

|              |  |
|--------------|--|
| Title        | Electrochemical Performances of Ni-based Cermet Anodes for Direct Methane Solid Oxide Fuel Cells |
| Author(s)    | You, Hongxin   |
| Citation     |  |
| Issue Date   | 2017-03-23   |
| URL          | <a href="http://hdl.handle.net/10129/6040">http://hdl.handle.net/10129/6040</a>                  |
| Rights       |  |
| Text version | author   |



<http://repository.ul.hirosaki-u.ac.jp/dspace/>

## 学位論文審査結果の概要

|   |   |
|---|---|
| 氏 名   | 由 宏 新 (YOU HONGXIN)   |
| 学位論文審査委員氏名  | 主 査 阿 布 里 提   |
|   | 副 査 官 国 清   |
|   | 副 査 阿 部 敏 之   |
|   | 副 査 澤 田 英 夫   |
|   | 副 査 稲 村 隆 夫   |
| 論 文 題 目   | Electrochemical Performances of Ni-based Cermet Anodes for Direct Methane Solid Oxide Fuel Cells (ニッケルベースアノードを持つ SOFC のドライメタン燃料による電気化学特性) |
| 審査結果の概要（2,000字以内）   |   |
| <p>固体酸化物型燃料電池(SOFC)は、多様な燃料を直接使用できるという特徴を有することから、次世代の重要なエネルギー変換機器として期待されているが、炭化水素燃料の高温熱分解反応による燃料極(アノード)の劣化は大きな課題となっている。本論文では、炭化水素燃料を用いた際の炭素析出挙動の解明及び炭素析出抑制のためのアノード材料を開発するために、活性炭素繊維(ACF)をテンプレートとして使用し、多様な組成と高い比表面積を有する多孔質体アノードを形成させた上で、実験結果と電極反応理論を組み合わせて、電極反応メカニズムの解明及び SOFC セル特性を向上した研究成果をまとめたものである。本論文は英語で書かれており全部で9つの章から構成されている。</p> <p>第1章では、SOFCの基本的な原理・特徴、セル構成材料の現状と課題、炭化水素燃料(CH<sub>4</sub>)の利用と本研究の目的について述べている。</p> <p>第2章では、電極材料の調製とセルの製造方法、実験測定システム及び分析評価について述べている。</p> <p>SOFCの電極特性は、燃料・イオン・電子の三化学種が電極微細構造内における物質輸送特性と、三相界面(TPB)に強く依存するため、第3章では、Niをベースとしアノードを用いたドライメタン(CH<sub>4</sub>)燃料の実験結果をファラデー法則とあわせて定量的に分析した結果を述べている。アノードでの燃料の反応量は通じた電気量に比例することに基づき、異なる CH<sub>4</sub> 濃度と流量下における電極反応生成物の分析と発電特性の分析結果によって、アノードにおいて考えられる電極反応は、<math>v(\text{CH}_4) \leq I/(2F)</math> の場合は①、<math>I/(4F) \leq v(\text{CH}_4) \leq I/(2F)</math> の場合は①～③、<math>v(\text{CH}_4) \geq I/(4F)</math> の場合は①～④であると解析している(F=ファラデー定数、I=電流)。</p> $\text{CH}_4 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2 + 2\text{e}^- \quad \text{①} \qquad \text{CH}_4 + 2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 + 4\text{e}^- \quad \text{②}$ $\text{CH}_4 + 3\text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \quad \text{③} \qquad \text{CH}_4 + 4\text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- \quad \text{④}$ <p>第4章では、電気化学と熱力学の観点から、低濃度ドライ CH<sub>4</sub> を燃料とした SOFC アノードの電極特性と燃料の濃度との関係について述べている。セル特性は電流値の増加に伴い電圧の急低下が確認され、これは主に生成物 H<sub>2</sub>O によってアノードにおける燃料の拡散速度が低下し、<math>p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{CH}_4)</math> の増加に結びつく電荷移動過程反応速度の低下と関連して解析している。</p> <p>第5章では、ACF をテンプレートとして使用し、Ni<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub> 合金をドーブさせた柱状立法構造を有するアノードを合成して、Ni と Cu の組成比を踏まえ、Ni<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>/YSZ/LSM セルを用いた CH<sub>4</sub> 燃料</p> |   |

