J/mol K]
T	温度	[K]
T_f	電気炉温度	[K]
ΔT_1	熱電対 1 で測定された温度変化	[K]
ΔT_2	熱電対 2 で測定された温度変化	[K]
ΔT_3	熱電対 3 で測定された温度変化	[K]
t	時間	[s]
t_e	電解質厚さ	[m]
t_a	酸素極厚さ	[m]
t_c	水素極厚さ	[m]
w	z 方向の流速	[m/s]
z	z 方向の位置	[m]
z_1	位置 ($z=0.010$ m)	[m]
z_2	位置 ($z=0.040$ m)	[m]
z_3	位置 ($z=0.043$ m)	[m]
δz	z 方向における微小区間の幅	[m]

Greek letters

α	輸送係数	[-]
γ	フィッティングパラメータ	[A/m ³ K]
δ^\dagger	温度差の測定誤差	[°C]
η	過電圧	[V]
η_r	反応過電圧	[V]

Nomenclature

Symbol	Name	Unit
ξ	電荷輸送の屈曲度	[-]
ρ_s	固体の質量密度	[kg/m ³]
ρ_g	気体のモル密度	[mol/m ³]
σ	電気伝導率	[S/m]
σ_{SB}	ステファン=ボルツマン定数	[W/m ² K ⁴]
σ^\dagger	温度測定 of 偶然誤差	[°C]
ϕ	電位	[V]
ϕ^0	平衡電位	[V]
φ	温度効率	[-]
Ψ	エネルギー効率	[-]
ψ	イオン伝導層の体積割合	[-]
ε	放射率	[-]
ε_p	空隙率	[-]
Subscripts		
a	アノード	
c	カソード	
ch	流路	
DME	ジメチルエーテル	
e	電極	
eff	有効	
ex	熱交換器	
e ⁻	電子	
H ₂	水素	
H ₂ O	水	
<i>i</i>	化学種	
in	円筒内側	
inlet	入口側	
ion	イオン	
<i>k, l</i>	z 方向における任意の微小区間	
low	低温側	
loss	熱損失	
high	高温側	
meth	メタン合成反応	
out	円筒外側	
outlet	出口側	
O ₂	酸素	

Nomenclature

Symbol	Name	Unit
shift	水性シフト反応	
w	壁面	

第1章 序論

1.1 研究背景

人口増加にともなうエネルギー問題や環境問題などを背景に化石燃料への依存度を低減し、新しいエネルギー源開発の必要性が指摘されている⁽¹⁾。その解決策の一つとして太陽光発電や風力発電のような自然エネルギーの開発促進，ならびに送電網への大規模導入が進められている。一方で，これらの電源は季節や天候により出力が変動する特性を持っており，既存の電力網ではそのような特性を持つ電源の大規模導入を想定していないため，周波数や出力制御の維持が困難になることが指摘されている。そのため，送配電システムの安定性を維持するためにインフラを支えることのできる大容量の電力貯蔵技術や制御技術の開発が必要とされている。本論文ではこの大容量の電力貯蔵技術を対象として研究を行った。

1.1.1 電力貯蔵技術の概要

電力貯蔵技術にはリチウムイオン電池やNAS電池の様な二次電池，揚水，電気分解を利用した化学物質としての貯蔵などが考えられる。この様に電力貯蔵には複数の選択肢が考えられるが，技術ごとに特徴があるため本項ではそれをまとめる。

電力貯蔵を行う上で重要な要素を次の3つに分けて考えた。

(1) **蓄電容量：** 国単位の電力インフラを支えるような電力貯蔵では，その容量は十分に大きい必要がある。この観点から考えるとリチウムイオン電池やNAS電池のような二次電池は必ずしも適しているとは言えない。二次電池はその特性上貯蔵する電力量に対応するだけの電極材料が必要であり，必要量の材料を確保する事が比較的難しいためである。特にリチウムなどは希少金属に分類され，日本の電力インフラを全て支えるだけの量を確保するのは困難である。揚水に関しては一つの施設における容量は大きい，今後新たに施設を作ることが困難であることから総合的には容量が十分に大きいとは言えない。一方，電気分解を利用した貯蔵では貯蔵媒体である化学物質（例えば水素，一酸化炭素）はタンクなどに貯めておけば良いため，鉄や炭素など地球上での存在量が比較的多く価格も低いものを使えるため優位性がある。ただし，時間当たりの処理能力の向上には電気分解モジュールの拡張が必要であり，電解装置の種類によっては触媒として用いられる希少金属の使用量が増える可能性があることには注意が必要である。

(2) **電力の充放電効率：** 貯蔵したエネルギーを電力として利用するためには充放電効率の高さは重要な要素である。二次電池，特にリチウムイオン電池は充放電効率が非常に

高く、この点からは電力の貯蔵に適している。揚水や電気分解を用いた貯蔵は特に発電側での効率が悪く、二次電池に比べると性能は低い。ただし、例えば電気分解では製造（貯蔵）された化学物質を燃料電池自動車などの燃料として直接使用することも考えられ、そのような場合には必ずしもこの充放電効率だけで評価すべきでないことも事実である。

(3) 電力貯蔵期間： 二次電池には電池内部での自己発電による電力損失の問題がある。二次電池の中でもリチウムイオン電池に関しては自己放電量が比較的少ないものの、月当たり 10% 程度の損失があると言われており⁽²⁾、数時間から数日単位が適切と考えられる。また NAS 電池は二次電池としては比較的自己放電による損失が少ないため一週単位から一月程度の貯蔵に適している。揚水は力学的エネルギーとして貯蔵しているため月単位での貯蔵が可能である。電気分解を利用した化学物質としての貯蔵を行う場合は長期間の保存が可能であることから月単位から季節単位の貯蔵が可能である。

以上をまとめると、充放電効率の面では近年開発が進んだ二次電池が高い効率を示す一方で、容量や貯蔵期間を踏まえた場合、電力系統全てに対してこれを用いることが必ずしも適正であるとは言えない。また大容量の蓄電が可能であり既に広く運用されている揚水蓄発電は、負荷平準に今まで以上に重要な役割を果たすと考えられる一方で立地が課題として挙げられ、今後大きく数を増やすことが難しい。その様な中で電気分解技術は、蓄電容量や新規建設に関しても比較的自由度が高く、長期の電力貯蔵が可能のため、今後の電力貯蔵に関する有望な手法の一つであると考えられる。表 1.1 に池谷氏の講演資料⁽³⁾を基に電力貯蔵技術毎に特徴や課題をまとめた。

Table 1.1 Summary of the electric energy storage technologies

種別	貯蔵方法	特徴	主な用途	課題
揚水	位置エネルギー	大容量・連続的 (時間オーダー)	負荷平準	系統連系, 立地
キャパシタ	物理(吸着)エネルギー	秒オーダーの応答	瞬低対応, 風力安定化	耐久性・コスト
二次電池	化学エネルギー	連続的・分オーダーの応答, 高効率	携帯機器, 車両, 負荷平準	コスト・耐久性, 大容量化
電気分解利用 (水素・メタン・ジメチルエーテル等)	化学エネルギー	大容量・燃料として使用可能・長期貯蔵	燃料, 負荷平準	輸送・製造・貯蔵・効率

参考文献 池谷知彦, 第 9 回地球温暖化対策シンポジウム(大阪), 電力貯蔵技術開発動向⁽³⁾

1.1.2 電気分解

電気分解は化合物に電圧をかけることで電気化学的に分解を行う方法である。また化合物の電気分解に必要な全エネルギーはエンタルピー変化に等しい。このエネルギーを供給

するのに必要な電圧はサーモニュートラル電圧と呼ばれ次式から計算できる。

$$E_{th} = \frac{\Delta H_r}{nF} \quad (1.1)$$

変数 E_{th} はサーモニュートラル電圧 [V], ΔH_r は化合物のエンタルピー変化 [kJ/mol], n は電解反応に伴い移動する電子数, F はファラデー定数を表す。しかし、電解に必要な電力は可逆変化分に相当するギブスの自由エネルギー変化 だけ供給すれば良く, ΔG_r との差に相当するエントロピー変化の部分は熱エネルギーを供給することでも電解は可能である。この電解に必要な最低電力を供給するのに必要な電圧（標準起電力） E° 次式から計算できる。

$$E^\circ = \frac{\Delta G_r}{nF} \quad (1.2)$$

変数 ΔG_r は化合物のギブスの自由エネルギー変化 [kJ/mol] を表す。

しかし、実際に電解を行う際には標準起電力やネルンスト起電力から計算される開回路電圧（OCV : Open Circuit Voltage）に、各種要因によるエネルギー損失である過電圧を加えたものが電解電圧となる。この過電圧は一般的に以下に示す抵抗過電圧、活性化過電圧、濃度過電圧の三種類に分けられる。

抵抗過電圧：電解質内のイオン輸送抵抗や、外部回路の電子輸送抵抗に伴う過電圧。

活性化過電圧：原系から生成系へと映るのに必要な活性化エネルギーに起因する過電圧。

濃度過電圧：電極表面における化学種濃度の低下による活量低下に起因する過電圧。

1.1.3 高温水蒸気電解による水素製造

近年環境負荷低減などから利用技術の開発が推進されている水素の製造方法の一つとして水の電気分解が挙げられる。この水の電解は大きく分けて下記の液水の分解と水蒸気の分解に分けられる。液水の分解は式 (1.3) で表され、固体高分子電解質膜を利用した $50^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 程度の低温水電解セル^(4,5) や硫酸の様な液体電解質を用いたものが考えられ、常温に近い温度で水素を製造可能であり使い易いという利点がある。一方でエネルギー効率の観点からは高温における水蒸気電解が低温の水電解と比較して熱力学的、電気化学的な優位性があり、消費電力に対する水素製造量が多いという特徴をもつ⁽⁶⁾。この熱力学的な優位性とは、水蒸気電解が吸熱反応であることに起因した消費エネルギーの低減である。吸熱を利用することで、電気分解に伴い発生するエネルギー損失を吸熱反応の熱源として再利用し、効率的にエネルギー変換を行うことが出来る。また、吸熱量は系の変換に伴い消費される全エネルギーであるエンタルピー変化と、電気分解を起こすのに必要な最低エネルギーであるギブスの自由エネルギー変化の差である $T\Delta S$ が相当し、式 (1.4) におけるエンタルピー変化、ギブス自由エネルギー変化を温度の関数として示した図 1.1 から、高温域で電気分解を行うことで吸熱量が増加し、この特徴を利用し易くなることがわかる。水蒸気の電気分解は式 (1.4) で示される。この高温水蒸気電解は固体酸化物電解質を利用して $650^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 程度の動作温度で行われる。本研究では、電力貯蔵技術としての開発を考えているため、よりエネルギー効率の高い固体酸化物形電気分解セル（以降

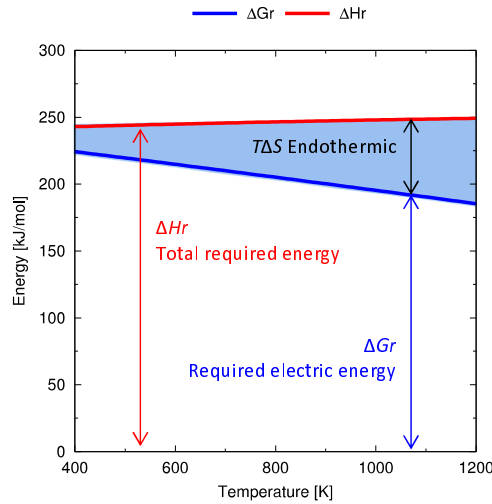


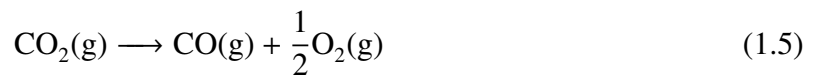
Fig. 1.1 Enthalpy change and gibbs free energy change of the steam electrolysis reaction as a function of temperature.

SOEC: Solid Oxide Electrolyte Cells) を用いた高温水蒸気電解に優位性があると考え，これを研究対象の一つとした．



1.1.4 二酸化炭素－水蒸気共電解による燃料合成

酸素イオン伝導型の SOEC を使った電気分解では上記の水蒸気以外にも電気分解が可能な気体があり，その一つが二酸化炭素である．二酸化炭素は式 (1.5) に示すように一酸化炭素と酸素に分離される．また，各化学種単独ではなく二酸化炭素と水蒸気の混合ガスを同時に電解することも可能であり，これを共電解と呼ぶ．共電解では水蒸気と二酸化炭素から水素と一酸化炭素の混合ガスが生成されるため，SOEC の後段に触媒反応器を設けることで電気分解を利用した炭化水素系燃料の合成が可能である．



1.2 固体酸化物形電気分解セル (SOEC)

SOEC は電解質に酸素イオン伝導特性を持つ固体酸化物を利用した電気分解セルであり，図 1.2 に示すように，電力を用いて燃料を生成することが可能である．電力貯蔵への応用法としては図 1.3 に示すように，風力や太陽光により得られた電力を水素などの燃料として貯蔵し平準化する事である．日本においては NEDO によって行われたセラミックリアクター開発⁽⁷⁾ など開発が進められてきている．また米国においても DOE (Department of

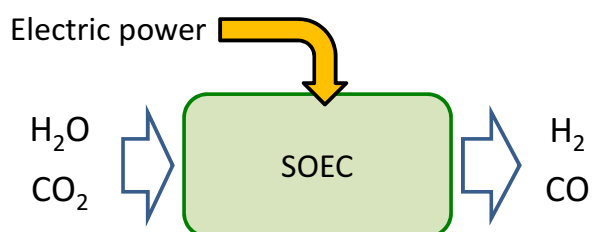


Fig. 1.2 Uses of the SOECs

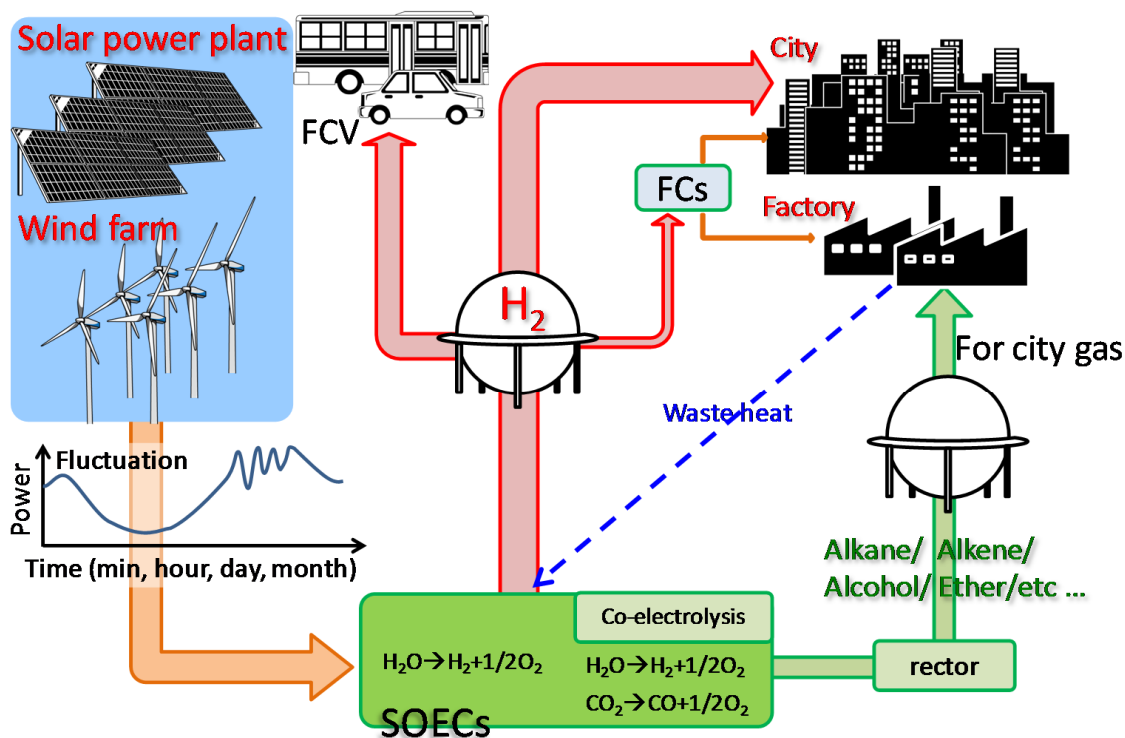
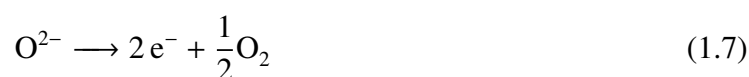


Fig. 1.3 Schematic illustration of the energy storage system with SOECs

Energy) の支援により 2004 年から 2007 年まで開発が進められていた^(8~12)。電解反応は次の流れで行われる。電圧をかけることでカソードである水素電極において式 (1.6) に示すように、水蒸気が電子を受け取り、水素と酸素イオンに分離する。発生した酸素イオンは電解質内を通過しアノードである酸素電極に移動する。酸素電極では式 (1.7) に示すように酸素イオンが酸素と電子に分離する。図 1.4 に水蒸気電解を行う SOEC について概略図を示した。



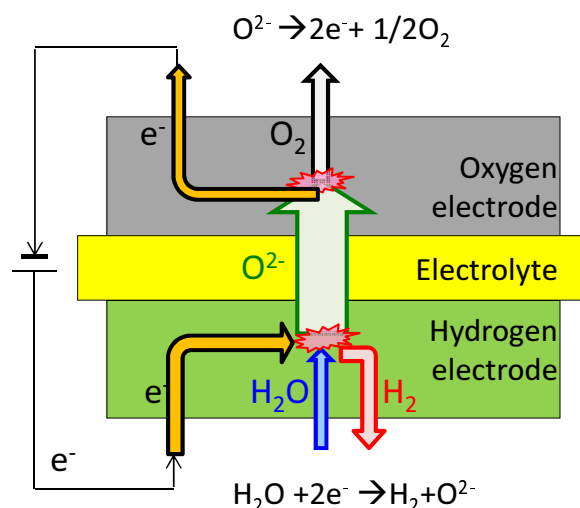


Fig. 1.4 Schematic illustration of the SOECs

1.2.1 構成材料

本論文では水素電極/ 電解質/ 中間層/ 酸素電極の組み合わせが NiO-YSZ/ YSZ/ 無/ LSM の SOEC を研究対象としたが、SOEC を構成する材料はその他にも多く存在し、要求される性能や用途により適切なものを選択する必要がある。また、現在でも新規材料の開発は盛んに行われており多くの報告がある⁽¹³⁾。本節では各構成要素の役割と材料に必要な特性についてまとめ、代表的な材料を紹介する。

水素極

水素電極では水蒸気の分解反応を起こすために水蒸気、電子、酸素イオンが同時に存在することができる三相界面と呼ばれる反応場が必要とされる。そのためガス拡散が可能な多孔性、電子伝導性、酸素イオン伝導性を同時に持つ材料が求められる。多くは電子伝導性の確保の為に金属とイオン伝導性を有する固体酸化物を混合した材料が用いられる。代表的な金属材料としては Ni 系^(14,15)、Cu 系、La 系などがある。またその他にもチタンやコバルトを電子伝導用の金属材料として用いたものや電子伝導性を持つ酸化物を用いる場合がある。本研究で使用した Ni 系材料は高温で凝集しやすいため、電解質である YSZ と混合したサーメットとして用いる事で電極反応が起きる三相界面がより多く形成され、特性改善が期待される材料である⁽¹⁶⁾。ただし、長期間の使用後には Ni の凝集が進み、性能が劣化することが報告されている⁽¹⁷⁾。また、Ni-YSZ は空気中ではニッケルが酸化した状態である NiO-YSZ として存在しており、そのままでは電子伝導性を示さず電極としての性能を示さない。そのため、使用に際しては運転温度への昇温中に還元雰囲気置き Ni-YSZ に還元する必要がある。この時に急激な還元を行うと水素電極の熱膨張や NiO から Ni への還元に伴う体積変化により破壊が生じ性能の低下を招くことに注意が必要である。図 1.5 に Ni-YSZ 水素電極の内部における電解反応の模式図を示す。

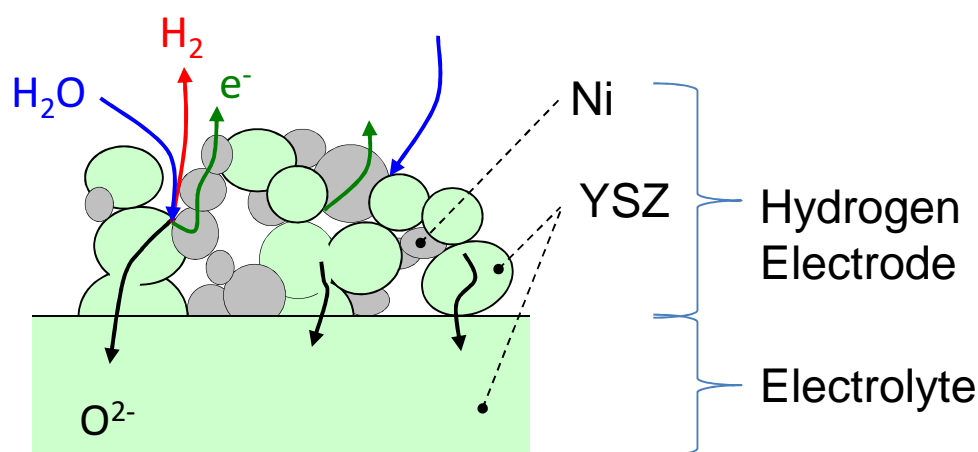


Fig. 1.5 Electrolysis reaction on Ni-YSZ type hydrogen electrode

電解質

電解質には酸素イオン伝導性に加え，水素電極と酸素電極のガス交換を防ぐための緻密性と，電子リークを防止するための絶縁性が求められる．代表的な材料としては Zr 系酸化物⁽¹⁸⁾，Ce 系酸化物，La 系酸化物⁽¹⁹⁾ などが存在する．材料によってイオン伝導性を示す温度は異なるが一般的には 650 °C～1000 °C 程度の高温でイオン伝導性を示す．本研究で使用した YSZ（イットリア安定化ジルコニア）を含め多くの SOEC では水素電極/ 電解質/ 酸素電極の三層構造で使用されることが多いが，ScSZ 電解質（スカンジウム安定化ジルコニア）の様に材料の組み合わせによっては酸素電極と電解質が直接接触してしまうと電解質が被毒され性能低下が起こり易いものがあり，水素電極/ 電解質/ 中間層/ 酸素電極の四層構造で使用されることも少なくない．触媒により活性を高めることによる性能向上を目指した，水素電極/ 機能層/ 電解質/ 酸素電極の四層構造に関する報告もある⁽²⁰⁾．

酸素電極

酸素電極には水素電極と同様にガス拡散性，酸素イオン伝導性，電子伝導性が同時に求められる．代表的な材料には La 系^(21,22)，Ga 系⁽²³⁾，Pr 系，Sr 系，Y 系のものが有る．YSZ との組み合わせとしてはセラミックス材料が採用されることが多く，本研究では LSM（ランタンストロンチウムマンガンナイト）と呼ばれるセラミックス材料を用いた SOEC を対象とした．La 系に属するその他の代表的な酸素電極材料には LSCF（ランタンストロンチウムコバルトフェライト）や LSC（ランタンストロンチウムコバルタイト）などがある．また酸素電極ではヘテロ界面において酸素イオン伝導性が増加し性能が向上することも知られており⁽²⁴⁾，根本要因の解明とヘテロ界面を多く持つ酸素電極の開発も進められている．一方で LSM を使用した場合は劣化要因として金属材料など周囲部材から発生する Cr による被毒で電極性能が低下する事も知られており⁽²⁵⁾，周囲部材の開発や Cr 被毒の影響を抑える研究も進められている．

中間層

電解質と電極材料の反応性が高く性能低下が起こる場合や、触媒性能による性能向上が見込める場合に組み入れられることが多い。材料は電極の組み合わせによるが最低限求められる性能としては電極材料あるいは電解質と同じである。例として ScSZ 電解質と LSCF 酸素電極を同時に用いる場合は SOEC 材料同士の化学反応を防止する目的で電解質との反応性が低い CGO ($\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$) が中間層として用いられ、セルとしては Ni-ScSZ 水素電極/ ScSZ 電解質/ CGO 中間層/ LSCF-CGO 酸素電極の組み合わせで利用されている。

集電材料

集電材料は電極に電圧をかける目的で使用されるため金属の様に電子伝導性を持つものが使用される。しかし、SOEC としての性能が十分に確保することが比較的容易な 850°C を超える様な高温域においては白金のような貴金属を使用する必要があり経済性から実用的には金属の使用は困難である。そのため電子伝導性を持つセラミックス材料の開発も進められている。また、 650°C 以下の低温域では電子伝導性が高く比較的安価な銀などを使用する事も可能であるが、銀は触媒性能を持ちセル性能が向上してしまうことがあるため⁽²⁶⁾、研究目的では適さないことがある。本研究では集電には融点が高い白金を使用した。

1.2.2 開回路電圧

開回路電圧は化学種の活量が 1 であれば式 (1.2) を用いて水蒸気電解反応のギブスの自由エネルギー変化から計算することが可能である。しかし、実際の測定では一般的に供給ガス濃度による化学ポテンシャルの変動があるため上記の計算方法とは違う値となることが多い。それを補正したものが次式に示すネルンスト起電力である。

$$E_{\text{Nernst}} = \frac{\Delta G_r}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{0.5}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1.8)$$

変数 E_{Nernst} はネルンスト起電力 [V], R は気体定数 [J/g-mol K], T は温度 [K], p は分圧 [Pa] を示す。

1.2.3 過電圧

電気分解に最低限必要な電解電圧は上述のように計算することができるが、現実には電解電流の増加にともない実効電圧は上昇していく。この開回路に対して過剰に必要なとなった電圧を過電圧と呼ぶ。

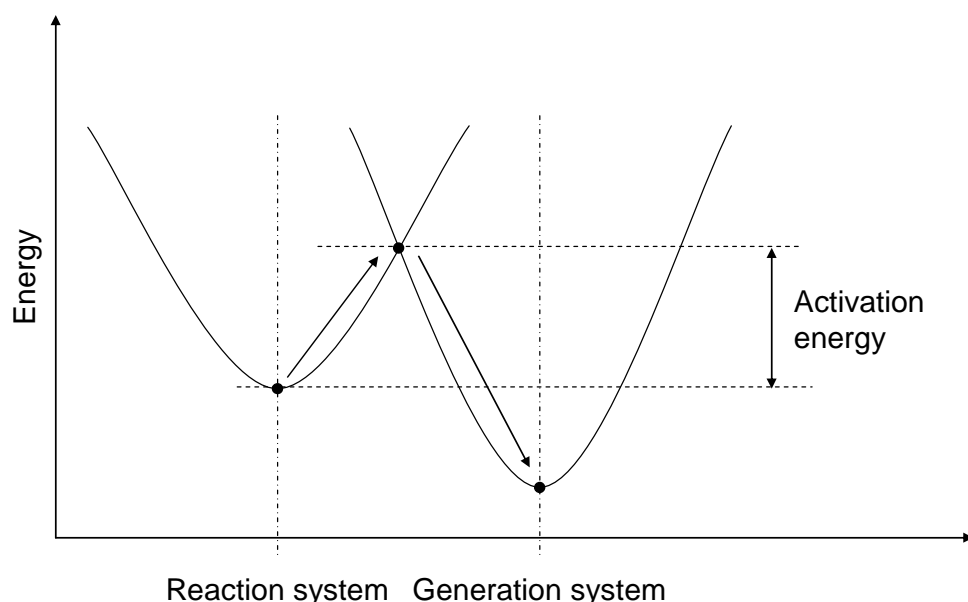


Fig. 1.6 Schematic drawing of activation energy

抵抗過電圧

電解質内のイオン輸送抵抗や電極，集電材，外部回路の電子輸送抵抗を超える為に必要になる過電圧を抵抗過電圧（あるいはオーム過電圧）と呼ぶ．電圧上昇はオームの法則に従い増加するため次式で表される．

$$\eta_R = IR' \quad (1.9)$$

変数 η_R は抵抗過電圧 [V]， I は電流 [A]， R' は抵抗 [Ω]．

濃度過電圧

電流密度が限界電流密度に近づく，あるいは水蒸気の拡散がなんらかの要因で阻害された際に電解反応表面における水蒸気濃度が低下する．この際に反応界面への水分子の衝突確立を高めるためにエネルギーが消費され電流に対して必要量の水分子が確保される．この消費されたエネルギーが電圧上昇として現れたものを濃度過電圧（あるいは拡散過電圧）と呼ぶ．濃度過電圧を電極材料の物性から予測するモデリングに関する研究が Meng Ni らから報告されている^(27,28)．

活性化過電圧

化合物が原系から生成系へと移る（あるいはその逆の）場合には原系と生成系のエネルギー差に加えて原子の結合の組み換えや電子授受などに必要な活性化エネルギーを供給しなければならない．この活性化エネルギーを超えるのに必要なエネルギーが電圧上昇として現れたものが活性化過電圧である⁽²⁹⁾．図 1.6 は活性化エネルギーを概念的に示したものである．

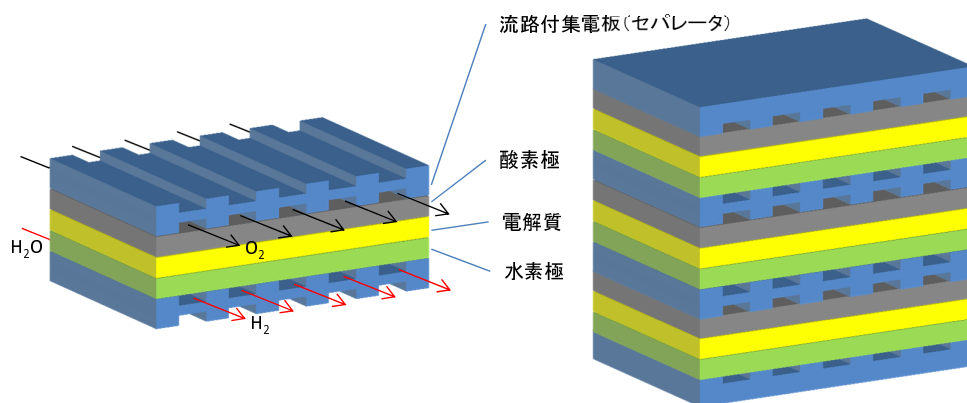


Fig. 1.7 Schematic drawing of planar SOECs

1.2.4 セル形状

SOECの基本構造は上記のとおりであるが、材料や利用方法などに応じて単セルの形状は多くのものが提案されている。一般に高温で使用されるSOECには信頼性の面から機械強度、熱応力耐性、シール性能が求められる。また、コストや利便性の観点からスタック化時の高集積化などが求められることも多い。以下にセル形状、スタック形状の例、特徴についてをまとめた。

平板型

図1.7に示す平板型セルはスタック化時の高集積化が比較的容易であり、水素製造密度が高くなるメリットがある。一方でスタック化時にはガスシールを行う面積が広くシールが難しい。

円筒縦縞型

図1.8に示す円筒縦縞型セルをはじめとする円筒セルは平板型に比べ熱応力が高い特徴を持つ。また緻密体である電解質により支持体である電極が覆われているため、ガスシール性が高いのも特徴である。一方で、高集積化が難しいことや、高温で導電性が高く熱膨張率が電極材料と近いインターコネクタの開発などが課題である。

円筒横縞型

図1.9に円筒横縞型セルと呼ばれる形状の模式図を示した。円筒横縞型セルは一本の基体管の表面に薄膜のSOECを直列に並べた構成になっている。そのため一本のセル自体がスタックと似たような役割を持ち高電圧、低電流での動作が可能である。高集積化が可能である一方で構造が複雑であるため製造法が課題である。

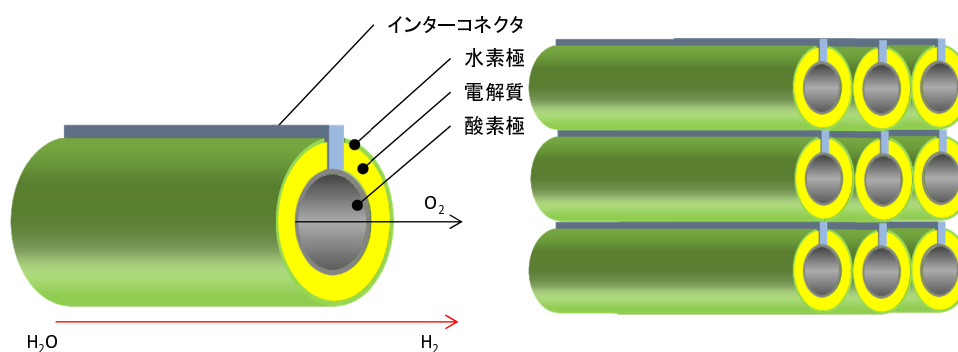


Fig. 1.8 Schematic drawing of tubular SOECs

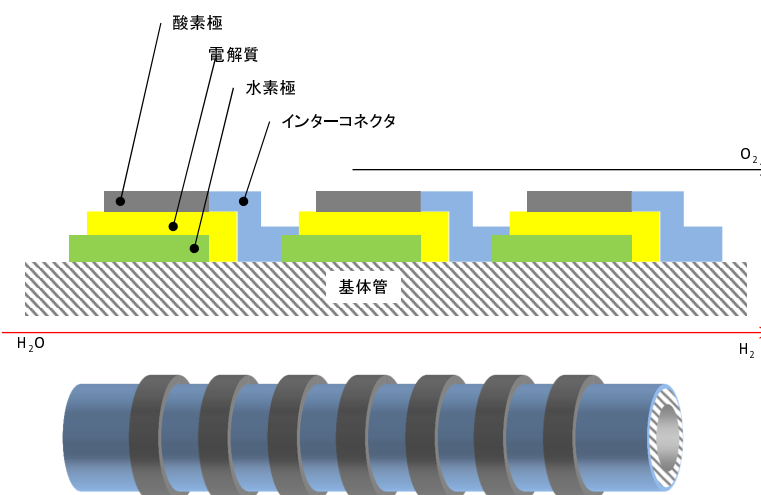


Fig. 1.9 Schematic drawing of traversal stripe tubular SOECs

カソード支持型円筒形状

図 1.10 にカソード支持型の円筒セルと呼ばれる SOEC の模式図を示した。インターコネクタなどを必要としないシンプルな構成であることから量産性が高い利点がある。一方で基体管である水素極がそのまま集電体として機能するため、ガス拡散性を良くするために電極を薄くしすぎると電気抵抗が大きくなりやすく注意が必要である。本論文ではこの形式の中でも、小型円筒形状^(30,31)のものを採用しており、体積当たりの発電面積が広く、高集積化が可能なセルである。

支持体による分類

形状による分類の他に、支持体による分類が存在する。図 1.11a は電解質支持型と呼ばれセル構成部材の中で最も機械強度の高い電解質を厚くしたセルである。しかし、電解質はイオン輸送抵抗が大きく、エネルギーの主な損失要因の一つであるため、この形式のセルでは性能向上が難しい。そこで提案されたのが図 1.11b に示す電極支持型のセルである。この形式では電極を支持体とすることで、電解質を薄膜化し高性能化を目指してい

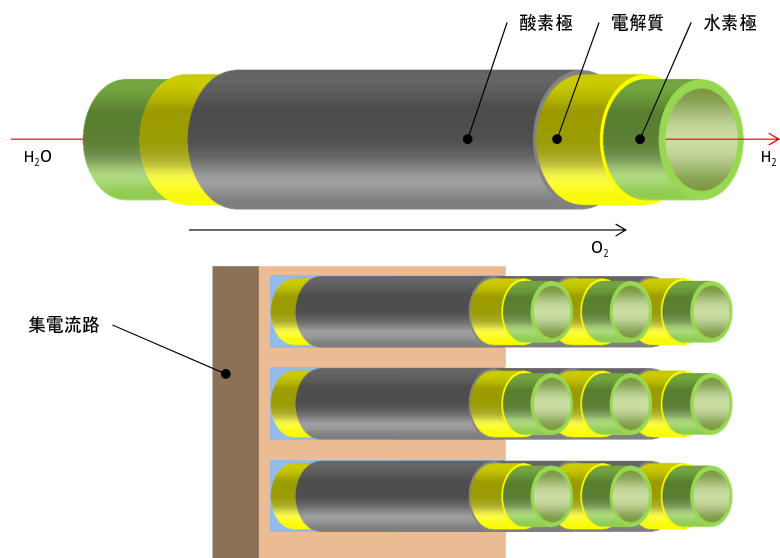


Fig. 1.10 Schematic drawing of cathode supported tubular SOECs

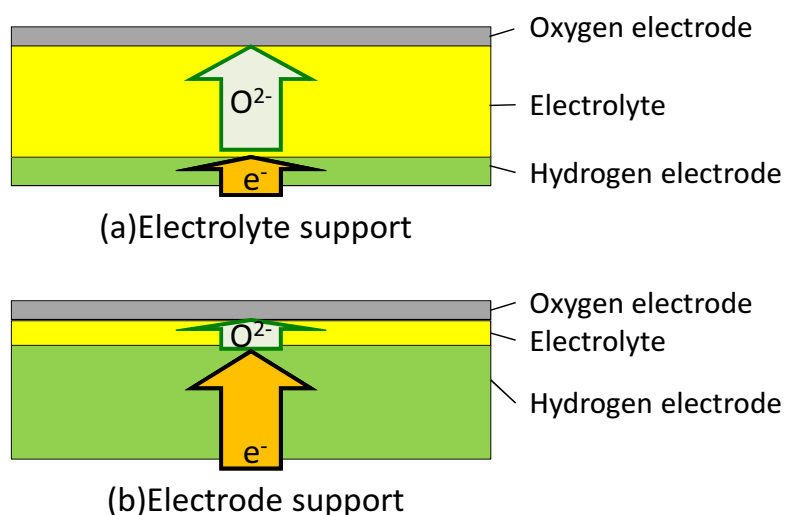


Fig. 1.11 Classification by support materials

る。ただし、電極を過剰に厚くすることで原料ガスが反応界面に輸送されるのを阻害し、逆に性能が低下する可能性があるため、設計にはこの点を考慮する必要がある。

1.3 先行研究

1.3.1 固体酸化物形燃料電池 (SOFC)

SOFC は SOEC と逆に水素と酸素から電力を取り出し水を生成する発電機であるが、その構成と構造は SOEC と同様である。そのため直接用いることはできないが、特に SOEC の物質輸送特性の予測などに関しては重要な参考資料となる。例えば、平板型 SOFC に対して物質の活量が電気化学特性に与える影響や部材のガス拡散特性に関するモデリングを行い、アノード^(32~35) およびカソード⁽³⁶⁾ 構造の最適化を提案した文献は、SOEC にお

いても参考になる．また実験に関しても高温環境における測定方法の基本的な構成について多くの文献があり^(6,20,37~39)，電気分解についても非常に参考になる．ただし，数値計算的に二次元あるいは三次元で SOFC の温度分布を求めた文献^(34,40~45) は多くあるが，セラミックスの熱物性や多孔質電極中のガス輸送に関しては参考になる一方で，電気化学反応に伴う熱生成については，SOEC では吸熱反応が起こる一方で，SOFC では起こらないため温度分布を SOEC システム設計において直接参考にすることはできない．また，現象としては近い一方で構造の最適化は SOFC と SOEC に関して異なる知見が得られると想定される．

1.3.2 水蒸気電解

水蒸気電解システムのエネルギー効率

武藤ら⁽⁴⁶⁾ は熱交換器による排熱回収などを用いて高効率化を行うシステムを提案し，エネルギー効率にして 96%，エクセルギー効率にして 91%を超える効率を算出している．また，Hikosaka ら⁽⁴⁷⁾ は SOEC を用いた水素製造システムの効率計算を行い，未利用熱などをシステム外部から供給された際には電気分解システムのエネルギー効率は 122%を超えると報告しており，高いエネルギー効率を持つ．この他，原子力発電に伴う廃熱利用を想定したシステムを Fujiwara ら⁽⁴⁸⁾ が提案している．

電気化学特性測定

SOFC については，様々な構成材料や形状に対して多数の電気化学特性を測定した報告があったが，近年になり，先に示したエネルギー効率の高さなどから平板型を中心として水蒸気電解に対する報告^(18,38,49~51) も増えてきている．例えば，Ebbesen ら⁽⁴⁹⁾，Stoots ら⁽⁵⁰⁾ はスタック化した平板型セルの長期運転を行っており，Stoots らの報告では 2500 時間運転し 1000 時間で 20%以下の劣化率を達成している．また，Hashimoto ら⁽³⁸⁾ は本研究と同一形状の小型円筒 SOEC を対象とした電気化学性能の測定を行っている．

数値解析モデルの開発

平板型 SOEC に関する数値計算モデルはこれまでもいくつか提案されている．Meng Ni ら^(27,28) は反応ガス濃度が電気化学特性へ与える影響を調査するために一次元の多孔質電極モデルを作成した．これにより，電極厚さや多孔質構造の違いによるガス拡散特性が電極へ与える影響について議論されたが，機械強度や信頼性に影響を与える温度特性に関しては議論されていない．Njdozefon ら⁽⁵²⁾ はボタンセルと呼ばれる小型の平板セルを用いて SOEC の電気化学特性を測定し，一次元モデルにより電気化学特性の再現を試みている．この際に，Njdozefon らはボタンセル近傍で非接触ではあるが温度の測定を行っており，電気化学特性を精度よく再現するためには電気化学反応に伴う温度の変化を再現することが重要であると述べている．しかしながら，このモデルは測定された温度を電解電

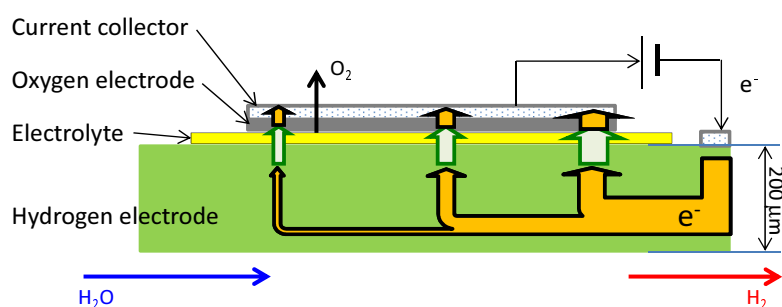


Fig. 1.12 The current collecting method of the micro-tubular SOECs.

流の関数として適用しており，電気化学反応による温度変化を予測できるものではない．温度，反応電流，反応ガス濃度分布を考慮した2次元あるいは3次元もいくつか報告されている^(47,53~56)．Herring ら⁽⁵³⁾は平板型 SOEC 単セルについて温度と電流密度分布に関して FLUENT を用いた3次元計算を行った．また Herring らは同時に平板型 SOEC10 セルスタックを用いて電気化学特性と熱電対を用いた流路中温度を測定し，数値計算と比較も行っている．Udagawa らは Ni+YSZ 電極支持の中温型 SOEC スタックに関する1次元数値計算モデルを作成し，電気化学特性に関して動作温度と電流密度を変数として計算した．Hikosaka ら⁽⁴⁷⁾は数値計算モデルを用いて平板型 SOEC の電気化学特性の予測を行い，平均電流密度・電圧特性は等温モデル，非等温モデルのどちらについても近い特性を示した．以上のように平板型 SOEC に関する数値計算モデルは一次元から三次元まで様々なものが提案されてきた．

先行研究における課題

初めに，上述した数値計算モデルは全て平板型を対象としており，集電板を電解質に対し対称に配置したモデル形状となっているため円筒形状のセルに直接適用することはできない^(47,53~55)．水素極支持の円筒 SOFC に対して非定常温度応答計算を行った報告⁽⁵⁷⁾もあるが，この計算では水素極中に金属粒子が用いられていることから，電極内の電子電位は等電位となるものとして扱っており，電極内電位分布が温度分布に大きな影響を与える円筒セルに対する計算としては不適當である．円筒セルはその形状から円筒内側に均一な集電面を作製することが難しいため，図 1.12 に示すようにカソードとアノードの集電位置が非対称となることが多い．そのため，円筒軸方向に流れる電流による抵抗過電圧の増加により電気化学性能の向上が難しい欠点を持つ．しかし，熱応力耐性，熱衝撃耐性，機械強度が高いことやシール箇所が少ないことな多くの利点を持ち，現在実用化されている SOFC は円筒形状やそれに類するものが多く採用されている．しかし SOFC と SOEC では用途の違いから必要とされるシール精度や固定方法が異なってくる．SOFC においては多くの場合発電に使用されなかった未使用燃料は，同じく発電に使用されなかった酸素とともにアフターバーナーで燃焼させ，SOFC の温度維持や燃料の予熱に再利用される⁽⁵⁸⁾．そのため，カソードとアノードのガスを分離しガスシールを行うのは図 1.13a に示すようにガスの供給側のみとしても問題がない．この方法は，円筒の片端のみが固定されている

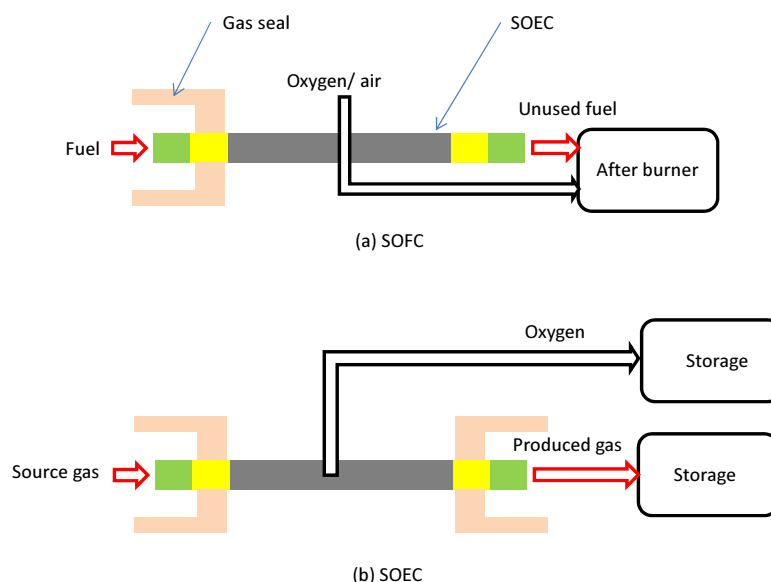


Fig. 1.13 Schematic drawing of sealing methods of micro-tubular tubular cells. (a)SOFCs (b)SOECs

ため，熱膨張による変形は円筒の長さ方向へ逃がすことができ，高い熱耐性を持つ構造である．しかし，SOECでは図 1.13b に示すように生成された水素および酸素は高純度のまま貯蔵する必要があり，セルの入口出口ともに精度の高いガスシールが要求され，円筒の軸方向への変形を逃がすのが難しい．この事実は，SOFCでは破壊に際して問題の無い温度変化でも SOEC では影響がある可能性を示しており，今後耐久性・信頼性の高い構造を設計するにあたり，電解時における詳細な温度分布に対する知見が必要であることを示唆している．しかしながら，上述のように SOEC については未だ電気化学性能の向上に関わる解析や材料探索の報告が多数を占めており，詳細な温度分布について計算や測定が行われた報告はほとんどない．加えて，SOFC についてはあるが，円筒形状のセルについて Shimizu ら⁽⁵⁹⁾により，実験的に電流密度分布や温度分布が発生することが示されており，円筒 SOEC についても温度分布が発生する可能性がある．特に，数値計算によって得られた温度を実測されたものと比較した例はほとんどなく，提案されてきた数値計算モデルの妥当性を示すことが課題である．参考として，図 1.14 に本研究に際して行った実験中に円筒 SOEC に亀裂が入った写真を示す．この画像では反応領域外，かつ固定部分近くで破壊が起きている．仮に，この現象が温度分布に起因するとすれば詳細な検討が必要であると考えられる．

1.3.3 二酸化炭素・水蒸気共電解

SOEC は酸素イオン導電体であることから，水蒸気だけではなく二酸化炭素を同時に分解し，水素と一酸化炭素の混合ガスを生成することも可能である．ここで生成されたガスは供給する二酸化炭素，水蒸気濃度および電解割合を調整することで，メタンやメタノー

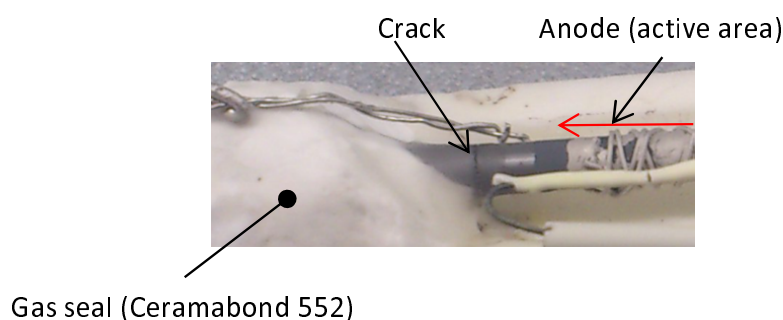


Fig. 1.14 A crack that formed in the of SOEC during the measurements

ル，ジメチルエーテルといった多様な燃料を合成できることが特徴的である．これらの燃料合成反応が発熱反応であり，水蒸気の生成などで利用しきれない場合はエネルギー効率が低下することや，生成ガスの濃度と合成温度の組合せによっては炭素が析出し電解反応が止まってしまうという欠点はあるものの，電力をエネルギー密度が高く，輸送しやすい燃料に変換できることは魅力的である．近年では，この共電解に関する報告増加傾向にあり，共電解の電流電圧特性など基礎的な電気化学特性を測定した結果が報告されている^(60~66)．劣化特性については，Tao らからカーボンナノファイバーの発生に伴う劣化が報告され，長期運転を目指した研究も始まっている．SOEC 内部の反応メカニズムについては，数値解析的視点から Meng Ni らによる二次元解析^(54,67) も報告され，今後増えていくことが予想される．また，システム化に際して，これまで低温水電解により製造した水素と別途製造した一酸化炭素を原料に，メタン合成を行うことを目的とした触媒開発⁽⁶⁸⁾も行われていることから，共電解を利用したシステムへの応用も容易と考えられる．しかし，これまでシステムの基本構成についての概念設計は行われてきたが，エネルギー効率に言及した詳細な熱計算などは行われておらず，セルの開発が進む一方で具体的な応用方法に関する検討が進んでいないのも現状である．

1.4 研究目的

1.4.1 水蒸気電解における小型円筒 SOEC の温度分布解析

固体酸化物電解質セルは SOFC としての利用を主な用途として開発が進められてきたため，長期耐久性や信頼性に関わる重要な要素の一つである，電気化学反応時の温度分布生成やその対策も燃料電池としての利用を前提にしたものになっていた．そのため，SOEC の実用化に向けた高耐久性・信頼性を有するスタック構造の開発には，改めてその温度分布を明らかにし要因を整理する必要がある．また，熱衝撃による破壊への懸念から定常状態によるベースロード運転を基本としてきた SOFC とはことなり，太陽光や風力といった不安定な電源の負荷を取り除くことを期待されている SOEC は受動的に負荷が変動する非定常的な運用が想定される．そのため，非定常時の温度分布応答についても改めて整理する必要がある．しかし，これまでに行われてきた SOEC に関する研究は電解性能の向上を目指した材料開発や，電解性能に影響を与える動作条件に対するものが主であった．

そこで、本研究では SOEC を用いた水素製造型電力貯蔵システムの実用化を目的として、数値計算・実験の両面からセルの耐久性や信頼性への影響が予想される定常温度分布およびその発生要因を解明する。加えて、SOEC の非定常的運用を想定し、時間変化する印加電圧に対する温度分布応答について検討した。

1.4.2 電力貯蔵システムの概念設計および効率計算

先行研究^(46,47)にて SOEC を利用した水素製造型の電力貯蔵システムのエネルギー効率の高さが示されていることから、本研究では高温水蒸気電解の実用化に向けた温度分布解析をおこなった。しかし、SOEC は水蒸気だけでなく二酸化炭素を共電解できる特性をもつ電気化学デバイスであり、水素に加えて一酸化炭素を同時に生成可能である。そこで、本研究では早期の実用化に向けた高温水蒸気電解の温度分布計算に加え、大規模電力貯蔵装置のさらなる展開として共電解を利用した貯蔵するシステムを新たに提案する。合成される燃料はメタンやジメチルエーテルを想定し、水素と比較してエネルギー密度が高いことや既存のインフラを利用できる利点がある。また CCS(Carbon Catch & Storage) 技術により回収された二酸化炭素を原料として利用することでカーボンフリーの燃料となることも特徴的である。以上のことから本研究では、水蒸気-二酸化炭素の共電解を利用した燃料合成システムの開発を目的とし、システムの基本設計およびその効率の計算を行った。合成する燃料は都市ガスインフラと親和性のあるメタンと液体燃料として利用可能なジメチルエーテル (DME) の二種類を対象とした。

第2章 小型円筒 SOEC の数値解析モデル および実験装置

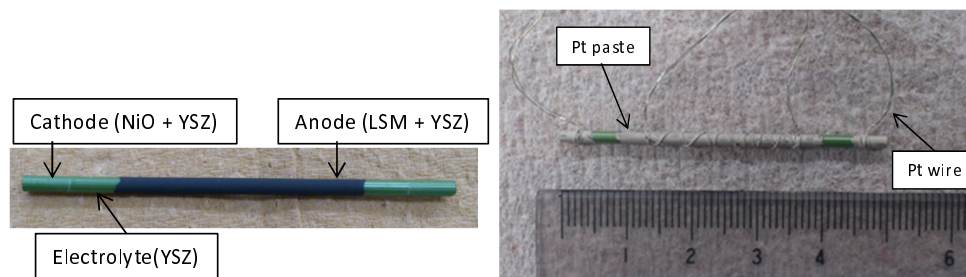
本章では，小型円筒 SOEC の電気化学・温度特性測定用の実験装置，小型円筒 SOEC のカソード電子伝導経路の屈曲度測定用の配線，および小型円筒 SOEC の温度分布計算を行う数値計算モデルについて紹介する．また数値計算モデルに使用するために測定した電子伝導経路の屈曲度はモデルに適用し，それを使用して数値解析的な電気化学モデルの妥当性検証を行った．

2.1 数値解析モデル

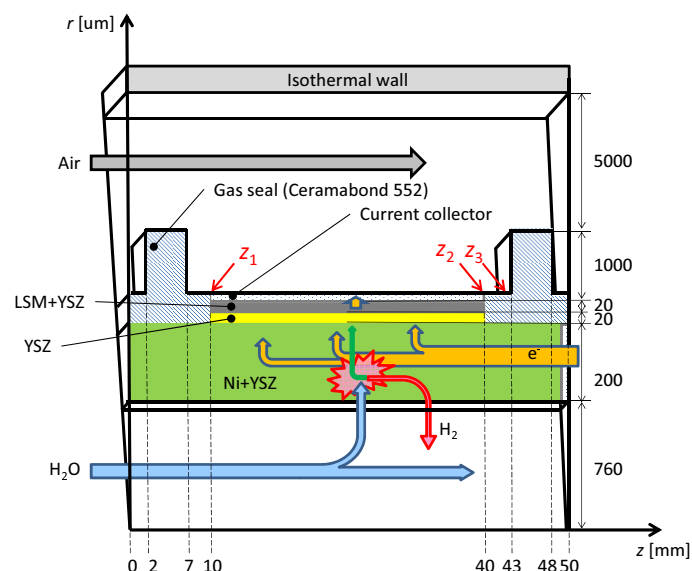
本研究では図 2.1(a) に示す Ni+YSZ 支持型の小型円筒 SOEC を対象として，熱・物質・電荷輸送および電気化学反応を連成して解く，非定常数値計算モデルを構築した．SOEC は直径 2mm，全長 50mm の小型円筒形状である．YSZ 電解質の長さは 40mm，LSM+YSZ 電極の長さは 30mm で，それぞれ厚さは 0.02mm 程度である．また支持体である Ni+YSZ 電極は厚さ 0.2mm 程度である．小型円筒 SOEC の幾何形状を表 2.1 にまとめた．図 2.1(b) は実験用に Pt ペーストおよび Pt 線を集電体として単セルに取り付けた際の写真 (c) は実験を再現した数値計算モデルの概要である．数値計算モデルでは図 2.1(a)，(b) に示す単セルに加え，セルの両端の固定およびガスシールを担うセラミック接着剤 Ceramabond™ 552 (Aremco Products Inc., US) も計算領域に含めている． z 方向の Ceramabond 幅については試験後に取り外した小型円筒 SOEC の画像を参考に 5mm とし， $z = 2 \sim 7$ mm の場所と， $z = 43 \sim 48$ mm の場所に配置した．また，本モデルで考慮した輸送現象について図 2.2 に概略図をまとめた．

Table 2.1 Geometric parameters of the micro-tubular SOEC model

Parameters	LSM+YSZ	YSZ	Ni+YSZ	Unit
Thickness	0.02	0.02	0.2	[mm]
Length	30	30	50	[mm]
Porosity ε_p	0.5	-	0.4	[-]
Electronic tortuosity ξ_{e^-}	1.0	-	4.0	[-]
Ionic tortuosity ξ_{ion}	1.0	1.0	4.0	[-]
YSZ volumetric fraction ϕ	0.30	1.00	0.55	[-]



(a) A cathode-supported microtubular SOEC (b) The cell and its current collectors



(c) Schematic of the numerical model and the locations of materials

Fig. 2.1 The micro-tubular SOEC

2.1.1 電気化学反応および電荷輸送

初めに、反応領域 (LSM+YSZ 電極下 $z = 10 \text{ mm} \sim 40 \text{ mm}$ の区間) は厚さが長さに対して $1/1500$ と薄いことから電子電流およびイオン電流は厚み方向にのみ輸送されるものと仮定した。ただし、Ni+YSZ 内の電子電流については集電を再現するために二次元的に輸送されるものとして計算した。この等価回路を図 2.7 に示す⁽⁶⁹⁾。図 2.7 中の電極内では、図 2.4 に示す触媒層モデルを用い、電極内における電気化学反応を二次元的に表現した。この触媒層モデルは電子輸送経路とイオン輸送経路の間を電気化学反応抵抗でつないだ構造になっている。ただし、電子輸送およびイオン輸送はオームの法則に従い電流と電圧が線形の関係となる抵抗成分であるが、反応抵抗は反応電流と反応過電圧が後述の式 (2.14, 2.15) に示す Butler-Volmer の関係式に従う抵抗成分である。この触媒層モデルを一次元の電気分解セルとして、カソード/電解質/アノードの構造で表したものを図 2.5 に示す。また図 2.5 にはカソード端を 0V としてセル厚さ方向の過電圧分布の模式図もまとめた。電気分解では図に示すようにカソードからアノードへ単調に過電圧が増加する等価回路構造となる。また、電子電位 (過電圧) とイオン電位 (過電圧) の差が反応過電圧を示

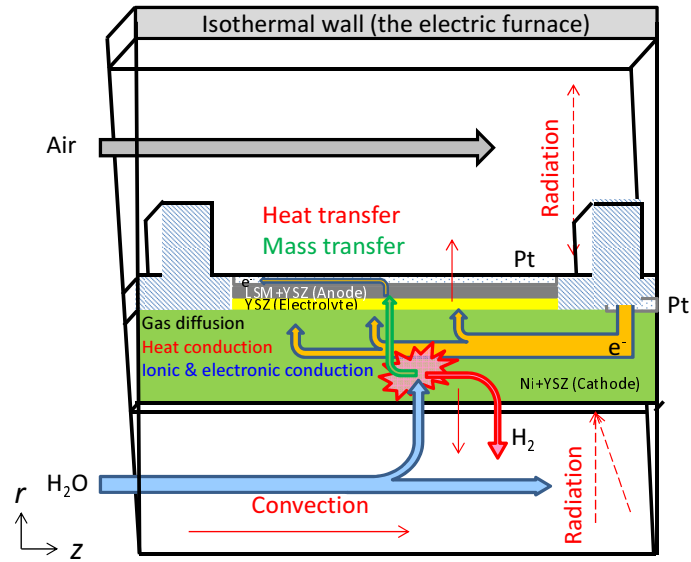


Fig. 2.2 Schematic illustration of the electrolysis reaction and transfer phenomena in an SOEC.

し，この触媒層モデルを用いることで厚さ方向に存在する反応分布を表すことが出来る．また，この触媒層モデルをコントロールボリューム毎の等価回路図としたものを図 2.6 に示す．過電圧基準の電子・イオン電流の保存式⁽⁷⁰⁾を下記に示す．アノードについては次式を用いた．

$$0 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\sigma_{e^-}^{\text{eff}} r \frac{\partial \eta_{e^-}}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\sigma_{e^-}^{\text{eff}} \frac{\partial \eta_{e^-}}{\partial z} \right) + i_v \quad (2.1)$$

$$0 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\sigma_{\text{ion}}^{\text{eff}} r \frac{\partial \eta_{\text{ion}}}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\sigma_{\text{ion}}^{\text{eff}} \frac{\partial \eta_{\text{ion}}}{\partial z} \right) - i_v \quad (2.2)$$

カソードについては次式を用いた．

$$0 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\sigma_{e^-}^{\text{eff}} r \frac{\partial \eta_{e^-}}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\sigma_{e^-}^{\text{eff}} \frac{\partial \eta_{e^-}}{\partial z} \right) - i_v \quad (2.3)$$

$$0 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\sigma_{\text{ion}}^{\text{eff}} r \frac{\partial \eta_{\text{ion}}}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\sigma_{\text{ion}}^{\text{eff}} \frac{\partial \eta_{\text{ion}}}{\partial z} \right) + i_v \quad (2.4)$$

電解質膜中では電子伝導，反応電流が発生しないため次式を用いた．

$$0 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\sigma_{\text{ion}}^{\text{eff}} r \frac{\partial \eta_{\text{ion}}}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\sigma_{\text{ion}}^{\text{eff}} \frac{\partial \eta_{\text{ion}}}{\partial z} \right) \quad (2.5)$$

σ^{eff} は有効伝導率 [S/m]， η は過電圧 [V]， i_v は体積反応電流密度 [A/m³] を示す．各過電圧は電位と平衡電位の差で表し下記で定義した．

$$\eta_{\text{ion}} = \phi_{\text{ion}} - \phi_{\text{ion}}^0 \quad (2.6)$$

$$\eta_{e^-} = \phi_{e^-} - \phi_{e^-}^0 \quad (2.7)$$

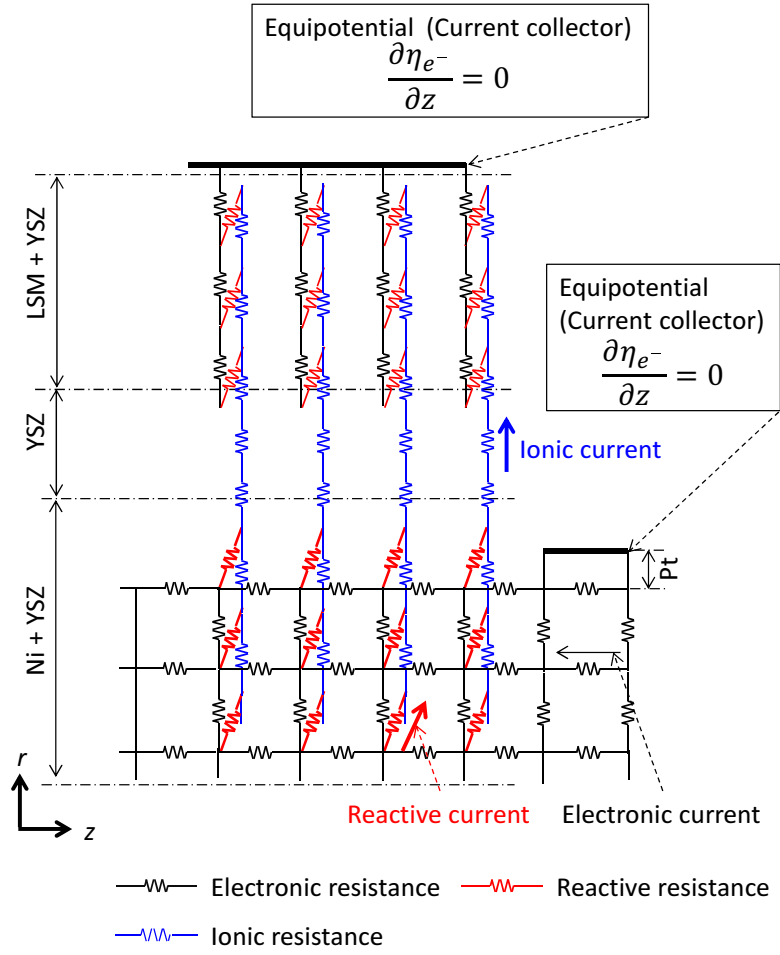


Fig. 2.3 An equivalent circuit of the micro-tubular SOEC for the transfer of electron, ion and reactive current

$$\eta_{e^-c} = \phi_{e^-c} - \phi_{e^-c}^0 \quad (2.8)$$

ϕ は電位を表し, ϕ^0 は供給ガス濃度, 運転温度における平衡電位を表す. 添え字 ion, e^- はそれぞれイオンと電子に関するものであることを a, c はそれぞれアノードとカソードを示す.

$$\phi_{e^-a} - \phi_{e^-c} = \frac{\Delta G_r}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{p_{H_2}^0 p_{O_2}^{0.5}}{p_{H_2O}^0} \right) \quad (2.9)$$

有効伝導率は下式⁽⁷¹⁾より求めた.

$$\sigma_{e^-}^{\text{eff}} = \frac{(1 - \varepsilon_p)(1 - \psi)}{\xi_{e^-}} \sigma_{e^-}^o \quad (2.10)$$

$$\sigma_{\text{ion}}^{\text{eff}} = \frac{(1 - \varepsilon_p)\psi}{\xi_{\text{ion}}} \sigma_{\text{ion}}^o \quad (2.11)$$

ε_p は空隙率, ϕ はイオン電導相 (YSZ) の体積割合, ξ は屈曲度を示す. カソードにおける η_{e^-} は下式で与えた.

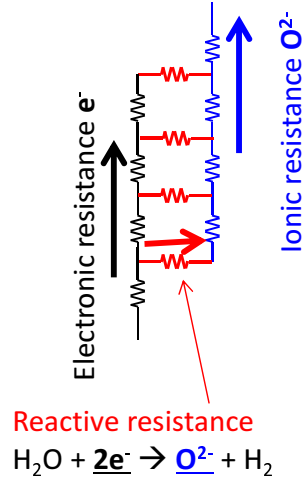


Fig. 2.4 An equivalent circuit of the electrode

$$\eta_{\text{e}^-} = \eta_{\text{ion}} + \eta_{\text{r}} \quad (2.12)$$

アノードにおける η_{ion} は下式で与えた.

$$\eta_{\text{ion}} = \eta_{\text{e}^-} + \eta_{\text{r}} \quad (2.13)$$

反応過電圧 η_{r} は反応物質の活量で補正された Butler-Volmer 形式⁽⁷⁰⁾ の式を用いた.

$$\eta_{\text{r}} = \frac{RT}{n\alpha F} \sinh^{-1} \left(\frac{i_{\text{v}}}{2i_{0_{\text{c}}}} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2}^0} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^0}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \quad (2.14)$$

$$\eta_{\text{r}} = \frac{RT}{n\alpha F} \sinh^{-1} \left(\frac{i_{\text{v}}}{2i_{0_{\text{a}}}} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^0} \right)^{0.5} \right) \quad (2.15)$$

R は理想気体定数 [J/mol K], T は温度 [K], n は反応系における移動電子数, α は輸送係数, F は Faraday 定数 [C/mol], p_i は分圧 [Pa], i_0 は体積交換電流密度 [A/m³], 添え字 i は科学種を, c と a はそれぞれカソードとアノードを示す. 交換電流密度は電極毎に温度の関数として⁽⁵²⁾, 式 (2.16), (2.17) で与えた.

$$i_{0_{\text{c}}} = \gamma_{\text{c}} T \exp \left(\frac{-\Delta E_{\text{c}}}{RT} \right) \quad (2.16)$$

$$i_{0_{\text{a}}} = \gamma_{\text{a}} T \exp \left(\frac{-\Delta E_{\text{a}}}{RT} \right) \quad (2.17)$$

γ はフィッティングパラメータ [A/m³ K], ΔE は活性化エネルギー [J/mol] を示す. ここでは文献値として $\Delta E_{\text{a}} = 120$ kJ/mol, $\Delta E_{\text{c}} = 130$ kJ/mol を与えた⁽⁷²⁾.

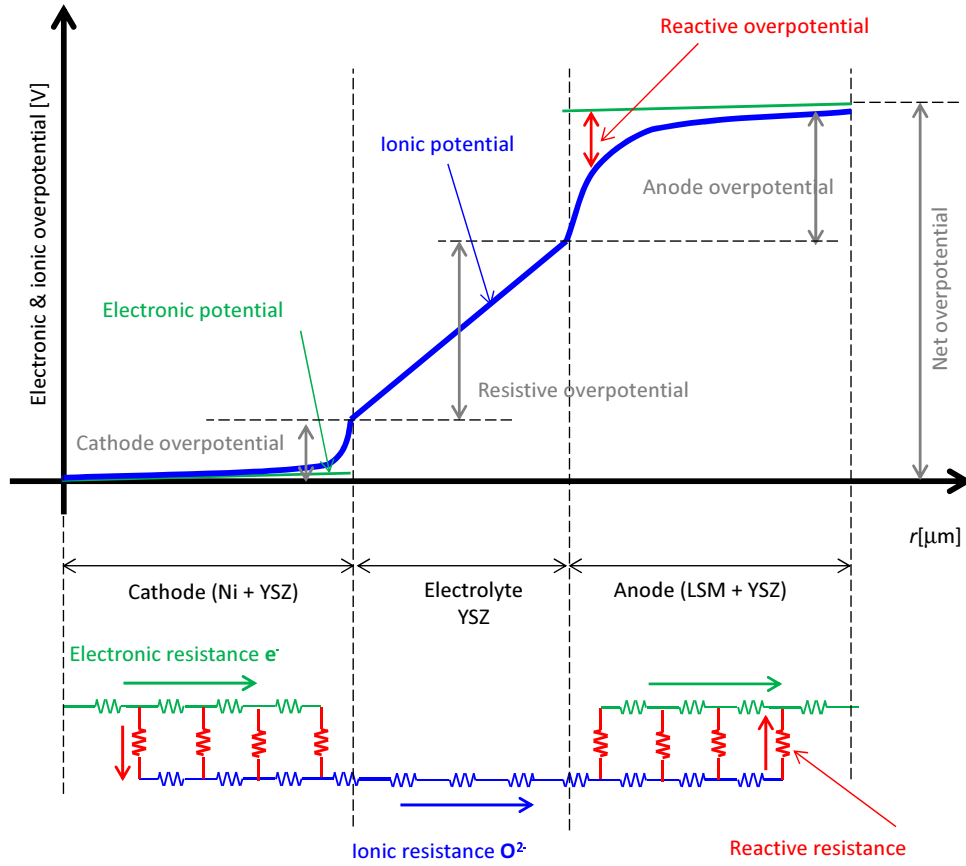


Fig. 2.5 Schematic illustration of potential distribution through thickness direction and 1 dimensional equivalent circuit of the SOEC

2.1.2 熱輸送

電解質中および多孔質電極内の熱伝導は式 (2.18) を解いた。

$$\rho_s c_s \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(k^{\text{eff}} r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k^{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + S_T \quad (2.18)$$

t は時間 [s], ρ_s は固体の密度 [kg/m^3], c_s は固体の比熱 [J/kg K], k^{eff} は有効熱伝導率 [W/m K], S_T は生成項 [W/m^3] を示す。有効熱伝導率は式 (2.19) の形で空隙率の変数として与えた。 k° は屈曲度を考慮した材料の熱伝導率である。

$$k^{\text{eff}} = (1 - \varepsilon_p) k^\circ \quad (2.19)$$

ガス流路内では風上法により z 方向一次元の対流を解いた。また後述する計算条件に従い、計算したレイノルズ数が十分に小さいことから層流を仮定した。

$$\rho_g C_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\rho_g C_p w \frac{\partial T}{\partial z} + S_T \quad (2.20)$$

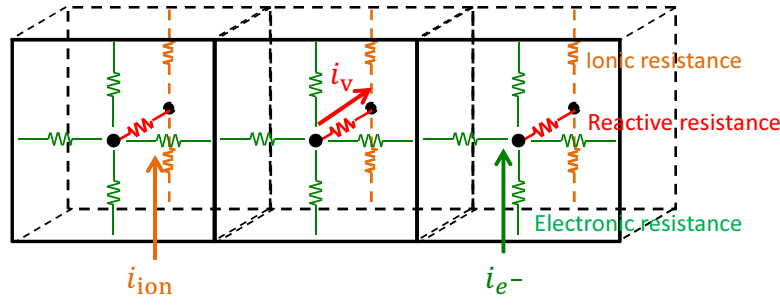


Fig. 2.6 An equivalent circuit of the micro-tubular SOEC per control volume

ρ_g は気体のモル密度 [mol /m³], C_p は気体のモル比熱 [J/mol K], w は z 方向の流速 [m/s] を示す.

熱生成項 S_T は式 (2.21) により与えた.

$$S_T = -\frac{T\Delta S}{nF}i_v + \eta_r i_v + \frac{i_{e-}^2}{\sigma_{\text{eff},e-}} + \frac{i_{\text{ion}}^2}{\sigma_{\text{eff},\text{ion}}} \quad (2.21)$$

i_{e-} は電子電流密度 [A/m²], i_{ion} イオン電流密度 [A/m²], ΔS はエントロピー変化 [J/mol K] を示す. S_T はエントロピーによる吸熱項, 反応過電圧による発熱 (活性化エネルギーを示す) 項, イオン電流抵抗による発熱項, 電子電流抵抗による発熱項の総和により与えた. ここでアノードとカソードそれぞれの ΔS の値は, 中島らの手法⁽⁷³⁾ から推算している. 流路/固体界面における熱流束 q_c [W/m²] は完全に発達した層流を仮定し, 熱伝達により与えた.

$$q_c = h_T(T_e - T_{\text{ch}}). \quad (2.22)$$

h_T は熱伝達率 [W/m² K]. 添え字 e と ch はそれぞれ電極表面と流路を示す.

円筒 SOEC 外面と電気炉壁面の間については, 同軸二重円筒間の熱輻射を考え, 円筒 SOEC に対し十分に大きな面積を持つ等温壁に完全に囲まれているものとして, 熱流束 q_{ra} [W/m²] を式 (2.23) で与えた.

$$q_{ra} = \varepsilon_e \sigma_{\text{SB}}(T_e^4 - T_w^4) \quad (2.23)$$

σ_{SB} は Stefan-Boltzmann 係数 [W/m² K⁴] ε は放射率 [-] を示す. 添え字 w は壁面を示す. 円筒 SOEC 内面における熱輻射について, 任意の微小区間 l を通過する正味の熱流束 q_{rc} は薄肉中空円筒内の輻射について解いている文献⁽⁷⁴⁾ で導出されている結果を用いて式 (2.24) で表した.

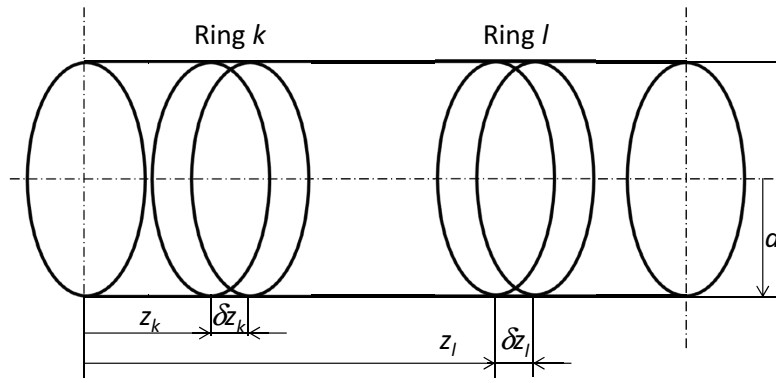


Fig. 2.7 Schematic drawing for the radiation in a cylinder

Table 2.2 Physical parameters of a micro-tubular SOEC's components

Materials	Thermal conductivity k° [W/m K] (Referenced from ⁽³³⁾)	Conductivity σ° [S/m]
LSM	9.6	$\sigma_{e^-}^\circ = \frac{8.855 \times 10^7}{T} \exp(-\frac{1082.5}{T})^{(19, 32)}$
YSZ	2.7	$\sigma_{ion}^\circ = 3.34 \times 10^4 \exp(-\frac{10300}{T})^{(32, 75)}$
Ni	—	$\sigma_{e^-}^\circ = 3.27 \times 10^6 - 1065.3T^{(32)}$
Ni + YSZ	11.0	—
Alumina	5.0	—
Ceramabond TM 552 treated as alumina		

$$q_{rc} = \frac{\sum_k \pi \sigma_{SB} T_k^4 \left[1 - \frac{|z_k - z_l| [(z_k - z_l)^2 + 6a^2]}{[(z_k - z_l)^2 + 4a^2]^{3/2}} \right] \delta z_k \delta z_l}{\delta A_l} + q_{r \text{ side}} - \sigma_{SB} T_l^4 \quad (2.24)$$

z 基準面からの軸方向位置 [m], a は円筒半径 [m], δz は微小区間の幅 [m], δA_l は区間 l の微小面積 [m²], $q_{r \text{ side}}$ は円筒端から任意の微小区間への流入熱流束 [W/m²] を示す. ここで円筒外の温度が電気炉温度と等しいと仮定すると, 計算区間の温度がすべて電気炉温度 T_f と等しい場合に, 正味の熱の出入りが 0 となる. そこで $q_{r \text{ side}}$ は式 (2.25) の関係から定数として与えた.

$$q_{r \text{ side}} = - \frac{\sum_k \pi \sigma_{SB} T_f^4 \left[1 - \frac{|z_k - z_l| [(z_k - z_l)^2 + 6a^2]}{[(z_k - z_l)^2 + 4a^2]^{3/2}} \right] \delta z_k \delta z_l}{\delta A_l} + \sigma_{SB} T_f^4 \quad (2.25)$$

式 (2.24, 2.25) で想定した円筒座標軸の取り方は図 2.7 に示す. 境界条件は, 対象とした円筒セルはアスペクト比が大きく両端付近についても円筒表面の影響が大きく, 円筒端の r - θ 断面の影響は小さいため円筒両端を断熱とした. 表 2.2 に部材ごとの電子伝導率および熱伝導率を, 表 2.3 に比熱と密度をまとめた.

Table 2.3 Density and specific heat of a micro-tubular SOEC's components(Ceramabond™ 552 treated as alumina)

Materials	Density [kg/m ³]	Specific heat [J/kg K]
LSM ⁽⁴¹⁾	4640	377
YSZ ⁽⁴⁰⁾	5880	500
Ni	8590	561
Alumina	3890	779

2.1.3 物質輸送

多孔質電極内での物質輸送は拡散によって行われるとし、式 (2.26) の拡散方程式を解いた。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{\text{eff}} r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{\text{eff}} \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) + S_{C_i} \quad (2.26)$$

D_i^{eff} は有効拡散係数 [m²/s], C_i は化学種 i のモル濃度 [mol/m³], S_{C_i} は物質生成項 [mol/m³]. 拡散係数 D_i^{eff} は Knudsen 拡散係数と相互拡散係数の並列回路として求めた拡散係数をブラグマンの球充填モデルの形式で修正したものを用いた。

$$\frac{1}{D_i} = \frac{1}{D_{\text{ab},i}} + \frac{1}{D_{\text{knudsen},i}} \quad (2.27)$$

$$D_i^{\text{eff}} = \varepsilon_p^{1.5} D_i \quad (2.28)$$

D_i は化学種毎の拡散係数, $D_{\text{ab},i}$ は相互拡散係数, $D_{\text{knudsen},i}$ は Knudsen 拡散係数^(52,76)を示す。流路内の物質輸送は熱輸送と同様に一次元の層流を風上差分法により解いた。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -w \frac{\partial C_i}{\partial z} + S_{C_i} \quad (2.29)$$

電気化学反応により発生する気体の生成密度はファラデーの法則から式 (2.30, 2.31) を用いて表せる。

$$S_{\text{C}_{\text{H}_2}} = \frac{i_v}{2F} \quad (2.30)$$

$$S_{\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}} = -\frac{i_v}{2F}. \quad (2.31)$$

電極表面と流路中の物質輸送は界面に物質伝達係数を与え、式 2.32 により表した。

$$N_i = h_C (C_{e_i} - C_{\text{ch}_i}). \quad (2.32)$$

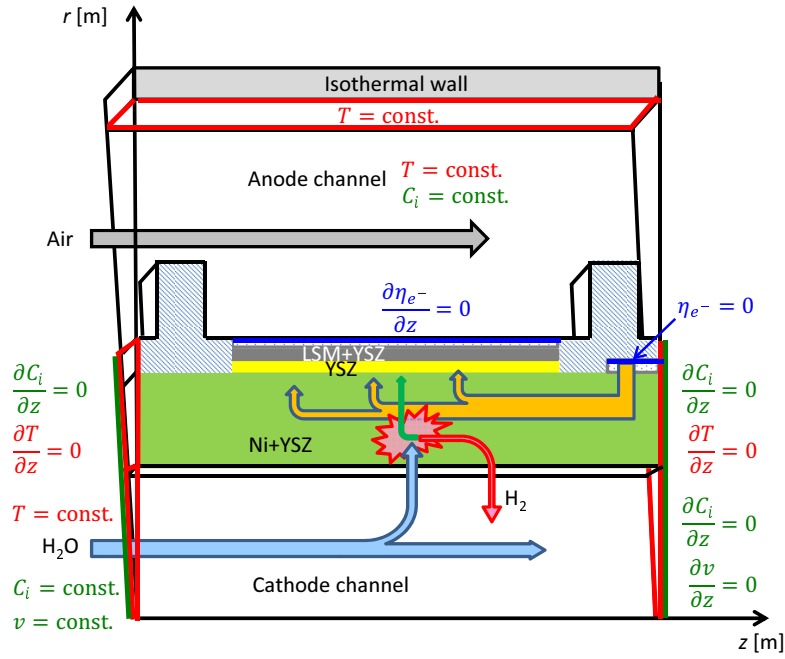


Fig. 2.8 Boundary conditions of the model

h_C は物質伝達係数 [m/s], N_i は化学種 i の物質流束 [mol/m² s].

2.1.4 境界条件

境界条件をまとめた概略図を図 2.8 に示す. また, 境界条件を設定した各位置を変数として図 2.9 にまとめた. 電荷輸送の境界条件は両極ともに白金表面で等電位として式 (2.33) で与えた. また過電圧はカソード (Ni+YSZ) 電極の白金表面における電子電位を基準として 0V と定めた.

$$\left. \frac{\partial \eta_{e^-}}{\partial z} \right|_{r=r_5, L_3 < z < L_4} = 0 \quad (2.33)$$

$$\eta_{e^-}|_{r=r_2, L_6 < z < L} = 0 \quad (2.34)$$

熱輸送の境界条件について, 固体部分では z 方向の計算領域両端において計算領域外部との温度勾配は無いものとした.

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{r_1 < r < r_4, z=0} = 0 \quad (2.35)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{r_1 < r < r_4, z=L} = 0 \quad (2.36)$$

物質輸送の境界条件について, 固体部分では計算領域両端において計算領域外部との濃度

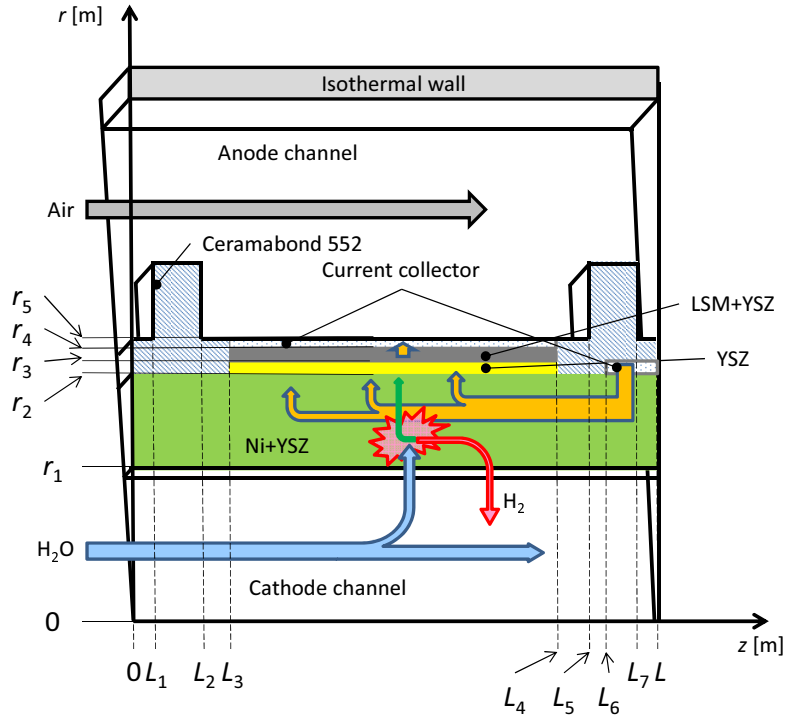


Fig. 2.9 Positions in the model

勾配は無いものとした.

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{r_1 < r < r_4, z=0} = 0 \quad (2.37)$$

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{r_1 < r < r_4, z=L} = 0 \quad (2.38)$$

流路内の流体について、アノードは流体温度は電気炉壁面を模擬した等温壁温度と一致するものとし、気体濃度、気体流速は一定とした．カソード流路の出口（ $z = L$ m）において、流体は外部と速度勾配、濃度勾配および温度勾配を持たないものとした．

$$\left. \frac{\partial v}{\partial z} \right|_{0 < r < r_1, z=L} = 0 \quad (2.39)$$

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{0 < r < r_1, z=L} = 0 \quad (2.40)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{0 < r < r_1, z=L} = 0 \quad (2.41)$$

カソード流路入口（ $z = 0$ ）では、濃度、温度、速度一定として与えた．

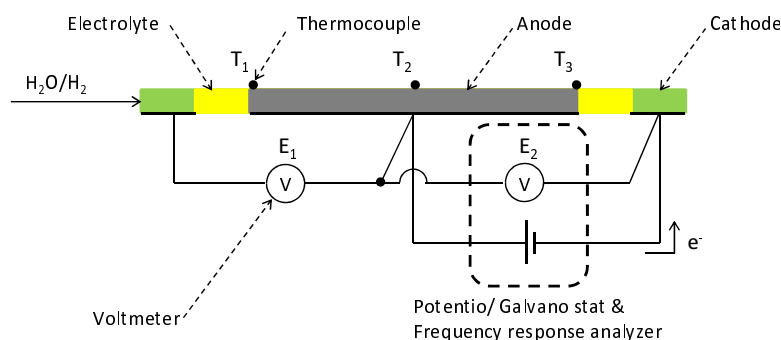


Fig. 2.10 Experimental equipment for electric and temperature measurements.

2.2 電気化学測定および円筒 SOEC 表面温度測定

2.2.1 測定原理

使用した SOEC は数値計算で対象とした図 2.1 を用いた。各部材厚さは円筒外形 2 mm, カソード厚さ 0.2 mm, 電解質厚さ, 0.02 mm, アノード厚さ 0.002 mm であり, 円筒軸方向長さはカソード 50 mm, 電解質 40 mm, アノード 30 mm のものを用いた。有効反応面積はアノード表面積として定義した。図 2.10 は電気化学性能および温度を測定に関わる導線や熱電対の位置関係を示した。導線（白金線）を SOEC に取り付ける際には, 線と電極を白金ペーストで固定し接触抵抗の低減を行っている。電圧は電流を流す区間であるアノードとガス出口側のカソードを四端子法により測定する E_2 と, アノードとガス入口側を測定する E_1 の二区間を測定した。これは円筒軸方向に流れる電流の影響により, カソードの入口出口で電圧差が表れることが予想されるため, 円筒両端の電圧を測定し数値計算と比較を行うためである。図 2.11a には小型円筒 SOEC をアルミナ流路に固定する方法を示した。円筒 SOEC は入口出口をアルミナチューブにそれぞれ固定し, 円筒内に原料ガスを流し込んでいる。円筒セルに曲げ応力がかかることによる破壊を防ぐため入口出口のチューブを, ハーフチューブによりつなぐことで機械強度を高めている。この際チューブと SOEC の隙間から原料ガスが漏れないように Ceramabond をガスシール材として用いている。Ceramabond を焼成する際には, セル表面に揮発した溶剤などが付着するのを防ぐためにポンプによって空気を 1-2 L/min 流している, 図 2.11b は 2.11a で用意した流路付 SOEC を電気炉に導入した様子を示している。ここでは SOEC が取り付けてある原料ガスの流路と並行に, 空気の流路を並べ酸素極極表面に空気を送っている。本来, 空気極は酸素生成のみが反応として起こるため, 空気や酸素の供給を必要としないが, 本実験においては高温環境において電気炉内の狭い空間に高温の酸素が充満することを避けることや, 焼成過程で除去しきれなかった Ceramabond の溶剤などが SOEC 表面に堆積することを防ぐことを目的として空気を少量供給している。なお, 空気流路と SOEC はアルミナチューブに覆われている。図 2.11c は測定装置全体の外観である。電気分解の原料となる水蒸気は, 温度がコントロールされた加湿器により水素を加湿することで濃度を調整して供給した。この水蒸気を供給する際の注意点として, Ni-YSZ 電極を高温環境で高濃度の水蒸気に暴露すると Ni が酸化され, NiO が生成される過程で電極が破損してしまう。そのた

め、還元剤として水素を混合している。加湿器出口からドレン（気液分離機）までの流路は水蒸気の凝縮による流路閉塞を防ぐため、リボンヒーターにより露点温度以上に保たれている。

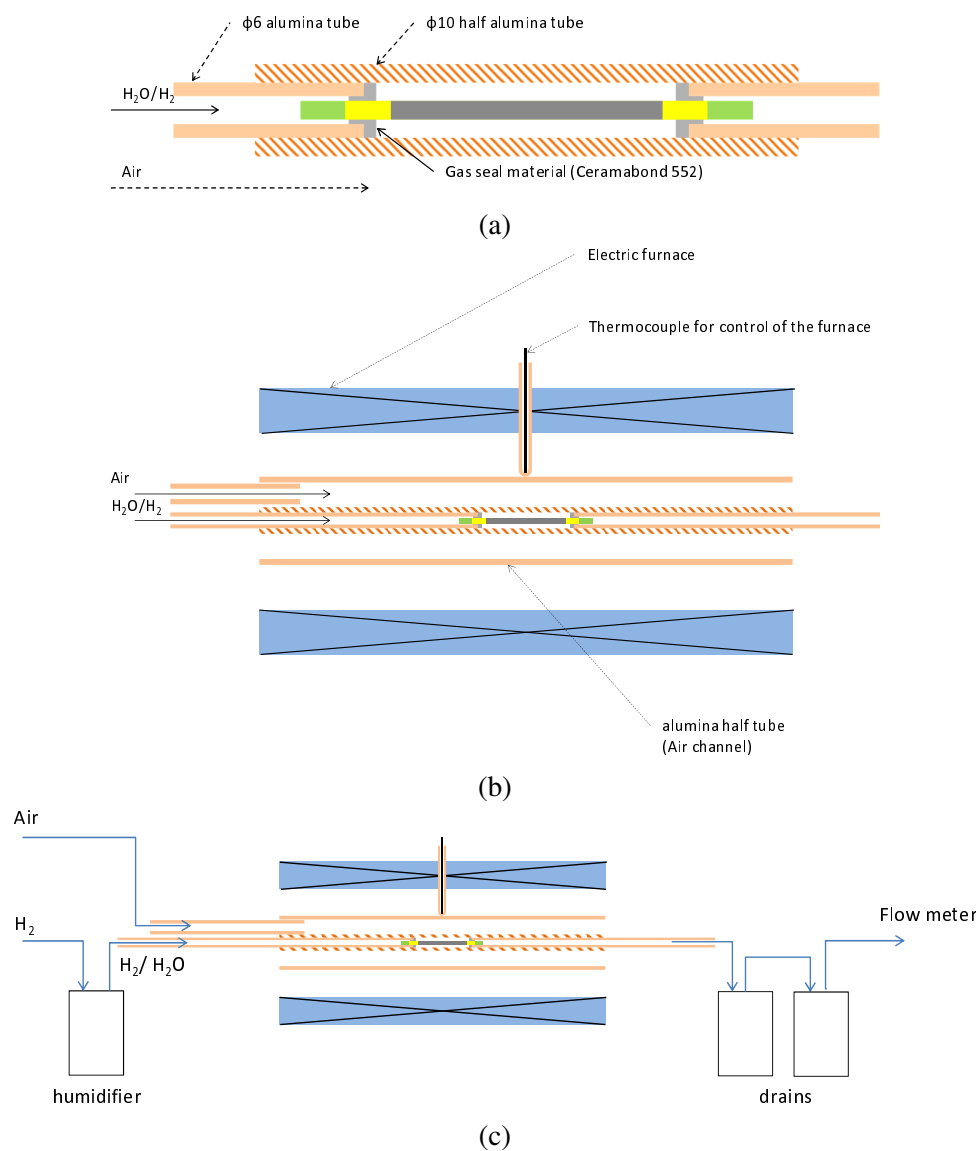


Fig. 2.11 Experimental equipment in relation to gas channels.

2.2.2 実験準備

小型円筒 SOEC への集電体取り付け

各電極からの集電は図 2.12 に示すように、直径 0.2 mm の白金ワイヤーを巻き付け行っている。また、集電面における電位を均一にすることや、白金ワイヤーの脱落や緩みなどを防ぐことを目的として各集電区間には白金ペーストを塗付した。白金ペーストは、昇温・降温速度を 100 °C/h とし、900 °C で 0.5h の焼成を行った。

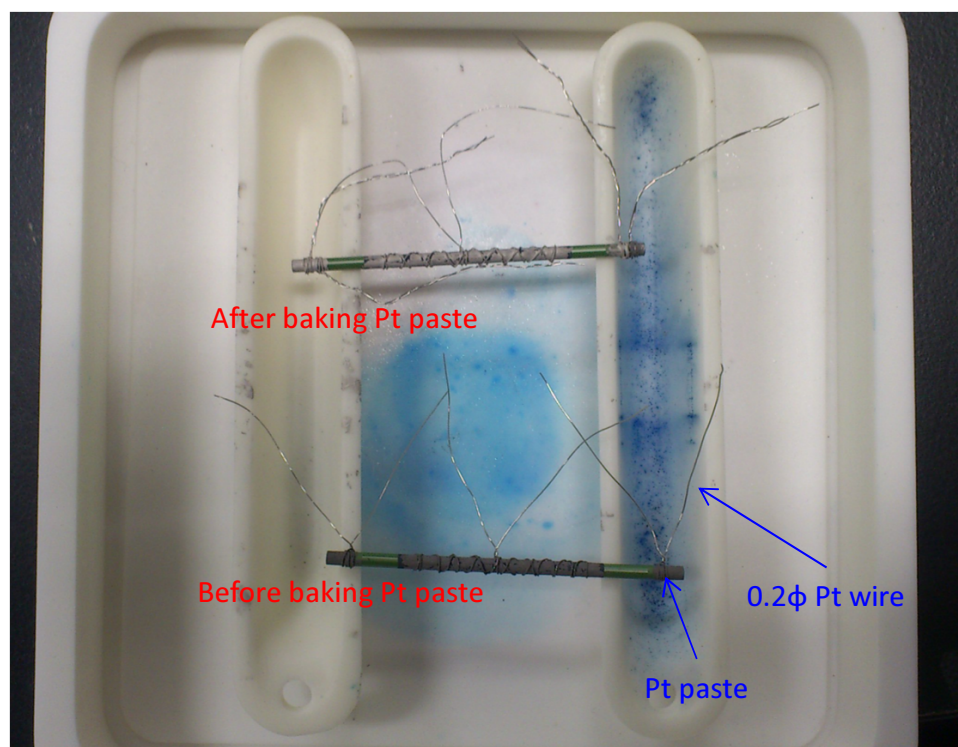


Fig. 2.12 Micro-tubular SOEC with platinum current collectors

小型円筒 SOEC の流路への導入および熱電対の取り付け

集電体を取り付けた SOEC は図 2.13 のように Ceramabond™ を用いてアルミナ流路に取り付けた。熱電対は $\phi 0.1$ mm のアルメル線、クロメル線の素線をスポット溶接によって溶接し接点を作成した。溶接された熱電対は、SOEC 運転時にセル表面を流れる電流が熱電対を通過することによる熱起電力への影響をなくするため、Ceramabond™ 552 を塗付し電氣的に絶縁を行った。

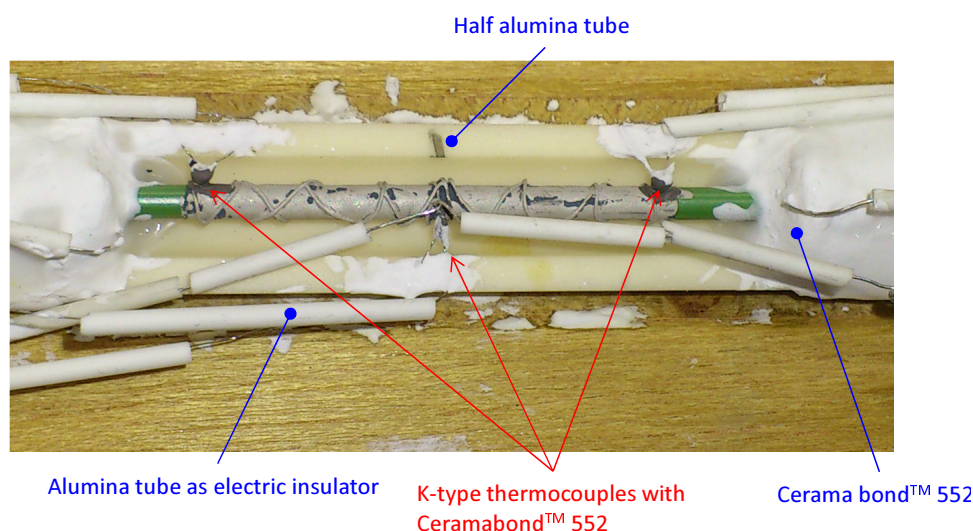


Fig. 2.13 Micro-tubular SOEC with the gas flow channels and K-type thermocouples.

カソードの還元

本研究で用いた SOEC はカソード材料に NiO と YSZ の混合材料を使用しているが，電気分解を行う際には NiO を還元し Ni にする必要がある．しかし，測定温度において水素を用いた還元を行うと，反応速度が速く SOEC が NiO の還元に伴う体積変化により破壊されてしまう恐れがある．そのため，電気炉設定温度が 400 °C の段階で一時的に昇温を止め，1%-5% 程度の低濃度の水素による還元を行った．その後，水素を 10% 濃度に上げ，運転温度までの昇温を行いながら還元を行った．

昇温行程

室温から測定温度までの昇温行程は SOEC への熱衝撃を避けるため，昇温速度を 20 °C/h で行った．昇温は室温から始め一定速度で行うが，セラマボンドの焼成のために 93deg_C で 1 h，260 °C で 1h 昇温を止め温度を一定に保つ．その後，上述のようにカソードの還元を行うために 400 °C で再び昇温を停止し温度を保持する．続いて集電用の白金ペーストを焼成するために，900 °C で 0.5 h 保持し，その後測定温度まで降温した．測定を行うまでは室温加湿（制御無し）で，水素 5mL/min，Ar45mL/min のガスで保持した．ここで水素の供給を続けるのは，還元した NiO が再酸化されることによるセルの破壊を防ぐためである．

2.2.3 実験機器

Potential stat

電気化学特性測定用の直流安定化電源には Solartron 社製 Electrochemical Interface SI 1287 を使用した．



Fig. 2.14 Potentio stat (SI 1287, Solartron inc., UK)

データロガー

電圧および温度測定には Keyence 社製 データロガー NR-1000 を使用した.



Fig. 2.15 Data logger (NR-1000, Keyence inc., JP)

溶接機

アルメル線とクロメル線の溶接には Avio 社製 静電蓄勢式溶接用電源 NRW-DC150, ステップアップトランス ST-U200 および ピンセット型ハンドピース NA-58 を使用した.

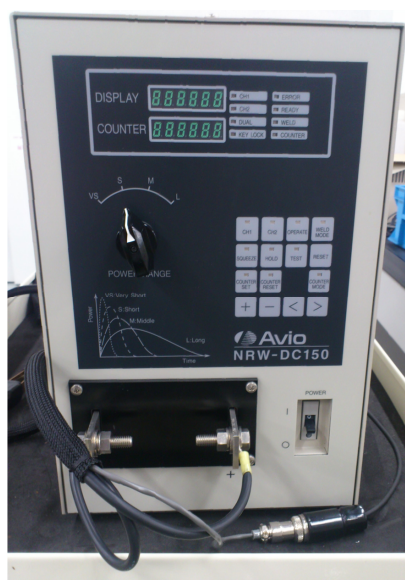


Fig. 2.16 Spot welding machine (NRW-DC150, Avio inc., JP)

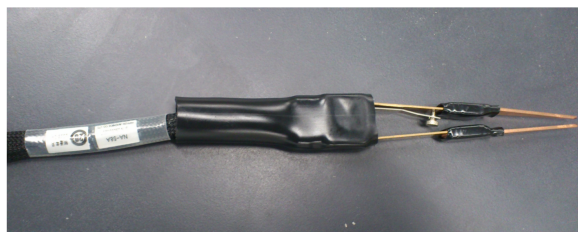


Fig. 2.17 Handpiece for welding machine (NA-58, Avio inc., JP)

電気炉

SOEC 測定用電気炉は石塚電機製作所製の横置き電気炉を使用した。

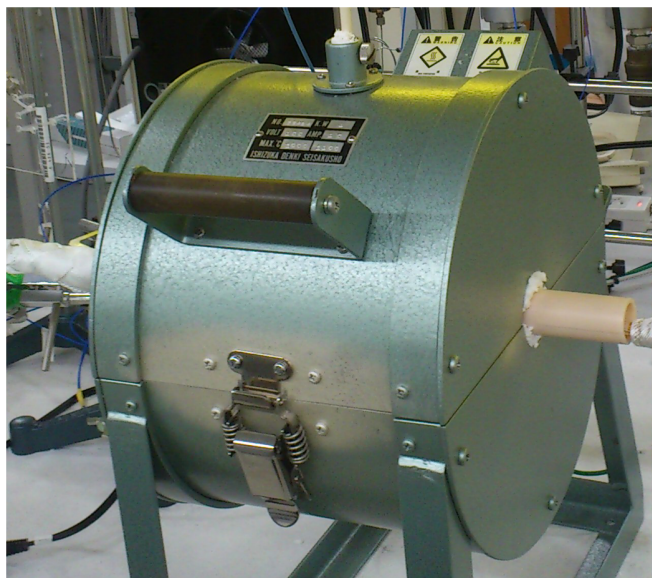


Fig. 2.18 Electric furnace (ISHIZUKA DENKI SEISAKUSHO., JP)

リボンヒーター

流路保温には坂口電熱社製 リボンヒーター (100 V x 100 W) を使用した。また温度調整には株式会社八光電機製 ファインサーモ DG2N-100 を使用した。



Fig. 2.19 Temperature controller (Hakko Co., JP)

空気ポンプ

Ceramabond™ 552 焼成用の際に用いた空気ポンプは Nisso 社製 CHIKARA α 1500 を使用した。

2.2.4 温度測定の実差解析

本節では、アルメルクロメル熱電対を用いた温度測定に関する誤差解析を行う。始めに、測定に使用したデータロガー (NR-1000, Keyence, JP) の仕様は、接点保障温度 $\pm 1^\circ\text{C}$, K 型熱電対使用時の温度指示精度 $\pm(0.05\% \text{ of rdg} + 1^\circ\text{C})$ である。また, class 1 の K 型熱電対の許容温度差は $\pm 1.5^\circ\text{C}$ もしくは $0.4\% \text{ of rdg}$ である (JIS C1602-1995)。ここで, 上記の誤差はガウス分布を仮定した標準偏差の三倍に相当するとし, 定数で表される誤差は系統誤差として扱う。ただし, 接点保障温度についてはサーミスタのドリフトを考慮し 0.1°C の偶然誤差が含まれるものとする。K 型熱電対の補償制度は二乗平均平方根で偶然誤差と系統誤差が含まれているとして, 偶然誤差:系統誤差=1:2 として計算する。また, 熱電対の使用中のドリフトを考慮し偶然誤差により 0.1°C の偶然誤差があるものとして扱う。以上より, 温度測定の標準偏差を平方根二乗平均を使い計算する。測定器の rdg は使用温度である 850°C とした。以上より温度測定の偶然誤差は補償接点の誤差, 温度指示精度, 熱電対の精度の平方根二乗平均となり, 次式で計算される⁽⁷⁷⁾。

$$3\sigma^\dagger = \sqrt{0.1^2 + \left(\frac{850 \times 0.05}{100}\right)^2 + \left(0.1^2 + \sqrt{\left(\frac{850 \times 0.4}{100}\right)^2 \times \frac{1^2}{1^2 + 2^2}}\right)^2} \quad (2.42)$$

さらに, 本測定では測定点の温度変化を測定していることから系統誤差は差し引かれる一方で, 偶然誤差は伝播する。よって, 測定誤差は次式で計算され, $\pm 1.5^\circ\text{C}$ となる。また, 測定誤差は 95%信頼区間とし, 標準偏差の二倍とした。

$$\delta^\dagger = \sqrt{4\sigma^{\dagger 2} + 4\sigma^{\dagger 2}} = 1.5 \quad (2.43)$$

Table 2.4 Experiment conditions for the estimation of the electronic tortuosity.