での発電試験の結果について述べている。その結果、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}$ アノードを用いたセルは、 $800^\circ\text{C}$ で最大出力密度  $315 \text{ mW/cm}^2$ を示す他、 $\text{CH}_4$ 燃料による10時間以上の連続運転にわたり安定した性能を維持し、 $\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}$ は優れた抗炭素析出特性を有することを明らかにしている。

第6章では、ハードテンプレート法によって、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_x$ をドーブした多孔質管状構造を有する $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_x$ -YSZ 複合燃料極支持型 SOFC セルを創製し、異なる  $\text{CH}_4$ 燃料の発電特性の結果について述べている。100時間以上の連続運転を行った結果、ドライ  $\text{CH}_4$ 燃料を用いた場合(A)のセル性能が5.27%低下したに対し、加湿  $\text{CH}_4(3\%\text{H}_2\text{O})$ 燃料を用いた場合(B)のアノード特性は常に安定し、試験後のアノード表面をSEMとEDSで観察した結果、Aには炭素析出の様子が確認され、Bにはほとんど確認されず、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_x$ -YSZ 複合アノードは優れた抗炭素析出特性を有することを明らかにしている。

第7章では、多孔質構造  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (SDC)上に $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Ba}_{0.05}\text{O}_x$ をドーブさせ、三次元立体構造を持つ $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Ba}_{0.05}\text{O}_x$ /SDCアノードを創製し、 $\text{CH}_4$ 燃料による長時間連続運転の結果について述べている。その結果、100時間以上の連続運転においてもセル特性は常に安定し、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Ba}_{0.05}\text{O}_x$ /SDCアノードは優れた抗炭素析出特性を有することを明らかにしている。

第8章では、 $\text{SrMoO}_4$ ベースとしたアノードについて検討し、 $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  (GDC)と $\text{SrMoO}_4$ を合成したアノードの特性について述べている。その結果、 $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  (GDC)と $\text{SrMoO}_4$ を5:5の質量比で合成した場合、アノードの特性が最も良く、 $800^\circ\text{C}$ においてセルの最大出力密度は  $361 \text{ mW/cm}^2$ を示している。

第9章では本論文を総括するとともに、今後の展望を述べている。

以上を要約するに、本論文は、SOFCアノードの炭化水素ガスによる炭素析出反応機構を解明するとともに、新しい材料合成プロセスを提案し、さらにそれらを応用して抗炭素析出機能を大幅に向上した新規アノードを開発したものである。本研究で得られた多くの知見は、今後のSOFC技術の進展における基礎から応用にわたる有益な情報を提供するもので、博士論文としては十分な価値を有していると判断される。

よって本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認められる。

#### 学位論文の基礎となる参考論文

- 1) Hongxin You, Cong Zhao, Bin Qu, Guoqing Guan, Abuliti Abudula, "Fabrication of  $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_x$  coated YSZ anode by hard template method for solid oxide fuel cells", *Journal of Alloys & Compounds*, 669,46-54(2016).
- 2) Hongxin You, Cong Zhao, Can Li, Bin Qu, Guoqing Guan, Abuliti Abudula, "Cotton-Fibers Used as Pore Former for the Anode with High Porosity and Long Cylindrical Pores of Solid Oxide Fuel Cells", *Applied Mechanics and Materials*, 851, 78-83(2016).
- 3) Hongxin You, Bin Qu, Guoqing Guan, Abudula Abuliti, "Influence of Dry Methane Reactions on the Cell Output Characteristics of Solid Oxide Fuel Cells", *American Journal of Analytical Chemistry*, 6, 253-262(2015).
- 4) Hongxin You, Yajun Guan, Bin Qu, Shuang Zhang, Guoqing Guan, Abuliti Abudula. "Research on SOFC of Composite Anode Material  $\text{SrMoO}_3$ -YSZ Impregnated with  $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  by Hard Template Method", *Advanced Materials Research*, 1091, 39-44(2015).