Cell	Parameters	Values	Units
1	SOEC operating temperature	1123	[K]
	H ₂ flow rate (based on 298.15 K and 1 atm)	40	[mL/min]
	H ₂ O flow rate (based on 298.15 K and 1 atm)	40	[mL/min]
	Air flow rate (based on 298.15 K and 1 atm)	300	[mL/min]
	L_{eff}	40.0	[mm]
	d_{out}	0.200	[mm]
	d_{in}	0.152	[mm]

2.3 数値解析モデルに用いる変数推定

2.3.1 カソードにおける電子電導経路の屈曲度

図 2.20 に本節で使用する実験装置の概略図を示した。また屈曲度推定に用いるセルの幾何形状に関する変数も併記した。測定手法は四端子法を採用し、測定区間に定電流を流しながら、配線抵抗を除外して電圧を測る。屈曲度の推定は、式 2.44 を用いて実測された部材抵抗から求めた。

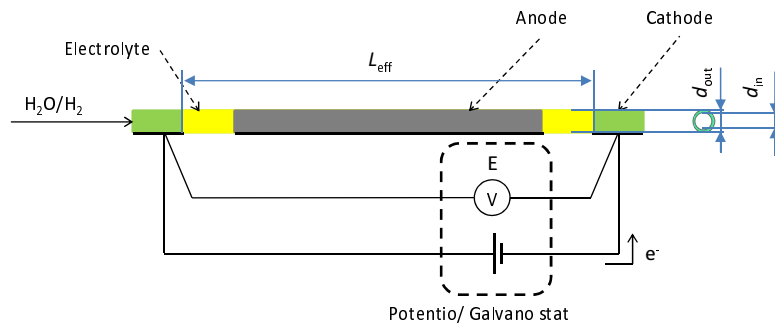


Fig. 2.20 Experimental equipment for measurement of Cell resistance during the z-direction.

$$R^{\text{eff}} = \frac{L^{\text{eff}}}{A^{\text{eff}} \sigma_{e^-}} \frac{\xi_{e^-}}{(1 - \varepsilon_p)(1 - \psi)} \quad (2.44)$$

$$A^{\text{eff}} = \frac{\pi}{4} (d_{\text{out}}^2 - d_{\text{in}}^2) \quad (2.45)$$

測定条件は表 2.4 にまとめた。測定セルは電気化学性能測定と同様にアルミナ流路にセルを固定し、電気化学性能測定の動作温度にて行った。

結果

測定結果を表 2.5 にまとめた。抵抗は電圧と電流の相関を最小二乗法を用いて、0 点を通過する直線で近似し求めた。結果、抵抗は 2.07 [Ω] であった。またこの結果から式 (2.44, 2.45) を用いて求めた電子輸送経路の屈曲度は 3.13 であった。

Table 2.5 Result of the experiment for the estimation of the electronic tortuosity.

Current [A]	Voltage [V]	Standard deviation [V]	Standard error
1.00×10^{-1}	2.04×10^{-2}	1.58×10^{-5}	5.26×10^{-8}
2.00×10^{-1}	4.11×10^{-2}	9.82×10^{-5}	3.26×10^{-7}
3.00×10^{-1}	6.21×10^{-2}	4.61×10^{-5}	1.53×10^{-7}

2.3.2 交換電流密度

電気化学反応に伴う過電圧を算出する式 2.14, 2.15 で用いられる交換電流密度 i_0 は構成部材の微細構造の影響を強く受ける変数であり、実験中の繰り返しの印加電流などによる反応場の減少により、同一のセルであっても一意的な値を用いることが難しい。そこで本研究では実験毎に値を推定して用いている。交換電流密度の推定には、電流電圧特性と呼ばれる一般的に電気分解セルの性能を表す指標を用いる。これは、印加電圧に対して単位反応面積あたりにどれだけの電流を処理できるかの指標であり、電気分解セルにおいては印加電圧あたりの水素の製造速度に対応する。ここでは電圧 E_1 および E_2 の平均電流密度依存性の結果を用いる。

供給した原料ガスの利用率が低い状態の電流電圧特性は主にセル構成部材の抵抗過電圧と反応過電圧により決定される。しかし、対象としたセルの構成部材については、電子輸送抵抗およびイオン輸送抵抗は既に広く使われている推定式が存在しておりここでは抵抗過電圧の推定の必要はない。電気抵抗は材料の構造により変化する屈曲度によっても変化するが、これはすでに述べたとおり実験により推定済みである。つまり、本計算においては電流電圧特性を実験と数値計算で一致させることで、反応過電圧を一致させたのと同義である。本計算モデルでは交換電流密度のみが反応過電圧の計算において不明な変数であるため、これを変数として電流電圧特性を合わせることで交換電流密度を推定した。

Table 2.6 Calculation conditions of base case (case-A0)

Parameters	Values	Units
$i_{0\ a}, i_{0\ c}$ (at the 1123.15 K)	1.60×10^7	[A/m ³]
γ_c	5.43×10^9	[A/m ³ K]
γ_a	1.58×10^{10}	[A/m ³ K]
H ₂ flow rate	40 .0	[mL/min]
H ₂ O flow rate	40 .0	[mL/min]
Thermal conductivity of cathode	11.00 ⁽⁷⁸⁾	[W/m K]
Thermal conductivity of electorlyte	2.7 ^(34, 78)	[W/m K]
Heat transfer coefficient of anode surface	2.00	[W/m ² K]
Thermal emissivity of cathode surface	0.50 ⁽⁷⁹⁾	[-]
Tortuosity of electronic conductivity	3.13	[-]
Tortuosity of ionic conductivity	3.00	[-]
Bragman's coefficient	1.5	[-]

交換電流密度測定に用いた計算条件

表 2.6 に本項で使用した，共通の計算条件を示す．交換電流密度の値については，例としてのせた推定結果ごとに示している．

電圧掃引時の交換電流密度推定結果

ここでは電圧掃引速度 5mV/s で電圧を開回路から 1.4V まで変化させ，電流電圧特性を測定している．図 2.21 に交換電流密度により電流電圧特性を実験と計算で合わせた結果を示す．ここでは動作温度 1123.15 K における交換電流密度 i_0 を 1.9×10^7 A/m³ とした．

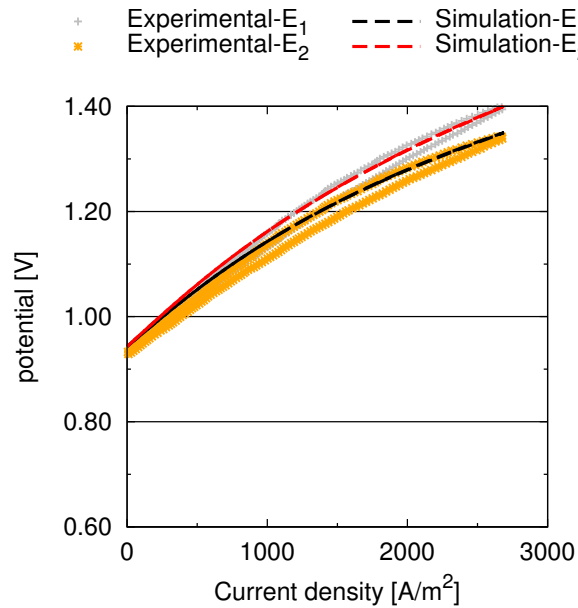


Fig. 2.21 Comparison with the calculated voltage curves as a function of average current density.

第3章 小型円筒 SOEC の定常温度分布

本章では定常状態における小型円筒 SOEC の温度分布について前章で示した数値解析モデルを用い計算を行い，セル内温度分布を明らかにするとともに温度分布の発生要因について電荷輸送・電気化学反応の視点から考察を行う．また，「K 型熱電対を用いた小型円筒 SOEC 表面温度」および「円筒軸方向のカソード電子電位差」の実測を同時に行い，数値計算と比較している．

3.1 電気化学性能および表面温度の多点同時測定

計算結果との比較のために小型円筒セルの電流電圧特性およびアノード表面温度の直接測定を行った．計算結果より，カソード内の電位分布が温度分布の形成に寄与していることが示唆されていたため，その確認のために円筒の両端それぞれについて電位測定を行った．温度測定には Ceramabond™ 552 により接点部を絶縁被覆された K 型熱電対を用いた．

3.1.1 実験条件

温度は，表 3.1 に示した，電圧印加の順番，保持時間，使用セルで測定された．電気化学測定は電圧制御により行い，温度の応答を待つため電圧の印加を各電圧で一定時間保持した．また，電圧変化前の温度条件が定常値に影響を与えていないことを確認するために，印加電圧を 1.1V から 1.4V まで 0.1V ずつ増加させていく条件 1 と印加電圧を 0.1V ずつ減少させていく条件 2 の二条件を測定した．測定は同一のセルを用いて行われ，実験 1 の試行 1 回目，2 回目，実験 2 の試行 1 回目，2 回目の順で行った．流量や設定温度は表 3.2 にまとめた．

Table 3.1 Programs for the measurements of steady state characteristics

Experiment 1		OCV →	1.1V →	1.2V →	1.3V →	1.4V →	OCV
1st	increasing	5 min	30 min	30 min	30 min	30 min	25 min
2nd		5 min	60 min	60 min	60 min	60 min	25 min
Experiment 2		OCV →	1.4V →	1.3V →	1.2V →	1.1V →	OCV
1st	decreasing	5 min	60 min	60 min	60 min	60 min	25 min
2nd		5 min	60 min	60 min	60 min	60 min	25 min

Table 3.2 Experiment conditions

Parameters	Values	Units
SOEC operating temperature	1123	[K]
H ₂ flow rate (based on 298.15 K and 1 atm)	40	[mL/min]
H ₂ O flow rate (based on 298.15 K and 1 atm)	40	[mL/min]
Air flow rate (based on 298.15 K and 1 atm)	50	[mL/min]

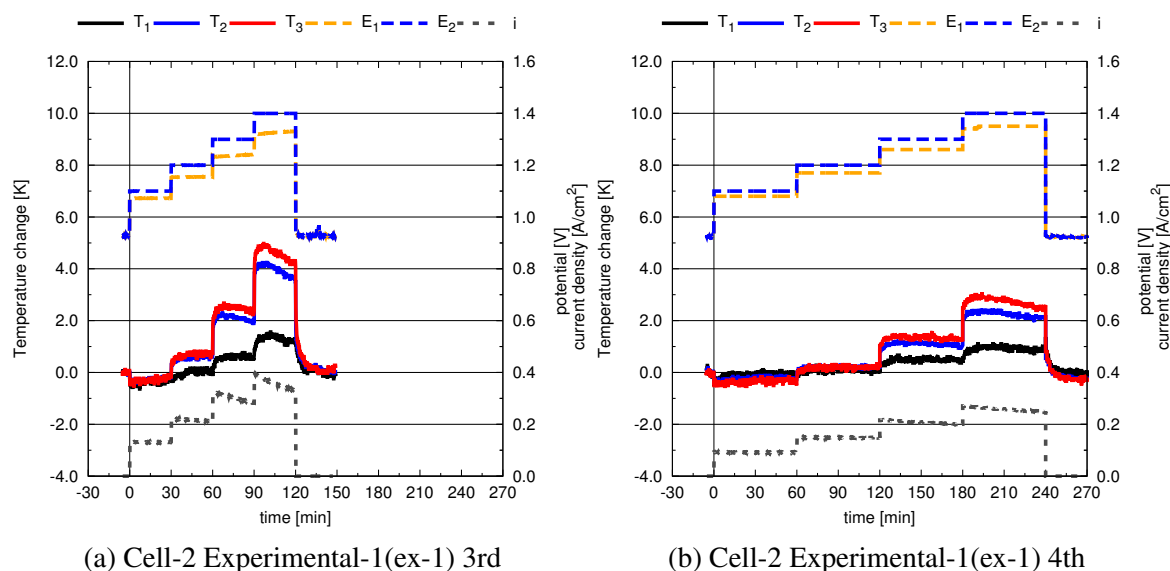
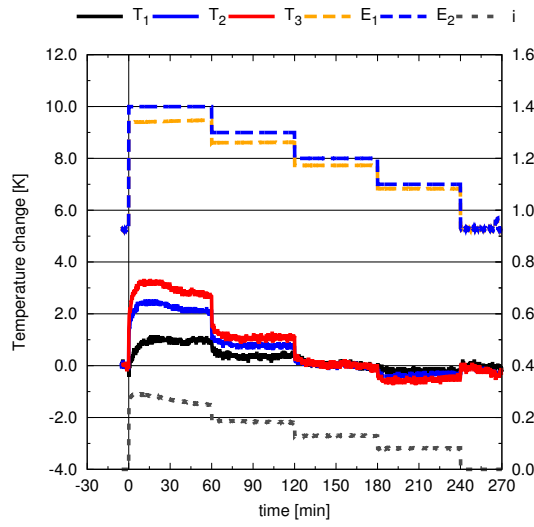


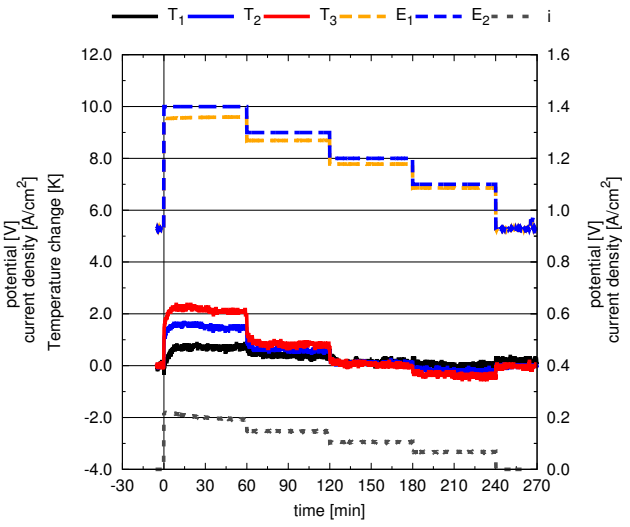
Fig. 3.1 Temperature change from that of OCV during step changes of OCV \rightarrow 1.4V \rightarrow 1.3V \rightarrow 1.1V \rightarrow 1.1V \rightarrow OCV (Experimental 1).

3.1.2 実験結果

図 3.1, 3.2 に表 3.3 に示した各条件で水蒸気電解を行った際の温度変化を示す。温度変化は各実験について、電圧印加前に 5 分間測定した開回路時の温度の平均からの変化量である。また、各図には電圧 E_1 , E_2 と平均電流密度 i の変化も載せている。図より印加圧が 1.1V の際には、図 3.2b における T_1 を除き吸熱が起きていることが見て取れる。また印加電圧が 1.2V から 1.4V の条件については電圧の上昇に伴い温度が上昇しており、どの実験結果についても定性的に一致している。しかし、実験結果から実験に伴い電圧変化に対する電流値の値が減少しており性能が低下していることが見て取れる。この原因の一つとして、カソード材料に使用されているのニッケル粒子の凝集により、水蒸気電解の反応場である三相界面が減少したことなどが考えられる。



(a) Cell 2 Experimental-2(ex-2) 1st



(b) Cell 2 Experimental-2(ex-2) 2nd

Fig. 3.2 Temperature change from that of OCV during step changes of OCV \rightarrow 1.4V \rightarrow 1.3V \rightarrow 1.1V \rightarrow 1.1V \rightarrow OCV (Experimental 2).

平均電流密度に対する電圧・温度特性

これらの実験結果について、電圧と温度変化を電流に対してまとめたものを測定条件毎に図 3.3 に示す。定常状態は電圧を切り替えた後 25 分から 30 分の平均とした。各測定条件毎に平均電流密度に対する電圧の特性は異なるものの、電圧 E_2 が E_1 に対して高くなっていることは共通している。また印加電圧 E_2 に対する温度変化は定性的に一致していた。 E_1 と E_2 の差はカソード両端 ($z = 0 \text{ m}$ と $z = 0.05 \text{ m}$) の電子電位差を表し、図 3.3a の $E_2=1.4\text{V}$ を例にとると、 E_2 と E_1 の電圧差が全過電圧（開回路電圧から 1.4V までの電圧差）の 15% を占めており z 軸方向の電子抵抗による過電圧が無視できないことが示唆されている。全ての条件に付いて、 1.1V の電圧印加条件では開回路電圧に対して温度が下がっていた。また、印加電圧 1.1 V から 1.4 V までは T_1 , T_2 , T_3 はすべて単調に増加していた。また印加電圧 1.3 V および 1.4 V の条件では温度変化は $\Delta T_3 > \Delta T_2 > \Delta T_1$ となっていた。

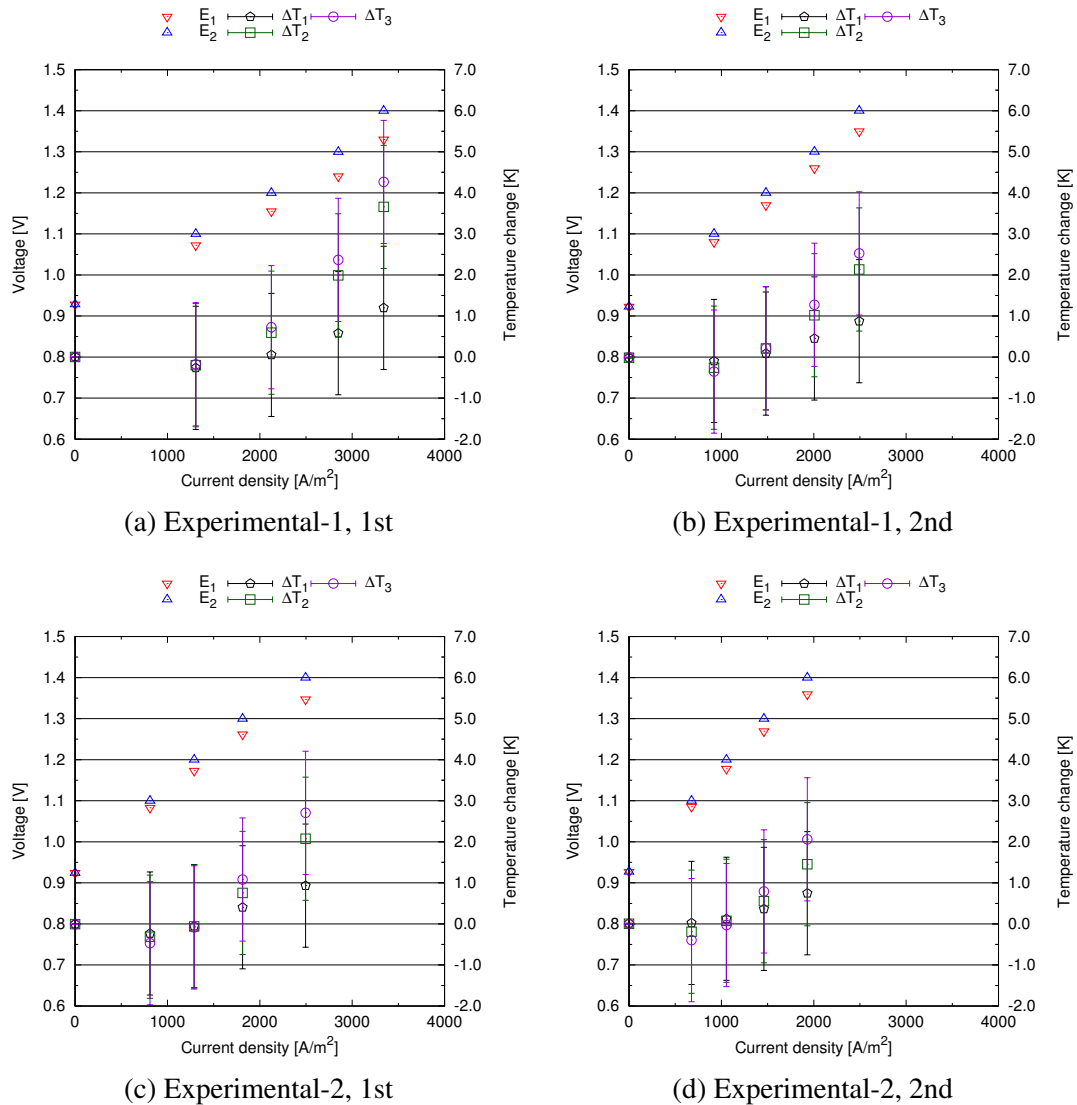


Fig. 3.3 Voltages and temperature characteristics as a function of average current density

温度分布

温度変化 ΔT_1 , ΔT_2 , ΔT_3 を測定位置に対してまとめたものを図 3.4 に測定条件毎に示す。エラーバーは誤差解析から求めた $\pm 1.5^\circ\text{C}$ とした。全ての実験結果に共通して電圧 1.3 V, 1.4V では温度はすべて開回路に対して増加しており, $\Delta T_3 > \Delta T_2 > \Delta T_1$ の関係にあった。また 1.1V の条件では実験条件 2, 試行 2 における T_1 を除きすべての温度が開回路に対して低下している。1.2V については, 1.1V に対して温度が高いことは全条件で共通している一方で, 吸発熱傾向は条件によって異なった。

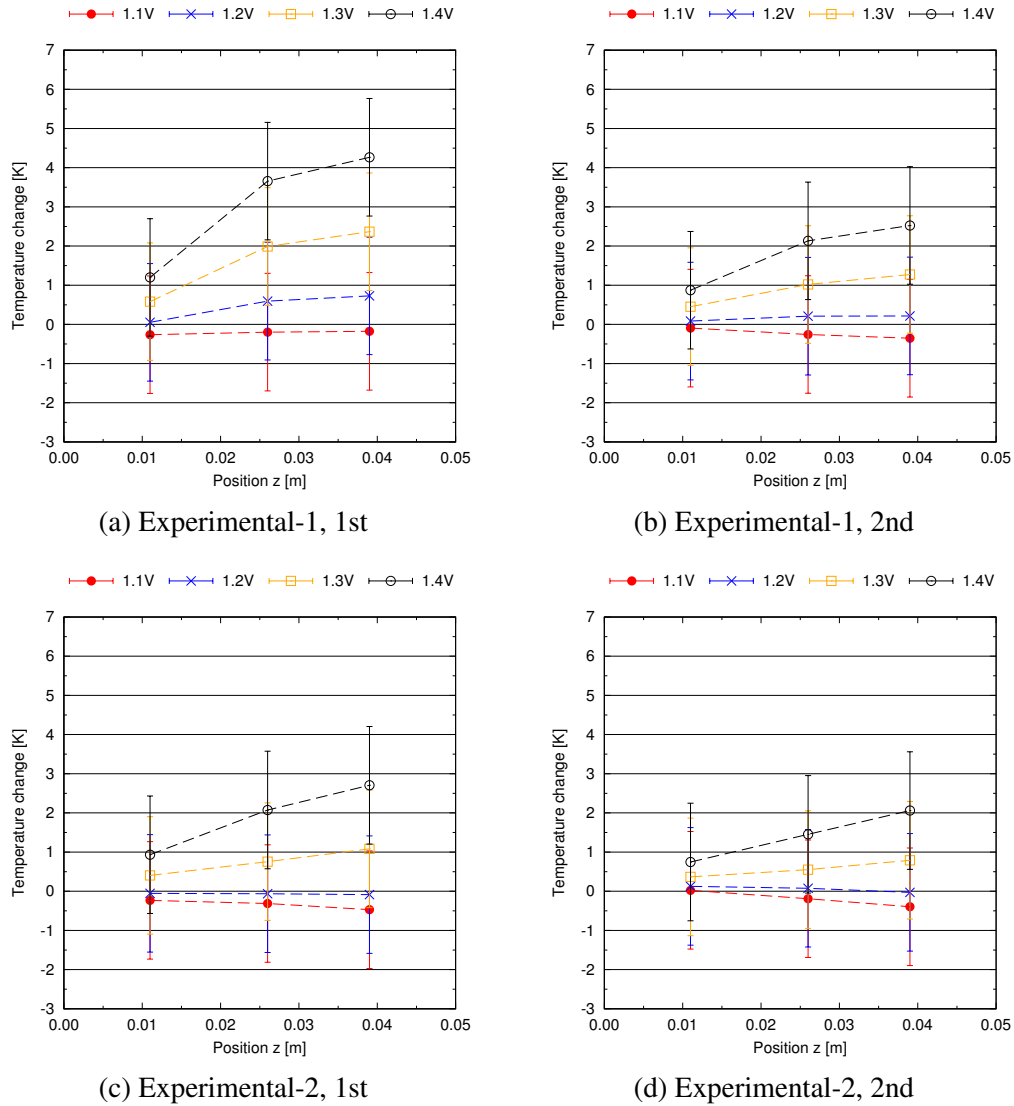


Fig. 3.4 Temperature change as a function of position

3.1.3 実験結果の考察

電流に対する電圧および温度の変化

図 3.3 に示した電流電圧特性は電流密度の増加に伴い電圧 E_2 も増加していた。これは反応電流密度（水素製造速度）に対する反応過電圧の変化を表す Butler-Volmer の関係 (式 (2.14), 式 (2.15)) と同様の傾向であり、矛盾のない傾向であった。

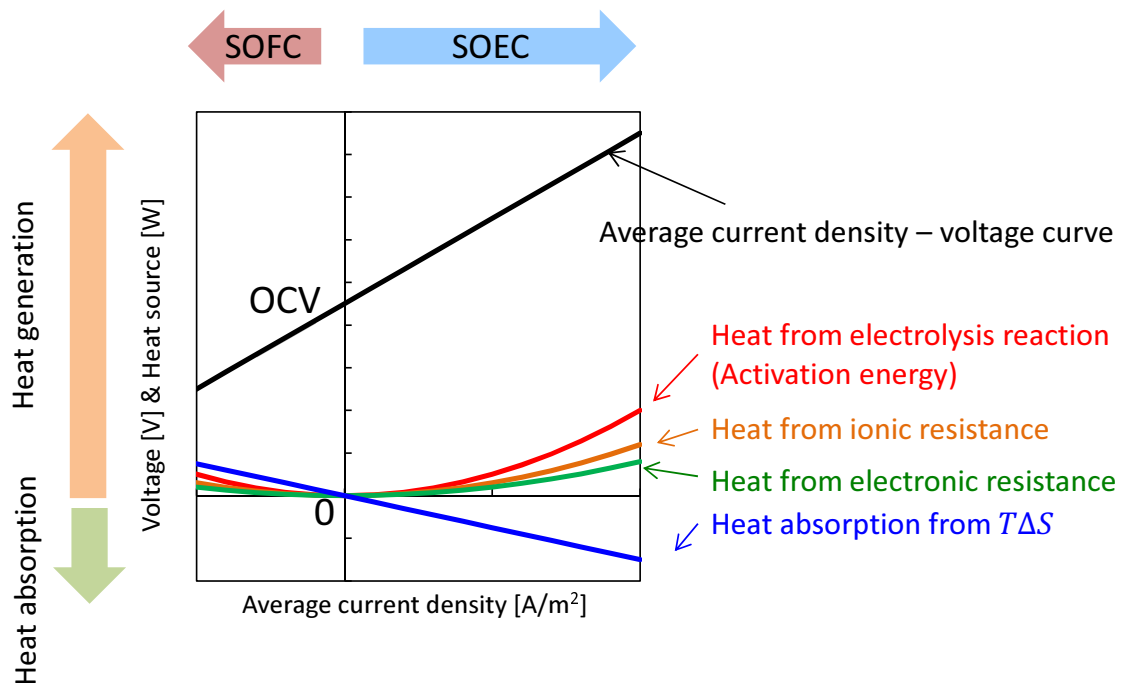
一方で、温度の変化については、どの条件においても 1.1V の低電圧印加条件において一度吸熱を示した後、1.2V~1.4V において発熱特性を示していた。このことについて考察する。まず、電気分解反応における吸発熱は、式 (2.21) に示される、 $T\Delta S$ 分の吸熱、電解反応に伴う活性化エネルギー分の発熱、電子輸送による発熱、イオン輸送による発熱の 4 つに分解される。この際に各発熱要因が電流密度に対してどのように変化するかを模式的に図 3.5a にまとめた。すると、これらの吸発熱要因を合成した正味の発熱特性は、図 3.5b に示すように 0 点を通過し、図中の第 4 象限に変曲点を持つ二次関数で表される。

この様に電気分解時の温度変化は低電圧印加条件において吸熱を示し、高電圧印加条件において発熱を示す特性を持つと考えられ、今回測定された平均電流密度に対する温度変化（図 3.3）はこの考察と矛盾のない結果であった。

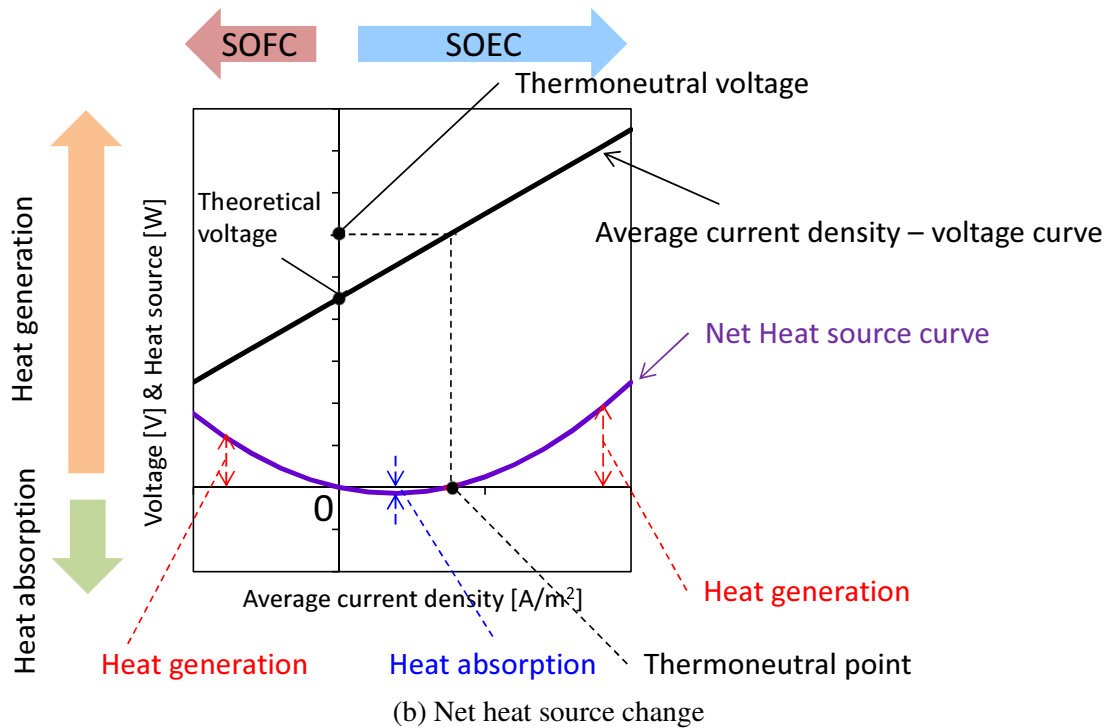
温度分布の発生要因

測定された温度分布（図 3.4）は全条件において、発熱傾向を示す 1.3V と 1.4V を印加した際に集電位置側で温度の高い傾向となっていた。SOEC と類似した構造である SOFC では温度分布は反応電流密度と密接な関わりがあり、多くの場合、局所の燃料濃度に依存して反応電流が変化する傾向がある。これは燃料の活量に伴う過電圧の変化を表した Butler-Volmer の関係 (式 2.14), 式 (2.15) から、燃料濃度が高いほど過電圧が小さくなり、それに伴い局所の反応電流が増加することに起因する。この傾向を円筒 SOEC にも当てはめた場合、本実験系では $z = 0.00\text{m}$ から $z = 0.05\text{m}$ の方向に向かい水蒸気を流していることから、図 3.6 に示すように、 $z = .00\text{m}$ 側の反応部において $z = 0.05\text{m}$ 側の反応部よりも反応電流が多いことになる。しかし、このような場合、温度もそれに従い $z = 0.00\text{m}$ 側で高くなることが予想され、実験結果と矛盾する。

続いて、円筒 SOEC の課題でもある z 軸方向に対して流れる電子電流が温度に与える影響について考える。 z 軸方向に流れる電子電流は本実験では $z = 0.05\text{m}$ 側にカソード集電体が配置されていることから、図 3.7 に示すように、 $z = 0.05\text{m}$ 側で電子電流密度が高く、反応に伴い $z = 0.00\text{m}$ 側で少なくなる。この場合、反応電流は $z = 0.05\text{m}$ 側で $z = 0.00$ 側よりも高くなり、温度もそれに従うため実験結果と矛盾しない。また、軸方向に流れる電子電流それ自体も電子輸送に伴い発熱するため、この影響も温度分布の発生要因と考えられる。以上のように定性的な考察から集電位置が温度分布の発生要因となっている可能性が示唆されたが、反応電流と z 軸方向の電子電流それぞれの影響の違いについては特定は困難である。そこで、続く第 3.2 節において数値解析を用いてさらなる要因分解を行った。



(a) Difference of each heat source change



(b) Net heat source change

Fig. 3.5 Heat sources as a function of average current density

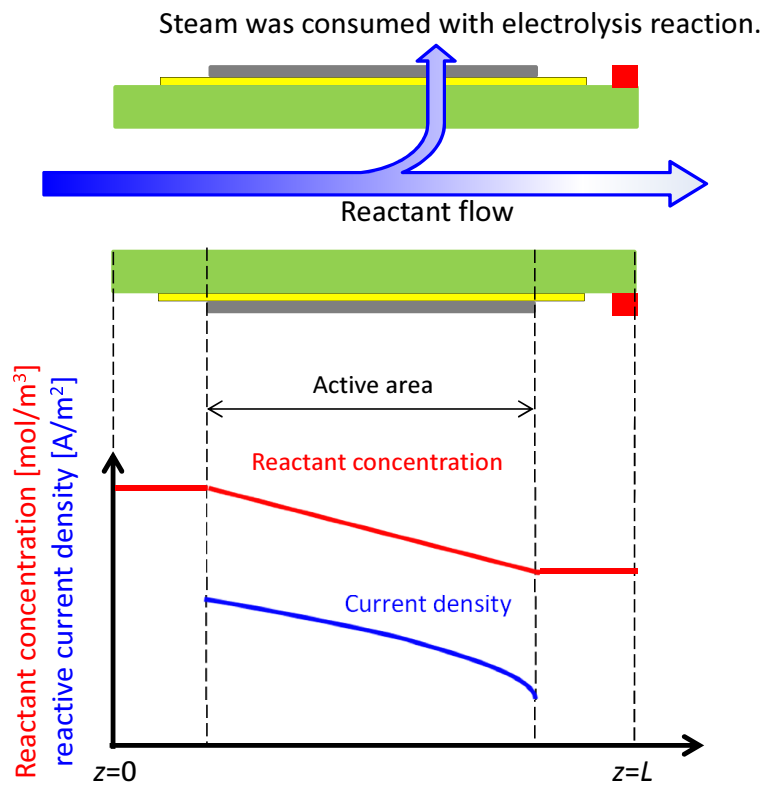


Fig. 3.6 Relationship of a reactant concentration distribution and a reactive current density distribution.

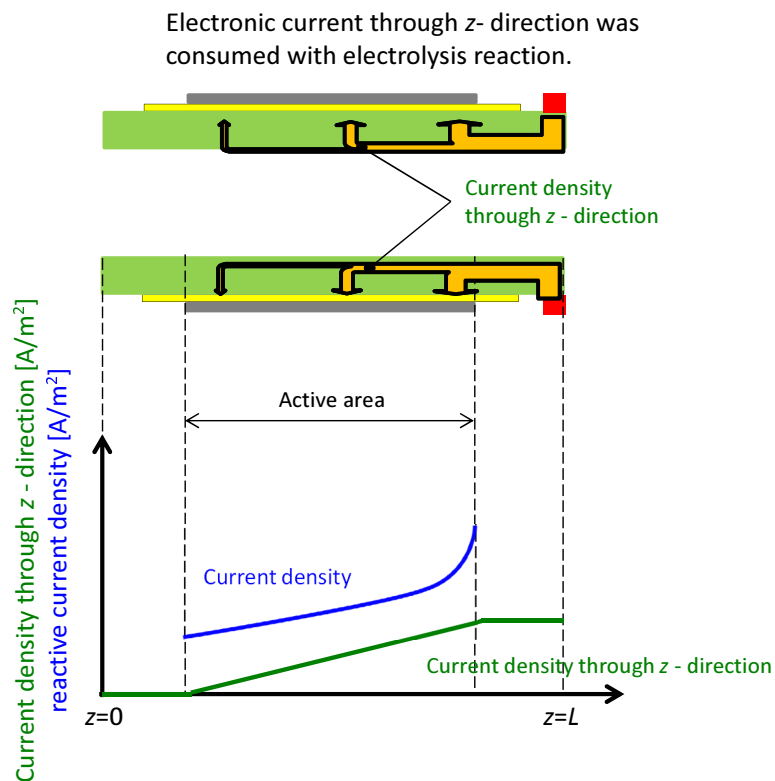


Fig. 3.7 Relationship of a current density through z -direction distribution and a reactive current density distribution.

3.2 定常温度分布計算

ここでは、第二章で示した数値解析モデルを用いて、定電圧印加時の定常温度分布を計算した。また前項で示した実験結果と計算から得られた温度分布の比較も本節にて行っている。計算により得られた温度分布は、電子・イオン輸送や電気化学反応に伴い発生する吸発熱分布を要因別に示すことで考察した。

3.2.1 計算条件

表 3.3 に温度分布計算に用いた数値計算条件をまとめた。以降、本条件を case-A0 として扱い基準条件とする。アノードにおける電子輸送経路の屈曲度については、第 2.3.1 項にて実験的に推定した値を用いた。また表 3.4 から表 3.7 に、前項で示した実験結果と計算結果を比較するために設定した交換電流密度を実験毎にまとめた。

Table 3.3 Calculation conditions of base case (case-A0)

Parameters	Values	Units
$i_{0\ a}, i_{0\ c}$ (at the 1123.15 K)	1.60×10^7	[A/m ³]
γ_c	5.43×10^9	[A/m ³ K]
γ_a	1.58×10^{10}	[A/m ³ K]
H ₂ flow rate	40 .0	[mL/min]
H ₂ O flow rate	40 .0	[mL/min]
Thermal conductivity of cathode	11.00 ⁽⁷⁸⁾	[W/m K]
Thermal conductivity of electorlyte	2.7 ^(34, 78)	[W/m K]
Heat transfer coefficient of anode surface	2.00	[W/m ² K]
Thermal emissivity of cathode surface	0.50	[-]
Tortuosity of electronic conductivity	3.13	[-]
Tortuosity of ionic conductivity	3.00	[-]
Bragman's coefficient	1.5	[-]

Table 3.4 Calculation conditions to compare the experimental and numerical results for Experimenta-1, 1st

Case	$i_{0\ c}$ & $i_{0\ a}$ [A/m ³] at 1123.15 K	γ_c [A/m ³ K]	γ_a [A/m ³ K]
1.1V	5.00×10^7	1.70×10^{10}	4.95×10^{10}
1.2V	5.00×10^7	1.70×10^{10}	4.95×10^{10}
1.3V	4.50×10^7	1.53×10^{10}	4.45×10^{10}
1.4V	3.00×10^7	1.02×10^{10}	2.97×10^{10}

Table 3.5 Calculation conditions to compare the experimental and numerical results for Experimenta-2, 1st

Case	$i_{0\ c} \ \& \ i_{0\ a} \ [\text{A/m}^3] \text{ at } 1123.15 \text{ K}$	$\gamma_c \ [\text{A/m}^3 \text{ K}]$	$\gamma_a \ [\text{A/m}^3 \text{ K}]$
1.1V	2.50×10^7	8.48×10^9	2.47×10^{10}
1.2V	2.50×10^7	8.48×10^9	2.47×10^{10}
1.3V	2.00×10^7	6.78×10^9	1.98×10^{10}
1.4V	1.60×10^7	5.43×10^9	1.58×10^{10}

Table 3.6 Calculation conditions to compare the experimental and numerical results for Experimenta-2, 1st

Case	$i_{0\ c} \ \& \ i_{0\ a} \ [\text{A/m}^3] \text{ at } 1123.15 \text{ K}$	$\gamma_c \ [\text{A/m}^3 \text{ K}]$	$\gamma_a \ [\text{A/m}^3 \text{ K}]$
1.1V	2.30×10^7	7.80×10^9	2.28×10^{10}
1.2V	1.90×10^7	6.44×10^9	1.88×10^{10}
1.3V	1.80×10^7	6.10×10^9	1.78×10^{10}
1.4V	1.60×10^7	5.43×10^9	1.58×10^{10}

Table 3.7 Calculation conditions to compare the experimental and numerical results for Experimenta-2, 2nd

Case	$i_{0\ c} \ \& \ i_{0\ a} \ [\text{A/m}^3] \text{ at } 1123.15 \text{ K}$	$\gamma_c \ [\text{A/m}^3 \text{ K}]$	$\gamma_a \ [\text{A/m}^3 \text{ K}]$
1.1V	1.90×10^7	6.44×10^9	1.88×10^{10}
1.2V	1.60×10^7	5.43×10^9	1.58×10^{10}
1.3V	1.30×10^7	4.41×10^9	1.29×10^{10}
1.4V	1.10×10^7	3.73×10^9	1.09×10^{10}

3.2.2 計算結果

平均電流密度に対する電圧・温度変化特性

図 3.8 に基準条件 (表 3.3) において数値計算から得られた，温度と電圧を平均電流密度の関数として示した．電圧 E_1 ， E_2 は実験で測定した区間と合わせるためそれぞれ下記の式で定義した．

$$E_1 = \eta_{e^- \text{ anode surface}} + (\phi_{e^- a}^0 - \phi_{e^- c}^0) \quad (3.1)$$

$$E_2 = \eta_{e^- \text{ anode surface}} - \eta_{e^- c \text{ } z=0, r=2.0 \times 10^{-4} \text{ [m]}} + (\phi_{e^- a}^0 - \phi_{e^- c}^0) \quad (3.2)$$

温度変化 ΔT_1 ， ΔT_2 および ΔT_3 はそれぞれ $z=10.5 \text{ mm}$ ， $z=25.5 \text{ mm}$ ， $z=39.5 \text{ mm}$ におけるアノード表面の値を示している．電圧特性について，電圧 E_2 は常に電圧 E_1 より大きく，その差は電流密度の増大に伴い拡大しており，実験と同様の傾向である．これは，カソード円筒の両端において電子電位差が存在することを示しており，電極内の電子電位を無視できないことが示唆されている．温度特性について，温度変化は開回路からの変化として示してある．温度変化について，1.1V のときが最も低い温度を示し，1.1V から 1.4V まではどの点も単調に温度が増加している．この傾向も電圧特性と同様に実験と良く一致していた． T_1 ， T_2 ， T_3 それぞれの傾向は，1.1V から 1.4V まで単調に増加していく点では定性的に一致しているが，温度変化の絶対値は異なっていた．

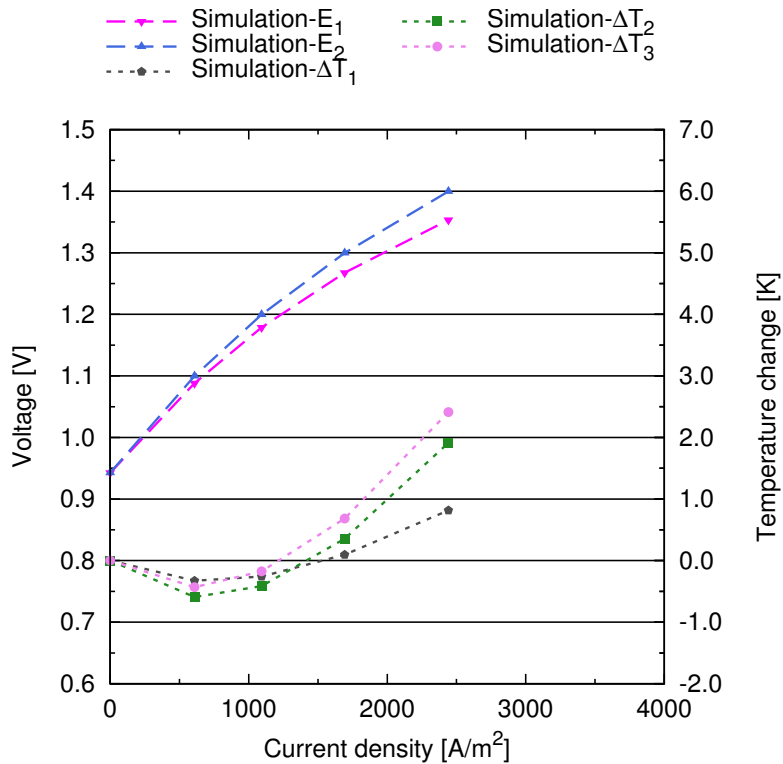


Fig. 3.8 Voltages and temperature characteristics as a function of average current density

温度分布

図 3.9 に開回路からの温度変化分布をカラーマップで示す。図 3.9 より厚さ方向における温度勾配は非常に小さく円筒長さ方向に温度分布が発生していることがわかる。

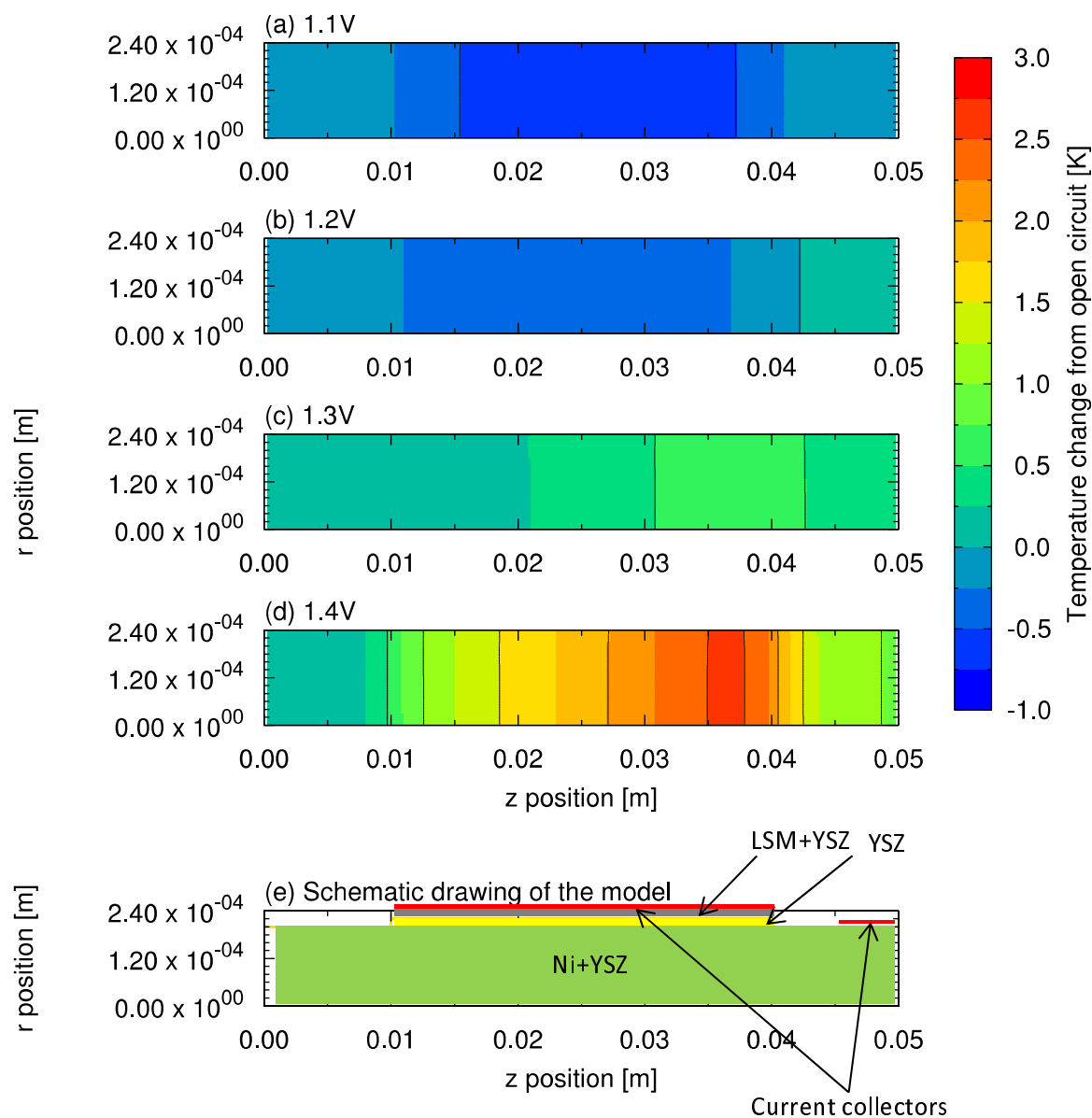


Fig. 3.9 2-Dimensional distributions of change in temperature [K] for the potentials of (a) 1.1 V, (b) 1.2 V, (c) 1.3 V and (d) 1.4V. (e) Schematic drawing of the numerical model.

図 3.10 に印加電圧毎にアノード表面の温度分布を示す。図より電圧毎に温度の絶対値だけではなく傾向も異なることが見て取れる。動作電圧が 1.3 V, 1.4V の条件ではすべての位置で開回路よりも温度が上昇しており発熱傾向となっている。また、温度は $z = 40$ mm 付近のカソード集電側反応部/非反応部境界付近で最大となり、 $z = 0$ mm から単調に増加している。一方で非反応部では反応部と比べ大きな温度勾配が存在する。1.1V, 1.2V の条件では、反応部全体に開回路条件より温度の低い吸熱傾向となった。非反応部では温度低下は反応部に比べ小さかった。

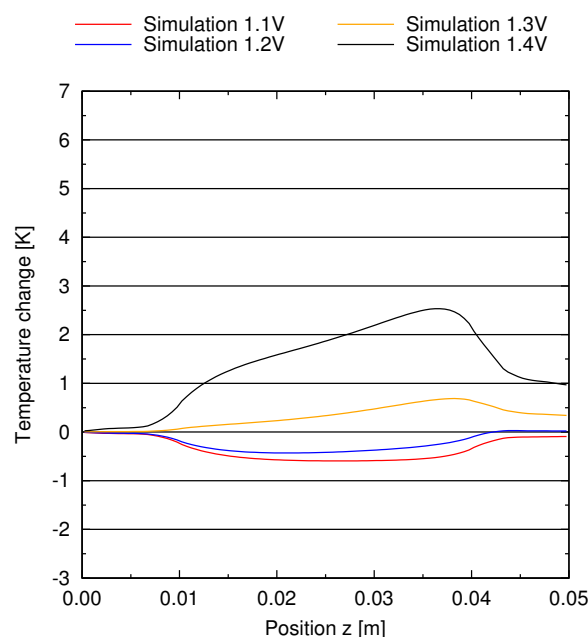


Fig. 3.10 Temperature distributions at the surface of cathode.

3.2.3 実験と数値計算の比較

本項では実験で得られた温度分布と数値解析から得られた温度分布を、交換電流密度を用いて電流電圧特性を合わせることで比較した。電圧毎の交換電流密度を試行ごとに表 3.4 から表 3.7 にまとめた。また交換電流密度以外の各パラメータはすべて表 3.3 と同様である電圧と温度の平均電流密度に対する変化を比較した図と、温度を分布として比較した図を 3.11~3.14 に実験毎に分けて示した。また、図 3.15~3.18 に図 3.11b~3.14b に示した温度分布を、さらに電圧毎に分けたものを示した。

電圧 E_1 , E_2 について、 E_2 の計算値を実験に合わせることで、 E_1 についても良く表せていた。温度分布についても、 T_1 と T_3 の計算値は測定された温度とエラーバーの範囲で一致し、集電部側において温度が上昇する傾向についても定性的に一致していた。一方で、 T_2 については、図 3.11b の 1.3V および 1.2V の条件では数値計算における吸熱電解・発熱電解のどちらについても、計算値よりも 1.5 °C 程度高い温度が表れ、特に 1.3V の条件についてはエラーバーの範囲から 0.1 °C 未満であるが外れており、測定誤差である可能性がある。具体的には、セル中心に配置された集電線において Pt 線の抵抗による発熱が起こっており、近くに配置された熱電対に影響を与えてしまっている可能性がある。この場合、通電による発熱は電流と正の相関を持って増加するため、高電流になるほど影響が大きくなると考えられ、最も電解性能が高い実験 1 の 1 回目の測定結果においてその影響が大きくなっていたと考えられる。しかし、発熱モードである 1.3V, 1.4 V については $T_3 > T_2 > T_1$ の順に温度勾配が発生している様子などは良く再現されており、傾向については定性的に一致していた。

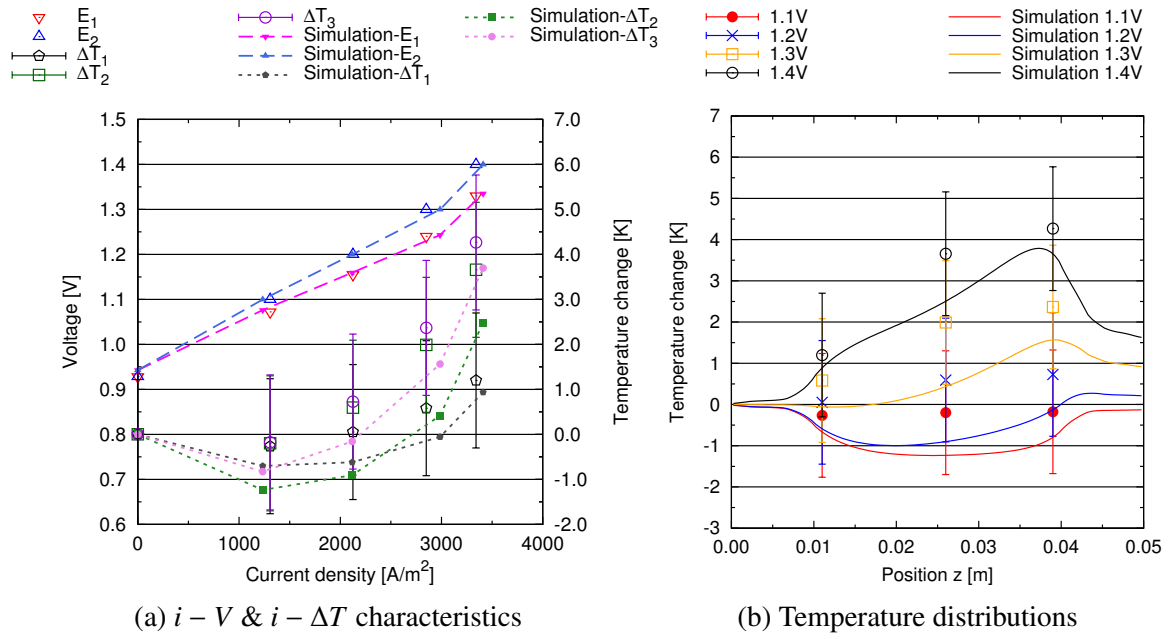


Fig. 3.11 Comparison with numerical and measured results for Experimental-1, 1st

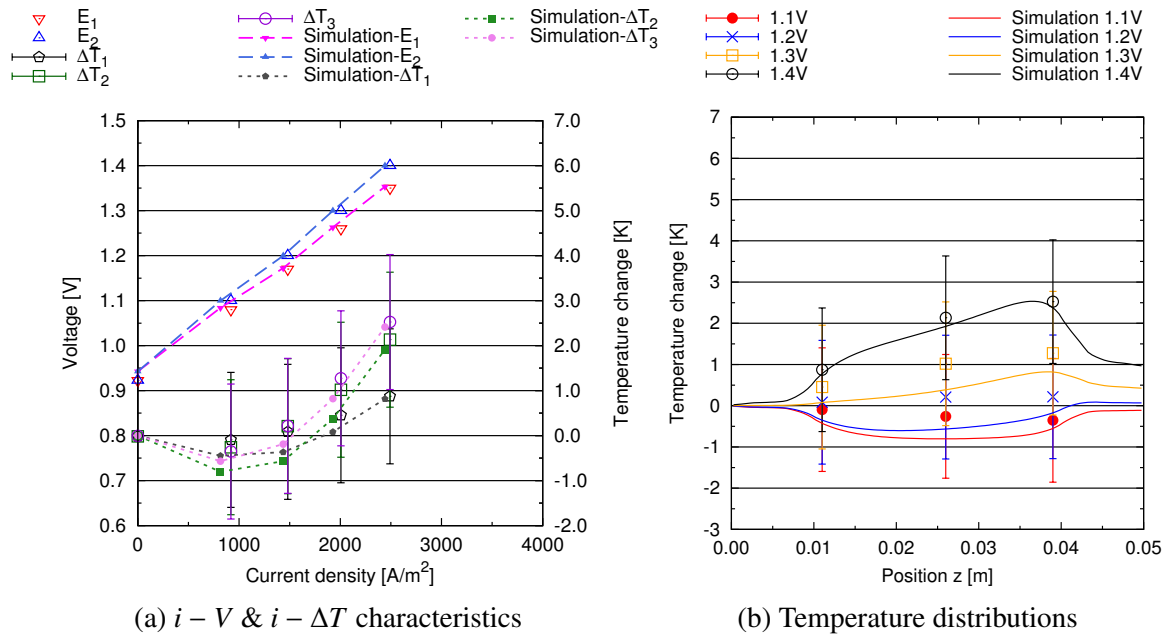


Fig. 3.12 Comparison with numerical and measured results for Experimental-1, 2nd

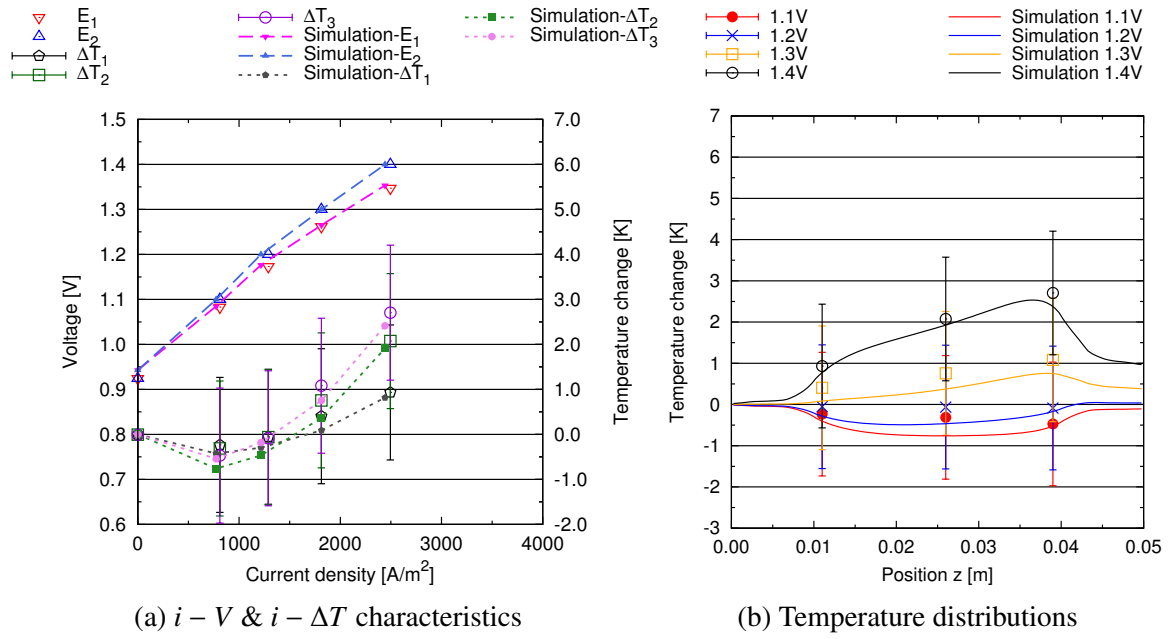


Fig. 3.13 Comparison with numerical and measured results for Experimental-2, 1st

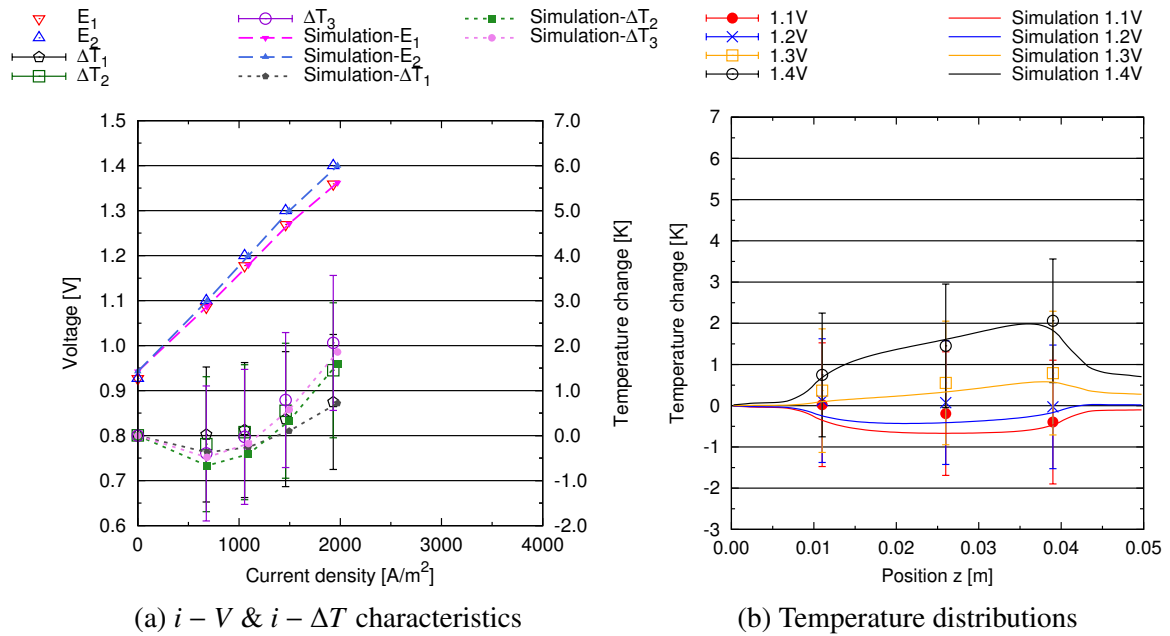


Fig. 3.14 Comparison with numerical and measured results for Experimental-2, 2nd

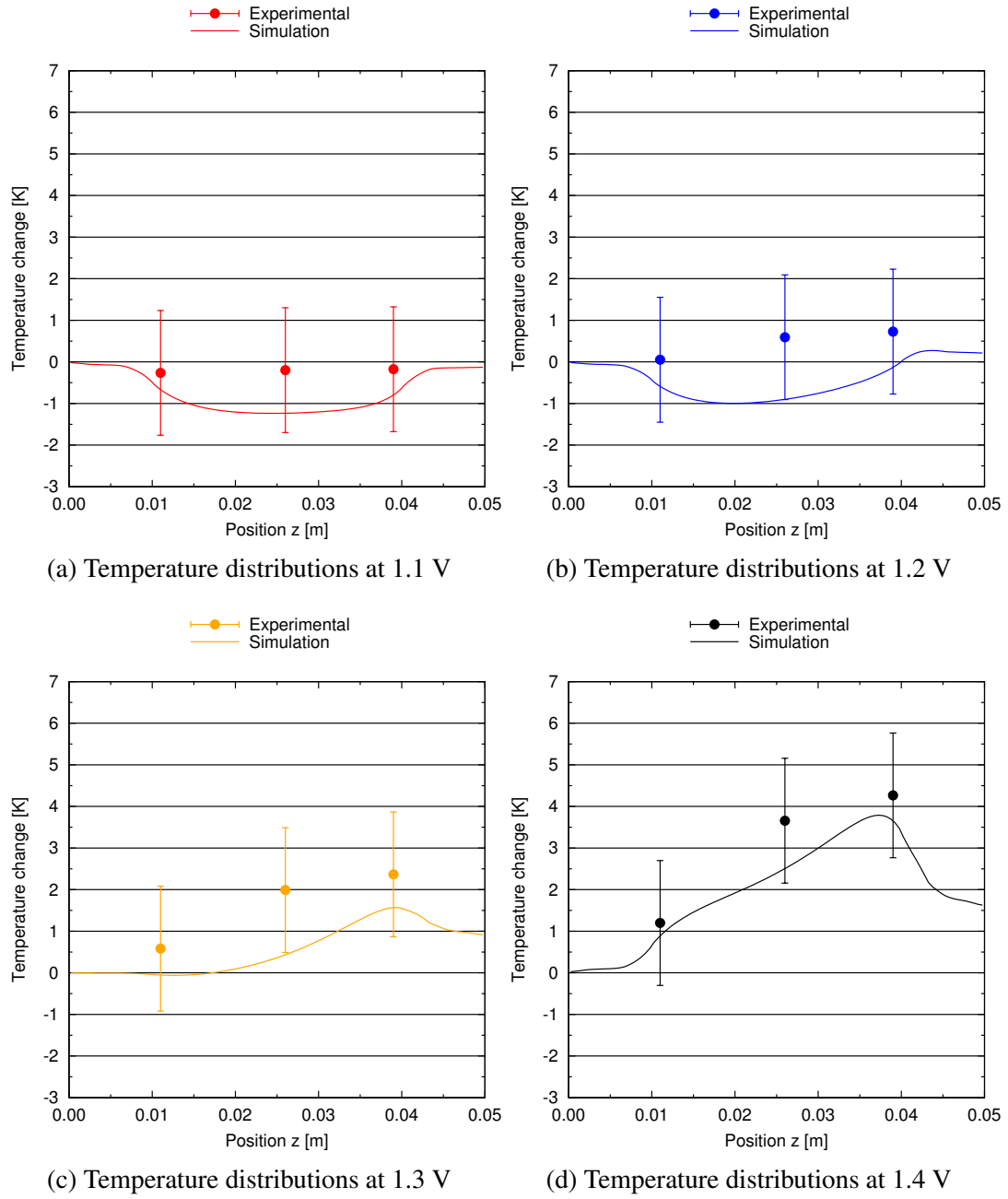


Fig. 3.15 Temperature distributions of each voltage Experimental-1, 1st

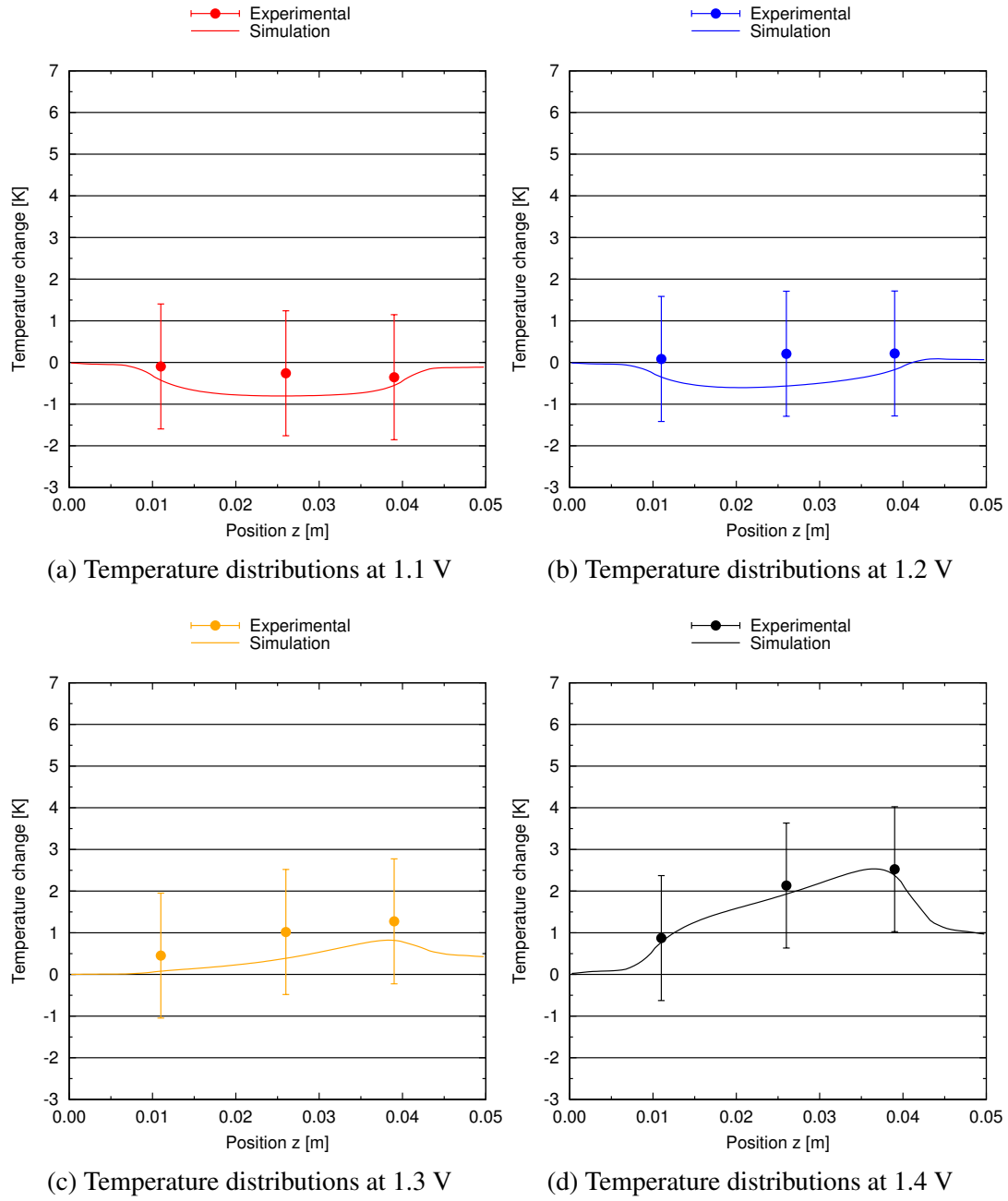


Fig. 3.16 Temperature distributions of each voltage Experimental-1, 2nd

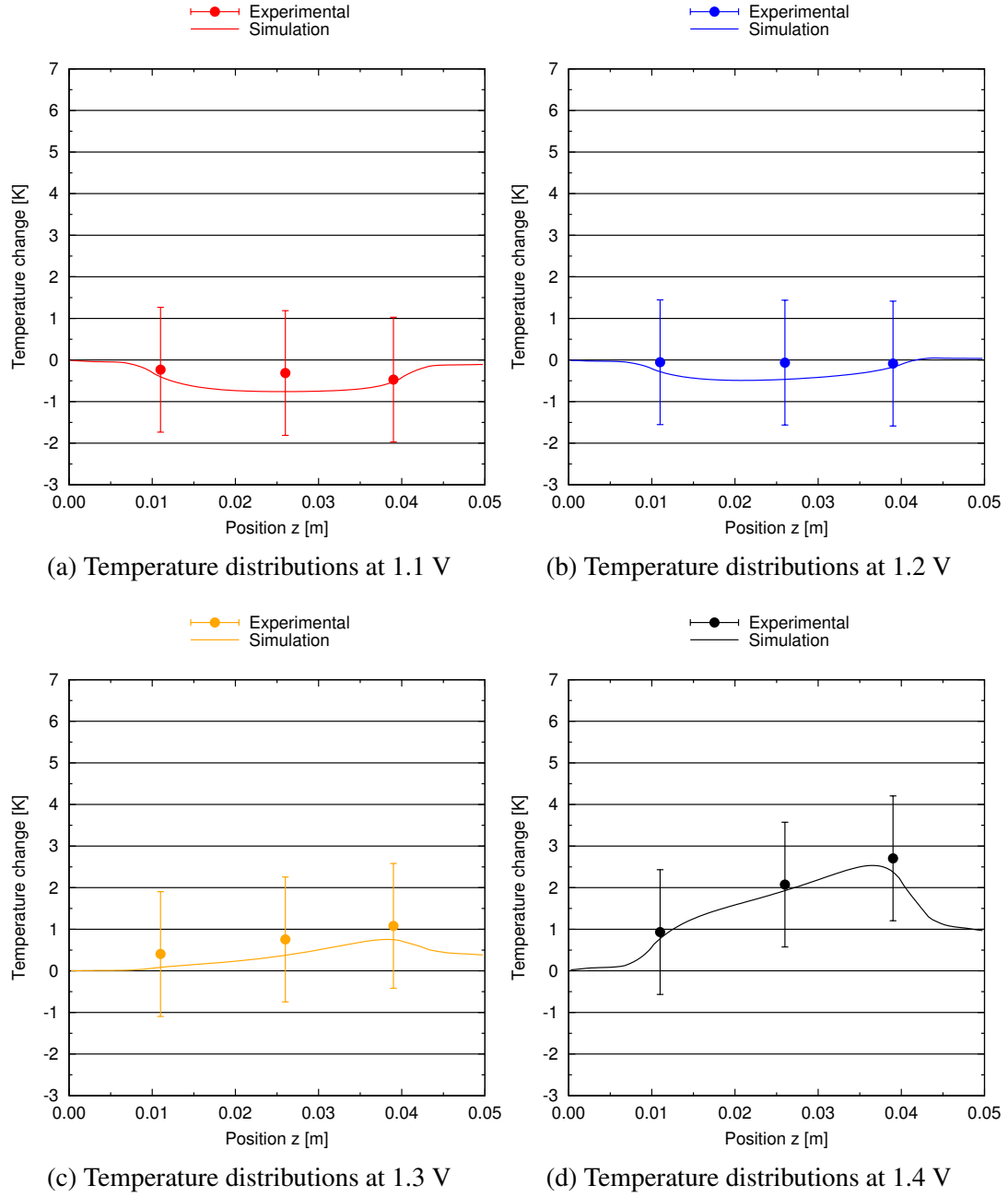


Fig. 3.17 Temperature distributions of each voltage Experimental-2, 1st

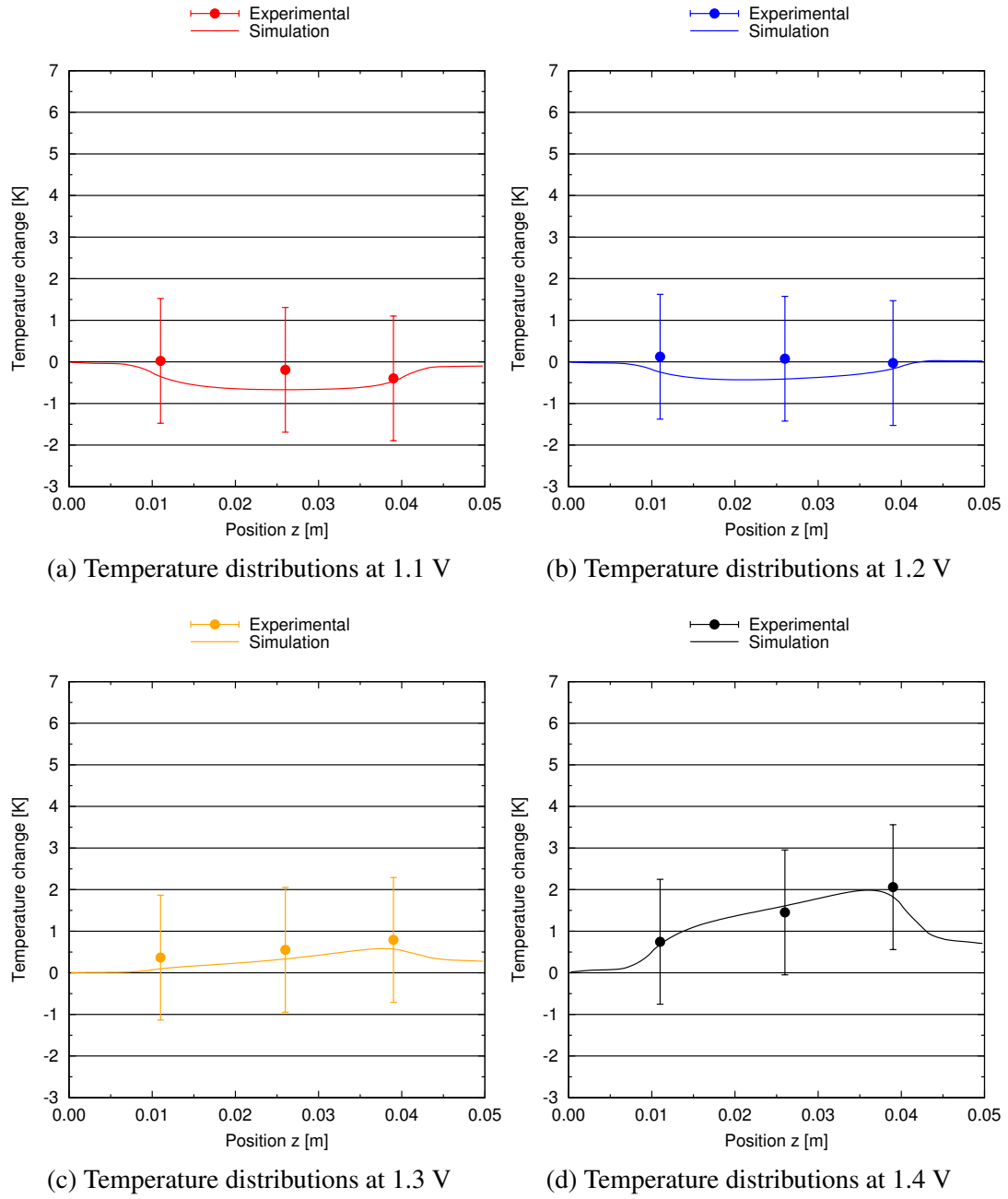


Fig. 3.18 Temperature distributions of each voltage Experimental-2, 2nd

3.2.4 温度分布の生成要因に関する考察

電流・電圧分布

温度分布の生成要因を明らかにするにあたり，まず反応に伴う吸熱・発熱量に大きな影響を与える反応電流の分布を示す．図 3.19 に二次元の反応電流密度分布をカラーマップとして示した．図から Ni+YSZ 電極における反応は YSZ/Ni+YSZ 界面 ($r = 200 \mu\text{m}$) から $40 \mu\text{m}$ 程度の厚さで起こっていることがわかる．また，円筒軸方向については反応がカソード集電体方向で多く起きていることも見て取れる．

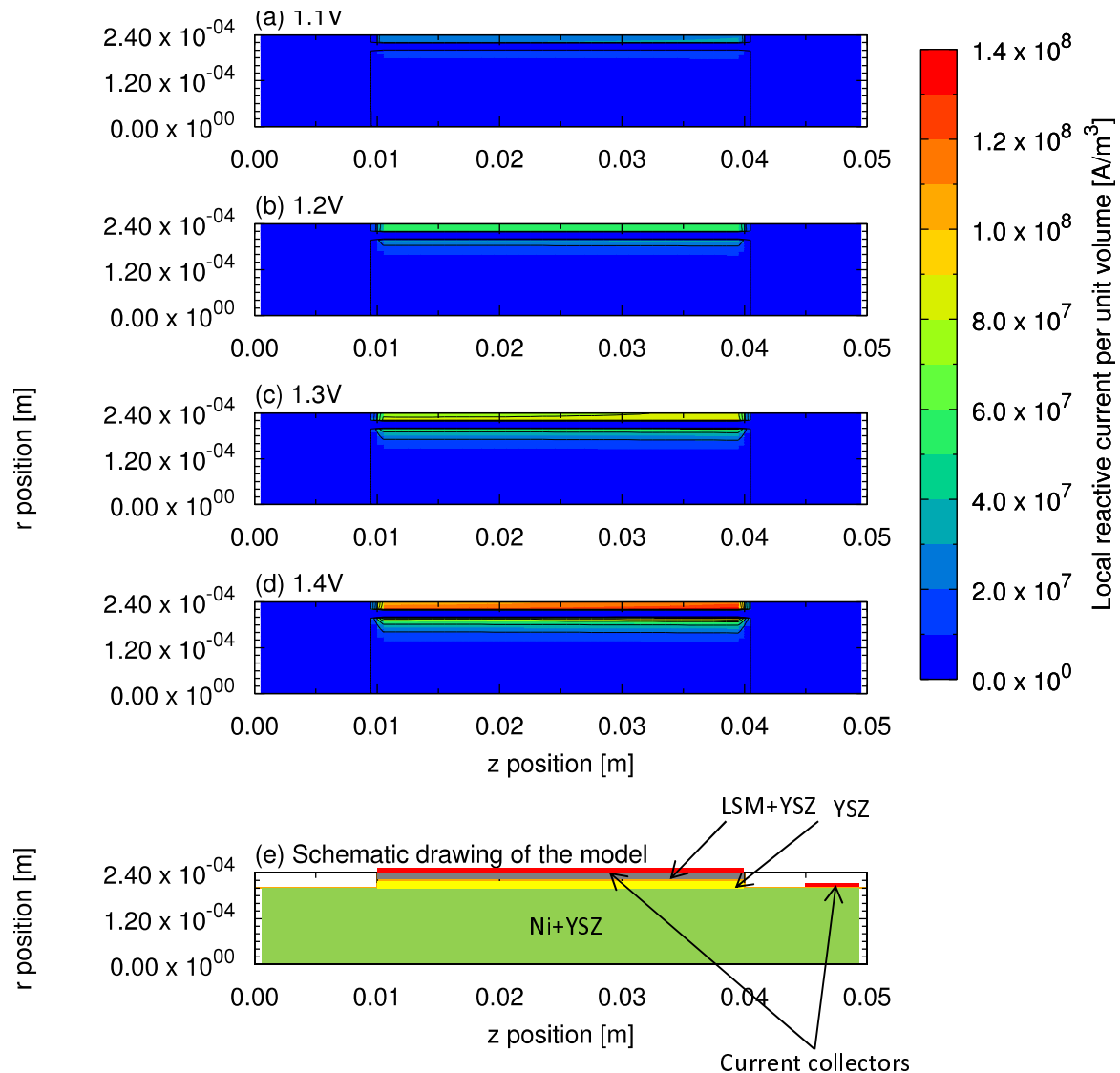


Fig. 3.19 2-Dimensional distributions of reactive current per unit volume [A/m^3] for the potentials of (a) 1.1 V, (b) 1.2 V, (c) 1.3 V and (d) 1.4V. (e) Schematic drawing of the numerical model.

図 3.20 に z 位置を横軸にとり反応電流密度分布を示した．ここでは，本計算の等価回路が電解質およびアノードが半径方向に一次元的に計算されていることから電解質中を通過するイオン電流密度が反応電流密度に相当する．電流密度は電流を Ni+LSM 表面の

面積で除した値である．図より，今回の計算条件ではすべての電圧について，反応部 ($z = 10 \sim 40 \text{ mm}$) のカソード集電側で電流密度が最大となっていることがわかる．また電流密度はすべて $z = 10 \text{ mm}$ から $z = 40 \text{ mm}$ に向かって単調に増加していた．

電流密度分布の発生要因： この電流密度分布は図 3.21 に示した z 軸に対するアノード表面とカソード表面間の電子電位差分布に起因している．式 (2.14, 2.15) より反応電流と反応過電圧は正の相関関係にあることから，過電圧が大きい個所では反応電流も同時に大きくなる傾向がある．そして両極の電子電位差は局所の正味過電圧を示しており反応電流と正味過電圧の関係は，この傾向と一致している，ただし正味過電圧には反応とは異なるイオン抵抗による過電圧が含まれるため，ここでは傾向としては影響を与えないものの，より詳細にはそれに起因した違いが存在する．この正味過電圧の勾配は，本計算ではアノード表面電圧を一定としていることからすべてカソード側電子電位勾配に起因しており，その勾配を図 3.22 に示した．図 3.22 よりカソード電子電位勾配は $z = 0 \sim 10 \text{ mm}$ の区間では変化がなく，反応部である $z = 10 \sim 40 \text{ mm}$ の区間において $z = 40 \text{ mm}$ に向かい単調に減少し， $z = 40 \sim 45 \text{ mm}$ では $z = 45 \text{ mm}$ に向かい線形に減少している． $z = 45 \text{ mm}$ はカソード側集電体の端である．この電子電位勾配はカソード電極内を z 方向に流れる電子電流の抵抗過電圧に起因している．その z 方向を流れる電流を r - θ 平面のカソード断面積で除した電流密度として図 3.23 に示した．図 3.23 からわかるように z 方向に流れる電流は厚さ方向に流れる電流に対して，電流密度としては二桁大きな値として流れており，カソード電子電位勾配に大きな影響を与え，円筒の抵抗過電圧として性能に表れていることがわかる．この z 方向への電流は集電位置により向きが変わることから，本計算により集電位置が反応電流および過電圧勾配に大きな影響を与えていることが示された．

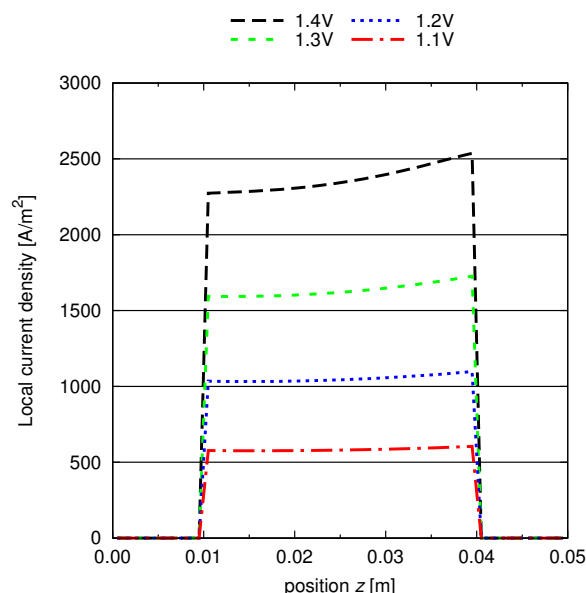


Fig. 3.20 Distributions of the local current density [A/m^2].

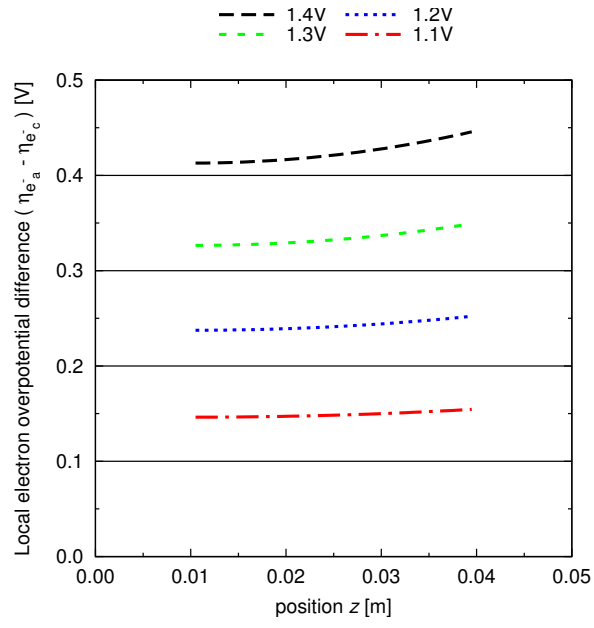


Fig. 3.21 Distributions of the difference of cathode and anode electron potentials

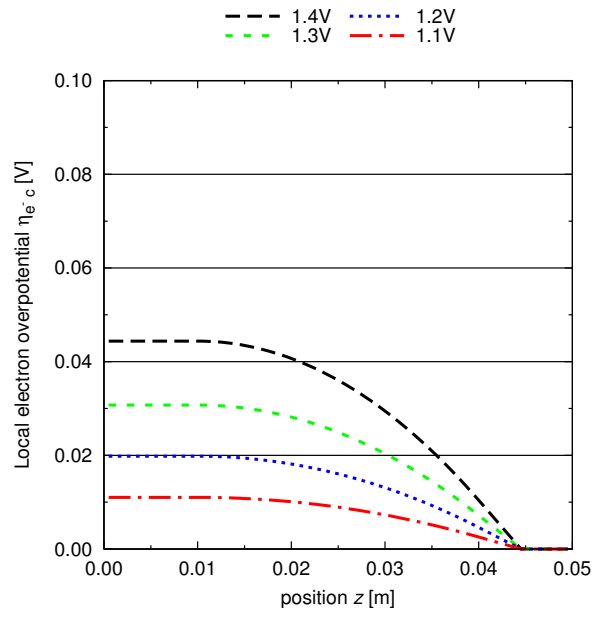


Fig. 3.22 Distributions of the cathode electron overpotentials.

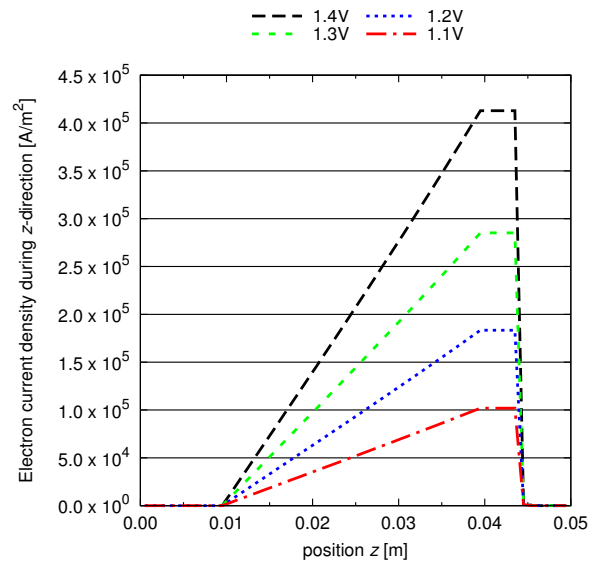


Fig. 3.23 Distributions of the local current density [A/m²] along to the z -direction.

生成熱流束分布

温度分布の発生要因は熱生成量および熱吸収量に分布が発生していることに起因し、これらの値は前項で示した反応電流密度、各過電圧、 r 方向および z 方向の電子・イオン電流密度から算出される。まず、各種要因による吸発熱の収支である正味発熱分布を動作電圧毎に図 3.24 に示す。図 3.24 より 1.1 V, 1.2 V における正味発熱は反応部においては全て負となり、カソード集電端から反応部までの $z = 40 \sim 45$ mm の区間では均一な発熱分布となっていた。しかし、吸熱部分について、1.1 V の条件では全体に均一に近い分布になっているが 1.2 V については $z=10$ mm から $z = 40$ mm に向かい吸熱量が減少していた。また 1.1 V における吸熱は反応部全域において 1.2 V における吸熱量よりも多くなっていた。1.3 V, 1.4 V では反応部のカソード集電側の端である $z = 40$ mm において最大の発熱量を示し、 $z = 10 \sim 40$ mm では $z = 40$ mm に向かって単調に増加していた。一方で $z = 40 \sim 45$ mm の区間では 1.1 V, 1.2 V と同様に均一な熱生成分布が表れた。

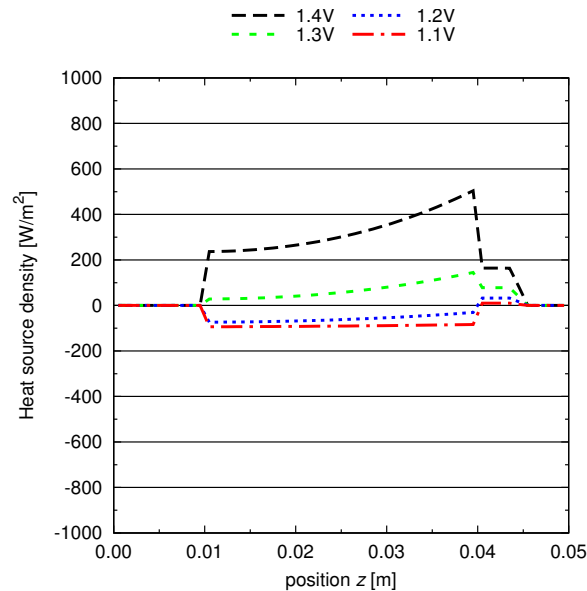


Fig. 3.24 Net heat source distributions for each potential.

生成熱流束分布の詳細: これらの吸発熱をより詳細に分離するために、熱生成要因別に分割したものを電圧毎に図 3.25 から 図 3.28 に示した。図中、 q_{total} は正味の生成熱流速、 $q_{\eta_{\text{ion}}}$ はイオン輸送抵抗による生成熱流束、 $q_{\eta_{\text{e}}}$ は電子輸送抵抗による生成熱流束、 q_{η_r} は反応過電圧による熱生成流速、 $q_{-T\Delta S/n}$ はエントロピー変化に伴う吸熱分布を示す。1.1 V, 1.2 V については、反応部においてエントロピー変化に伴う吸熱がその他の発熱量の総和を上回っていたため、正味として吸熱となっていた。この際に、すべての発熱分布は各種電流密度および過電圧分布に伴い、カソード集電側で大きくなっている。吸熱量も反応電流密度分布に従うことから同様の傾向は表れているが、発熱側における偏りのほうが大きかったことから、1.2 V の条件においてカソード集電側に向かい吸熱量が減少する正味熱生成分布が形成されていた。一方で、 $z = 40 \sim 45$ mm の非反応部において、電子電流に伴う発熱が存在している。この区間では反応に伴う電流消費がないことから図 3.23 に示

すように電流密度は一定となり，均一な抵抗発熱が発生していた．しかし，反応部においては電子抵抗による発熱は電流量の変化に伴い減少している．1.3 V，1.4 V は同様の傾向を示しており，発熱の総和がエントロピー変化に伴う吸熱を上回っている．また，電子抵抗に伴う発熱が 1.1 V，1.2 V 同様の理由からカソード集電付近で最大となっていることも影響し $z = 40 \text{ mm}$ に発熱量のピークが表れており，温度分布の $z = 40 \text{ mm}$ 付近における急な温度勾配の原因となっている．以上のことから，発熱量分布は上述の電流密度および過電圧の分布に影響され発生しており，結果的として集電位置が温度分布にも大きな影響を与えていたことが示された．

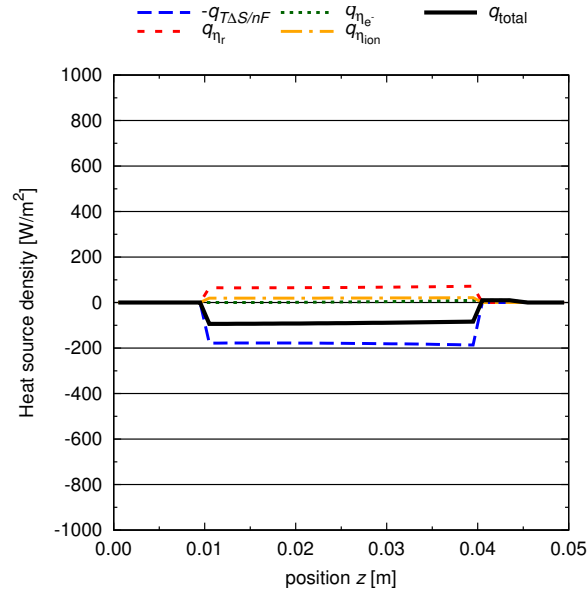


Fig. 3.25 Heat source distributions for the potential of 1.1 V.

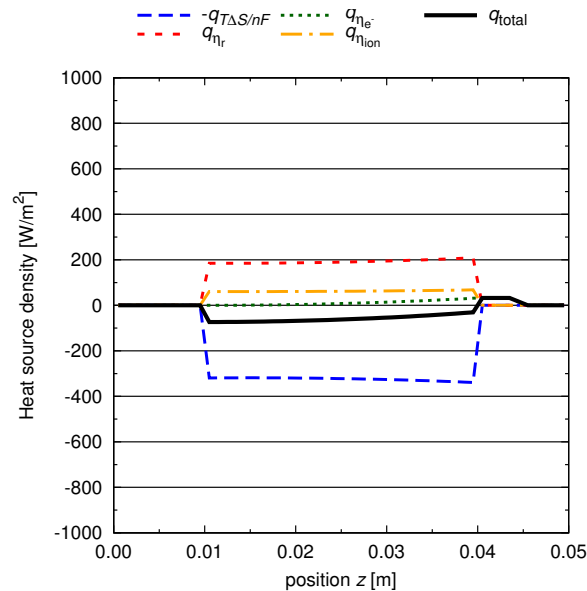


Fig. 3.26 Heat source distributions for the potential of 1.2 V.

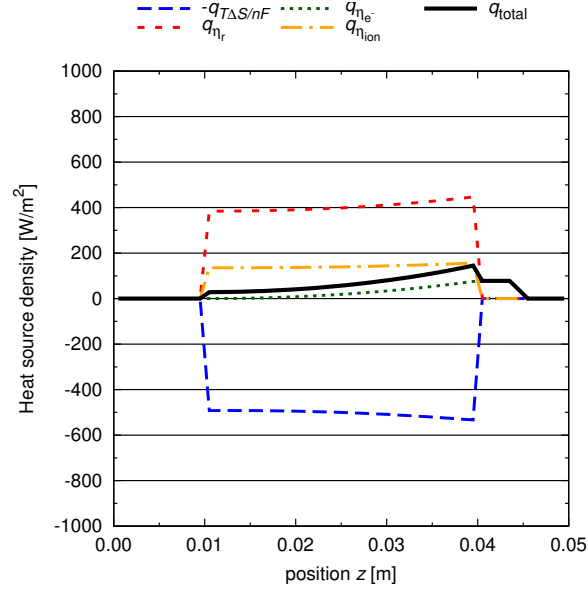


Fig. 3.27 Heat source distributions for the potential of 1.3 V.

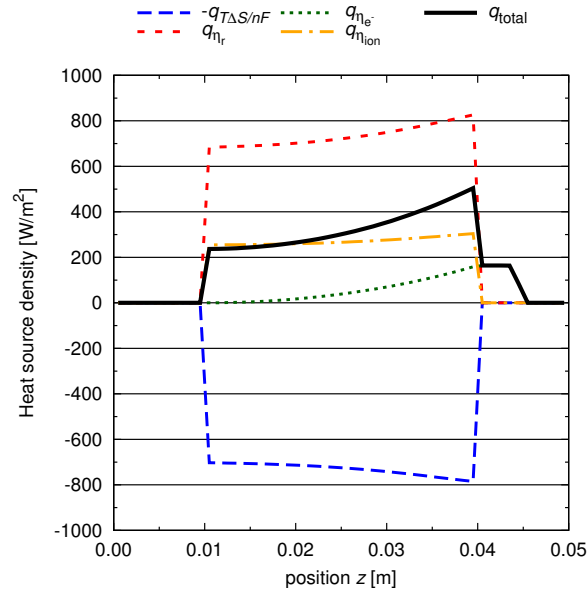


Fig. 3.28 Heat source distributions for the potential of 1.4 V.

物性値が与える影響

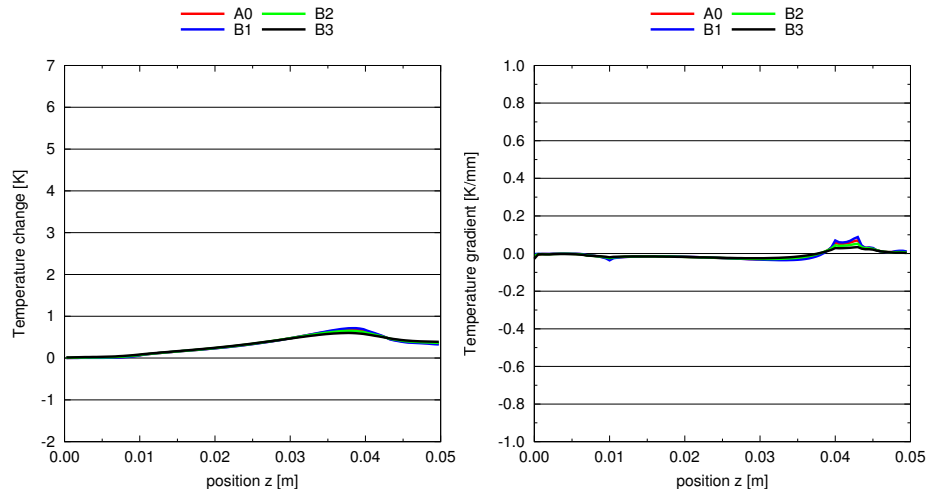
ここでは数値計算モデルで考慮している熱・物質・電荷輸送・電気化学反応に関わる変数が温度分布および電気化学特性に与える影響を計算結果を比較することで検討した。熱に関わる変数としてカソードの熱伝導率，アノードの熱放射率，熱伝達率，物質輸送に関わる変数としてカソードの気体輸送経路の屈曲度，電荷輸送に関わる変数として，カソードの電子伝導経路，イオン伝導経路の屈曲度電気化学反応に関わる変数として，交換電流密度を変化させた。計算はすべて，1.3V について行った。

カソードの熱伝導率： カソードの熱伝導率は本研究で使用した 11.0 W/m K⁽⁷⁸⁾ を基準として，文献⁽³⁴⁾により Ni+YSZ 電極の熱伝導率として与えられている 6.23 W/m K，11.0 の倍から 4 倍程度大きな値として 20.0，40.0 を与えた。（表 3.8 参照）ここで，Ni+YSZ を構成する材料中で最も熱伝導率の高いニッケルの 850 °C における熱伝導率が 80 程度であることからそれ以上の値は検討しなかった。また，ここで想定している物性値はニッケルと YSZ の混合物の熱伝導率であり，かつ電子経路，ガス輸送経路における屈曲度に相当する要素を含んだ値である。

温度分布の計算結果を図 3.29a に示した。熱伝導率を変化させたことによる基準条件からの温度の変化は，条件 B3 における $z = 40$ mm の位置で -0.07 °C であった。また，計算条件全体としては B1 と B3 の違いが最も大きく，条件 B3 と B2 では $z = 40$ mm の位置において 0.04 °C の違いがあった。他方， $z = 0$ -30 mm の間では変化はほとんど見られなかった。この様にカソードの熱伝導率が温度分布に与える影響は小さかった。また，この結果は電荷輸送に対する影響を別とすると，A0 を基準とした場合にはカソード断面積を 4 倍程度まで大きくすることで熱抵抗を小さくした場合でも温度分布は 0.1 °C 程度の変化に留まることを意味している。温度勾配分布を図 3.29b に示したが，こちらも温度分布同様に影響は非常に小さかった。電気化学性能に与える影響については，図 3.29c に電圧 E_1 ， E_2 ，平均電流密度 i を比較対象の変数に対してプロットした。結果として，電流，電圧は最大で 0.02% 未満と非常に小さな違いしか見られなかった。

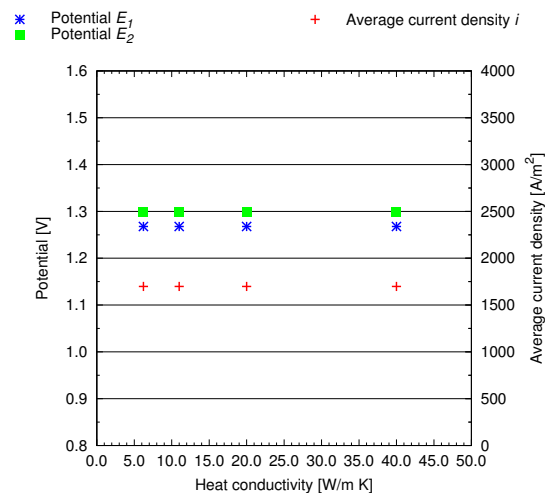
Table 3.8 Calculation conditions to compare the effects of thermal conductivity

Case	Thermal conductivity	Units
A0	11.0	[W/m K]
B1	6.23	[W/m K]
B2	20.0	[W/m K]
B3	40.0	[W/m K]



(a) Temperature distributions

(b) Temperature gradient distributions



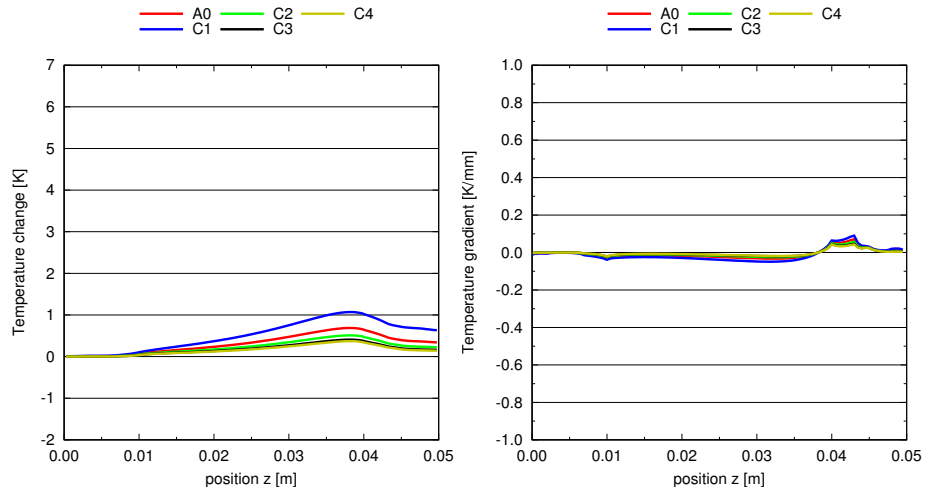
(c) Potentials and average current density

Fig. 3.29 Cathodic heat conductivity dependency of temperature, potential and average current density

アノード表面の熱放射率: 本研究では集電体として白金ペーストを使用しており、焼成後は多孔質の金属層が多孔質のセラミックス表面に構成されている。また、磨かれた金属表面と多孔質材料表面では放射率が異なり、一般的により高い放射率であると推定される。そこで、本研究においては 600 °C の高温における白金箔の表面粗さによる放射率の違いに言及した文献⁽⁷⁹⁾を参考に 0.5 と設定している。しかし、本研究における実験系において正確な放射率を測定できていないため、放射率が誤差要因となり得る。そこで金属表面の放射率として 0.3 を最低値として、放射率の最大値である 1.0 まで変化させた。結果は、図 3.30 に示した。基準条件に対する温度の増減については、どの条件でも全ての位置について同一方向へ変化していた。変化は放射率 0.3 において最大となり、 $z = 40 \text{ mm}$ において 0.4 °C の違いであった。一方で、基準条件に対し放射率の高い条件では C1 と比較しても温度の変化は小さく、放射率 1.0 の条件 C3 においても温度変化は最大で $z = 40 \text{ mm}$ において - 0.3 °C であった。電気化学性能に違いは見られなかった。

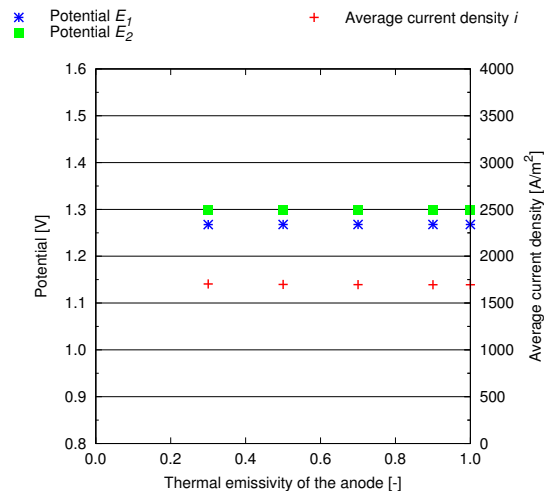
Table 3.9 Calculation conditions in relation to thermal emissivity

Case	Emissivity	Units
A0	0.5	[-]
C1	0.3	[-]
C2	0.7	[-]
C3	0.9	[-]
C4	1.0	[-]



(a) Temperature distributions

(b) Temperature gradient distributions



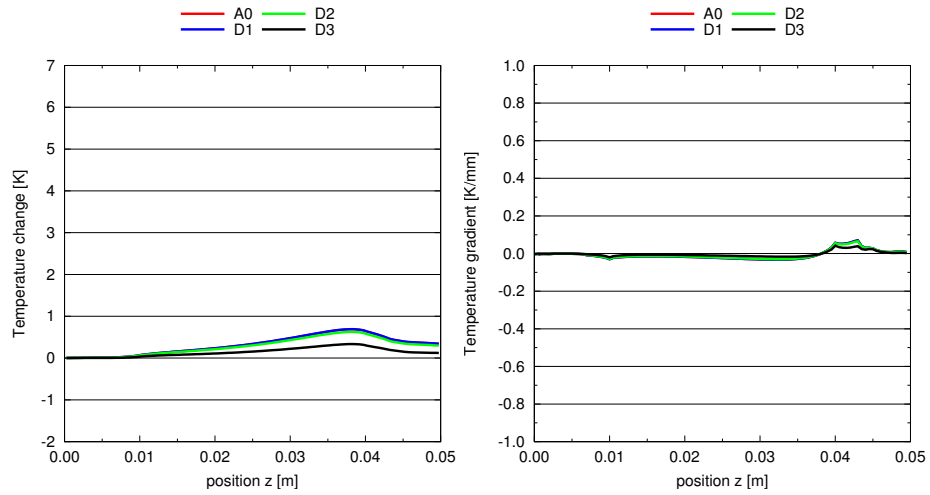
(c) Potentials and average current density

Fig. 3.30 Cathodic thermal emissivity dependency of temperature, potential and average current density

アノード表面の熱伝達率: 本研究において、アノード表面の熱伝達率は完全に発達した層流と仮定し $2 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ とした。しかし、セル表面には白金線や熱電対などが取り付けられており、熱伝達率それ自体だけでなく有効表面積などにより見かけの熱伝達率が大きくなり、誤差要因となっている可能性がある。そこで、対数的に熱伝達率を大きくし計算を行った。結果は図 3.31 に示す。基準条件 A0 に対する温度の増減については、放射率を変化させた場合と同様にどの条件でも全ての位置について同一方向へ変化していた。基準条件 A0 の 10 倍である D2 における温度変化は最大で $z = 40 \text{ mm}$ で $-0.06 \text{ }^\circ\text{C}$ 、100 倍である D3 においては $z = 40 \text{ mm}$ において最大 $-0.34 \text{ }^\circ\text{C}$ であった。電気化学性能に違いは見られなかった。

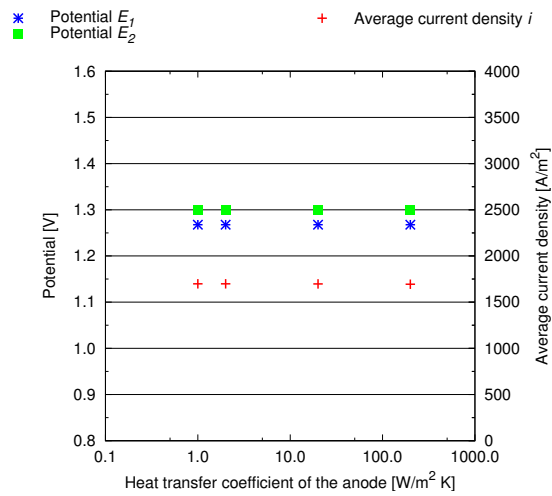
Table 3.10 Calculation conditions in relation to heat transfer coefficient of anode

Case	Heat transfer coefficient	Units
A0	2.00	$[\text{W/m}^2 \text{ K}]$
D1	1.00	$[\text{W/m}^2 \text{ K}]$
D2	20.0	$[\text{W/m}^2 \text{ K}]$
D3	200	$[\text{W/m}^2 \text{ K}]$



(a) Temperature distributions

(b) Temperature gradient distributions



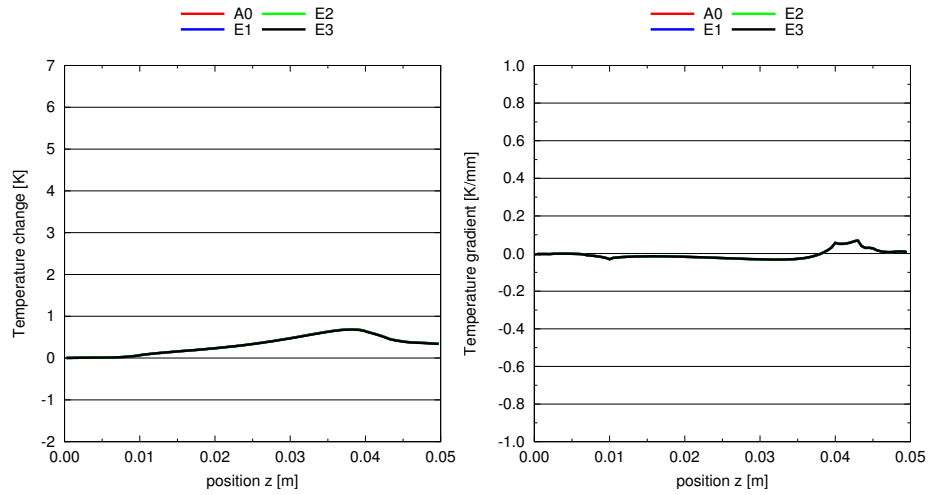
(c) Potentials and average current density

Fig. 3.31 Anode heat transfer coefficient dependency of temperature, potential and average current density

カソード気相の屈曲度: カソードにおけるガス拡散について、本研究では屈曲度をブラグマンの球充填モデルを参考に空隙率の 1.5 乗とした。ここでは、屈曲度を空隙率の 1 乗から 4 乗まで変化させて結果を比較した。結果を図 3.32 に示した。結果から、A0 に対する違いは最大でも E3 における 0.01 °C 未満でありほとんど違いは見られなかったこれは供給水蒸気量が 40mL/min(298.15 K, 0.1 MPa 基準)であるのに対して、消費した水蒸気は 2.45 mL/min と原料率にして約 6.2%と低いことが原因である。(消費した水蒸気量は 1.3V における印加電流である 1700A/m² からの換算。) また、電極自体が 200 μ m と薄く、拡散抵抗が小さいことも影響している。

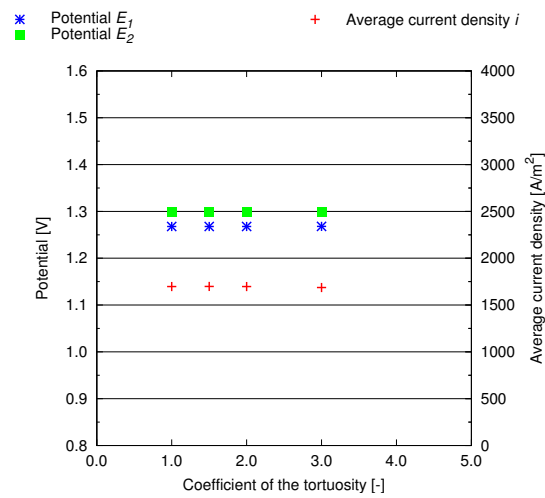
Table 3.11 Calculation conditions in relation to tortuosity of cathode mass diffusion

Case	Tortuosity of cathode mss diffusion	Units
A0	1.5	[-]
E1	1	[-]
E2	2	[-]
E3	4	[-]



(a) Temperature distributions

(b) Temperature gradient distributions



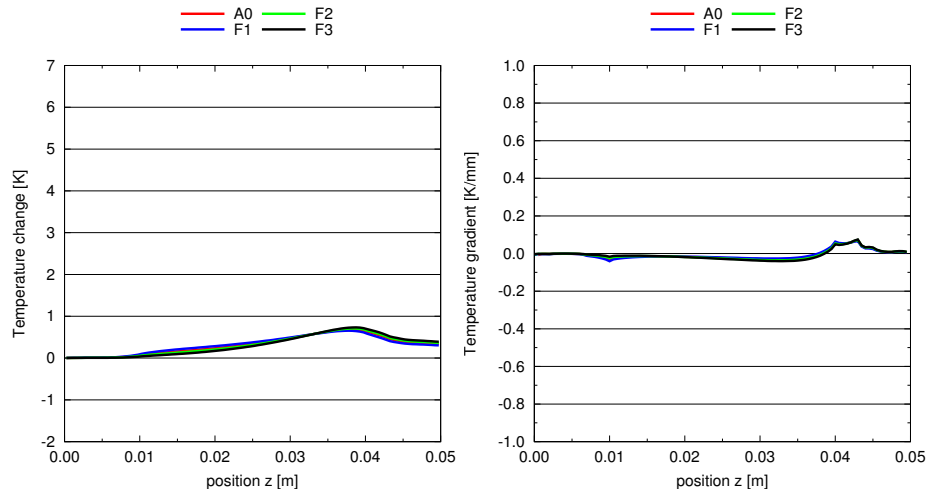
(c) Potentials and average current density

Fig. 3.32 Cathodic gas tortuosity dependency of temperature, potential and average current density

カソード電子伝導体の屈曲度： カソードの電子輸送経路の屈曲度は実験で測定した値を基準条件として、2.5 から 4.0 までの間で計算を行った（表 3.12）。結果を図 3.33 に示す。屈曲度を変数とした場合これまでの熱物性とは違い、基準条件に対する温度の変化方向が位置により異なっていた。具体的には、条件 A0 に対する条件 F3 を例にとると、集電側では温度が負の方向へ変化している一方で、ガス供給側では温度変化は正となっていた。また、A0 より屈曲度の小さい F1 においては逆の傾向を示した。A0 に対する温度変化は F3 が最大で、 $z = 20 \text{ mm}$ において $-0.06 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $z = 40 \text{ mm}$ において $+0.06 \text{ }^{\circ}\text{C}$ と二箇所と同程度の変化が正負が異なる形で表れた。これは、屈曲度が大きくなることで、反応電流密度が A0 にくらべ集電側へさらに偏ったことで集電側の発熱量が上昇したことから、図 3.33c に示すように E_2 が低下したことでガス供給側の発熱量が減少したことの二つの原因が重なった結果である。図 3.33c に示す電流密度については、屈曲度が大きくなるほど低下しており、これは屈曲度と円筒軸方向の電子抵抗が正の相関を持つことに起因する。一方で、電位 E_1 は屈曲度の増大に伴い低下している。 E_1 と E_2 の差は定性的にはオームの法則に従っており、電流が低下するほど電圧変化は小さくなり、抵抗が増大するほど電圧変化は大きくなる。ここでは屈曲度の増大による抵抗増加による影響が電流変化の影響を上回ったため、電流が低下しているにもかかわらず電圧差は増加していた。

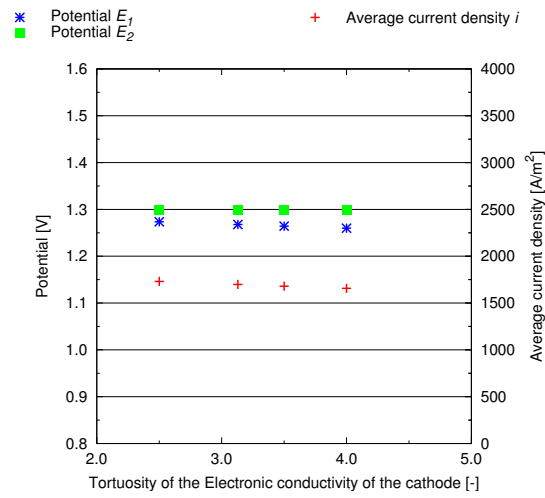
Table 3.12 Calculation conditions to evaluate the effect of electronic tortuosity

Case	Electronic tortuosity	Units
A0	3.13	[-]
F1	2.50	[-]
F2	3.50	[-]
F3	4.00	[-]



(a) Temperature distributions

(b) Temperature gradient distributions



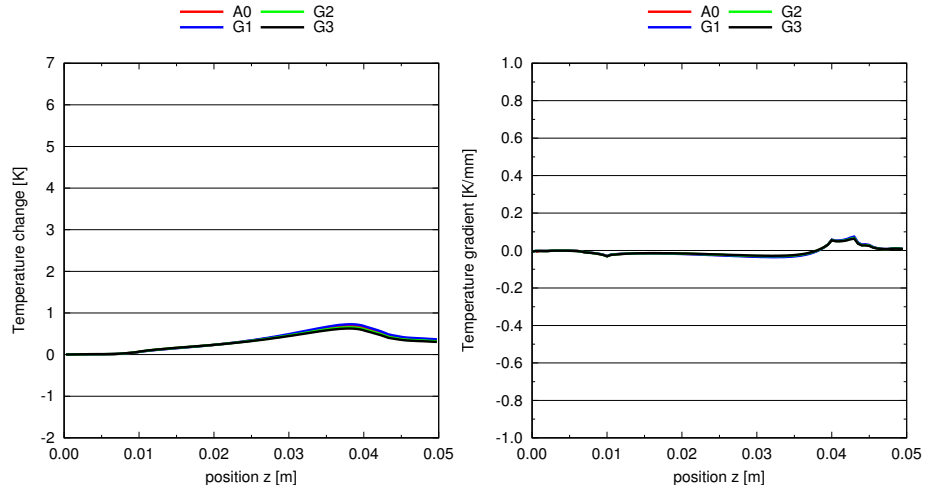
(c) Potentials and average current density

Fig. 3.33 Cathodic electronic tortuosity dependency of temperature, potential and average current density

カソードイオン伝導体の屈曲度: 本研究ではカソードのイオン導電体の屈曲度を 3.0 としているが、屈曲度は同一組成の NiO+YSZ の粉体から作成したとしても、粉体の粒径や焼成工程によって異なる。そのため、この値が計算誤差としてあらわれる可能性がある。ここでは、屈曲度 2.5 から 4.0 までの 4 条件で検討を行った（表 3.13 参照）。結果を図 3.34 に示す。A0 に対する温度変化としては、G3 において最大で $z = 40 \text{ mm}$ で $-0.06 \text{ }^{\circ}\text{C}$ であった。図 3.34c に示すように平均電流密度は屈曲度の増加に伴い減少した、これは電極厚さ方向の抵抗が屈曲度と正の相関を持つためである。一方で、平均電流密度の現象に伴い E_1 は上昇しており、これはカソード電子伝導の屈曲度とは逆の傾向である。この際に、平均電流密度に対する $E_2 - E_1$ の関係は 0 点を通過する直線に従っていることから、この E_1 の変化はオームの法則に従っており円筒軸方向の抵抗に対する屈曲度の影響は非常に小さかった。

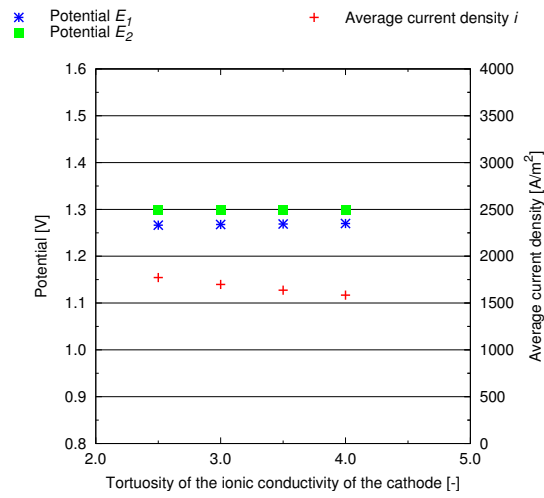
Table 3.13 Calculation conditions to evaluate the effect of ionic tortuosity

Case	Ionic tortuosity	Units
A0	3.00	[-]
G1	2.50	[-]
G2	3.50	[-]
G3	4.00	[-]



(a) Temperature distributions

(b) Temperature gradient distributions



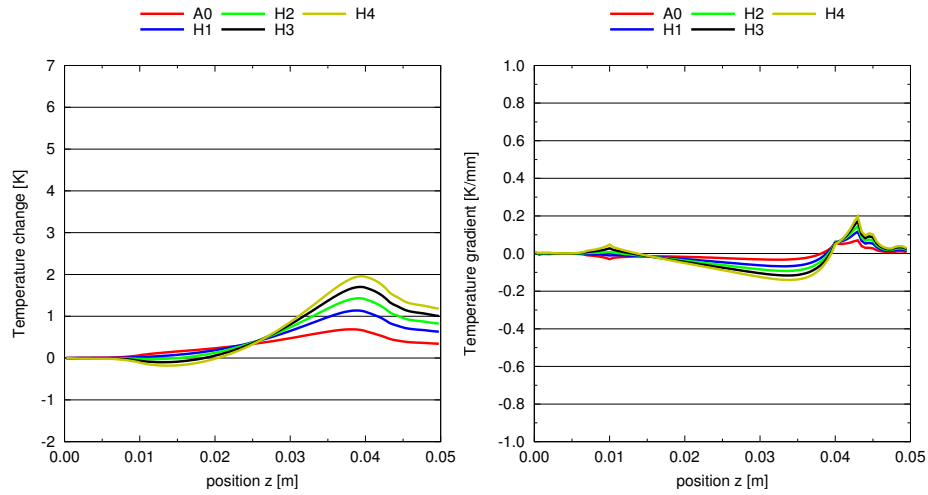
(c) Potentials and average current density

Fig. 3.34 Cathodic electronic tortuosity dependency of temperature, potential and average current density

交換電流密度： 交換電流密度は本研究において、熱生成項としての電気化学性能を表すための主要なフィッティングパラメータとして扱っているため、本項において温度分布に与える影響を検討する。結果を図 3.35 に示す。温度分布はこれまで見当を行った変数と比較して、傾向と変化量ともに大きな影響があった。変化、傾向ともに最も影響大きかったのは、条件 H4 であり最も大きな変化は $z = 40 \text{ mm}$ における $+1.30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ であった。また、 $z = 15 \text{ mm}$ において $-0.33 \text{ }^{\circ}\text{C}$ の変化がみられ、円筒の集電側とその反対側においてことなる向きに変化を示していた。これはらの違いは、図 3.35c に示した平均電流密度の変化によるもので、平均電流密度の上昇はオームの法則に伴う E_1 の電圧降下を発生させる。これは円筒のガス供給側では過電圧が低くなっていることを示し、結果的に発熱量の減少により温度は低下している。一方で、集電側では電流密度の増大により反応電流が増え発熱量が増大おり、温度の上昇につながっている。電圧 E_1 は交換電流密度の増加に対して大きく変化しているが、これはカソードイオンの屈曲度の場合と同様に平均電流密度変化に伴うものであり、 $E_2 - E_1$ を平均電流密度に対する変化としてとらえると 0 点を通る直線で表すことができるため、交換電流密度ではなく円筒軸方向の抵抗に影響されていることがわかる。

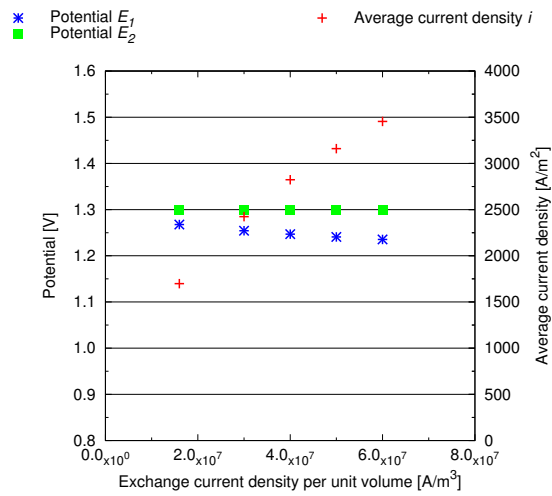
Table 3.14 Calculation conditions to evaluate the effect of exchange current density

Case	$i_{0c} \text{ \& } i_{0a} [\text{A/m}^2] \text{ at } 1123.15 \text{ K}$	$\gamma_c [\text{A/m}^2 \text{ K}]$	$\gamma_a [\text{A/m}^2 \text{ K}]$
A0	1.60×10^7	5.43×10^9	1.58×10^{10}
H1	3.00×10^7	1.02×10^{10}	2.97×10^{10}
H2	4.00×10^7	1.36×10^{10}	3.96×10^{10}
H3	5.00×10^7	1.70×10^{10}	4.95×10^{10}
H4	6.00×10^7	2.04×10^{10}	5.94×10^{10}



(a) Temperature distributions

(b) Temperature gradient distributions

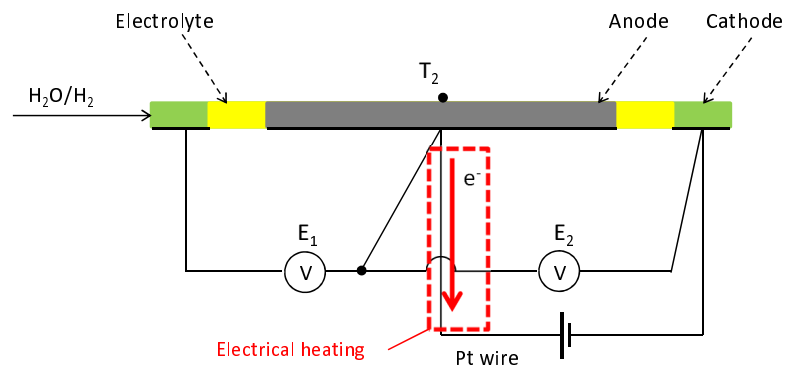


(c) Potentials and average current density

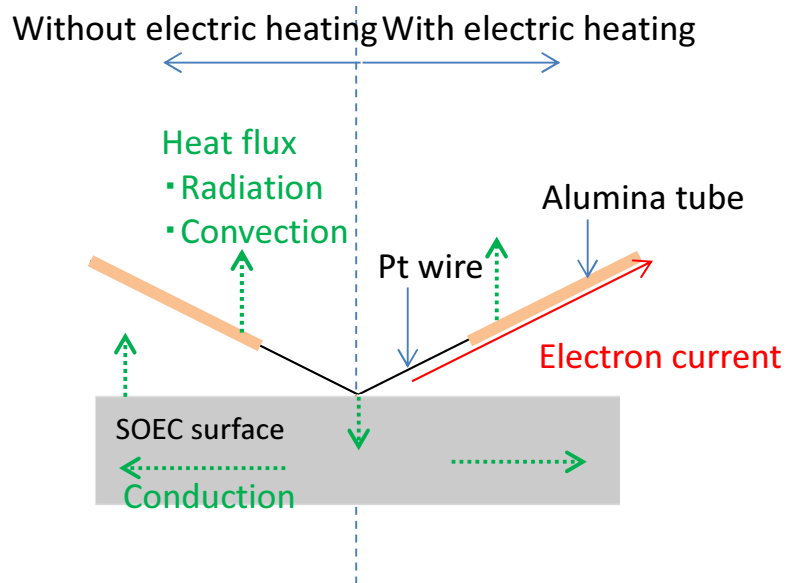
Fig. 3.35 Exchange current density dependency of temperature, potential and average current density

3.2.5 集電用白金線の通電加熱による影響

実験により得られた T_2 の温度変化と数値計算から得られた温度変化は、実験精度の範囲内ではあるものの、他二点 (T_1 , T_3) と比較して、実測値と計算値に差が大きい傾向にある。特に、1.2 V の電圧条件では、吸発熱の傾向が実験毎に異なっている。本項ではこの要因について考察を行った。本実験では、白金ペーストと白金線を使用して円筒周囲の電極から集電を行っているが、図 3.36a に示した位置では電解に必要なすべての電流が白金線に集中しており通電加熱が起きている可能性が有る。そして、測定点 T_2 はこの位置の近くに配置されていたことから白金線の通電加熱の影響を受けていた可能性がある。そこで、図 3.36b のモデルを用いて白金線の温度分布を解き、熱伝導による白金線からセルへの流入熱量を計算することで位置 T_2 の温度変化に補正を行った。セルへ流入した熱は、セルと白金線の接触点を中心に左右幅 0.75mm の区間に対して均等に流入するものとした。これは図 2.12, 2.13 に示すように、白金線取り付け位置付近の巻き付け回数が周囲より多いためである。白金線の熱伝導率は 81 W/mK、放射率は 0.3 とし、放熱面積は白金線表面積を用いた (直径 0.2 mm)。ただし、アルミナ製の被覆管で覆われている部分においては拡大伝熱面を想定し、アルミナ管表面積 (直径 1 mm) を放熱面積とした。またアルミナ管の放射率は 0.5 とした。その補正後の結果を、実験結果およびこれまでの数値計算の結果と同時に示したものを図 3.37 に実験毎にまとめて示した。これらの結果から、 T_2 の温度は、電流に依存して温度上昇方向にのみ変化する誤差を持っていた可能性が示された。そのため、数値計算から 1.0 K 未満という小さい温度低下傾向が予想されていた 1.2 V の印加条件において、この通電加熱が要因となり実測の温度変化が発熱側に転じてしまっていた可能性が示された。しかし同時にこれらの結果を踏まえても、温度変化が 1.3 V や 1.4 V の電圧条件において $T_1 < T_2 < T_3$ となっており、軸方向に流れる電子電流に依存した温度分布の傾向に変わりがないこと、また 1.1 V 電圧条件においては数値計算および実験からも温度の低下が確認されており傾向への影響が無く、数値計算的にもその違いは 0.2 K 以内に収まっていた。



(a) The location of Pt wire



(b) Electric heating model of current collecting Pt wire

Fig. 3.36 schematic illustration for electric heating of current collecting Pt wire

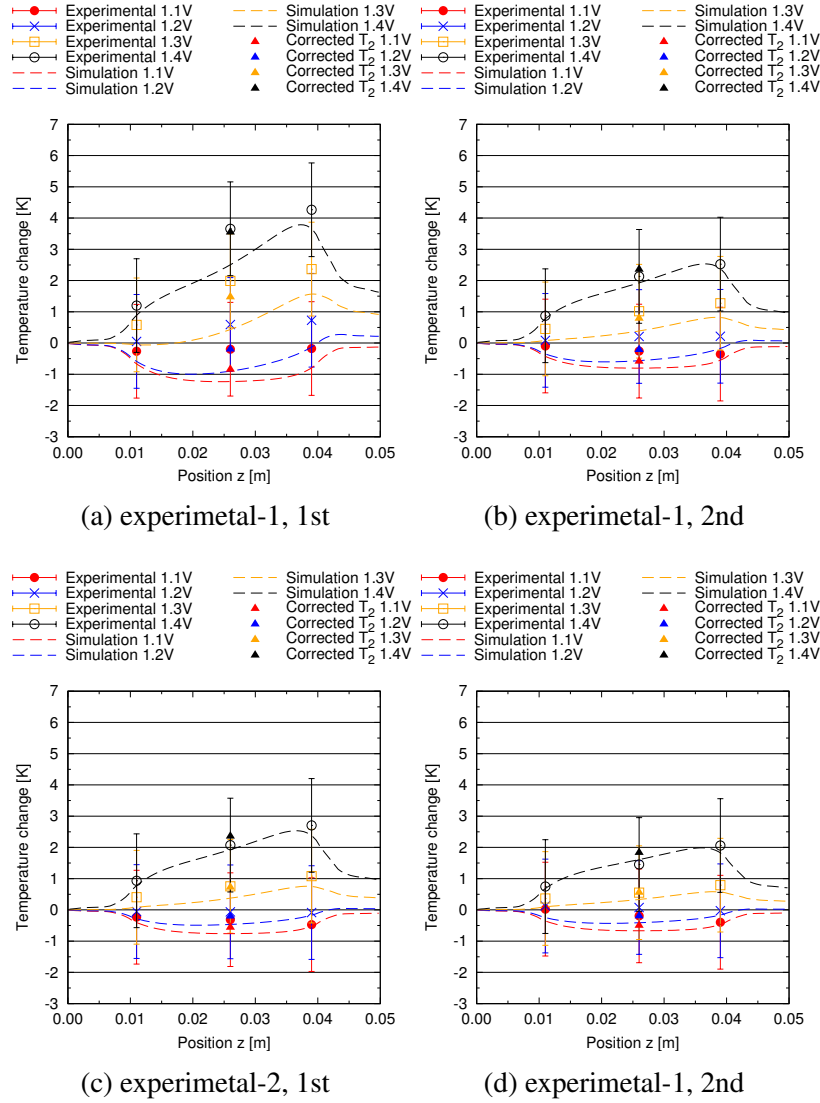


Fig. 3.37 Effect of geometry for the temperature distribution

3.2.6 幾何形状が温度分布に与える影響

これまで、本章では実験で用いたセルを対象に数値計算を行い、温度分布およびその発生要因を明らかにしてきた。しかし、SOECの使用用途により円筒の直径や長さ、あるいはこれらのアスペクト比は異なると想定される。そこで本項では、図 3.38 に示す円筒直径 d 、円筒長さ L 、電極厚さ t_a, t_c 、電解質厚さ t_e を変数として、幾何形状が温度分布に与える影響について数値解析的に検討した。

計算条件

幾何形状以外の計算条件については表 3.3 と同様である。ただし、供給ガス流量については、原料利用率が反応過電圧に与える影響を揃えるために（case 0）に対する反応面積の倍率に合わせて等倍した。表 3.15 に幾何形状に関する計算条件を示し、表 3.16 には各種変数の基準条件（case 0）に対する倍率をまとめた。直径および円筒長さについては case 1 - case 5 までの条件全てにおいて二倍とした。また、円筒長さについては水素極長さ、酸素極長さ、電解質長さおよび水素極集電幅のすべてを等倍し比率は一定としている。Case 0 はすべての長さをこれまでの実験で用いたセルに合わせた基準条件である。Case 1 は各パラメータを全て 2 倍している。Case 2 は直径、長さを 2 倍にする一方で、厚さ方向への拡散抵抗や電荷輸送抵抗によるエネルギー損失を防ぐ目的で部材厚さを基準条件と同様の値を用いた。Case 3 および case 4 は考え方は case 2 と同様であるが、これまでの考察から温度分布および電気化学性能に水素極における円筒長さ方向への電子輸送抵抗が強く影響していることが明らかとなっていることから、電極を厚くすることで軸方向の電子輸送抵抗を軽減し、温度分布の均一化および電気化学性能の向上を目指した条件である。Case 5 は case 1 に対して、酸素極を厚くした条件である。

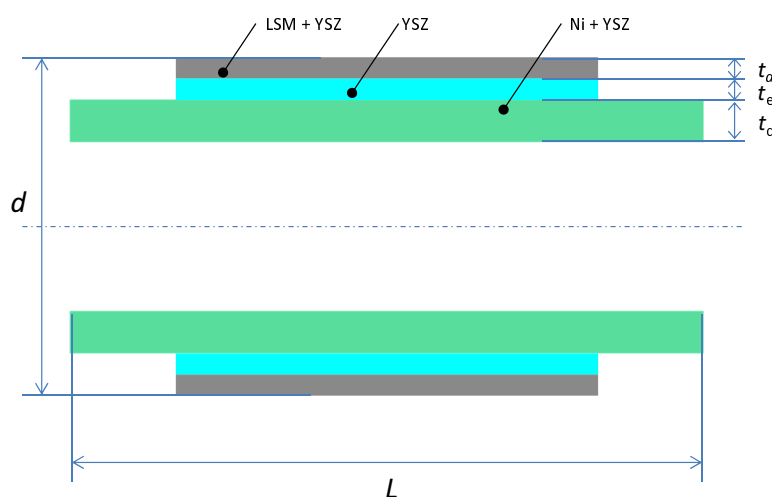


Fig. 3.38 Schematic illustration of a microtubular SOEC

Table 3.15 Calculation conditions for comparison of geometry effects

Parameters	case 0	case 1	case 2	case 3	case 4	case 5
Diameter d [mm]	2	4	4	4	4	4
Length L [mm]	50	100	100	100	100	100
Thickness of electrolyte t_e [mm]	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02	0.04
Thickness of cathode t_c [mm]	0.20	0.40	0.20	0.40	0.80	0.40
Thickness of anode t_a [mm]	0.02	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02
Flow rate of H_2O/H_2 [mL/min]	80	320	320	320	320	320

Table 3.16 Calculation conditions for comparison of geometry effects (Expressed in magnification with respect to case 0)

Parameters	case 0	case 1	case 2	case 3	case 4	case 5
Diameter	2^0	2^1	2^1	2^1	2^1	2^1
Length	2^0	2^1	2^1	2^1	2^1	2^1
Thickness of electrolyte	2^0	2^1	2^0	2^0	2^0	2^1
Thickness of cathode	2^0	2^1	2^0	2^1	2^2	2^1
Thickness of anode	2^0	2^1	2^0	2^0	2^0	2^0
Flow rate of H_2O/H_2	2^0	2^2	2^2	2^2	2^2	2^2

計算結果

計算は各条件において 1.1 V, 1.2 V, 1.3 V, 1.4 V の電圧に対して行った。はじめに、各条件の平均電流密度-電圧特性を図 3.39 に示す。また、円筒 SOEC の外見を、 z 座標に対する関係として図 3.40 にまとめた。この座標を用いて、この後の温度分布および温度勾配の結果を示す。温度分布は図 3.41 に示し、図 3.42 には温度分布を、位置を円筒長さで除した無次元位置に対してまとめたものを示す。図 3.43 には温度勾配分布を、図 3.44 には無次元位置に対する温度勾配分布を示した。電解性能は case 1 は case 0 と近い性能となり、case 2 から case 5 においては、case 0 よりも低い性能となった。無次元位置に対する温度分布について、1.1 V および 1.2 V の条件では case 1 から case 2 のどの条件でも大きな変化は見られずその違いは反応部と非反応の境界における 0.5 K が最大であった。一方で、1.3 V および 1.4 V における計算結果からは温度分布が幾何形状により大きく異なることが示された。特に、case 0 と case 1 の違いが顕著であり、幾何形状が与える影響は温度分布と電解性能で異なることが示されている。

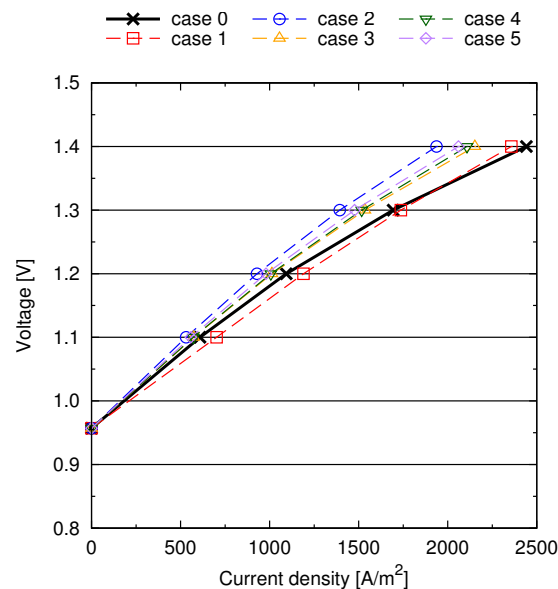


Fig. 3.39 Average current density - voltage characteristics

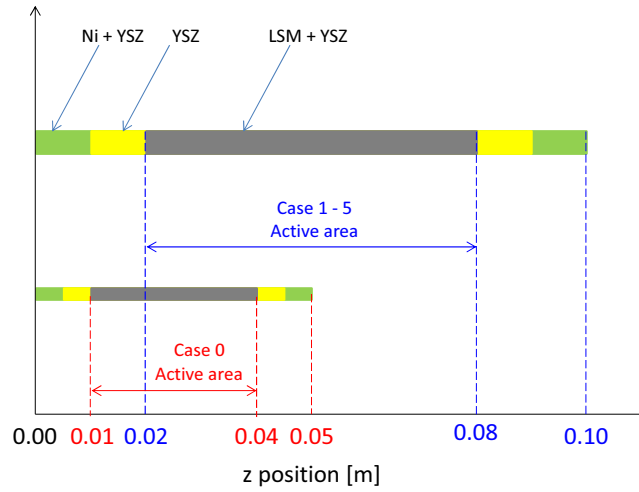


Fig. 3.40 Schematic illustration of geometric shape of microtubular SOEC for case 0 and case 1 - 5

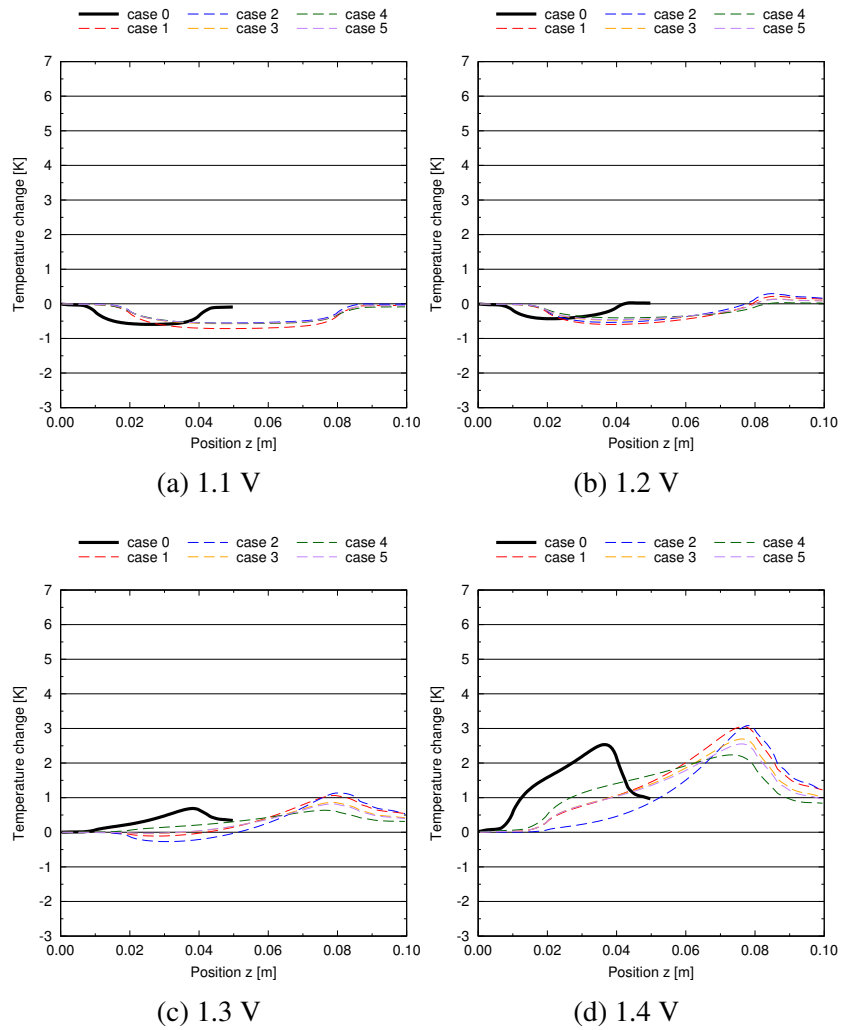


Fig. 3.41 Effect of geometry for the temperature distribution

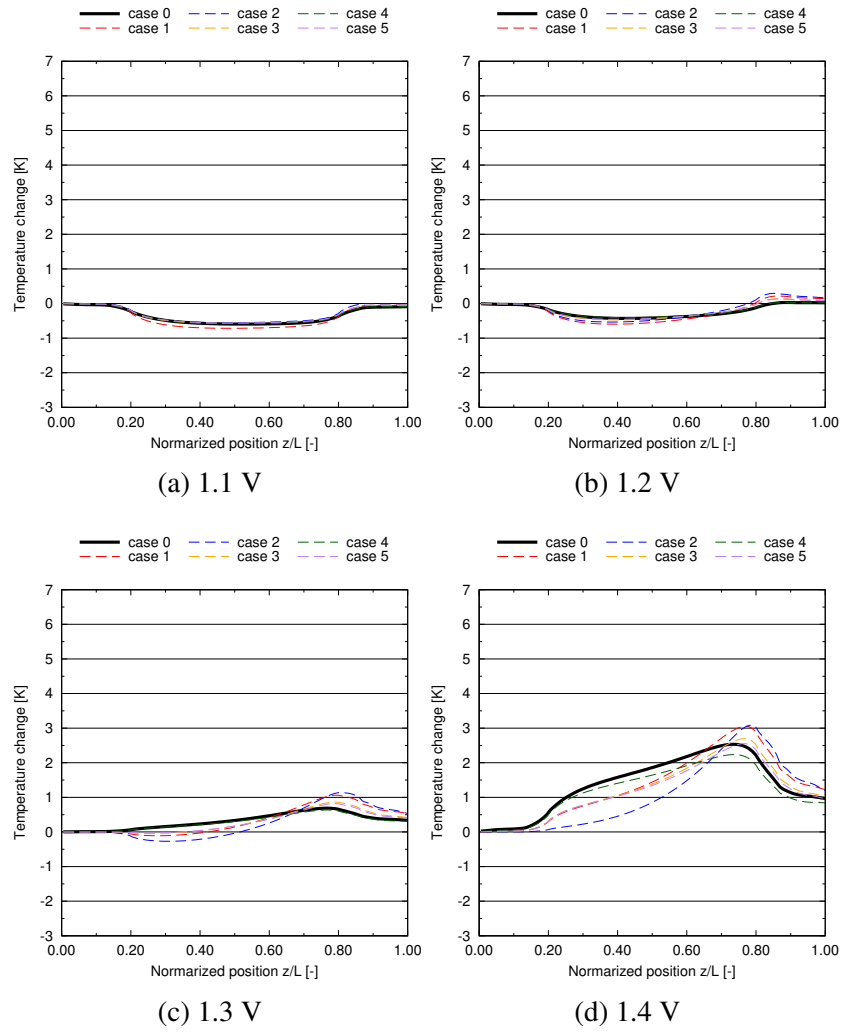


Fig. 3.42 Effect of geometry for the temperature distribution as a function of normalized position

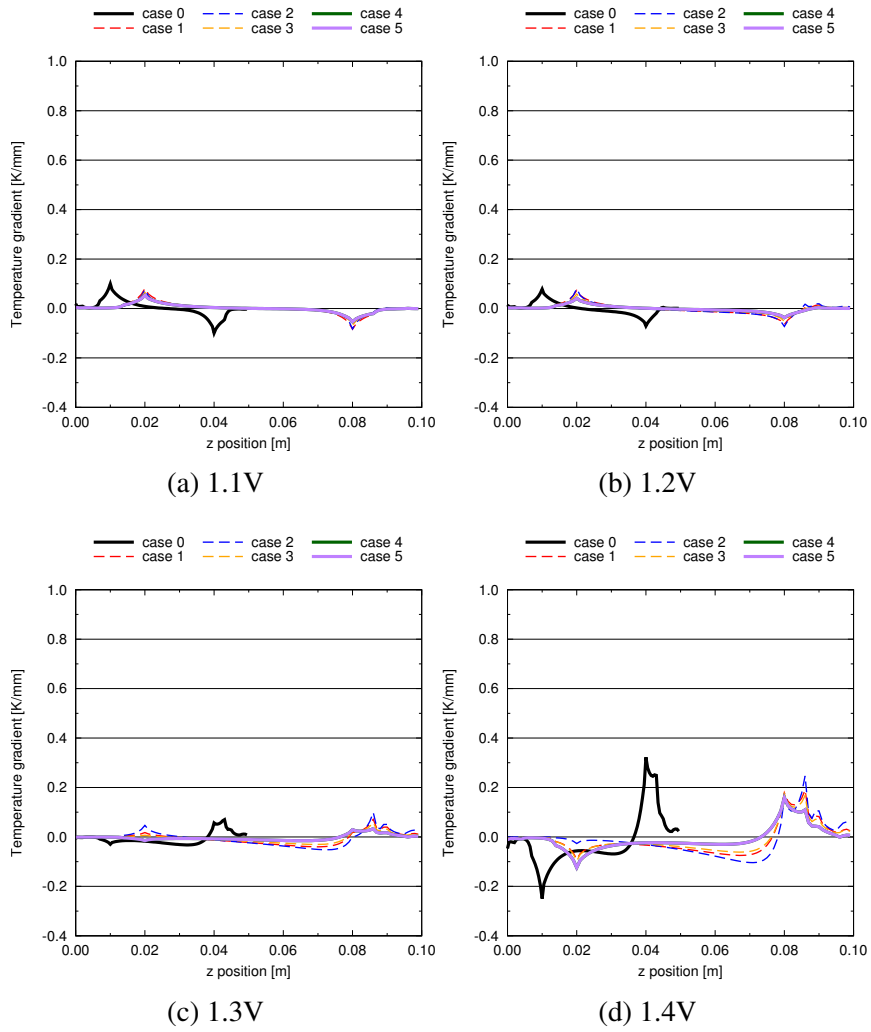


Fig. 3.43 Effect of geometry for the temperature gradient distributions

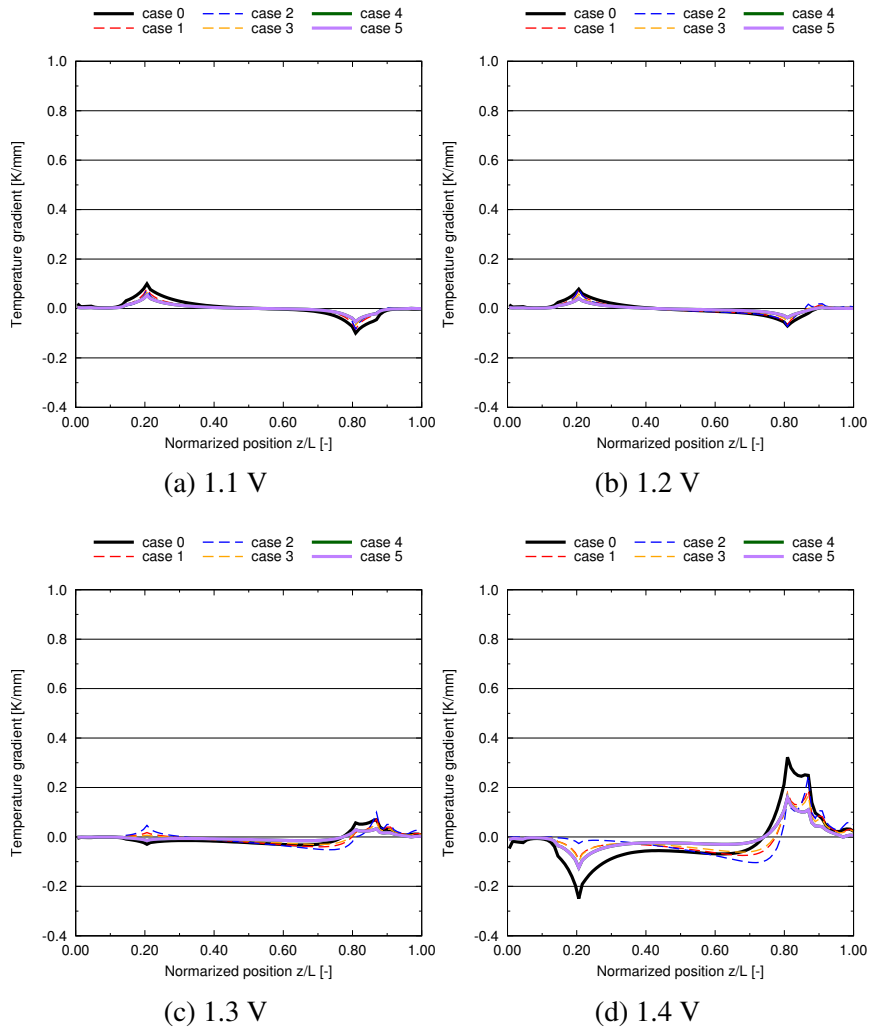


Fig. 3.44 Effect of geometry for the temperature gradient distributions

平均電流密度に近い、case 1 と case 0 の温度分布について考察する。図 3.42 の 1.4 V においては、無次元位置 0.0 から 0.6 付近までは case 0 の方が case 1 よりも温度上昇が大きいが、0.6 から 1.0 までの区間では反対に case 1 の方が case 0 よりも温度上昇が大きくなっている。これは、円筒軸方向に流れる電子電流による過電圧の違いが影響している。case 1 は直径および長さがそれぞれ case 0 の 2 倍となっているため、反応面積は 2^2 倍になる。つまり、同様の電流密度では総電流量は 4 倍になる。一方で、円筒軸方向の電子抵抗については、case 1 の直径および水素極厚さはそれぞれ case 0 の 2 倍、つまり断面積は case 0 の 4 倍になっている。また、円筒長さについては 2 倍となっている。これらの形状の変化から計算した case 1 正味の抵抗は case 0 の 0.5 倍となる。円筒軸方向の電子輸送抵抗過電圧を電子抵抗と電流の積で近似すると、case 1 では case 0 の 2 倍となり性能の低下につながっていることがわかる。このことからアスペクト比を維持したまま、各種幾何形状を等倍すると電子輸送過電圧が大きくなってしまいうことが示された。加えて、この輸送抵抗過電圧の増大が電流密度分布の偏りにつながり、case 1 では case 0 よりも温度分布が偏った結果が得られている。

相互に酸素極厚さが変数である case 1 と case 5 の違いについて考察する。電解性能は酸素極が厚い条件 (0.04 mm) である case 1 が case 5 よりも高くなっていた。まず、酸素極内の過電圧はイオン輸送抵抗、電子輸送抵抗、反応抵抗の三種類に分けられる。これらの内、イオンおよび電子の輸送抵抗は電極が厚くなるほど大きくなり、性能の低下につながる要素であり、今回の傾向とは逆である。一方で、反応抵抗については、電極が厚くなることで有効反応場が拡大し局所の電流密度が低下することで性能が向上する可能性が有る。今回の性能の違いは、そもそも case 0 において電極が薄すぎたことで十分な反応場が確保できていなかったため、酸素極を厚くしたことで反応場が拡大し過電圧の低下につながっていた。温度分布としてみると、同一電圧による計算において、電解電流が異なることから発熱量に差があるため、性能の高い case 1 において最大温度が高くなっている。

相互に水素極厚さのみが変数である case 2, case 3, case 4 の違いについて考察する。電解性能としては、case 2 が最も低く、case 3 と case 4 の間では大きな変化は無かった。一方で、温度分布としてみると、case 2, case 3, case 4 の順に温度分布の偏りが大きくなっており、温度勾配が最も緩和され無次元位置に対す温度分布が case 0 と最も近くなっていたのは case 4 であった。先の考察と同様に円筒軸方向の電子輸送抵抗を考え、セル形状から軸方向の電子抵抗の倍率を算出すると、case 2 では水素極の断面積がおよそ 2.11 倍、長さが 2.00 倍になっており、その抵抗は 0.95 倍になる。case 3 では直径に加えて厚さが case 0 の 2 倍となっているため、断面積が 4.00 倍になり抵抗は 0.5 倍になる。case 4 ではさらに電極が厚くなり case 0 の 4 倍となっているため、断面積は 7.11 倍になり抵抗は 0.28 倍まで小さくなった。ここで、軸方向の電子抵抗による過電圧を軸方向の抵抗と総電流量の積で近似すると、電子輸送の過電圧を case 0 に揃えるためには、軸方向に流れる総電流量が 4 倍になっていることから、抵抗を 0.25 倍まで小さくする必要がある。その点から見ると電子輸送に伴う過電圧は case 4 が最も case 0 と最も近く、かつ小さいことが分かる。そのため、case 4 では反応電流分布が case 0 に最も近くなり、無次元位置に対する温度分布も case 0 と近い形になっている。しかし、水素極を厚くしたことで原料ガスの拡散抵抗

が増加し、反応部における電気化学性能は case 0 に比べ低くなっていた。また、このことが case 3 と case 4 の電解性能の差が小さい要因にもなっている。case 4 では case 3 よりも軸方向の電子輸送抵抗が小さくなる一方で、ガス拡散抵抗の増加に伴い反応抵抗が大きくなっていた。

以上のように、外形寸法をアスペクト比を維持して等倍した場合、軸方向の電子抵抗過電圧を揃えるように水素極の厚さを調整することで無次元位置に対する温度分布が近い形をとることが示された。ただし、水素極が厚くなることで拡散抵抗が増大することから、反応界面における原料ガス濃度が低下し Butler-Volmer の関係（式 2.14）により反応過電圧の増加を引き起こし、電解性能の低下につながる可能性が有る。また、case 3, case 4, case 5 のように電解性能が近く、反応面積に対する平均発熱密度が等しい条件においても、軸方向の抵抗過電圧が異なる場合は温度分布が異なっていることも計算から示された。

3.2.7 SOEC の配置に対する考察

本節では、水素極支持型の円筒 SOEC においては水素極の円筒軸方向の電子抵抗に起因した電子抵抗発熱が温度分布の形成に大きな影響を持ち、引いては集電位置が温度分布に影響を与えることを数値計算から示した。このことは、SOEC をスタック化する際に集電方法に注意することで SOEC の温度勾配を低減できる可能性を示している。

ここにその一例を示す。はじめに、大容量の電力貯蔵システムに SOEC を使用する際には、ここまで議論してきた円筒 SOEC 単セルを複数個まとめたスタックと呼ばれる構造を用いることになる。例えば、三菱日立パワーシステムズの開発している円筒 SOFC のスタック構造図⁽⁸⁰⁾ (3.45) を参考にすると図 3.46 のようにセルを配置する構造などが考えられる。その際に、これらのセルの集電を図 3.47 に示すような配線構造とすることで隣接するセル同士の温度分布を反転させ、スタックとしての温度分布を緩和できる可能性がある。ここでは SOEC 間の集電方法は、電流を減らしジュール発熱によるエネルギー損失を減らすため、直列接続とした例を示した。

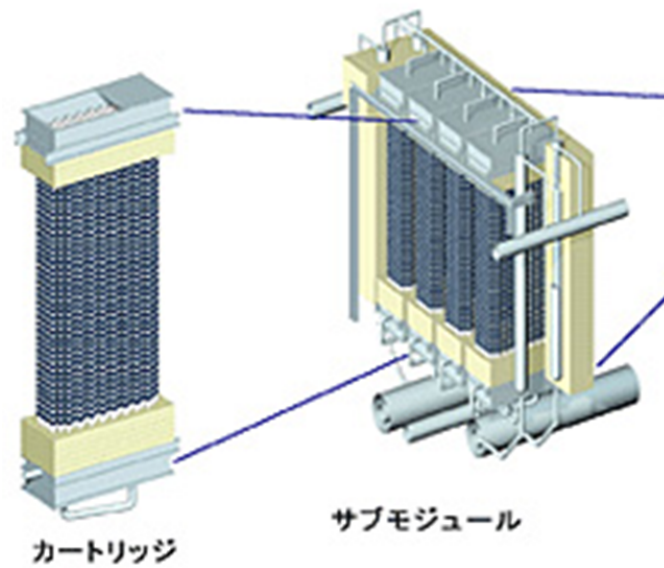


Fig. 3.45 Illustration of the tubular SOFC stack of Mitsubishi Hitachi Power Systems, LTD⁽⁸⁰⁾

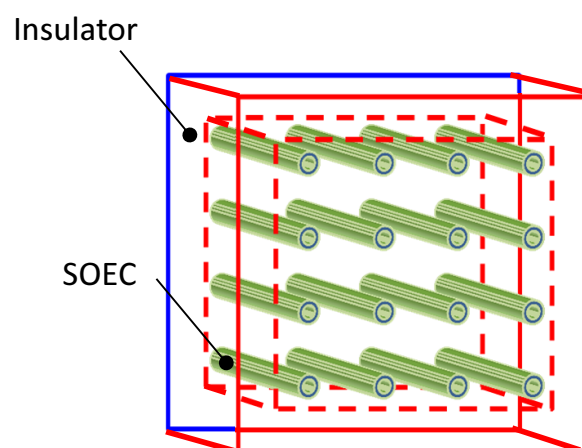


Fig. 3.46 Schematic illustration of the tubular SOEC Stack.

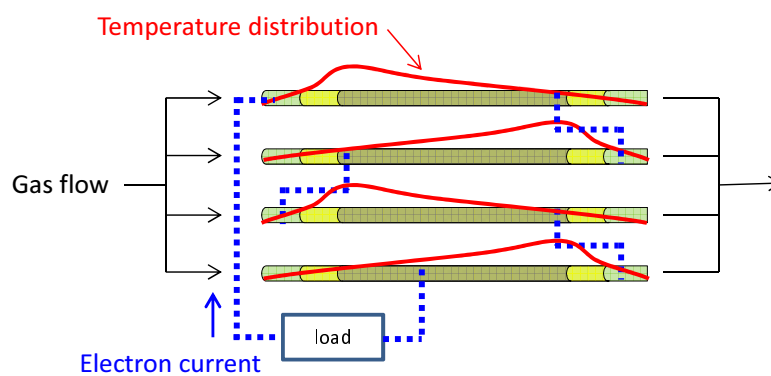


Fig. 3.47 The example of the current collecting method to reduce the temperature distribution.

3.3 第三章のまとめ

本章では、小型円筒 SOEC 単セルを用いて、水蒸気電解時の電流電圧特性、Ni+YSZ 電極両端における電子電位の違い、反応部の中央および両端の 3 点における温度変化を同時に測定する実験を行った。また、実験結果は第二章で紹介した数値計算モデルによる計算と比較を行い、円筒両端の電子電位差および温度勾配の発生要因について検討した。加えて、数値計算モデルの誤差発生要因に関して、熱・物質・電荷輸送・電気化学反応に関わる各変数を変化させることで温度分布および電気化学性能に与える影響を定量的に検討した。

実験結果

1.1 V, 1.2 V, 1.3 V, 1.4 V における電位測定から、小型円筒 SOEC のカソード片側の端部に集電体を取り付けた系においては、集電体近くのカソード電子電位に対し、円筒逆側における電子電位が高くなることを示した。また、1.1 V と 1.2 V の一部条件では開回路時と比較して温度が低下しており、低い電圧印加時における吸熱現象を測定した。1.3 V, 1.4 V の発熱条件では、温度変化は集電体側の反応部にて最も変化が大きく集電体から遠ざかるにつれて温度変化が小さくなっていくことを示した。

計算結果

数値計算モデルは交換電流密度をフィッティングパラメータとして用いることで、電流電圧特性を良く再現することができており、これを生成項として計算した温度分布と実測された温度変化の差は最大で 1.5 °C 程度であった。数値計算から、実験的に測定された円筒両端部の電子電位差は円筒軸方向の電子輸送抵抗に起因することが明らかになった。また、温度分布の発生要因は電子抵抗発熱・イオン抵抗発熱・反応過電圧発熱・エントロピー吸熱の 4 つの要因に分け議論を行った。その結果、各熱生成要因の分布はカソードの電子輸送抵抗に起因しており集電位置に依存した温度、電圧分布が発生していることが明らかになった。

温度分布に影響を与える要因

SOEC 構成材料の熱物性は温度分布に影響を与える一方で、本計算の温度変化範囲においては電気化学性能へ与える影響は小さいことが明らかになった。カソード側の物質輸送抵抗に影響を与える屈曲度は、原料利用率が低いこと、構成材料が薄くそもそもの拡散抵抗が小さいことから影響が小さく温度、電気化学性能とともに影響を与えていなかった。電荷輸送に関わる電子輸送屈曲度とイオン輸送屈曲度は、セルの内部抵抗の増減に寄与することから平均電流密度変化に正の相関をもって影響を与えていた。ただし、電子輸送の屈曲度はイオン輸送抵抗のそれとは異なり、電流密度分布自体に大きな影響を与えたことから温度分布の形状に影響を与えていた。具体的には電子輸送の屈曲度が小さくなるほど

反応電流はセル全体で均一になり，セル内温度勾配が小さくなることが明らかになった．交換電流密度は SOEC の反応過電圧に関わる変数であり，特に平均電流密度に対する影響が大きかった．また，平均電流密度の増大はオームの法則によりカソード内電子勾配を拡大させより極端な温度勾配の発生につながった．以上のように電荷輸送・電気化学反応に関わる変数はすべて，平均電流密度に影響を与え結果として円筒両端の電子電位差および温度分布にも影響を与えていた．ただしイオン輸送の屈曲度および交換電流密度は電子輸送抵抗への影響は無く平均電流密度の変化が間接的に円筒両端電位差へ影響を与えていたのに対し，電子輸送経路の屈曲度のみがカソード内電子輸送抵抗への影響と平均電流密度の両面からの影響を持っていた．

幾何形状が温度分布に与える影響

円筒 SOEC の外形寸法（円筒外形および長さ）をアスペクト比を維持して等倍にした場合，水素極の軸方向断面積を倍率の二乗値に地被けることで，無次元位置に対する温度分布が近い形をとることが示された．これは，円筒 SOEC の外形を大きくする際には肉厚を外形寸法の倍率よりも，大きな倍率にしなければ無次元長さに対する温度分布が一致しないことを示している．ただし，水素極が厚くなることで拡散抵抗が増大することから反応過電圧の増加を引き起こし，電解性能の低下につながる可能性が有る．また，同じ外径寸法（円筒外径，長さ）を持ち，平均電流密度－温度特性も近い値をとるセルを設計したとしても，水素極の厚さが異なり，軸方向の抵抗過電圧が異なる場合は，異なる温度分布を示す可能性が計算から示された．このことは，例えば電解セルの試験を同型の小型セルを利用して行う場合においても，単純にアスペクト比を揃え部材厚さや外形寸法を等倍し，電気化学性能を合わせたとしても軸方向の電子抵抗を揃えなければ実際の温度分布を想定することはできないことを示している．

第4章 小型円筒 SOEC の非定常温度応答

本章では，電力貯蔵に際して太陽光や風力発電の出力変動に伴い SOEC に非定常応答が求められることを想定して数値解析的に小型円筒 SOEC にステップ状の電圧印加，あるいは一定速度で印加電圧を変化させた場合のセル表面温度分布を予想した．結果として，一定速度で印加電圧を変化させた場合，定常計算では表れなかった温度勾配のピークが発生していることが示された．この温度勾配の発生は SOEC の耐久性や信頼性につながる可能性がある．そこで，この温度勾配の低減のために，一定速度の電圧変化とステップ状の電圧印加を組み合わせた制御を提案し考察を行ったので報告する．

4.1 電圧掃引条件における電流・温度測定

本項では開回路電圧，1.4V，開回路電圧の順に各電圧間を 5mV/s で掃引した際の電流電圧特性を測定した．

4.1.1 実験条件

開回路を始点として 1.4V まで 5mV/s で電圧 E_2 を掃引し，その後 1.4V から開回路まで -5mV/s で掃引を行った．実験条件は表 4.1 にまとめた，電圧印加の方法が異なるが流量や温度は第三章と同様である．

Table 4.1 Experiment conditions

Parameters	Values	Units
SOEC operating temperature	1123	[K]
H ₂ flow rate (based on 298.15 K and 1 atm)	40	[mL/min]
H ₂ O flow rate (based on 298.15 K and 1 atm)	40	[mL/min]
Air flow rate (based on 298.15 K and 1 atm)	50	[mL/min]
Potential sweep speed	0.05	[V/s]

4.1.2 実験結果

初めに第二章で紹介した，温度測定的位置および電圧の測定区間をまとめた実験装置図(図 2.10)を参考のために改めて図 4.1 として示す．測定結果は図 4.2 に三回分をまとめて示した．電流電圧特性は，すべての条件に付いて第二章における定常状態の電圧と同様に $E_2 > E_1$ の関係にあった．温度特性は，まず全ての条件に付いて T_1 , T_2 , T_3 に温度の応答遅れと思われるヒステリシスが表れていた．また，温度はどの条件でも 1.1 V で開回路からの温度低下が最大となっており，1.1 V 以降では全ての温度は上昇傾向に転じていた．開回路からの温度変化は吸熱が起きている低電圧では明らかな違いが表れていない一方で，1.25 V 以降では T_1 を除く T_3 , T_2 の温度変化が 0 K を超え発熱に転じている．温度上昇速度は測定点により異なり 1.1 V 以降では $T_3 > T_2 > T_1$ とカソード集電体に近いほど速かった．

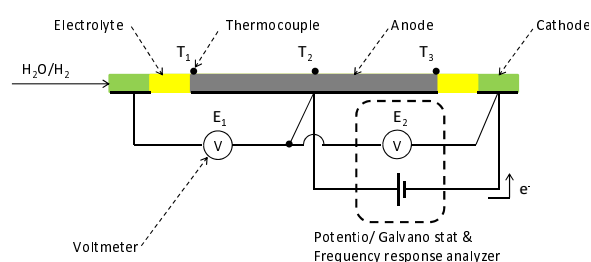


Fig. 4.1 Experimental equipment for electric and temperature measurements. (the figure is same of fig. 2.10)

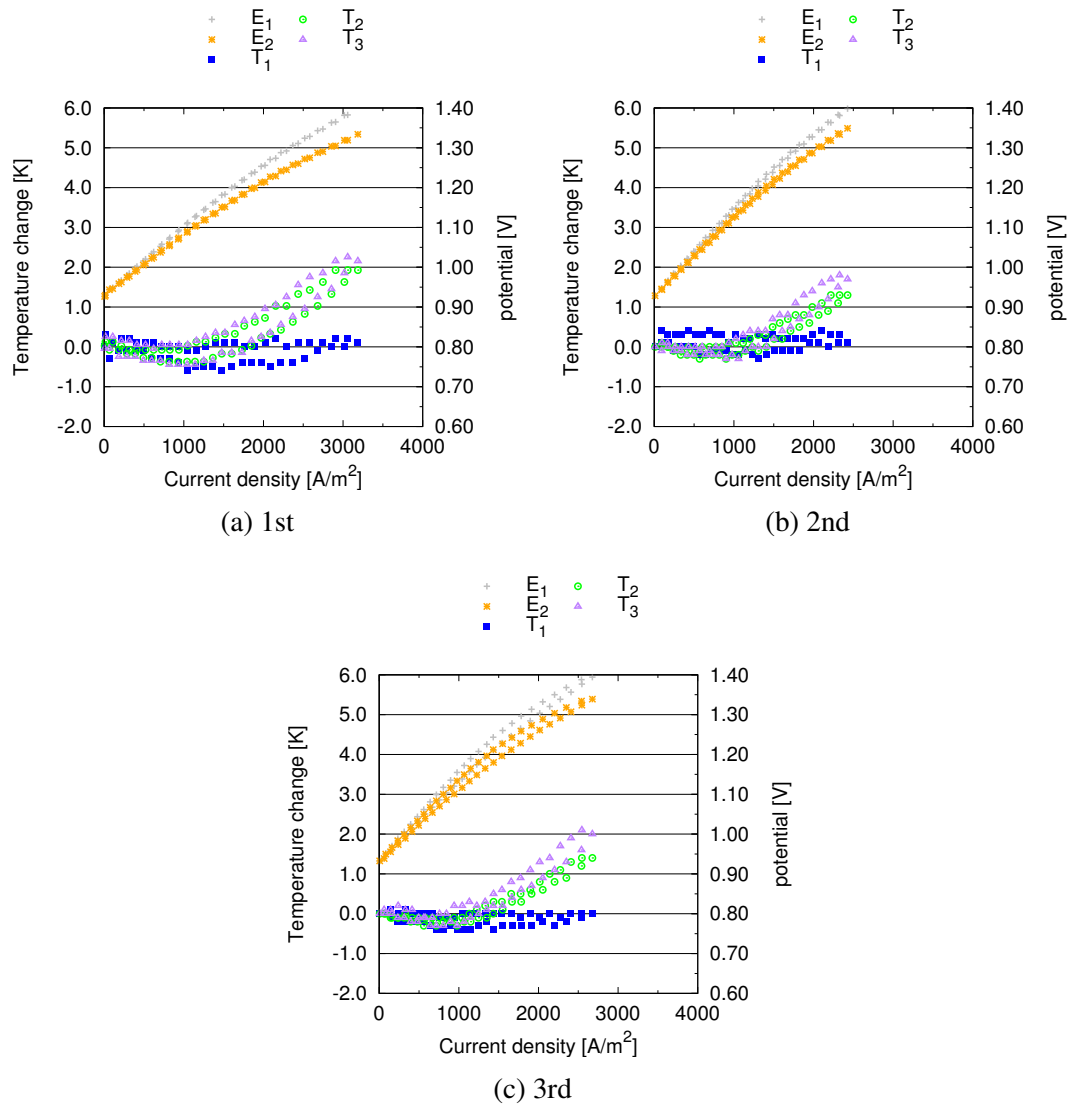


Fig. 4.2 Voltage and temperature characteristics as a function of average current density by potential sweep method

4.2 非定常温度分布応答計算

本項では開回路電圧，1.4 V，開回路電圧の順に各電圧間を 5 mV/s で掃引した際の電流電圧特性と温度特性に関して数値計算を行い実験と比較を行った。

4.2.1 計算条件

数値計算は実験を再現するために，掃引速度を 5 mV/s として開回路，1.4 V，開回路の順番に電圧 E_2 を変化させた．計算条件は，実験結果と比較を行う際には，電流電圧特性を実験結果と合わせた表 4.2 の条件を用いた．一方で，定常状態と非定常応答中の温度分布の比較については，第二章の基準条件を用いた表 4.3 の条件を使用した．

Table 4.2 Calculation conditions for comparison of experimental and numerical results

Parameters	Values	Units
$i_{0\ a}, i_{0\ c}$ (at the 1123.15 K)	1.90×10^7	[A/m ³]
γ_c	6.44×10^9	[A/m ³ K]
γ_a	1.88×10^{10}	[A/m ³ K]
H ₂ flow rate	40 .0	[mL/min]
H ₂ O flow rate	40 .0	[mL/min]
Thermal conductivity of cathode	11.00 ⁽⁷⁸⁾	[W/m K]
Thermal conductivity of electorlyte	2.7 ^(34, 78)	[W/m K]
Heat transfer coefficient of anode surface	2.00	[W/m ² K]
Thermal emissivity of cathode surface	0.50 ⁽⁷⁹⁾	[-]
Tortuosity of electronic conductivity	3.13	[-]
Tortuosity of ionic conductivity	3.00	[-]
Bragman's coefficient	1.5	[-]
Potential sweep speed	0.05	[V/s]

4.2.2 計算結果

平均電流密度に対する電圧・温度変化

実験に合わせ，表 4.2 の条件で計算した結果を図 4.3 に示す．第二章における定常状態と同様に，すべての計算区間において電圧 E_2 は E_1 より大きかった．また温度は実験の測定点と合わせて示した各点において 1.1 V 付近において負の方向に最大となりそれ以降は温度の変化は正の方向に変化した．この際， T_3 と T_2 については往路復路の全区間において $T_3 > T_2$ となっていた．

Table 4.3 Calculation conditions of base case (case-A0)

Parameters	Values	Units
i_{0a}, i_{0c} (at the 1123.15 K)	1.60×10^7	[A/m ³]
γ_c	5.43×10^9	[A/m ³ K]
γ_a	1.58×10^{10}	[A/m ³ K]
H ₂ flow rate	40 .0	[mL/min]
H ₂ O flow rate	40 .0	[mL/min]
Thermal conductivity of cathode	11.00 ⁽⁷⁸⁾	[W/m K]
Thermal conductivity of electorlyte	2.7 ^(34, 78)	[W/m K]
Heat transfer coefficient of anode surface	2.00	[W/m ² K]
Thermal emissivity of cathode surface	0.50 ⁽⁷⁹⁾	[-]
Tortuosity of electronic conductivity	3.13	[-]
Tortuosity of ionic conductivity	3.00	[-]
Bragman's coefficient	1.5	[-]
Potential sweep speed	0.05	[V/s]

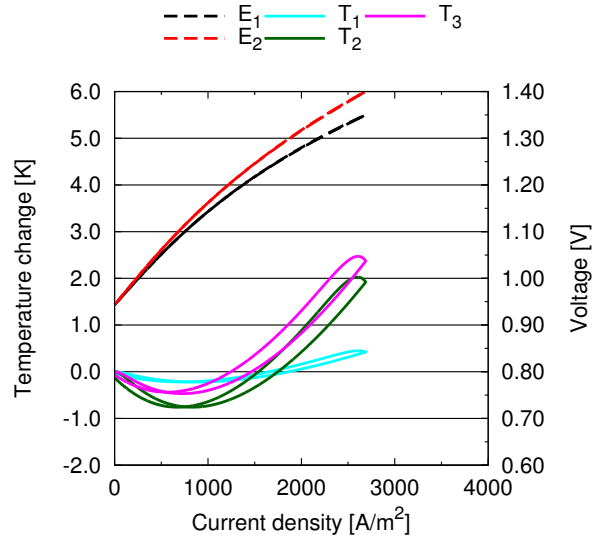


Fig. 4.3 Voltage and temperature characteristics as a function of average current density by potential sweep method

4.2.3 実験結果と数値計算の比較

測定結果と数値計算の結果を電圧・温度変化の電流密度に対する変化として図 4.4 にまとめて示した。サンプリング周期は、1 point/s で行っているが、ここでは見やすさのために 5 秒間隔で結果を示した。電流電圧特性に着目すると、第三章とは異なり交換電流密度のフィッティングパラメータを電圧毎に変化させることなく実験と良好な一致を示していることが見て取れる。ただし、実験と計算では開回路電圧に 18 mV 程度の違いがあるため、これは、定電圧印加実験とは異なり往復でも 3 分程度の短時間で掃引を行ったことで電極構造の変化が小さく交換電流密度に大きな影響を与えなかったためと考えている。一方で、反応物質の吸着速度、脱離速度の差と思われるヒステリシスが往復で表れているが、最大でも 100 A/m² 程度にとどまっている。

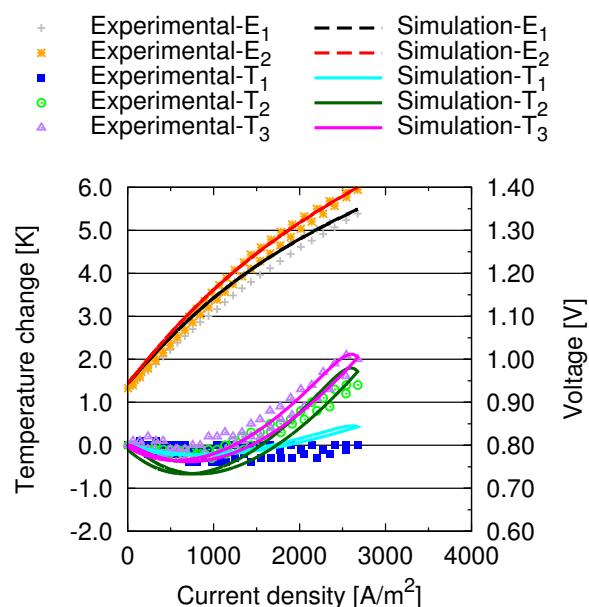


Fig. 4.4 Comparing i-V curves with 5mV/s simulation and experimental

温度は、電流密度に対して測定点毎にまとめたものを図 4.5 に示し、位置に対してまとめたものを図 4.6 に示した。T₁、T₂、T₃ に関する計算結果はそれぞれ 1.4V 時点において T₃ > T₂ > T₁ となっており、数値計算が実験結果を良く表せている。電圧掃引の往復時に表れる温度のヒステリシスについても、復路では往路以上の温度となっており計算と実験で定性的に同じ傾向を示している。また電圧掃引の折り返し電圧である 1.4V において、温度の違いは T₁ が +0.5 °C、T₂ が +0.5 °C、T₃ が +0.3 °C 程度であった。T₃、T₂ はすべての測定点で温度変化が開回路に対して負となっている 1.1 V の印加電圧において温度変化は往路で 0.1 °C 未満にとどまっている。ただし、T₂ の往復および T₃ の復路については、第二章の定常温度分布と同様に温度低下が最も大きい 1.1 V 付近において、計算が実験を 0.5 °C 程度下回っていた。定量的には最大で ± 0.5 °C の違いがある一方で、温度変化が負の方向に最大になる電圧は良く一致している。T₂ については、温度変化が 0K となる部分が、往路復路それぞれについて平均電流密度としては 300 A/m² 程度計算が実験よりも大きい、これを電圧としてみた場合、30mV 程度の違いであった。

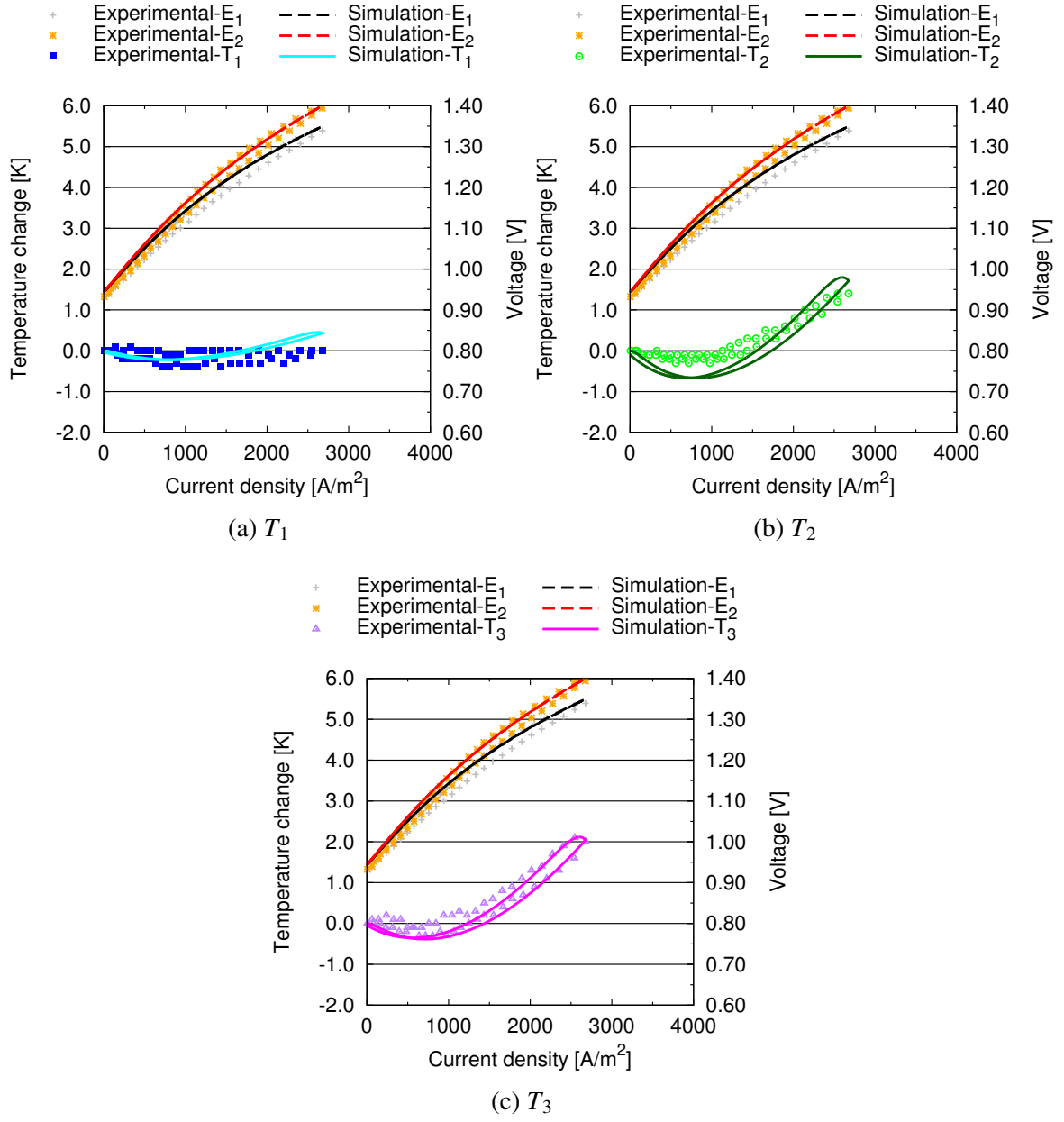


Fig. 4.5 $i - \Delta T$ characteristics for each measured point

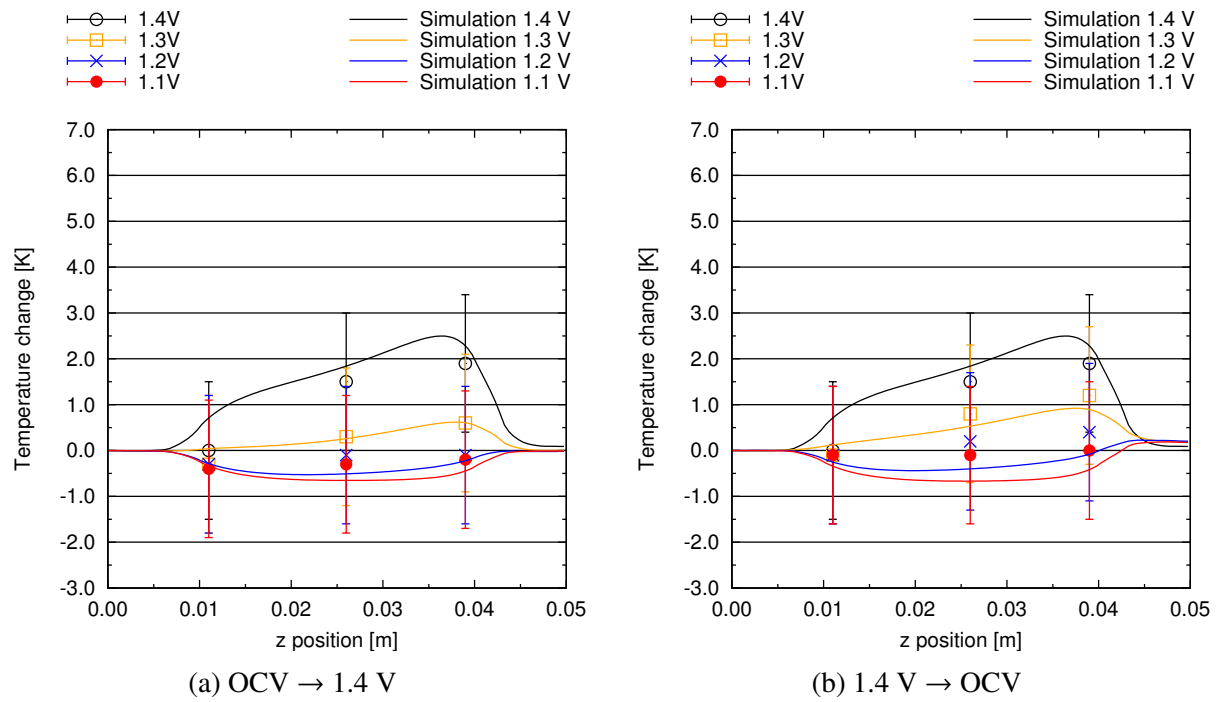


Fig. 4.6 Comparison of experimental and numerical temperature distribution responses of a micro-tubular SOEC

4.2.4 電圧掃引にともなう温度分布応答に対する考察

ここでは、電圧掃引に伴う温度分布の変化について示した。結果は開回路から 1.4 V までの”上り”と、1.4 V から開回路までの”下り”に分け図 4.7 に示した。また、比較のため定常状態における温度分布を 4.7c に示した。上りの条件（図 4.7a）と定常状態（図 4.7c）を比較すると、1.1 V の条件を除いた全ての条件において”上り”条件の温度変化量が定常状態に対して小さくなっており、1.4 V を例にとると 0.4 K 程度の違いが見て取れる。特に、ガスシールのために熱容量が大きくなっている部分（ $z = 43 \text{ mm} \sim 48 \text{ mm}$ ）の応答が遅く 1.4 V に着目すれば 1.5 K 程の違いが表れている。また、非定常と定常状態だけではなく電圧掃引の往復でも温度分布に違いが表れていた。”上り”条件（4.7a）と”下り”条件（4.7b）の結果からは、同一の電圧印加条件であっても温度分布に違いがあることが見て取れる。これは、温度応答が図 4.7c に示す定常状態に達していないにも関わらず、電流電圧が変化し熱生成量が変化することで引き起こされている。例えば、一様な温度の開回路から電圧を上昇させている上り条件においては 1.3 V における温度変化分布は定常状態よりも小さくなっている。しかし、一度 1.4V に到達し電圧を下降させている最中の 1.3 V では温度履歴の影響を受け定常状態よりも反応部における温度変化分布は高くなっている。この傾向が、平均電流密度分布において発生していた温度のヒステリシスとなっていた。

この様に温度分布としてみた場合、印加電圧 1.4 V の場合を例にとると温度変化は全体として定常状態と比較して非定常動作時は低くなっていた。しかし、非定常動作時の最大温度が定常値に対して 0.5 K 程度低下している一方で、シール部分の温度は 1.5 K 程度低下しているため、温度勾配は反対に大きくなっていた。この温度勾配を、”上り”条件、”下り”条件、定常状態についてまとめた結果を図 4.8 にまとめた。温度勾配は $(T_z - T_{z+1})/\delta z$ として算出している。図 4.8a の”上り”条件と図 4.8c の”下り”条件を比較すると、特に、発熱モードである 1.4V、1.3V について大きな違いが表れていることが見て取れる。定常状態についてみると、温度勾配のピークは印加電圧 1.4 V の条件では $z = 10 \text{ mm}$, $z = 40 \text{ mm}$ および $z = 43 \text{ mm}$ に表れ、その大きさはそれぞれ -0.26 K/mm, 0.35 K/mm および 0.28 K/mm 程度となった。ピークの発生位置はすべての電圧印加条件に共通しており、ここでは便宜的に $z = 10 \text{ mm}$ を z_1 , $z = 40 \text{ mm}$ を z_2 , $z = 43 \text{ mm}$ を z_3 と呼ぶことにする。”上り”条件における 1.4V 印加条件においても定常状態とピークの位置は同様に z_1 , z_2 , z_3 の三か所となったが、 z_2 および z_3 におけるピークの値は大きく異なっていた。 z_2 において温度勾配は 0.41 K/mm であり、 z_3 において温度勾配は 0.54 K/mm であった。特に z_3 における温度勾配の違いが顕著であり、定常状態においては z_2 における勾配が z_3 におけるそれを上回っていたにもかかわらず”上り”条件では逆の傾向となっていた。この傾向は、1.3 V の電圧印加条件においても同様であり、1.1 V においても正負は逆転するものの同様の傾向を示した。また、”下り”条件（図 4.8b）では定常値に対する定性的な傾向は”上り”条件と等しかった。

このような非定常応答時の温度勾配の変化は、数値計算モデル（図 4.9）におけるシール部分（ $z = 2 \text{ mm} \sim 7 \text{ mm}$, $z = 43 \text{ mm} \sim 48 \text{ mm}$ ）の温度応答に起因している。シール部

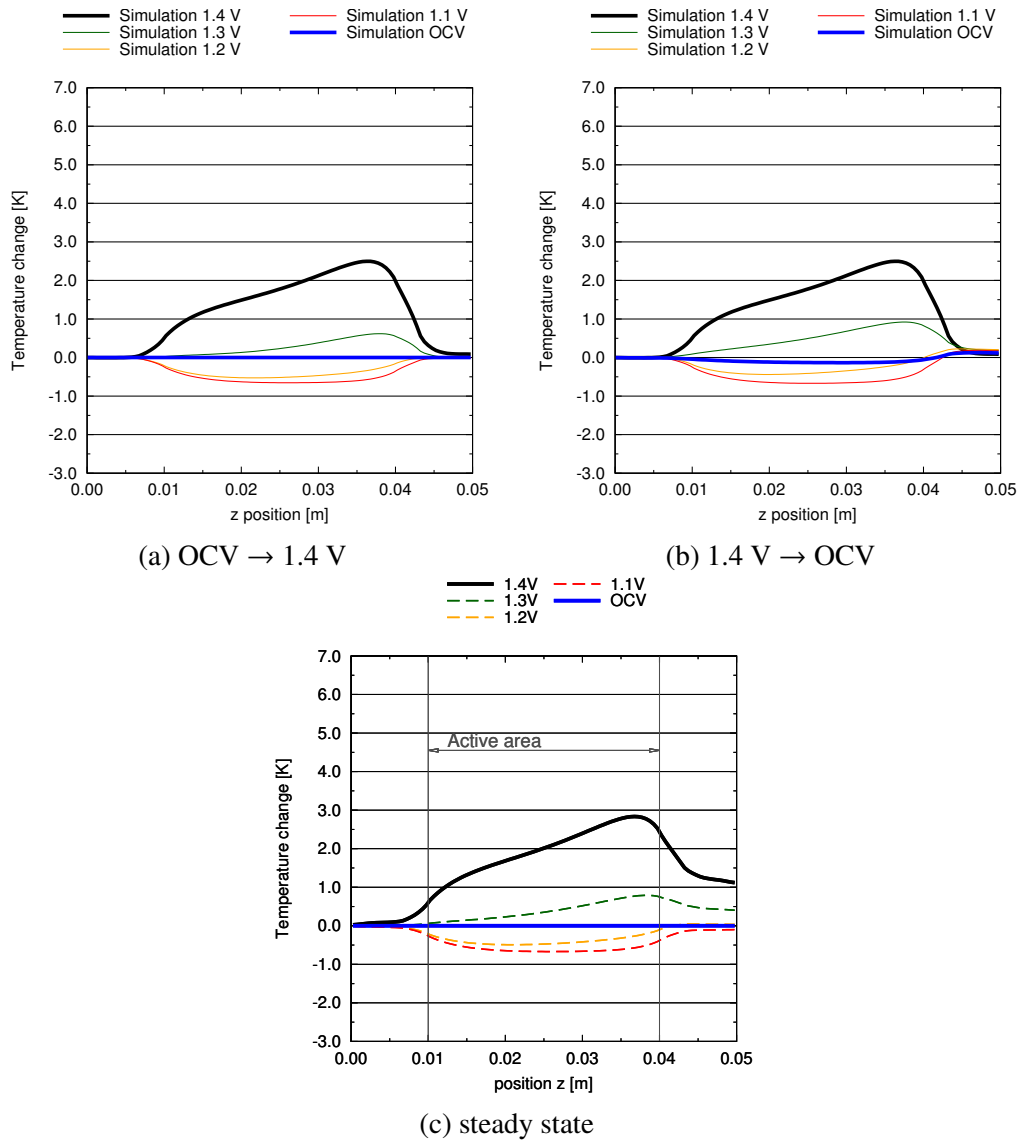


Fig. 4.7 Temperature distribution response of a micro-tubular SOEC for potentiostatic sweep method

分はアルミナとして取り扱われ1 cmの厚さ（SOECを含めて1.02 cm）を有しているが、対してSOEC本体は厚さ $200\mu\text{m}$ と、シール部分の1/50程度である。このことからシール部分は体積が大きく、それにともない熱容量が大きくなることからシールの存在しない箇所と比較して応答が遅くなる。加えて、SOEC構成材料が薄いことからシールの存在しない部分では z 方向の熱抵抗も大きく、シール部分で起きている応答遅れの影響が伝播し難い。そのためシールの存在する部分としない部分では応答速度の違いが緩和され難く、シールの存在する部分と存在しない部分の間における温度勾配が一時的に拡大する現象が起きていた。

ここで、参考として第一章で示した、実験中にセルに発生した亀裂の写真を図4.10に再び示す。亀裂箇所は、電解反応領域外かつシール材近くに存在し、計算結果で表れた温度勾配のピーク位置に近いことが見て取れる。この様な亀裂は測定中に複数回にわたり発生したが、ここで示したガス入口側における破壊だけではなく、集電側で亀裂が発生したセルも存在していた。また、流路を支えるアルミナのハーフチューブと流路の剥離に起因

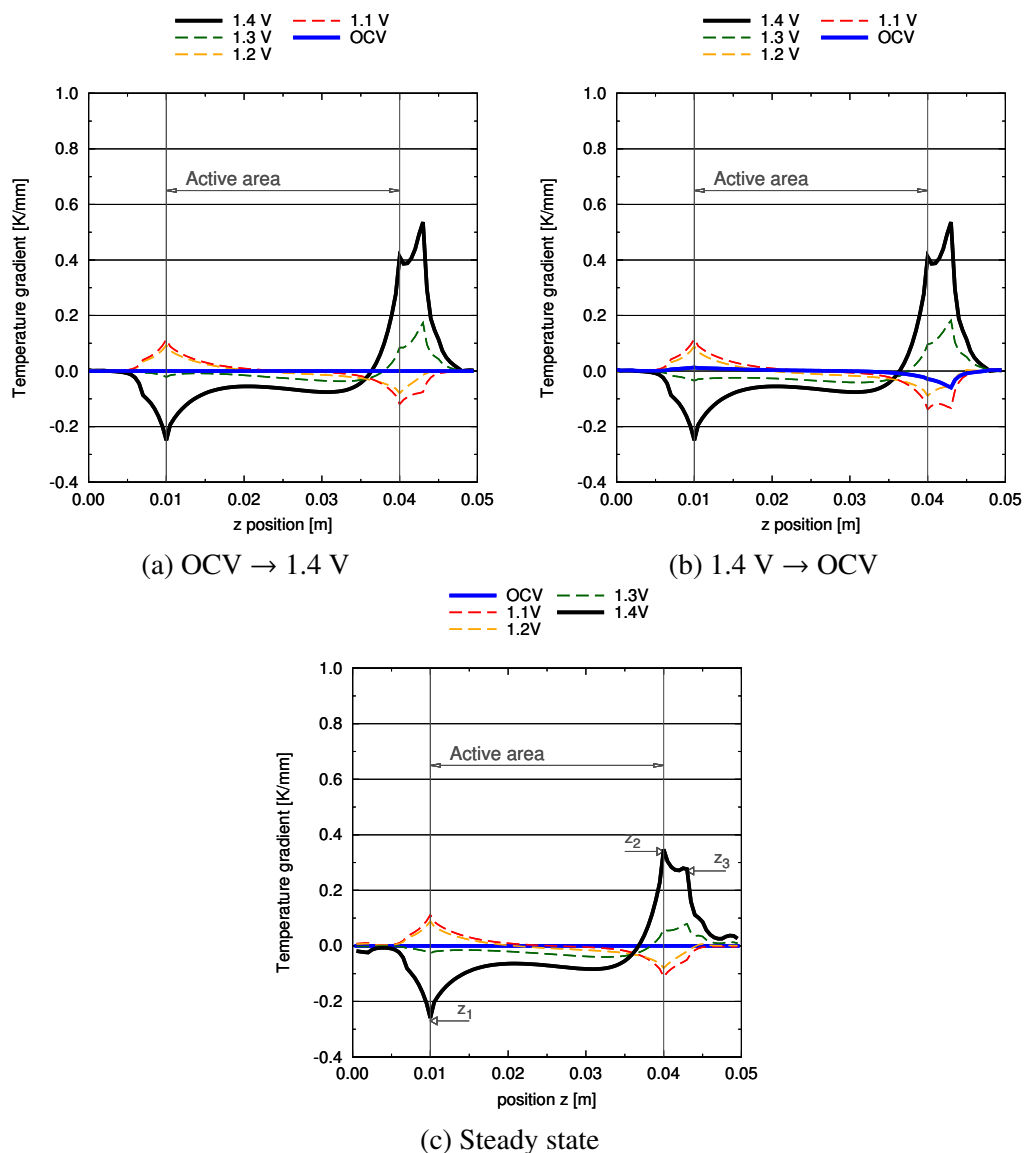


Fig. 4.8 Temperature gradient response of a micro-tubular SOEC for potentiostatic sweep method

した明らかな曲げ応力による破壊を除き、電圧印加時に亀裂が入ったと考えられるセルはすべて反応領域外かつシール部分近傍で発生していた。これは、直接の因果関係は明らかではないが、温度勾配に起因した破壊現象が起きている可能性を示唆していると考えている。

また、図 4.11 には、電圧掃引以外の非定常応答として 1.4V 印加条件における定常温度分布から電圧掃引を行わず直接開回路電圧に低下させた際の計算結果を示した。計算条件は表 4.3 のものを用いた、この計算からは電解反応を行わず温度分布が解消されるのみの本条件においても、電圧掃引時と同様の位置 z_3 において最大温度勾配が発生していたことがわかる。この結果から、電気分解時だけでなく、電気分解を終了した後に温度分布が解消される過程においても同様に定常温度分布とは異なる箇所に最大温度勾配が表れることがわかる。

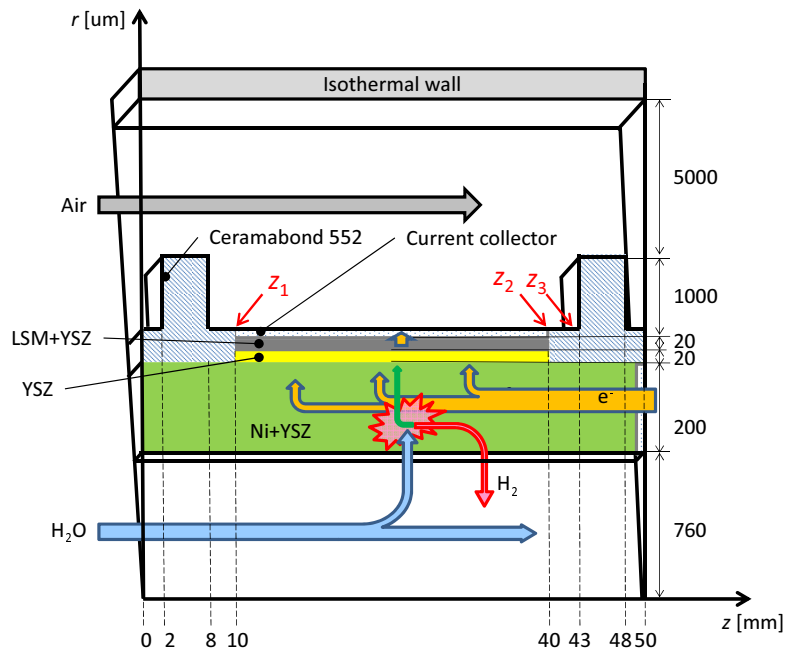


Fig. 4.9 Schematic of the numerical model of the micro-tubular SOEC, and the locations of each materials.

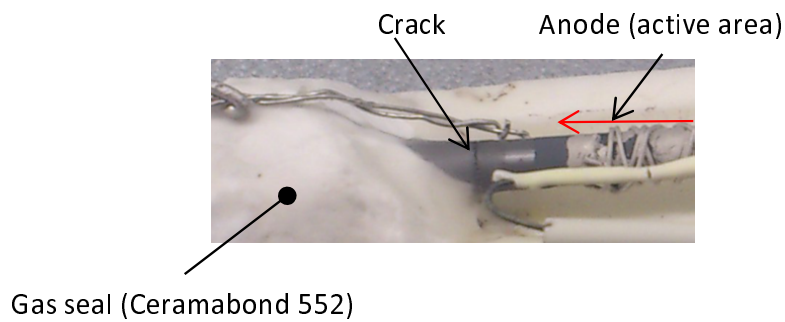


Fig. 4.10 A crack that formed in the of SOEC during the measurements(the picture is same of fig.1.14)

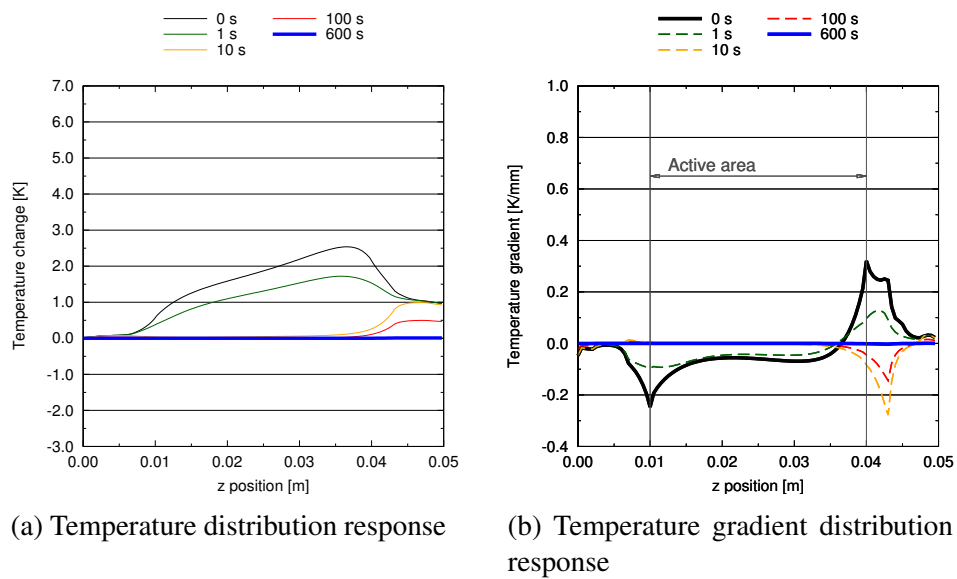


Fig. 4.11 The temperature distributions response for the case of 1.4V to OCV (step input)

4.2.5 最大温度勾配の低減に向けた印加電圧操作方法の検討

前項において数値計算により予想された温度勾配の発生は本研究で用いた実験装置を再現したことから発生した現象である。しかし、実際の運用に際してもガス拡散抵抗やイオン輸送抵抗の低減のために SOEC 構成材料は薄膜化が進み熱容量が小さくなる一方で、シール部分では SOEC 固定のための治具やガラスまたはセラミック系シール材の使用に伴い熱容量が大きくなることが予想される。そのため、実際の円筒型セルの使用においても本計算と同様に反応部と SOEC 固定部の間にこのような温度勾配が発生することが危惧される。温度勾配の緩和のためには温度変化の大きい反応部と変化の小さいシール部の距離を広げることが有効と考えられるが、円筒形状のセルでは反応に寄与しない部分の支持体は電子抵抗によるエネルギー損失につながるため性能の低下を招いてしまう。また、温度の応答時間に対して電圧の掃引速度を遅くすることでもこのような温度勾配の発生を抑制することができるが、電力貯蔵への応用を考えた場合、需要に対して極端に遅い応答は好ましくない。このことから、温度勾配の低減には電圧の操作方法など形状の変化なく最大温度勾配を低減させる方法が好ましいと考えられる。

そこで本項では前項で明らかになった、電圧掃引条件において z_3 ($z = 43$ mm) で発生する定常時を超える温度勾配を低減する電圧操作方法を検討し、数値計算により目標電圧までの電圧操作時間を変えることなく温度勾配を低減できることを示した。

計算条件

基準条件の設定： 前項では実験と合わせて開回路と目標電圧間を往復する際の温度分布応答について議論したが、実際の運用において電圧掃引で開回路と目標電圧を単純に往復する運用は考え難い。そこで、ここでは掃引速度 5mV/s で、 E_2 を OCV から 1.4V まで変化させ、その後 1.4V 一定で保持する計算条件を基準 (case 1) とした。図 4.12a は計算結果の一部であるが、ここに計算条件として時間に対する電圧変化も合わせて示してある。本項では、OCV から 1.4V までの変化にかかる時間をこの基準条件 (case 1) と変えずに最大温度勾配を低減することを目的とする。

温度勾配緩和に向けた電圧操作方法の検討： 動作条件を決めるに当たり、あらためて OCV から 1.4V まで 5mV/s で電位を変化させた際に温度勾配がついた理由について整理する。初めに、図 4.12a に前項で電圧掃引時に最大温度勾配が表れた位置 z_3 における温度勾配の応答を基準条件に付いて示し、図 4.12b には電圧勾配が最大に達した掃引開始から 100 秒後と、定常値として 1800 秒後の温度勾配分布を示す。また、図 4.12c は最も大きな温度勾配が表れた z_3 近傍の $z = 42.5$ mm (非シール部)、 $z = 43.5$ mm (シール部) における温度の応答を示し、図 4.12d に温度分布を示す。ここでは $z = 42.5$ mm および $z = 43.5$ mm それぞれの温度を T_a , T_b とした。図 4.12c より OCV からの動作では低電圧の区間において吸熱反応が表れており、この影響で T_a , T_b はともに一度温度が下がった後に発熱に転じていることがわかる。その際に、 T_a と比較して熱容量が大きく応答の遅い T_b は、一度吸熱を経由したことで 1.4V 時点における温度上昇が極端に遅れており温度勾配の拡

大に影響していることがわかる．つまり，吸熱反応を経由したことで T_b が目標値である 1.4 V 印加の定常値まで達する時間が長くなっていたことが温度勾配の増大につながっていたと言える．

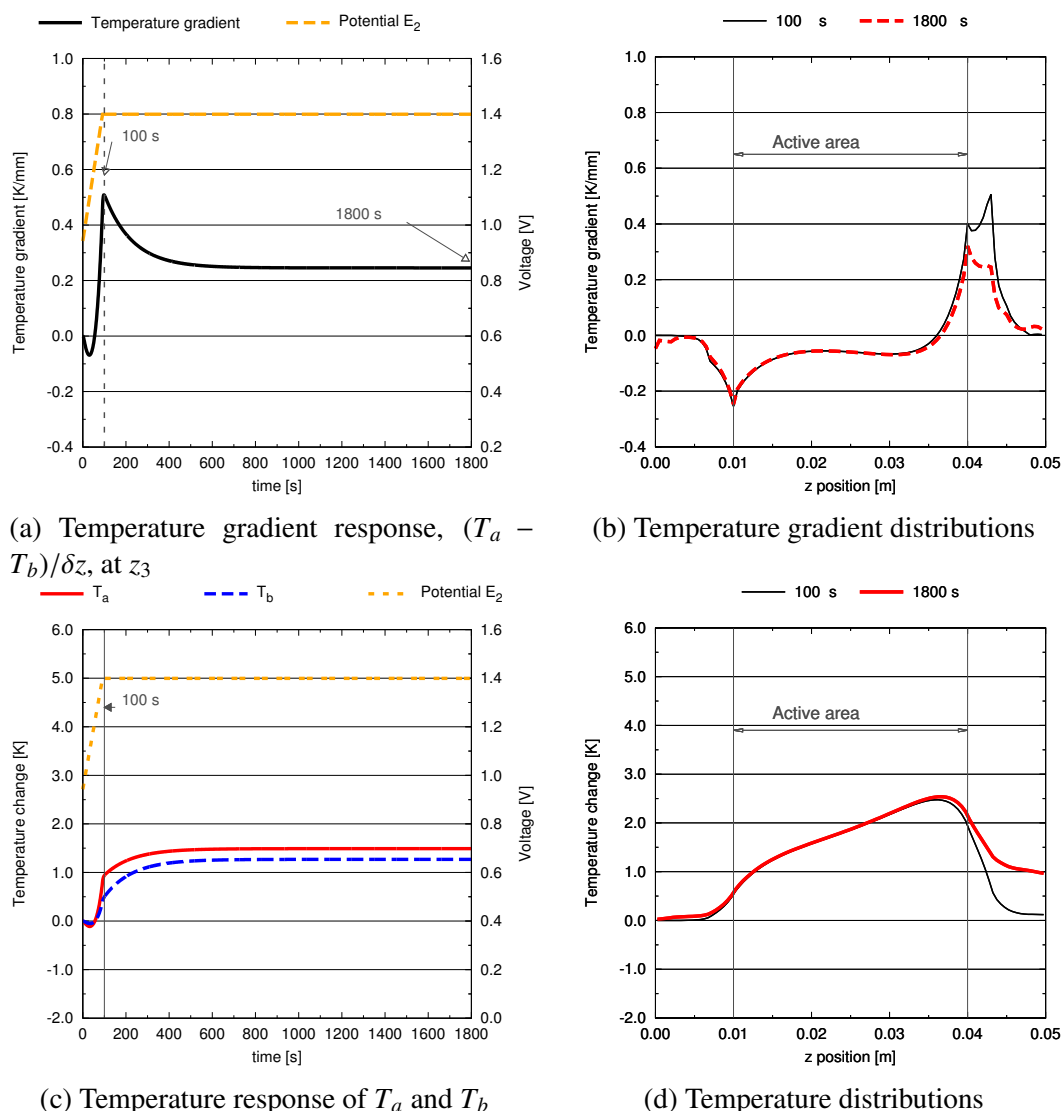


Fig. 4.12 Comparison of temperature gradient distributions for unsteady and steady states

そこで，ここでは開回路から 1.4V 未満の中間電圧へステップ状に電位入力を行い，吸熱を起こす低電圧を経由しない印加電圧を与え，その後前項の条件よりも遅い電圧掃引速度で中間電圧から 1.4V まで変化させる手法を提案する．狙いとしては，図 4.13 に示すように中間電圧を利用することで吸熱を経由せず温度を変化させ，正味の温度変化を小さくすること，そして電圧のステップ入力後の実質の電圧掃引速度を遅くすることで T_a の応答速度を T_b に近づけることである．表 4.4，および図 4.14 にステップ入力する中間電圧と，ステップ入力後の電圧掃引速度をまとめた．各条件の電圧掃引速度は図 4.14 に示すように電圧が 1.4 V に到達する時間が条件 1 と同じになるように設定している．ただし，条件 5 に関してはステップ入力の段階で 1.4V まで電圧を印加していることから電圧の掃引は行っていない．

Table 4.4 Operating methods

Case	Intermediate voltage	potential sweep speed
1	OCV	5.0 mV/s
2	1.1 V	3.3 mV/s
3	1.2 V	2.2 mV/s
4	1.3 V	1.1 mV/s
5	Only step input of 1.4 V	

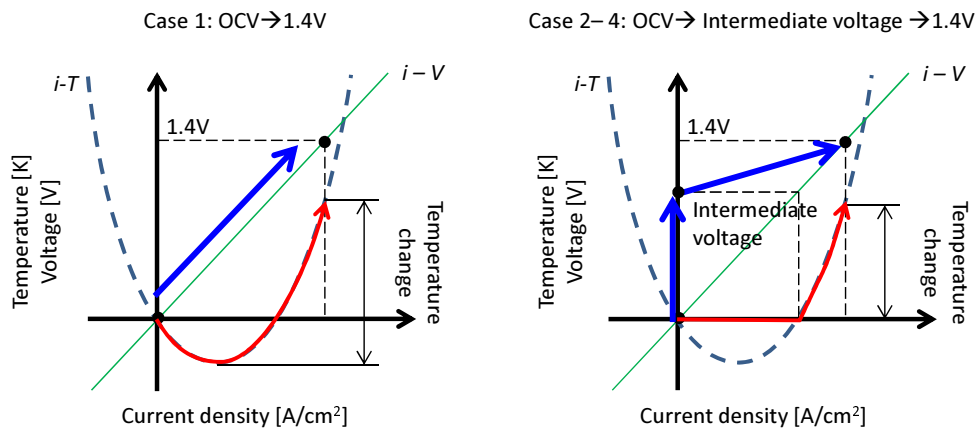


Fig. 4.13 Schematic illustration for operation of voltage

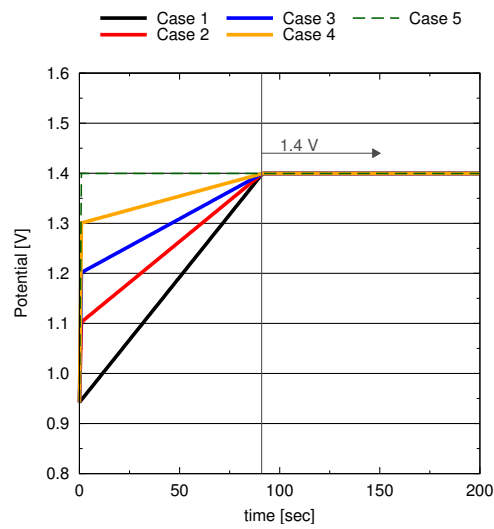


Fig. 4.14 Voltage response for each operating method

計算結果

位置 z_3 における温度勾配の時間変化を図 4.15 に示す．また，図 4.16 に位置 z_3 に表れた温度勾配の最大値を，温度勾配緩和のために設定した中間電圧に対して示した．ここで示した最大温度勾配は，case 1 は電圧印加開始後 98 s，case 2 は 97 s，case 3 は 96 s，case 4 は 95 s における結果である．電圧掃引操作の無い Case 5 は電圧印加開始後 12 s に最大温度勾配が表れていた．図 4.16 から， z_3 における温度勾配の最大値は case 5 > case 1 > case 2 > case 3 > case 4 であり，電圧掃引を行っていない case 5 で最大値を示し，中間電圧後の掃引速度が最も遅い case 4 で最小値を示した．この際，case 4 における z_3 の最大温度勾配は基準条件である case 1 に対して 13% 低減していた．

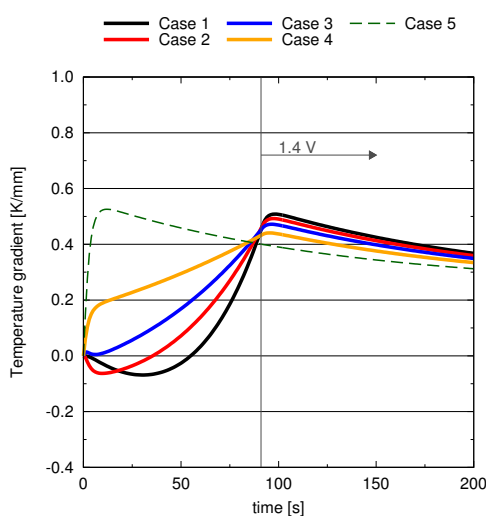


Fig. 4.15 Response of the temperature gradient of z_3 for each operating method

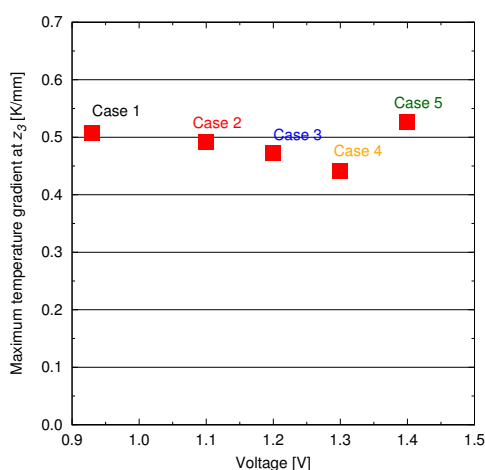


Fig. 4.16 Relation between maximum temperature gradient at z_3 and the intermediate voltage

この傾向の発生要因を判断するために，条件毎により詳細な温度分布応答の結果を図 4.17 から図 4.21 に示す．図 4.17 から図 4.21 には， z_3 における温度勾配応答，温度勾配分布の応答， T_a と T_b の応答，温度分布の応答をまとめた．

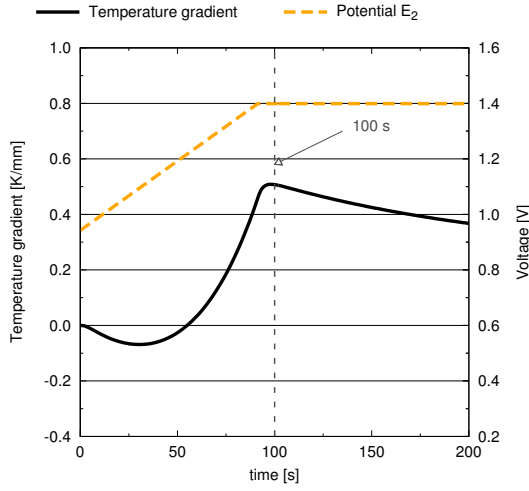
case 1, case 2 では図 4.17a, 4.18a に示す z_3 における温度勾配の時間変化に着目すると、0 秒時点に対して一度温度勾配が負の方向に変化し、その後、正の方向に変化している。このような応答となった原因はそれぞれ図 4.17c, 図 4.18c の T_a , T_b の温度応答から見て取れる。熱容量の差と吸熱が発生している反応部からの距離の違いにより T_a の変化は T_b に対して速く、かつ大きい。そのため、図 4.17d, 4.18d に示す反応部分が吸熱の場合は $T_a < T_b$ となり、 z_3 における温度勾配は負の方向に変化していた。しかし、一度吸熱反応により $T_a < T_b$ となっていた温度が、反応部が発熱に変化するのにもとない $T_a > T_b$ に変化していた。結果として T_a と T_b の温度差の拡大は実質として開回路からではなく電圧掃引中に $T_a = T_b$ となった時間からの応答となっていた。温度 T_a , T_b それぞれについてもこの傾向は同様で、開回路ではなく $T_a = 0$, $T_b = 0$ となる時間からが実質の応答開始時間となっていた。このことから、電圧掃引を行っている最中に吸熱傾向の領域を經由し、発熱傾向へ変化する条件では、実質の温度応答が速くなり、温度勾配を軽減する目的としては適さない可能性が示された。

case 3 ではステップ状に入力した印加電圧が case 1, case 2 よりも高いことから図 4.19d に示すように吸熱領域を通過している時間が短く、位置 z_3 の周辺温度 T_a , T_b は図 4.19c に示すように温度変化が負に変化していなかった。そのため、温度の発達は開回路の時点から時間に対して単調に増加し、case 1, case 2 と比較すると温度応答は遅くなり、最大温度勾配も小さくなっていた。

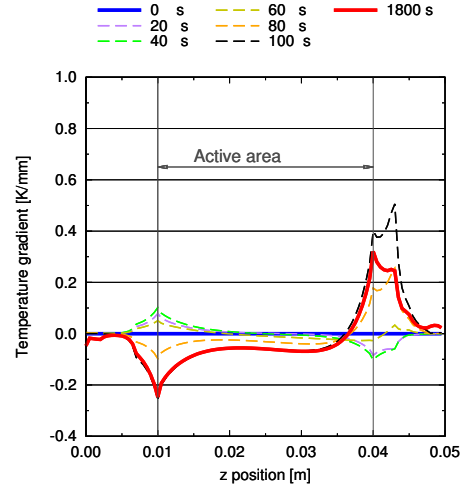
case 4 は今回計算した全条件の中で最も温度勾配の最大値を小さくすることが出来た条件であり、その要因は初めのステップ状の入力の段階で発熱モードに達する電圧を印加していたことである。case 5 を除く他の条件と比較して、電圧ステップ入力直後の温度差の発達は早い一方で、その後の電圧掃引速度は表 4.4 に示すように最も遅い 1.1mV/s となり、熱容量の違う二箇所の温度応答を緩和することにつながっていた。また、吸熱を經由しないことで T_a , T_b の温度に逆転が起こらず温度差が単調に増加したことも重要な要因の一つである。

ここまでの case 1 から case 4 では初期の印加電圧が大きいほど、最大温度勾配が小さくなる傾向を示していたが、電圧掃引を行わず直接目標電圧を入力した case 5 では異なる傾向を示した。これまでの条件では、電圧掃引を行い吸熱領域を除き、生成熱量を徐々に増やすことで熱容量の違う二箇所の応答速度を近づけていた。しかし、case 5 ではステップ状に電圧を印加したことで、反応部からの距離と熱容量差にともなう応答速度が緩和されることなく表れてしまい、最も大きな温度勾配を発生させていた。

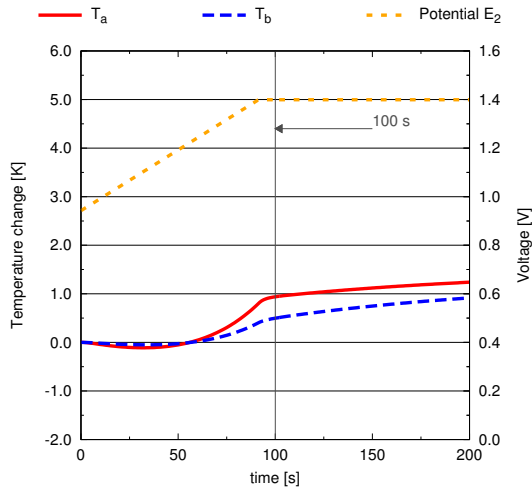
以上のことから、開回路から 1.4 V 印加までの電圧掃引に伴う温度勾配の最大値を減少させるには、吸熱を經由しない初期電圧の印加およびそれに伴う電圧掃引速度の低減が重要であることが示された。ただし、初期の電圧印加が目標値に近すぎる場合はより極端な温度勾配が発生してしまう可能性がある。



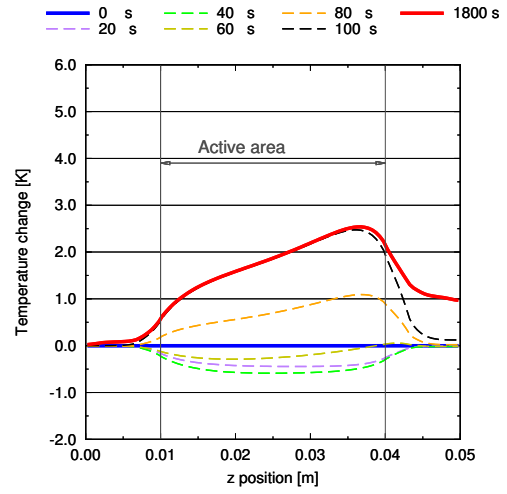
(a) Response of the temperature gradient, $(T_a - T_b)/\delta z$, at z_3



(b) Temperature gradient distributions

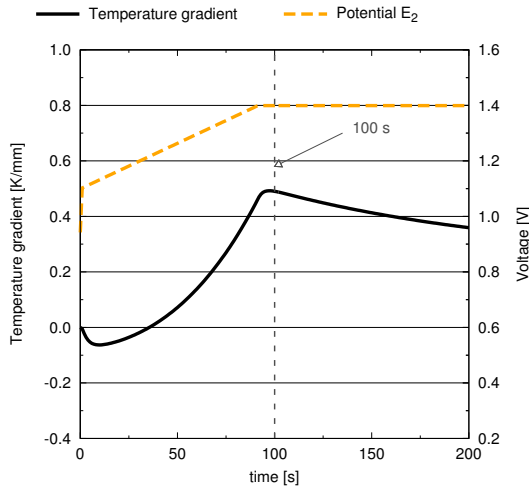


(c) Temperature response of T_a and T_b

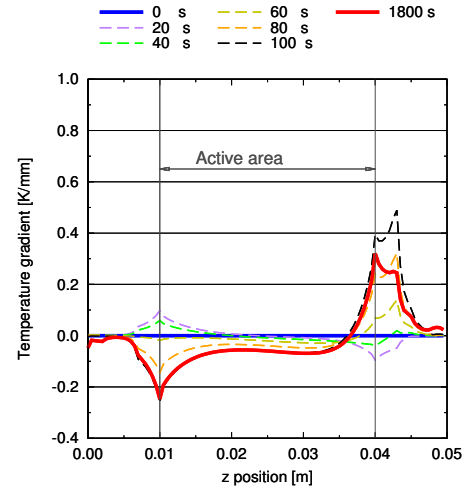


(d) Temperature distributions

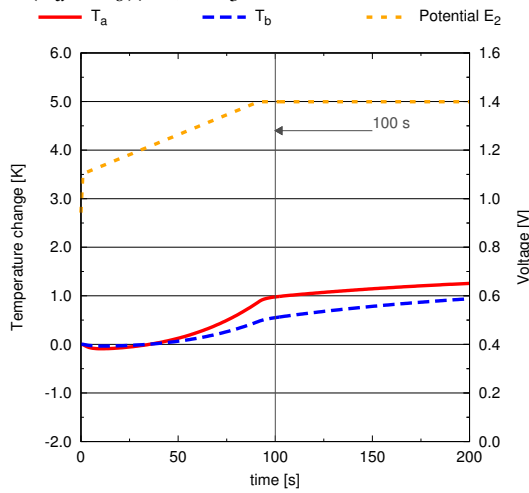
Fig. 4.17 Temperature distribution response for case 1



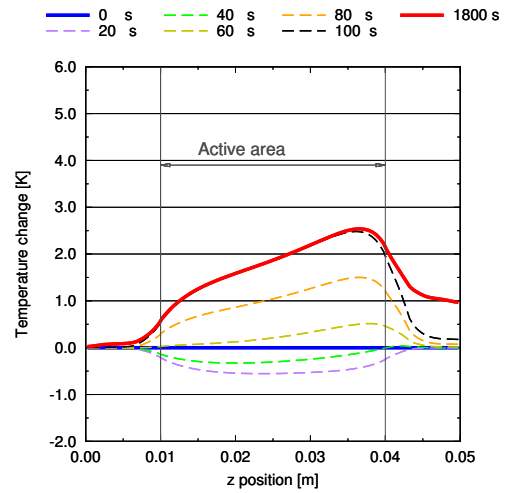
(a) Response of the temperature gradient, $(T_a - T_b)/\delta z$, at z_3



(b) Temperature gradient distributions

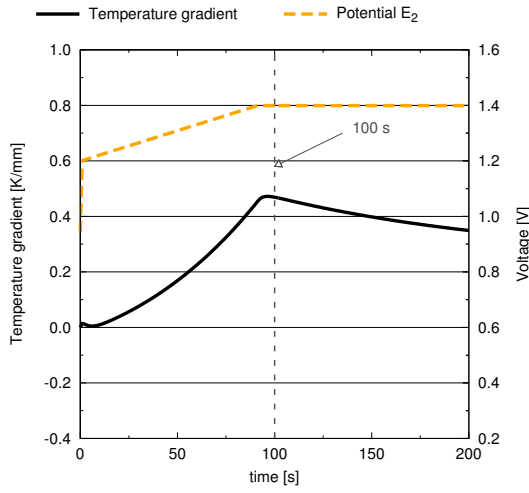


(c) Temperature response of T_a and T_b

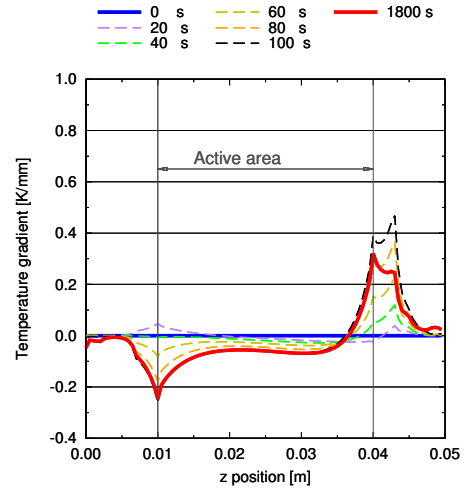


(d) Temperature distributions

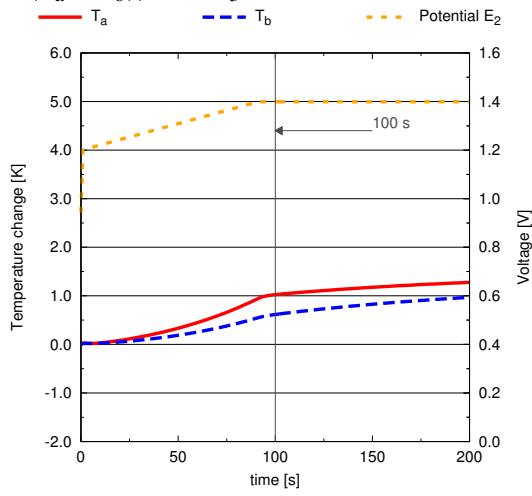
Fig. 4.18 Temperature distribution response for case 2



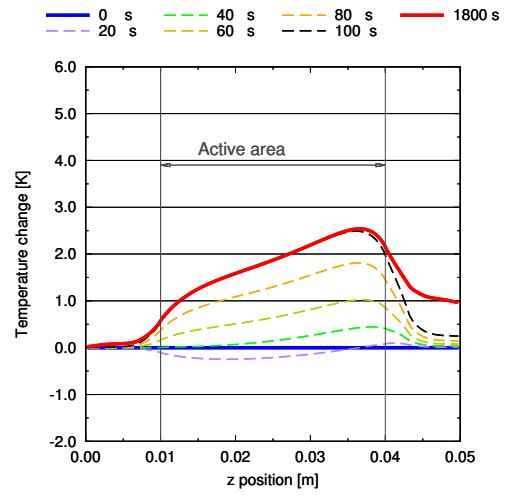
(a) Response of the temperature gradient, $(T_a - T_b)/\delta z$, at z_3



(b) Temperature gradient distributions

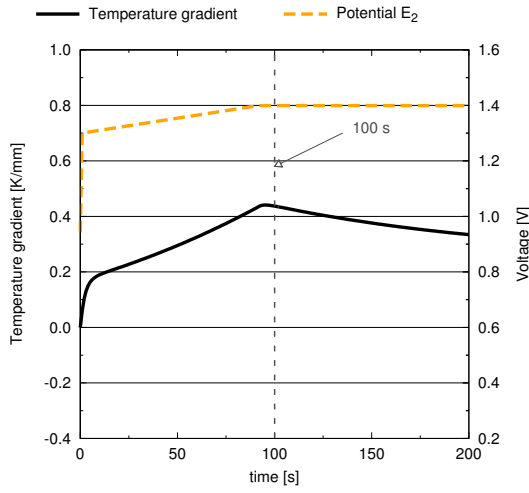


(c) Temperature response of T_a and T_b

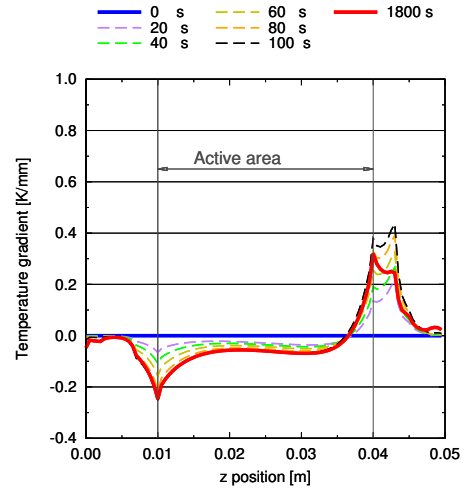


(d) Temperature distributions

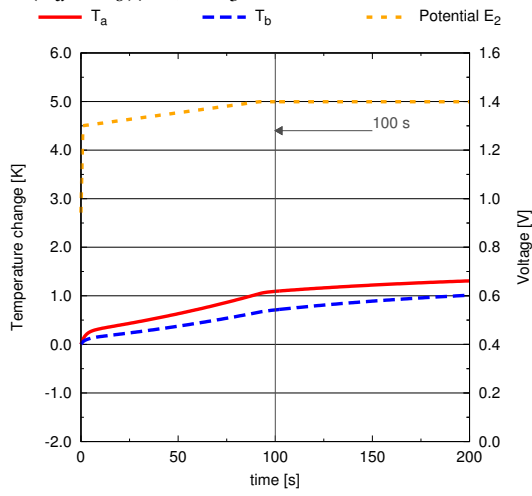
Fig. 4.19 Temperature distribution response for case 3



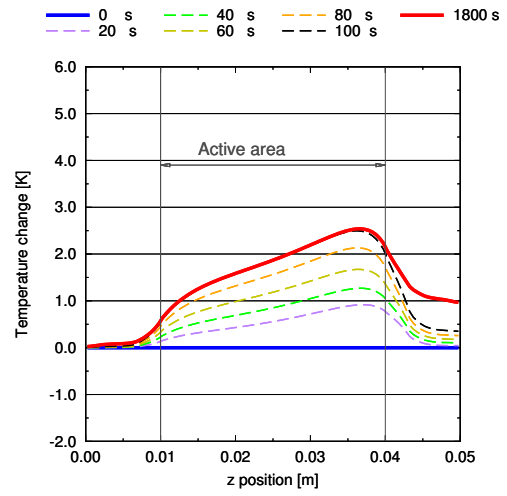
(a) Response of the temperature gradient, $(T_a - T_b)/\delta z$, at z_3



(b) Temperature gradient distributions

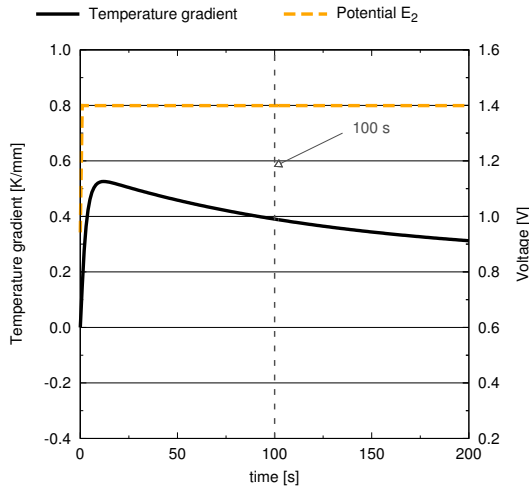


(c) Temperature response of T_a and T_b

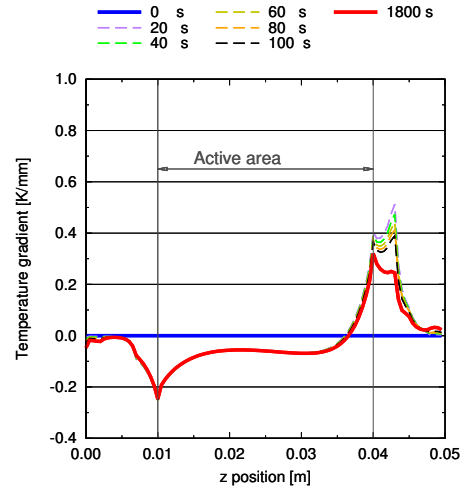


(d) Temperature distributions

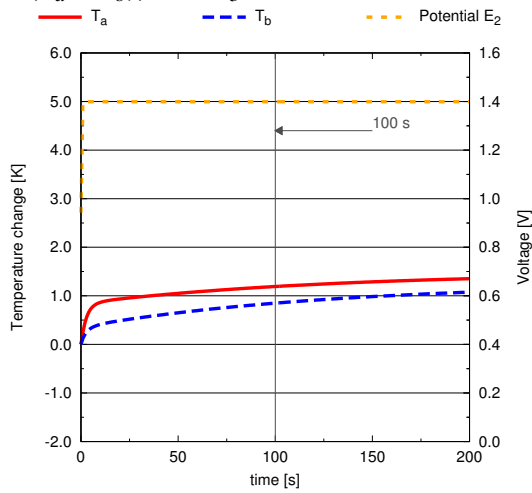
Fig. 4.20 Temperature distribution response for case 4



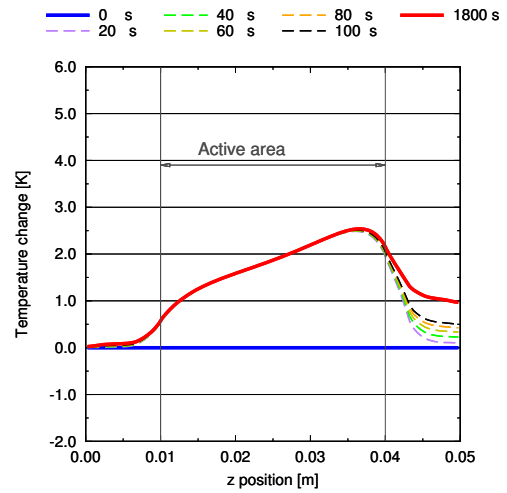
(a) Response of the temperature gradient, $(T_a - T_b)/\delta z$, at z_3



(b) Temperature gradient distributions



(c) Temperature response of T_a and T_b



(d) Temperature distributions

Fig. 4.21 Temperature distribution response for case 5

4.3 第四章のまとめ

実験結果

電圧掃引により、電流電圧特性の測定を行った。また、その際には反応部のガス入口側端、中央、出口側端付近の三点における温度も同時に測定し、測定点毎に温度変化に違いが存在することを示した。一方で吸熱時に最も温度が変化する電圧は 1.1V 付近であり、どの点についてもそれ以降は温度は単調に増加する傾向にあった。

実験結果と数値計算の比較

実験を再現した電圧掃引にともなう温度分布の発達に対して数値計算を行った。その結果、電流電圧特性については、第三章の定常実験とは異なり短時間の電圧印加であったため、部材の微細構造変化に伴うと予想される交換電流密度変化が小さいことが示唆された。温度変化については、最大で $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の違いがある一方で、吸熱反応に伴う温度低下の最大値となる電圧は実験と同様 1.1V 付近を示し傾向として良く一致していた。

電圧掃引時に発生する温度勾配分布

5mV/s の電圧掃引速度で開回路から 1.4V まで電圧を変動させた際には、往路と復路で異なる温度分布が発生していた。特に、体積が大きいガスシール部では非ガスシール部と比較して温度の発達が遅く、その境である $z = 43 \text{ mm}$ の位置において定常状態に比べ 0.4K/mm 大きな温度勾配が発生することが示された。

非定常運転時に発生する温度勾配の抑制

開回路から 1.4 V まで電圧を変化させる際に発生する最大温度勾配を低減する運転条件を検討し、ステップ状の電圧印加と電圧掃引を組み合わせる方法を提案した。SOFC のように過電圧の増大に対して正の相関を持って発熱量が増加する場合は、ステップ状の電圧入力では熱容量や熱生成量に違いのある二点間の温度勾配の増大につながると考えられる。しかし、印加電圧により吸熱と発熱が切り替わる SOEC においては、開回路時と目標電圧印加時の温度差よりも、低電圧印加時と目標電圧印加時の温度差が大きくなってしまい、電圧掃引がステップ状の電圧印加よりも温度勾配の増大につながってしまう場合がある。

そこで本章では、あえてステップ状の電圧入力を電圧掃引と併用し、吸熱モードを回避した電圧制御方法を提案した。数値計算の結果、この電圧制御方法は最大温度勾配の抑制が可能であることを示した。また、電圧掃引と電圧のステップ入力を併用した場合、電圧掃引のみの電圧制御と比較し、電圧掃引速度を抑えることができたことも温度勾配抑制の重要な要因となった。

第5章 SOECを用いた電力貯蔵システムに関する効率計算

5.1 緒言

本章では，第二章から第四章で対象としてきた SOEC の具体的な応用方法についてあらためて検討する．ここで検討する応用対象としては，第一章でも述べた電力を化学エネルギーへ変換する大規模電力貯蔵システムである．電気分解は，電力を化学エネルギーとして貯蔵可能な技術であり，天候や時間帯，季節などによって出力が変動する太陽光や風力発電による電力網への負荷を取り除く電力貯蔵システムとして応用可能である．特に，水素などの化学物質としての貯蔵は，タンクの大きさを変えることで比較的容易に大容量化が可能であり，二次電池と比較しても利点がある．

5.1.1 高温水蒸気電解の利用

電気分解による水素製造システムは現在研究の進められている水素循環型の社会システムと相性が良く，クリーンで持続可能な社会に向けた有望な電力貯蔵技術の一つである．中でも SOEC を用いた高温水蒸気電解は，高効率に電力を水素へ変換可能であり，エネルギー効率に関する試算もいくつかの報告がある．武藤等⁽⁴⁶⁾は図 5.1 のシステムを提案し，エネルギー効率にして 96%，エクセルギー効率にして 91%を超える効率を算出している．また，Hikosaka らは水蒸気の生成に未利用熱を利用した場合であれば，エネルギー効率は 122%に達すると報告している．

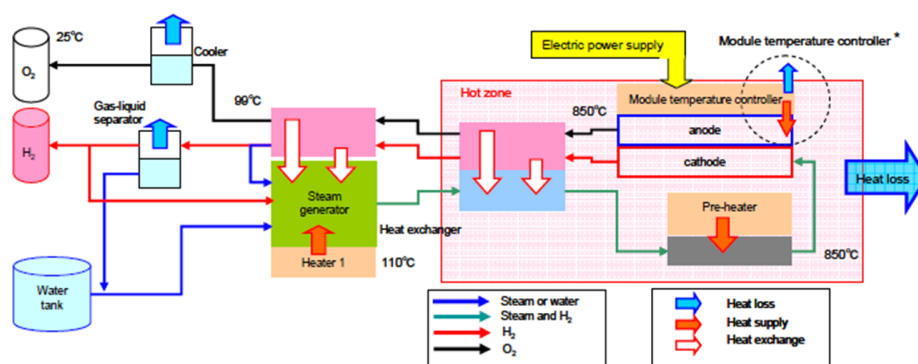


Fig. 5.1 The hydrogen generation system with SOEC⁽⁴⁶⁾

5.1.2 水蒸気－二酸化炭素共電解の利用

以上のようにエネルギー変換効率の高い高温水蒸気電解システムは有望な電力貯蔵システムである。しかし、水素循環型の社会システムの広域での実用化は長期の視点が必要であることも事実であり、短期的に見た際にはメタンやジメチルエーテルといった既存のインフラを利用できる化学物質製造にも需要が有る。そのため、電気分解により製造した水素と CCS によって回収した二酸化炭素を原料に触媒を用いて合成するエネルギー変換システムが提案されている。しかし、本章では SOEC が二酸化炭素からも酸素を分離可能な酸素イオン導電体であり、一酸化炭素を製造できることを利用しより効率的なシステムを検討する。水蒸気と二酸化炭素を同時に電解する方法は共電解 (Co-electrolysis) と呼ばれており、メタンやジメチルエーテルの合成燃料である一酸化炭素と水素を電気化学的に同時に製造できる。また、一酸化炭素は二酸化炭素と比べて反応性が高いことから燃料合成原料として利用価値が高い。本章ではこの共電解を利用したエネルギー貯蔵システムを新たに提案する。製造された水素と一酸化炭素は燃料の合成原料であるため、SOEC スタック後段に燃料合成用の触媒を用いて適切な温度・圧力に管理することで水蒸気・二酸化炭素・余剰電力からメタンやジメチルエーテルなどを合成可能な電力貯蔵システムを構築できる。また、原料として用いる二酸化炭素に CCS 技術により発電所などから回収されたものを用いることで二酸化炭素フリーの燃料を作ることも可能である。

これまでに、概念設計としてフィッシャートロプシュ法⁽⁸¹⁾による炭化水素系燃料合成法の中の、水素・一酸化炭素製造装置として SOEC を組み込んだシステムなどは提案されているが⁽⁸²⁾、その対象は SOEC 内部における熱収支や電解性能が中心であり、システム全体を通したエネルギー効率にたいして熱解析が行われた報告はない。そこで、本章では熱交換器の配置や炭素析出を考慮したシステム構成を提案し、同時にサイクル計算によりエネルギー効率を算出したので報告する。

5.2 計算手法およびシステム構成要素

ここではシステム計算全体に共通する計算手法や構成要素についてまとめた。

システム効率

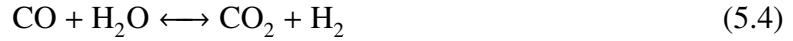
システム効率は回収した燃料の燃焼熱と供給した全エネルギーの比で表し、式 (5.1) より求めた。基準は高位発熱量 (HHV: High Heat Value) とした。

$$\Psi = \frac{\sum_i -\dot{m}_i \Delta H_{r i st}}{L_{supply} + Q_{supply}} \quad (5.1)$$

Ψ システムのエネルギー効率 [-], $\Delta H_{r i st}$ は貯蔵ガスと酸素の燃焼熱 [J/mol], \dot{m}_i は時間当たりの生成ガスの貯蔵量 [mol/s], L_{supply} は供給電力 [W], Q_{supply} は供給熱量 [W] を示す。

SOEC 型電解槽

共電解槽における反応は、水蒸気と二酸化炭素の電解反応である式 (5.2), (5.3) に加え、式 (5.4) に示す水性シフト反応の三種類の反応が起こると仮定した。



これにより共電解のカソード側出口ガスは水素・一酸化炭素・水蒸気の混合ガス、アノード側出口ガスは純酸素となる。

ここで、二種類の電解反応が共存する状況においては開回路電圧や活性化エネルギーの違いから水蒸気と二酸化炭素の電解割合が異なるとが予想されるためその取扱いについて考える。電解割合を求めるもっとも単純な方法の一つとして、ファラデーの法則に則り電解電流量と出口ガス組成（生成ガス流量）の関係を利用する方法が考えられるが、共電解時の SOEC 出口についてはこの手法による直接的な測定が難しく、未だ電解割合に関する詳細な報告はない。この理由は SOEC 電極材料として用いられることの多い Ni が水性シフト反応の触媒として機能し、電解と同時に生成ガス組成が変化することで、式 (1.4) や (1.5) によって発生する生成物の量が、セル出口においてはファラデーの法則に従わなくなるためである。このように電解割合についての詳細なデータが不足していることから本計算においても、これを考慮することができない。しかし水性シフト反応が共電解槽内部で平衡組成まで達すると仮定している本計算では、共電解出口ガス組成は入口ガス組成・酸素生成量（電解電流量）・温度で決まることになり、原料ガスの電解割合は最終結果に影響しない。

電解電圧はサーモニュートラル電圧として、式 (5.5) から算出した。共電解では電気分解反応に加え水性シフト反応も吸熱反応であるため、これに対しても過電圧の一部を再利用できる特徴がある。式 (5.5) は熱力学的に過電圧による発熱と各種反応に伴う吸熱がつり合い、共電解槽の温度が維持される電解電圧を示している。電解電流量は原料利用率を 80% として式 (5.6) から計算した。また式 (5.5) で用いた各化学種ごとのエンタルピー変化は式 (5.7) より算出した。

$$IE_{th} = \sum_i \dot{m}_{out\ i} \Delta H_i - \sum_i \dot{m}_{in\ i} \Delta H_i \quad (5.5)$$

$$\frac{I}{2F} = U_f (\dot{m}_{\text{H}_2\text{O supply}} + \dot{m}_{\text{CO supply}}) \quad (5.6)$$

$$\Delta H_i = \Delta_f H_i^\circ + \int C_{p_i} dT \quad (5.7)$$

I は電解電流 [A], E_{th} は電解電圧 [V], ΔH はエンタルピー変化 [J/mol], F はファラデー定数, Δ_f° は標準生成エンタルピー変化 [J/mol], C_p は低圧比熱 [J/mol K], U_f は供給ガス

利用率， T は温度 [K] を示す．添え字 in は入り口側，out は出口側を示す．共電解槽内部の温度は一樣と仮定した．電極材料の再酸化を防ぐために共電解出口ガスの 5% を共電解槽入口に再循環した．

熱交換器

熱交換機は体交流型として式 (5.8)，(5.9) で表される温度効率⁽⁸³⁾ の上限値を 90% と仮定した．

$$\varphi_{\text{high}} = \frac{T_{\text{high inlet}} - T_{\text{high outlet}}}{T_{\text{high inlet}} - T_{\text{low inlet}}} \quad (5.8)$$

$$\varphi_{\text{low}} = \frac{T_{\text{low inlet}} - T_{\text{low outlet}}}{T_{\text{high inlet}} - T_{\text{low inlet}}} \quad (5.9)$$

φ は温度効率を示す．添え字 inlet, outlet はそれぞれ要素の入り口，出口であることを示し，low は低温流体，high は高温流体であることを示す．交換熱量 Q_{ex} は低温流体の受熱量と高温流体のほう熱量が一致するように式 (5.10) から求めた．

$$Q_{\text{ex}} = \sum_i \dot{m}_{\text{low}i} \int_{T_{\text{inletlow}}}^{T_{\text{outlet low}}} C_{\text{pi}} dT - \sum_i \dot{m}_{\text{high}i} \int_{T_{\text{inlethigh}}}^{T_{\text{outlet high}}} C_{\text{pi}} dT \quad (5.10)$$

本計算では共電解槽のアノード側出口ガスを利用した二酸化炭素予熱用熱交換器（図 5.2 中 HEX 1），共電解槽のカソード側出口ガスを利用した水蒸気予熱用熱交換器（図 5.2 中 HEX 2），メタン生成器出口ガスを利用したメタン生成器入口ガス予熱用熱交換器（図 5.2 中 HEX3）を熱回収用に設けた．

蒸発器

本システムでは原料として液水を供給するため，システム入口に蒸発器を設けた．蒸発器の熱源はメタン生成反応による発熱を利用し，不足分は電気ヒーターで供給するものとした．メタン生成に必要な水の供給量については次のように仮定した．メタン生成に必要な水素と一酸化炭素が式 5.11 のメタン生成反応と同様の比率とした場合，水素原子と炭素原子の比は $\text{H/C}=6$ となる．しかし，水蒸気と二酸化炭素を $\text{H/C}=6$ の条件で供給した場合，水蒸気の減少した共電解後の組成において $500^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ の温度域で炭素析出の危険性がある．そのため，水と二酸化炭素を $\text{H/C}=8$ の条件で供給した．供給ガス流量は二酸化炭素 1 mol/s を基準とした．

ドレン

システム入口において過剰に供給された水蒸気は前段部の高温域において炭素析出を防ぐ役割を持っている一方で，後段のメタン生成器に関しては合成反応を阻害しメタン生成量を低下させてしまうデメリットを有している．そこで，メタン合成を促進させるため，前段部出口に空冷による気液分離器を設置することで，電解後ガスから水蒸気のある

程度取り除いた．ここでは 35 °C まで冷却するものとしたため，飽和水蒸気曲線⁽⁸⁴⁾に従えばドレン出口における水蒸気濃度は 5.6% まで低下する．

冷却器

メタン合成器の出口ガスを高温のまま貯蔵してしまうと，自然冷却後に生成ガス内部の水蒸気が凝縮し容器腐食の原因になる．そのため，生成ガスをタンクへ貯蔵する前段に冷却器を設け，水蒸気を除去する必要がある．ここでは生成ガスを 5 °C まで冷却し 0.86% の水蒸気濃度で貯蔵するシステムとした．また冷却器の動力は生成器係数 $COP = 1$ として算出した．

5.3 メタン製造システム

5.3.1 システムモデル

メタン製造システムのモデルを図 5.2 に示す．システム計算は各要素ごとに熱・物質収支に基づいた熱力学計算と化学平衡計算を行った．考慮した化学反応はすべて平衡に達するものと仮定した．

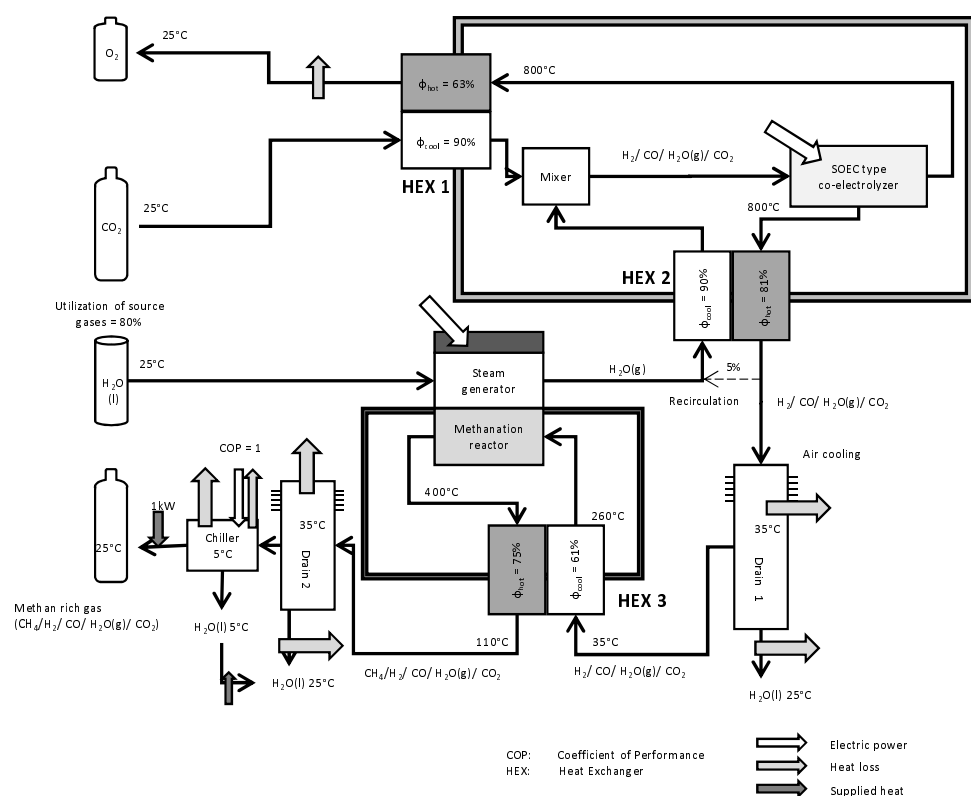


Fig. 5.2 Model of the methanation system with SOECs using co-electrolysis

メタン製造システムは熱回収の点で部分的に共有箇所はあるが大きく分けて (i) 水素と一酸化炭素の混合ガスを製造する共電解槽，(ii) メタン製造を行う触媒反応炉の二段階で

構成されている。本システムでは電解反応に伴う過電圧やメタン生成反応に伴う発熱を利用して、共電解槽と触媒反応炉の温度が保たれる設計となっている。効率をより高めるため、燃料余熱に関しては高温の排熱やメタン生成の反応熱を利用するシステムを採用した。熱損失は各要素の断熱領域の寸法や断熱材の種類・厚さなどに依存するが現段階では詳細な寸法を得ることは難しい。そのため、本論文では理想的な断熱が行われ熱損失はないと仮定した。システムの構成要素を下記に示す。

メタン生成器

メタン生成器では式 (5.11) のメタン生成反応と式 (5.4) の水性シフト反応のみが進行すると仮定した。また、反応に伴う発熱はすべてメタン生成器入口のガス予熱と蒸発器の熱源として再利用され、反応器温度は 400 °C に保たれるものとした。このエネルギー収支は式 (5.12) で表される。



$$Q_{\text{meth}} + Q_{\text{shift}} = \dot{m}_{\text{sg}} \left(\int_{25\text{ }^{\circ}\text{C}}^{100\text{ }^{\circ}\text{C}} C_{\text{p H}_2\text{O(l)}} dT + q_{\text{lat H}_2\text{O}} + \int_{100\text{ }^{\circ}\text{C}}^{T_{\text{vap}}} C_{\text{p H}_2\text{O(g)}} dT \right) + L_{\text{sg}} \quad (5.12)$$

$$+ \sum_i \dot{m}_{\text{ci}} \int_{T_{\text{in m}}}^{T_{\text{m}}} C_{\text{pi}} dT$$

$$Q_{\text{meth}} = -\dot{m}_{\text{CH}_4 \text{ meth}} \Delta H_{\text{r meth}} \quad (5.13)$$

$$Q_{\text{shift}} = -\dot{m}_{\text{CO}_2 \text{ shift}} \Delta H_{\text{r shift}} \quad (5.14)$$

Q_{meth} は式 (5.11) による発熱量 [W], Q_{shift} は式 (5.4) による発熱量 [W], \dot{m}_{sg} は蒸発器を通る水のモル流量 [mol/s], $\dot{m}_{\text{CH}_4 \text{ meth}}$ はメタン合成反応によるメタンの生成流量 [mol/s], $\dot{m}_{\text{CO}_2 \text{ shift}}$ は水性シフト反応による二酸化炭素の生成流量 [mol/s], $q_{\text{lat H}_2\text{O}}$ は水の潜熱 [J/mol], L_{sg} は熱回収だけでは蒸発に必要な熱が得られなかった場合に不足分を補う電力 [W] を示す。

計算条件

計算条件は温度に関するものを表 5.1 に、それ以外を表 5.2 にまとめた。メタンの合成温度は 400 °C として、大気圧におけるメタン合成を想定した。

5.3.2 計算結果および考察

ガス組成

動作温度を 800 °C とした際の、サイクル計算の結果を図 5.3 に示す。また、表 5.3 に各部を流れる流量をモル比でまとめた。電解槽入口では蒸発器出口において電解後の混合ガスの 5% を再循環させ、4% の還元ガスを含むガスが供給されていることがわかる。共電

Table 5.1 Calculation conditions of temperatures in the methanation system.

Locations	Temperature [°C]
Supplied gases	25
Co-electrolyzer	800
Methanation reactor	400
Stored gases	25
Outlet of drain 1	35
Inlet of drain 2	110
Outlet of drain 2	35
Outlet of chiller	5

Table 5.2 Calculation conditions without that of temperatures in the methanation system.

Parameters	Temperature	Units
Temperature efficiency	90	[%]
Gas recirculation ratio	5	[%]
Supplied gases utilization	80	[%]
Supplied CO ₂ flow rate	1.0	[mol/s]
Supplied H ₂ O flow rate	4.0	[mol/s]
Coefficient of power	1.0	[-]

解槽出口ガスは 19%の水蒸気を含んでいるが、メタン合成器入口ではドレンによりその 74.7%が取り除かれている。メタン生成器出口では、メタン合成反応(式(5.11))・シフト反応(式(5.4))により生成された水蒸気が 44%含まれているため、メタンの比率は 36%にとどまっている。しかし、貯蔵前段における冷却器により水蒸気の比率を 1%まで下げたことで最終的には水素 28%・メタン 64%を含むガスが貯蔵された。

Table 5.3 Results of gas molar fraction for SOEC operating temperature of 800 °C

Location	CO ₂	H ₂ O	CO	H ₂	CH ₄
Source gases	0.20	0.80	0.00	0.00	0.00
Inlet of the electrolyzer	0.19	0.77	0.01	0.03	0.00
Outlet of the electrolyzer	0.01	0.19	0.19	0.61	0.00
Inlet of the methanation reactor	0.01	0.06	0.22	0.71	0.00
Outlet of the methanation reactor	0.04	0.44	0.00	0.16	0.36
Stored gases	0.07	0.01	0.00	0.28	0.64

エネルギー収支

計算の結果、電解電圧は 1.35V、電解電流は 772kA となりエネルギー効率は式(5.1)より 87.0%と算出された。図 5.4 にエネルギー収支をまとめたグラフを示す。共電解槽の温度維持に熱供給を必要としないサーモニュートラル電圧での共電解を想定したため、電

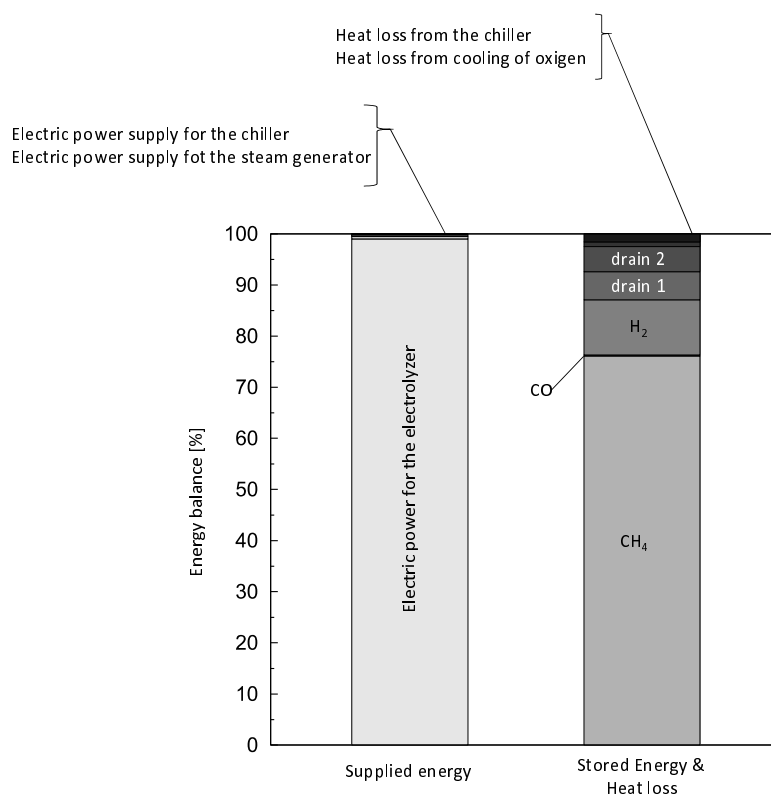


Fig. 5.4 Energy balance of the methanation system for SOEC temperature of 800 °C

ルギー効率がわずかであるが向上していることがわかる。これは SOEC 温度の低下にともないシフト平衡が発熱側に移動し、正味の電解電圧が低下した結果、供給電力自体が減少したことが原因である。電解電圧は、800 °C で 1.351 V、750 °C で 1.347 V、700 °C で 1.344 V であった。このことから、温度の低下はエネルギー効率の向上につながることがわかった。しかし、ここで考慮したものよりもさらに低温における電解では平衡論的に SOEC 内部で炭素が析出しやすくなるため注意が必要である。また、低温化が進むことにより SOEC 内部で直接メタンが生成する可能性が有るため、その場合はメタン生成に伴う発熱が電解に伴う吸熱を上回る可能性が有り、サーモニュートラルにおける電解が難しくなると予想される。

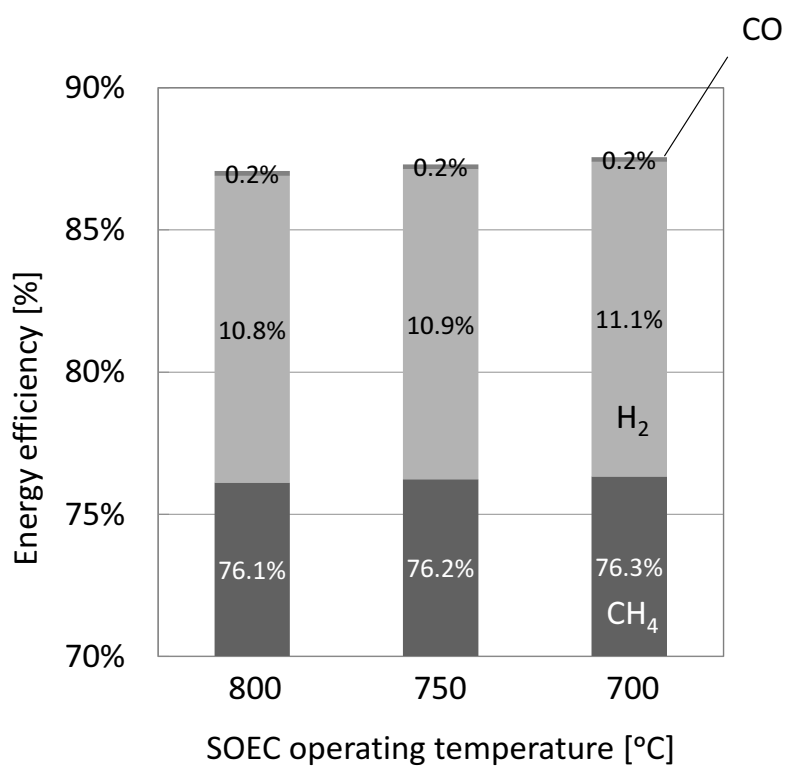


Fig. 5.5 Energy efficiency of the methanation system for each SOEC operating temperature

5.4 DME 合成システム

ジメチルエーテル (DME) は常圧ではガスであるが、7 気圧程度の加圧により液化するため比較的運用しやすい。加えて DME は無煙燃焼であることや人体に無害であることも特徴で、ディーゼルエンジンの代替燃料などへの応用が期待されている⁽⁸⁵⁾。本節では、SOEC により製造した水素と一酸化炭素からこの DME を合成するシステムの基本構成を提案し、エネルギー効率について検討した。

5.4.1 システムモデル

DME 合成のシステムモデルを図 5.6 に示す。

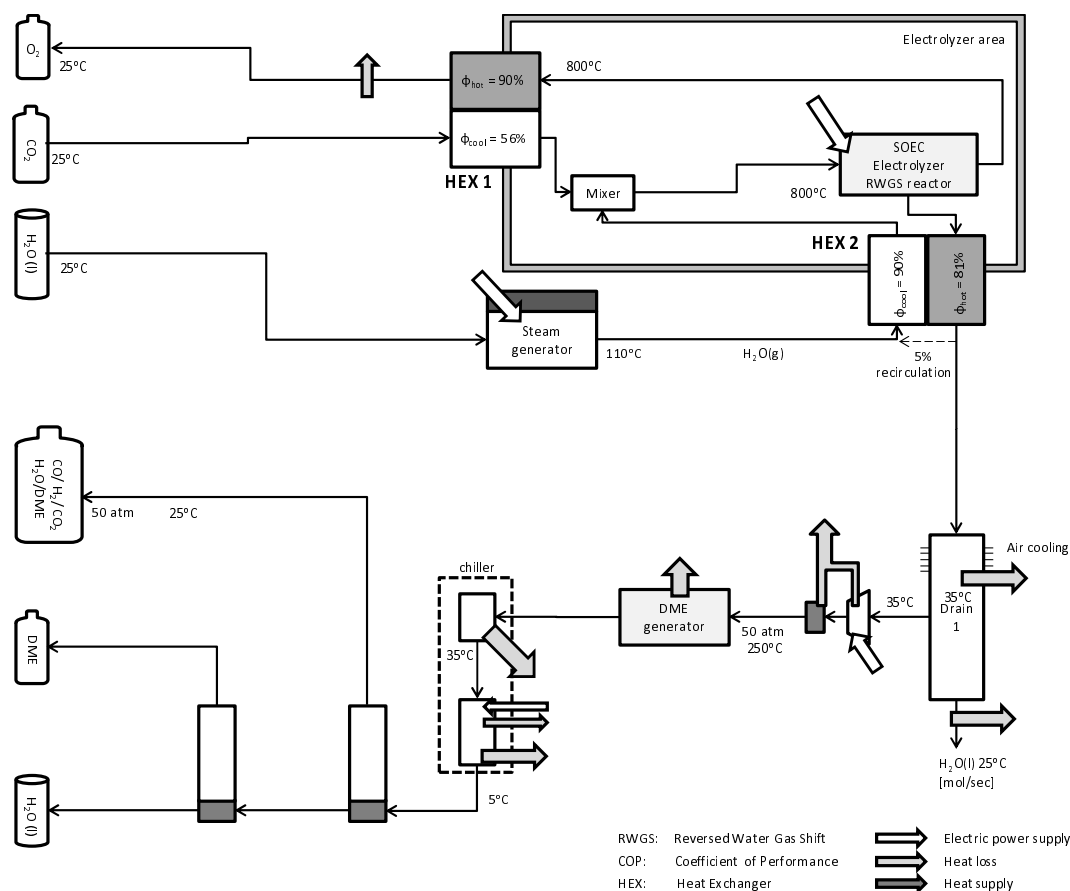
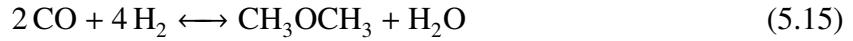


Fig. 5.6 Model of the DME system with SOECs using co-electrolysis

ジメチルエーテル生成器

DME 生成器では式 (5.15) のメタン生成反応と式 (5.4) の水性シフト反応のみが進行すると仮定した。二式を合わせた総括反応は式 5.16 で表され、メタノール合成を介さない直接法と呼ばれている。DME の合成はメタノールを中間生成物として合成し、それを原料に行われるのが一般的であるが、直接法ではメタノールの化学平衡の制約がないため収率

が高いとされている⁽⁸⁶⁾。DME 合成器の温度は一定に保てれるものとして、反応熱はすべて放熱するものとした。



$$Q_{\text{loss DME}} = Q_{\text{DME}} + Q_{\text{shift}} \quad (5.17)$$

$$Q_{\text{DME}} = -\dot{m}_{\text{DME}} \Delta H_{\text{r DME}} \quad (5.18)$$

Q_{DME} は式 (5.15) による発熱量 [W], Q_{shift} は式 (5.4) による発熱量 [W], \dot{m}_{DME} は DME 合成反応による DME の生成流量 [mol/s] を示す

5.4.2 計算条件

計算条件は温度に関するものを表 5.4 に、それ以外を表 5.5 にまとめた。温度は 250 °C, 合成圧力は 5 MPa における DME の合成を想定した。

Table 5.4 Calculation conditions of temperatures in the DME system.

Locations	Temperature [°C]
Supplied gases	25
Co-electrolyzer	800
DME reactor	250
Stored gases	25
Outlet of drain 1	35
Outlet of drain 2	35
Outlet of chiller	5

Table 5.5 Calculation conditions without that of temperatures in the DME system.

Parameters	Temperature	Units
Temperature efficiency	90	[%]
Gas recirculation ratio	5	[%]
Supplied gases utilization	80	[%]
Pressure in DME reactor	50	[atm]
Supplied CO ₂ flow rate	1.0	[mol/s]
Supplied H ₂ O flow rate	1.1	[mol/s]
Coefficient of power	1.0	[-]

5.4.3 計算結果および考察

ガス組成

動作温度を 800 °C とした際の、サイクル計算の結果を図 5.7 に示す。また、表 5.6 に各部を流れる流量をモル比でまとめた。電解槽入口では蒸発器出口において電解後の混合ガスの 5% を再循環させ、4% の還元ガスを含むガスが供給されていることがわかる。DME 生成器出口では、DME 合成反応 (式 (5.15))・シフト反応 (式 (5.4)) により生成された二酸化炭素が 44% 含まれているため、DME の比率は 25% にとどまっている。しかし、貯蔵前段において冷却により DME を液化し気液分離を行ったことで最終的には高純度の DME が生成されている。一方で、今回の計算では二酸化炭素の分離を行わなかったため、有価物である水素・一酸化炭素・DME の一部が二酸化炭素を 56% 含む混合気体となっており、これを排ガスとした場合効率低下につながってしまう。そのため、これを分離回収し DME 合成原料、あるいは燃料として再利用することで効率低下を防ぐことが出来る。

エネルギー収支

計算の結果、電解電圧は 1.39V、電解電流は 324kA となり蒸留により分離できた高純度の DME のみのエネルギー効率は 49.6% と算出された。図 5.8 にエネルギー収支をまとめたグラフを示す。供給エネルギーの内訳は 79.3% が電気分解に必要な電力となり、蒸気発生器への熱供給、冷却器動力、圧縮機動力はそれぞれ 9.1%、0.5%、6.8% であった。一方で、二酸化炭素を 56% 含むためここでは有価物としていない排ガスにも、燃料となるガスが多量に含まれている。それらのガスの熱量を供給エネルギーに対する割合として換算すると水素が 7.3%、一酸化炭素が 6.5%、DME が 10.9% 含まれており、JFE が提案しているメタンからの DME 合成プラント⁽⁸⁷⁾を参考にすると -40 °C まで冷却することで、二酸化炭素の液化分離を行い残りのガスを燃料として取り出すことも考えられる。その他、圧力変動報 (PSA: Pressure swing adsorption) を用いて選択的にガスを分離する手法も挙げられる。これらを分離して有価物とする場合、総合効率は 74.2% まで向上する可能性がある。ただし、より正確には分離のためのエネルギーを別途計算する必要がある。また、水素と一酸化炭素の比率が 1:1 に近いことから、分離したガスを再び加圧し DME 合成器に再循環させることで DME の合成量を増やすことも考えられる。

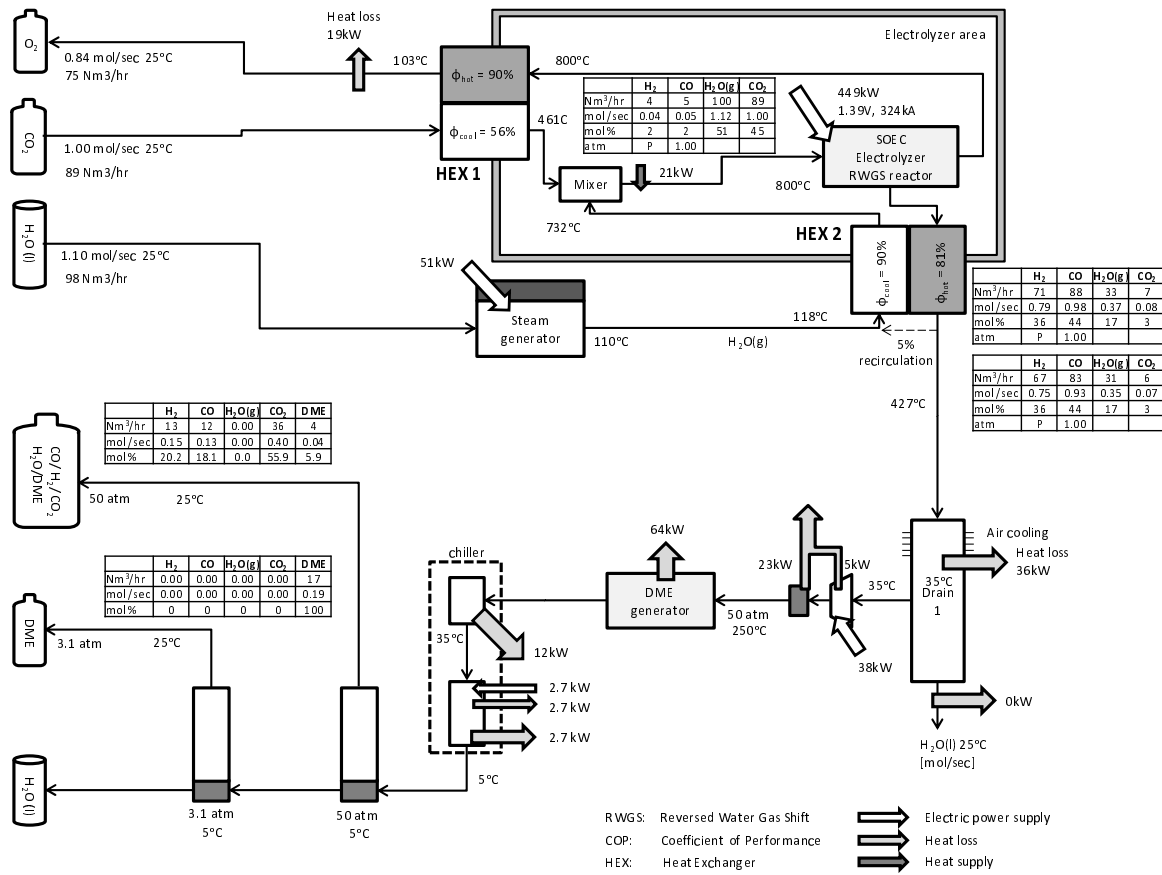


Fig. 5.7 Result of the cycle analysis for the DME system

Table 5.6 Results of gas molar fraction for SOEC operating temperature of 800 °C

Location	CO ₂	H ₂ O	CO	H ₂	DME
Source gases	0.48	0.52	0.00	0.00	0.00
Inlet of the electrolyzer	0.45	0.51	0.02	0.02	0.00
Outlet of the electrolyzer	0.03	0.17	0.44	0.36	0.00
Inlet of the DME generator	0.04	0.05	0.50	0.41	0.00
Outlet of the DME generator	0.44	0.01	0.14	0.16	0.25
Off gas	0.56	0.00	0.18	0.20	0.06
Stored gases	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00

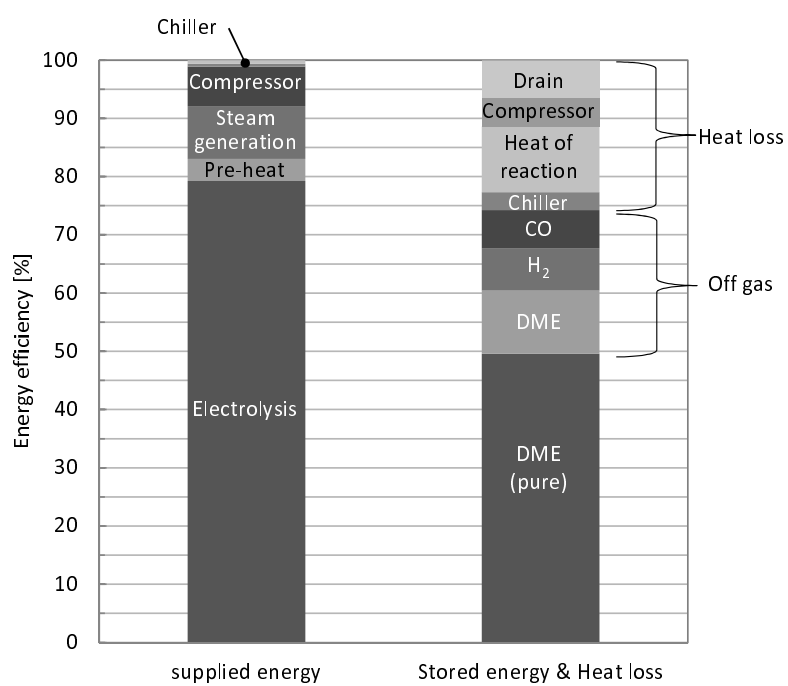


Fig. 5.8 Energy balance of the DME system

5.5 第五章のまとめ

SOEC を用いた電力貯蔵システムの更なる展開として、水蒸気・二酸化炭素の共電解を用いた燃料合成システムの基本構成を提案し、化学反応平衡と熱力学を基本としたサイクル計算によりそのエネルギー効率を算出した。

メタン合成システム

メタンは水素とは異なり、既に社会的合成が整っている。そこで、原料である水素と一酸化炭素を共電解により製造し、メタンを合成するシステム構成を提案した。システム内におけるガスの予熱や水蒸気生成には、電解後の高温ガスの排熱やメタン生成の反応熱を利用することでエネルギー損失の低減を行っている。計算の結果、SOEC 動作温度 800 °C において生成される合成ガスの組成は水素 28%、メタン 64%、水蒸気 1%、二酸化炭素 7%であった。また、エネルギー効率は水素などの副生成物を含む正味の値としては 87.1%であったが、メタンだけに着目すると 76.1%となった。また、SOEC の動作温度を変えた計算の結果、700 °C の条件で正味の効率は 87.6%、750 °C の条件では 87.3%、800 °C の条件では 87.1%と大きな変化は無かった。ただし、これはより低い電解電圧で水素製造能力を維持することを前提とした計算であるが、実際には動作温度が低いほど同じ電解電圧にたいして低い水素製造能力を示すことが多く、低温においても過電圧の小さい材料開発や、スタックの巨大化を求めるものであることに注意が必要である。

DME 合成システム

DME は 7 気圧程度の加圧により容易に液化することや、無煙燃焼可能であること、人体への永害が小さいことからディーゼルエンジンへの代替燃料としての応用などが期待されている。ここでは、上述のメタン合成システムと同様に SOEC により製造した水素と一酸化炭素から DME を合成するシステムについて検討した。製造したガスは DME や水素、一酸化炭素を含む混合ガスとなるが、加圧による液化分離が可能であるため純度の高い DME が回収可能と算出された。この高純度の DME のみを有価物として考えた際のエネルギー効率は 49.6%となった。しかし、ここでは排ガスとして扱った二酸化炭素、水素、一酸化炭素、分離できなかった DME を含む混合ガスの熱量を含む正味の効率は 74.2%に達していた。そのため、二酸化炭素を除外し排ガスとして扱っている混合ガスを有価物として再生することが DME 合成システムの課題と考えられる。方法としては、二酸化炭素の化学吸着や冷却による液化分離が考えられる。また、排ガスを再生出来た場合、合成ガスとしてそのままの利用も可能であるが、その組成が一酸化炭素 40.9%、水素 45.5%、DME 13.6%と DME の合成に利用可能な組成であることから DME 合成器に再循環することで収集する高純度 DME の量を増やすことも可能である。

第6章 結論

固体酸化物形電気分解セル（SOEC）は高効率な水素製造装置であり，大容量の電力負荷平準化装置としての応用が期待されている．しかし，信頼性や耐久性の観点から必要とされる温度分布に関する報告は少なく，特にセル表面の温度を実測したものはほとんど存在しない．そこで本研究では，シール箇所が少なく高純度の水素製造と相性の良い円筒形状の SOEC を対象に，高温水蒸気電解時の温度分布およびその要因を明らかにすることを目的とし，電気化学反応と輸送現象に着目した数値計算および熱電対を用いた表面温度の直接測定を行った．そして，測定された温度分布は数値計算によりその生成要因が説明され，温度分布の発生に集電方法が大きく寄与していることを明らかにした．

また，電圧掃引により開回路から 1.4 V まで電圧を変化させた際の数値計算から SOEC の本体部分と SOEC 端部のガスシール部材の熱応答速度の違いから，定常状態を上回る温度勾配が発生する箇所が SOEC の非反応部に存在することが示された．この温度勾配はセルの破壊要因となり得ることから，電圧の操作方法によりセル形状を変えることなく温度勾配を低減させる方法を提案し，数値計算によりその効果を示した．

第一章

本研究の背景としてさらなる自然エネルギーの有効利用に大規模電力貯蔵システムの開発が求められていることをしめし，その解決策として SOEC を用いた高温水蒸気電解システムの利用を提案した．また，SOEC について SOFC としての利用を含めた従来の研究と，SOEC 内温度分布およびその要因解明の必要性を述べ，本研究の目的を示した．

第二章

小型円筒 SOEC の表面温度および電気化学性能を同時に測定可能な実験装置と，それを再現した数値解析モデルについて述べた．電解性能の指標として用いられる電流電圧特性の測定には，電気化学測定法として広く利用される四端子法を基本とした構造を用いた．ただし，電極支持型の円筒セル固有の課題である基材電極内部の電子電位勾配による影響を調査するために，基材の両端に電圧測定用端子を取り付け円筒両端の電子電位差を測定可能な構造を提案した．温度測定は，セラミック材料で絶縁した K 型熱電対を用いて SOEC 表面のを複数点直接測定を行っている．また，上記実験によって得られた結果を解析するために，電気化学反応・電荷輸送・物質輸送・熱輸送のすべてを考慮した非定常二次元円筒モデルを構築した．電荷輸送モデルは，部材が薄膜であることから厚さ方向へ一次元的に電荷が輸送される等価回路を基本としているが，円筒セル特有の課題である二

次元的な電荷輸送を再現する必要性からカソード内においては二次元的に電荷が輸送される変則的な等価回路を構築した。これらに加えて、数値計算で用いるパラメータを実験から推定する手法についても述べ、推定結果を述べた。

第三章

小型円筒 SOEC 表面にセラミック材料を用いて絶縁した K 型熱電対を直接アノード表面に取り付けることで、集電側端、中心、非集電側端の三点の温度変化を測定した。測定は開回路、1.1 V、1.2 V、1.3 V、1.4 V について定電圧印加条件で行い、その結果を平均電流密度に対する電圧および温度変化と、セル表面の温度分布の二種類の観点から整理し、印加電圧に依存し温度分布の傾向が変化することを示した。電圧と温度の関係は、開回路から 1.1 V で温度は低下する一方で、その後 1.1 V から 1.4 V までは全ての測定点について単調増加となった。一方で、平均電流密度に対してみると温度変化の絶対値が変化する一方で、吸発熱の傾向について変化はなかった。測定した 3 点の温度分布の傾向としては、1.4 V、1.3 V の印加条件において集電位置側から反対側に向けて単調に温度が減少していた。

この実験結果と条件を揃えて行った数値計算は実験と同様の傾向を持つ温度分布を示した。そこで温度分布について数値計算により、電子抵抗発熱・イオン抵抗発熱・反応過電圧発熱・エントロピー吸熱の四つの要因に分けることで分析を行った。1.1 V 印加条件では吸熱量が発熱量を上回り、反応部の熱生成は全体に吸熱となっていた。一方で、発熱量が吸熱を上回った 1.3 V、1.4 V 印加条件において、特に集電側のアノード端に熱生成が集中し、実験で見られたような温度分布の要因となっていた。この熱生成量の集中は、小型円筒 SOEC のようなアスペクト比の高い構成の円筒セルでは電子輸送抵抗の影響が大きく、集電位置側に反応電流が偏ったことが原因であり、温度分布の発生に集電位置が大きな影響を与えていることが明らかになった。また、熱・物質・電荷輸送に関わる物性値を変化させることで、数値計算により物性値が電気化学性能および温度分布へ与える影響について議論した。熱物性は、熱抵抗に影響を与えることから温度の変化量に影響を与える一方で、電気化学性能への影響が小さく熱生成分布が変わらないことから、温度分布の傾向へ与える影響は小さかった。熱生成量分布に直接的に影響するのは電荷輸送に関わる物性値であり、特にカソード屈曲度を低減することで温度勾配の軽減につながっていた。

数値計算により、アスペクト比を維持して外形寸法を変化した計算を行い、温度分布へ与える影響について検討を行った。その結果、無次元長さに対する温度分布を異なるサイズのセルで等しくするのに重要な要素は、水素極における軸方向の電子抵抗過電圧を揃えることであり、そのためには外形寸法の倍率を超える水素極厚さの増加が必要であった。具体的にはサイズを n 倍したセルについては、サイズ変更後の水素極の断面積が n^2 倍になるようにすると過電圧は等しくなる。ただし、その場合電極が厚くなることで、原料ガスの拡散が阻害されるため電気化学反応抵抗が増大し、電解性能は低下する。

第四章

第三章における定電圧印加条件時の定常状態の議論とは異なり、電圧掃引により電圧を一定速度で変化させることで、開回路から 1.4 V 間を 5 mV/s で往復し温度の変化を測定した。測定の結果、測定点ごとに温度の変化量が異なっている一方で、開回路から温度が低下し、1.1 V を付近を最下点として温度が上昇に転じる傾向は共通していた。また、電圧掃引の往復で電流電圧特性のヒステリシスは小さい一方で、温度変化は温度応答が完了していないことからヒステリシスが表れていた。数値計算において、実験条件を同様にして電圧掃引を再現した結果、温度変化が 1.1 V で吸熱側の最下点を迎えることや、温度応答の遅れに伴うヒステリシスが再現された。温度差は実験と数値計算では最大で $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の違いにとどまった。温度分布の時間変化を数値計算により、確認すると SOEC の両端におけるガスシール材料は薄膜の SOEC 材料にくらべ熱容量が大きく非シール部と比較して応答が遅いことが示された。また、この応答速度の違いに伴い温度変化の大きい集電側かつ応答の早い非シール部と温度変化が小さく応答の遅いシール部の境界において、電圧掃引条件では定常状態を上回る温度勾配が発生していることが算出された。加えて、開回路から 1.4 V までの電圧変化では開回路から一度吸熱モードを経由し温度が低下した後に、電解電圧の上昇に伴い発熱モードへ移行していることから正味の温度変化の幅が大きくなっていたこともこの温度勾配の増大に影響を与えていた。特に熱容量が大きく応答の遅いシール部分は一度温度低下を経由したことで、1.4V に達した瞬間でも定常状態に対して 33%程度の温度上昇にとどまっており、定常状態の 57%程度まで応答している非シール部と比較して吸熱変化の影響が表れていた。

SOEC は実際の運用に際しても電圧掃引のように非定常的な電圧変化を与えることが想定されるため、数値計算を用いて電圧印加方法の制御による温度勾配に関する検討も行った。対象とする電圧変化は開回路から 1.4V までとし、掃引速度 5mV/s とした場合と同様の時間（約 90 秒）で電圧を変化させ温度勾配を軽減することを目的とした。結果として初めに開回路から 1.3 V までステップ状の電圧入力を行った後、掃引速度 1.1mV/s で 1.3 V から 1.4 V まで電圧掃引を行うことで、最大温度勾配を低減可能なことを示した。この制御方法の特徴は、開回路から目標電圧の間で、吸熱電解モードと発熱電解モードが切り替わることなく、単調に温度が増加するよう制御したことである。この結果、定常状態における温度分布に対するシール部と非シール部の応答はそれぞれ、50%と 71%程度まで向上し、最大温度勾配は 10%程度軽減された。

第五章

SOEC を用いた電力貯蔵システムの更なる展開として、メタンやジメチルエーテル (DME) による電力貯蔵システムの基本構成を提案しそのエネルギー効率を算出した。計算の結果、メタン合成システムでは総合効率 87.1%, DME 合成システムでは総合効率 74.2%となった。ただし、メタン合成システムでは副生成物の水素などをのぞきメタンのみに着目するとその効率は 76.1%に低下し、DME 合成システムでは高純度で回収できた DME のみに着目すると 49.6%まで低下した。特に DME システムでは、総合効率と高純度の DME とし

ての効率の差が大きかったが、これは蒸留により回収できた DME の量が生成した DME の 83%にとどまっていたのが原因である。この分離できなかった DME は副生成物の水素や一酸化炭素との混合ガスとなっており、DME 合成器の入口に再循環することで高純度 DME の収率を向上させることが可能だが、混合ガスに 56%の二酸化炭素が含まれているため直接の再循環が出来ないことが課題である。この二酸化炭素の分離は化学吸着や冷却による液化分離を利用する方法が考えられ、更なる効率化に対する課題である。

参考文献

- [1] I. Sin-ichi, 第 38 回日本ガスタービン学会定期公演会（徳島）, pages 11–12 (2010).
- [2] 工藤徹一, 日野光弘, 本間格, リチウムイオン電池の化学, 内田老鶴圃, (2010).
- [3] 池谷知彦, 電力貯蔵技術の開発動向, <http://www.global-kansai.or.jp/topics/img/H27.2.19-ikeya.pdf>, (2015/8/12).
- [4] P. Millet, N. Mbemba, S. Grigoriev, V. Fateev, A. Aukauloo and C. Etiévant, *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**(6), 4134–4142 (2011).
- [5] A. T. Marshall, S. Sunde, M. Tsypkin and R. Tunold, *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**(13), 2320–2324 (2007).
- [6] A. Brisse, J. Schefold and M. Zahid, *international journal of hydrogen energy*, **33**(20), 5375–5382 (2008).
- [7] NEDO. *Advanced Ceramic Reactor Project (FY2005-FY2009) Final Report*. Number 20100000002438. Japan, (2011).
- [8] J. S. Herring, P. A. Lessing, J. E. O’Brien and C. Stoots, *DOE Hydrogen Program FY 2004 Progress Report*, pages 113–118.
- [9] I. I. Balahov, S. Crouch-Baker, M. Hornbostel, M. McKubre, A. Sanjurjo and F. Tanzella, *DOE Hydrogen Program FY 2005 Progress Report*, pages 363–366.
- [10] J. A. Ruud, *DOE Hydrogen Program FY 2005 Progress Report*, pages 361–362.
- [11] I. I. Balahov, S. Crouch-Baker, M. Hornbostel, M. McKubre, A. Sanjurjo and F. Tanzella, *DOE Hydrogen Program FY 2006 Progress Report*, pages 207–209.
- [12] G. Tao, S. Bandopadhyay, H. Anderson, R. Brow and A. Virkar, *DOE Hydrogen Program FY 2007 Progress Report*, pages 82–86.
- [13] K. C. Wincewicz and J. S. Cooper, *Journal of Power Sources*, **140**(2), 280–296 (2005).
- [14] U. Anselmi-Tamburini, G. Chiodelli, M. Arimondi, F. Maglia, G. Spinolo and Z. Munir, *Solid State Ionics*, **110**(1), 35–43 (1998).
- [15] S. Aruna, M. Muthuraman and K. Patil, *Solid State Ionics*, **111**(1), 45–51 (1998).

- [16] T. U. Kawada Laboratory, 川田研究室::東北大学環境化学研究科固体酸化物形燃料電池 (*Solid Oxide Fuel Cell = SOFC*) とは? http://www.ee.mech.tohoku.ac.jp/sofc_material_jpn.html, (2015/8/12).
- [17] S. Hara, K. Shikata, Y. Sun, N. Shikazono, S. Izumi and S. Sakai, *The 21st Symposium on Solid Oxide Fuel Cells in Japa Extended Abstracts*, pages 182–185 (2010).
- [18] M. Laguna-Bercero, S. Skinner and J. Kilner, *Journal of Power Sources*, **192**(1), 126–131 (2009).
- [19] W. Kiatkittipong, T. Tagawa, S. Goto, S. Assabumrungrat and P. Praserttham, *Chemical Engineering Journal*, **106**(1), 35–42 (2005).
- [20] T. Suzuki, S. Sugihara, T. Yamaguchi, H. Sumi, K. Hamamoto and Y. Fujishiro, *Electrochemistry Communications*, **13**(9), 959–962 (2011).
- [21] I. Yasuda, K. Ogasawara, M. Hishinuma, T. Kawada and M. Dokiya, *Solid State Ionics*, **86**, 1197–1201 (1996).
- [22] Y. Ji, J. Kilner and M. Carolan, *Solid State Ionics*, **176**(9), 937–943 (2005).
- [23] P. Kim-Lohsoontorn, Y.-M. Kim, N. Laosiripojana and J. Bae, *international journal of hydrogen energy*, **36**(16), 9420–9427 (2011).
- [24] K. Yashiro, F. Iguchi, Y. Shibata, Y. Osawa, T. Kumagai, T. Nakamura, J. Mizusaki, T. Kawada, H. Yugami and K. Amezawa, *The 21st Symposium on Solid Oxide Fuel Cells in Japa Extended Abstracts*, pages 148–151.
- [25] H. Kishimoto, M. Nishi, T. Shimonosono, D. Cho, F. Wang, K. Y. G. Chen, M. Brito, H. Yokokawa and T. Horita, *The 21st Symposium on Solid Oxide Fuel Cells in Japa Extended Abstracts*, pages 40–43 (2012).
- [26] Z. WANG and M. MORI, *Electrochemistry*, **78**(7), 601–605 (2010).
- [27] M. Ni, M. K. Leung and D. Y. Leung, *J. Power Sources*, **163**(1), 460–466 (2006).
- [28] M. Ni, M. K. Leung and D. Y. Leung, *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**(13), 2305–2313 (2007).
- [29] 渡辺正, 金村聖志, 益田秀樹, 渡辺正義, 電気化学, 丸善出版株式会社, (2001).
- [30] T. Suzuki, S. Sugihara, K. Hamamoto, T. Yamaguchi and Y. Fujishiro, *Journal of Power Sources*, **196**(13), 5485–5489 (2011).
- [31] 渡邊直樹, 川上晃, 大村肇, 星子琢也, 大江俊春, 石原達己, *Electrochemistry*, **80**(8), 566–573 (2012).

- [32] S. Sohn, J. H. Nam, D. H. Jeon and C.-J. Kim, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(21), 11890–11907 (2010).
- [33] S. Wongchanapai, H. Iwai, M. Saito and H. Yoshida, *J. Power Sources*, **204**, 14–24 (2012).
- [34] H. Iwai, Y. Yamamoto, M. Saito and H. Yoshida, *Energy*, **36**(4), 2225–2234 (2011).
- [35] P. Costamagna, P. Costa and V. Antonucci, *Electrochimica Acta*, **43**(3), 375–394 (1998).
- [36] X. Chen, S. Chan and K. Khor, *Electrochimica Acta*, **49**(11), 1851–1861 (2004).
- [37] K. Chen, X. Chen, Z. Lü, N. Ai, X. Huang and W. Su, *Electrochimica Acta*, **53**(27), 7825–7830 (2008).
- [38] S. Hashimoto, Y. Liu, M. Mori, Y. Funahashi and Y. Fujishiro, *international journal of hydrogen energy*, **34**(3), 1159–1165 (2009).
- [39] Y.-W. Sin, K. Galloway, B. Roy, N. M. Sammes, J.-H. Song, T. Suzuki and M. Awano, *International journal of hydrogen energy*, **36**(2), 1882–1889 (2011).
- [40] J. Milewski and J. Lewandowski, *Archivum Combustionis*, **30**(3), 145–154 (2010).
- [41] Y. M. Barzi, A. Raoufi, N. M. Rasi and S. Davari, *ECS Transactions*, **35**(1), 1021–1033 (2011).
- [42] J. Park, J. Bae and J.-Y. Kim, *international journal of hydrogen energy*, **36**(16), 9936–9944 (2011).
- [43] J. Park, Y.-M. Kim and J. Bae, *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**(4), 3167–3178 (2011).
- [44] M. Ni, *International journal of hydrogen energy*, **37**(2), 1731–1745 (2012).
- [45] P. Aguiar, C. Adjiman and N. P. Brandon, *Journal of Power Sources*, **138**(1), 120–136 (2004).
- [46] T. Mutoh, T. Mizusawa, M. Mori and T. Araki, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B (in Japanese)*, **79**(808), 2582–2586 (2013).
- [47] T. Hikosaka, M. Iwata, K. Onda, I. Kouhei and S. Nagata, *The Transactions of the Institute of Electrical Engineers of Japan. B, A publication of Power and Energy Society*, **120**(5), 694–703 (2000).
- [48] S. Fujiwara, S. Kasai, H. Yamauchi, K. Yamada, S. Makino, K. Matsunaga, M. Yoshino, T. Kameda, T. Ogawa, S. Momma et al., *Progress in Nuclear Energy*, **50**(2), 422–426 (2008).

- [49] S. D. Ebbesen, J. Høgh, K. A. Nielsen, J. U. Nielsen and M. Mogensen, *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**(13), 7363–7373 (2011).
- [50] C. Stoots, J. O ' BRIEN, J. Herring, K. Condie, L. Moore-McAteer, J. J. Hartvigsen and D. Larsen. High temperature solid-oxide electrolyzer 2500 hour test results at the idaho national laboratory. In *American Society of Chemical Engineers Annual Meeting*, pages 8–13, (2009).
- [51] M. Liang, B. Yu, M. Wen, J. Chen, J. Xu and Y. Zhai, *Journal of Power Sources*, **190**(2), 341–345 (2009).
- [52] J.-C. Njodzefon, D. Klotz, A. Kromp, A. Weber and E. Ivers-Tiffée, *Journal of The Electrochemical Society*, **160**(4), F313–F323 (2013).
- [53] J. S. Herring, J. E. O ' Brien, C. M. Stoots, G. Hawkes, J. J. Hartvigsen and M. Shahn timer, *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**(4), 440–450 (2007).
- [54] M. Ni, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**(8), 6389–6399 (2012).
- [55] J. Udagawa, P. Aguiar and N. Brandon, *J. Power Sources*, **166**(1), 127–136 (2007).
- [56] J. Udagawa, P. Aguiar and N. Brandon, *Journal of Power Sources*, **180**(1), 46–55 (2008).
- [57] M. F. Serincan, U. Pasaogullari and N. M. Sammes, *Journal of Power Sources*, **194**(2), 864–872 (2009).
- [58] 水澤竜也, 武藤崇史, 荒木拓人, 岡田文男, 廣山徹, 水谷安伸, *日本機械学会論文集*, **80**(820), TEP0376–TEP0376 (2014).
- [59] A. Shimizu, H. Nakajima and T. Kitahara, *ECS Transactions*, **57**(1), 727–732 (2013).
- [60] P. Kim-Lohsoontorn, N. Laosiripojana and J. Bae, *Current Applied Physics*, **11**(1), S223–S228 (2011).
- [61] V. Singh, H. Muroyama, T. Matsui and K. Eguchi, *ECS Transactions*, **64**(2), 53–64 (2014).
- [62] Z. Zhan, W. Kobsiriphat, J. R. Wilson, M. Pillai, I. Kim and S. A. Barnett, *Energy & Fuels*, **23**(6), 3089–3096 (2009).
- [63] L. Chen, F. Chen and C. Xia, *Energy & Environmental Science*, **7**(12), 4018–4022 (2014).
- [64] S. D. Ebbesen, C. Graves and M. Mogensen, *International Journal of Green Energy*, **6**(6), 646–660 (2009).
- [65] S. D. Ebbesen, R. Knibbe and M. Mogensen, *Journal of The Electrochemical Society*, **159**(8), F482–F489 (2012).

- [66] S. H. Jensen, P. H. Larsen and M. Mogensen, *International Journal of Hydrogen Energy*, **32**(15), 3253–3257 (2007).
- [67] M. Ni, *Chemical Engineering Journal*, **164**(1), 246–254 (2010).
- [68] C. Galletti, S. Specchia, G. Saracco and V. Specchia, *Chemical Engineering Science*, **65**(1), 590–596 (2010).
- [69] T. Mizusawa and T. Araki, *ECS Transactions*, **64**(2), 143–153 (2014).
- [70] M. Ni, M. K. Leung and D. Y. Leung, *Journal of Power Sources*, **168**(2), 369–378 (2007).
- [71] M. Hussain, X. Li and I. Dincer, *Journal of Power Sources*, **161**(2), 1012–1022 (2006).
- [72] R. Suwanwarangkul, E. Croiset, E. Entchev, S. Charojrochkul, M. Pritzker, M. Fowler, P. Douglas, S. Chewathanakup and H. Mahaudom, *Journal of Power Sources*, **161**(1), 308–322 (2006).
- [73] H. Nakajima and T. Kitahara, *ECS Transactions*, **35**(1), 1087–1096 (2011).
- [74] 伊藤義郎, 応用物理, **26**(1), 29–36 (1957).
- [75] J. Ferguson, J. Fiard and R. Herbin, *J. Power Sources*, **58**(2), 109–122 (1996).
- [76] J.-W. Kim, A. V. Virkar, K.-Z. Fung, K. Mehta and S. C. Singhal, *Journal of the Electrochemical Society*, **146**(1), 69–78 (1999).
- [77] J. R. Taylor, 林茂雄, 馬場涼. 計測における誤差解析入門, (2000).
- [78] S. Kakac, A. Pramuanjaroenkij and X. Y. Zhou, *International journal of hydrogen energy*, **32**(7), 761–786 (2007).
- [79] Z. Huang, W. Zhou and X. TANG, *Acta Metall. Sin.(Engl. Lett.)*, **23**(1) (2010).
- [80] 三菱日立パワーシステムズ, 三菱日立パワーシステムズ SOFC の開発状況, https://www.mhps.com/technology/business/power/sofc/development_situation.html, (2016/2/2).
- [81] M. E. Dry, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **77**(1), 43–50 (2002).
- [82] X. Sun, M. Chen, S. H. Jensen, S. D. Ebbesen, C. Graves and M. Mogensen, *international journal of hydrogen energy*, **37**(22), 17101–17110 (2012).
- [83] 日本機械学会, *JSME テキストシリーズ 伝熱工学*, 丸善株式会社, (2005).
- [84] 河野通方, 岡島敏, 角田敏一, 氏家康成, *工業熱力学基礎編*, 丸善株式会社, (2004).
- [85] C. Arcoumanis, C. Bae, R. Crookes and E. Kinoshita, *Fuel*, **87**(7), 1014–1030 (2008).

- [86] Y. Ohno, T. Shikada, H. Hayashi, T. Ogawa and N. Inoue, *NKK TECHNICAL REPORT-JAPANESE EDITION*-, pp 1-5 (2001).
- [87] T. Shikada, Y. Ohno, T. Ogawa, M. Mizuguchi, M. Ono and K. Fujimoto. Reacting carbon monoxide and hydrogen using catalyst to produce mixture gas, separating into carbon monoxide/hydrogen and dimethyl ether/carbon dioxide, recycling carbon monoxide/hydrogen October 5 , (2004). US Patent 6,800,665.

研究業績

査読付き公表論文

1. 水澤竜也, 荒木拓人, 森昌史, 山口十志明, 藤代芳伸, 共電解を利用した SOEC 型メタン製造システムに関する定常サイクル計算, 燃料電池, vol. 14, No. 4(2015), pp 81-86.
2. Tatsuya Mizusawa and Takuto Araki, Effects of Current Collector Positions on Temperature and Reactive Current Distributions in a Micro-Tubular Solid Oxide Electrolysis Cell, ECS Transactions, vol. 64, No. 2(2014), pp 143-153.
3. Tatsuya Mizusawa, Takuto Araki and Masashi Mori, Temperature Distribution Responses of a Micro-Tubular SOEC after an Electric Load Change, ECS Transactions, vol. 69, No. 16(2015), pp 69-79.

参考業績

受賞

1. 優秀ポスター賞, 燃料電池開発情報センター
水澤竜也, 荒木拓人 (横浜国大), 森昌史, 山口十志明, 藤代芳伸, SOEC 共電解システムを用いたメタネーションシステムのエネルギー効率に関する検討, 第 27 回セラミック協会秋季シンポジウム, 鹿児島, (2014.9)

参考論文

1. 水澤竜也, 武藤崇文, 荒木拓人, 岡田文男, 廣山徹, 水谷安伸, 内部水蒸気改質法を用いた家庭用 SOFC 給湯給電システムに関する定常サイクル計算, 日本機械学会論文集, Vol., 80, No. 820(2014), P. TEP0376.
2. 武藤崇史, 水澤竜也, 森昌史, 荒木拓人, SOEC 水蒸気電解システムのサイクル計算とエクセルギー解析, 機械学会論文集 B 編, Vol. 79, No. 808 (2013), pp. 2582-2586.

査読付き国際会議

1. Tatsuya Mizusawa and Takuto Araki, Effects of Current Collector Positions on Temperature and Reactive Current Distributions in a Micro-Tubular Solid Oxide Electrolysis Cell, 226th ECS meeting, Cancn, (Mexico), (2014), Abstract 2014 MA2014-02(20): 992. (公表論文 2 として類似の内容を再投稿)

2. Tatsuya Mizusawa, Takuto Araki and Masashi Mori, Temperature Distribution Responses of a Micro-Tubular SOEC after an Electric Load Change, 228th ECS meeting, Phoenix, (USA), (2015), Abstract MA2015-02(36): 1270. (公表論文 3 として類似の内容を再投稿)

謝辞

本研究の遂行および本論文の作成にあたり，多大なご指導・ご鞭撻を賜りました，荒木拓人准教授に深く感謝し，心より御礼申し上げます。

博士課程の5年間，実験環境の提供や研究への心構えなど，多くの助力・助言をいただきました，電力中央研究所 森昌史様に，心より感謝申し上げます。

本研究を行う上で使用した小型円筒 SOEC の作成をはじめセラミック材料に関する取扱いなど様々なお知恵を頂きました，藤代芳伸様，山口十志明様をはじめとした産業技術総合研究所の方々に，厚く御礼申し上げます。

本研究に関しまして有益なご質問，ご提言を頂きました，本学 松本裕昭教授，西野耕一教授，石井一洋教授，松井純教授にこころから感謝申し上げます。

実験装置や数値解析コードの作成，実験，数値計算およびデータ整理など多くの協力をいただきました，荒木研究室5期生 武藤崇史さん，8期生 渡邊憲太郎さん，9期生 前田厚史さんに深く感謝いたします。

お忙しい中，実験装置や数値解析コードの作製に当たり，相談に乗っていただき，また有意義な研究室生活を支えていただいた荒木研究室の諸先輩方，同期・後輩の方々に厚く御礼申し上げます。

本研究の一部はJST/CREST「再生可能エネルギーからのエネルギーキャリアの製造とその利用のための革新的基盤技術の創出」領域から支援を受けて行われました。ここに記して感謝申し上げます。

最後に，研究生活に理解を持ち，協力し支えてくれた家族に心より感謝します。

平成28年1月
水澤 竜也