

チャー連続供給型ダイレクトカーボン燃料電池の開発

立命館大学理工学部機械工学科 准教授 渡部 弘達

1. 緒言

石炭やバイオマス等を用いる火力発電等の炭素資源転換プロセスにおいて大幅な CO_2 削減が求められており、高効率かつ分散型発電に適した燃料電池の活用が望まれている。図 1 に石炭・バイオマスのエネルギー転換プロセスを示す。石炭は、 700°C 程度で熱分解し、チャー(炭化物)と揮発分になる。既存の高効率石炭発電技術として、石炭ガス化 SOFC (固体酸化物型燃料電池)発電が挙げられるが、チャーガス化は、高温と長い滞在時間を必要とする。ダイレクトカーボン燃料電池(Direct Carbon Fuel Cell, DCFC)は、チャーを直接、電気エネルギーに変換できる。DCFC を用いることで、チャーガス化プロセスの省略が可能となり、石炭・バイオマスエネルギー転換システムの小型化と高効率化の同時実現が期待できる。また、チャーやすずといった炭化物は、産業プロセスに多く存在しており、未利用の炭をオンサイト発電することができれば、これら産業プロセスの一層の高効率化を実現できる。DCFC は低炭素社会を形成する上で重要な発電デバイスであると考えられる。

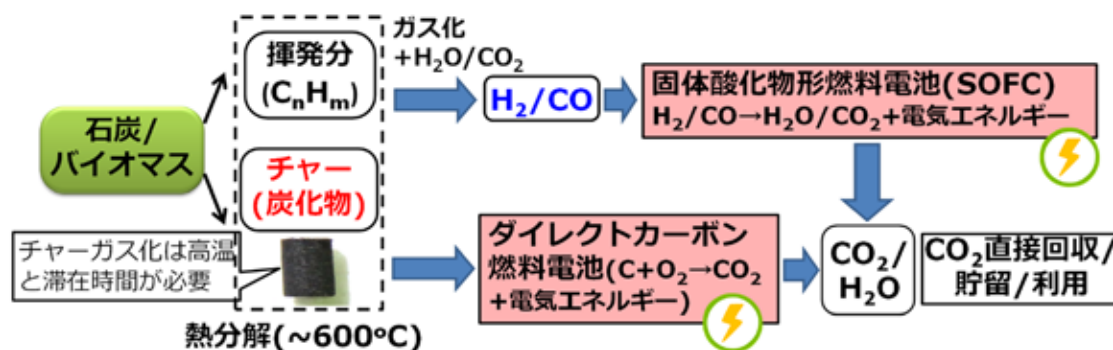


図 1 燃料電池を用いた石炭/バイオマスのエネルギー変換

研究者らは、これまで熔融炭酸塩型 DCFC の研究を進めており、熔融炭酸塩型 DCFC の連続安定発電を実現するなどの成果を創出している[1]。本研究では、より高出力が期待できる SOFC をベースとしたハイブリッド DCFC を開発する。ハイブリッド DCFC の燃料極側では、燃料であるチャーを電解質である熔融炭酸塩に濡らし、Ni 触媒と接触させることで、反応サイトとなる三相界面 (燃料/電解質/触媒) を形成する。電解質と空気極は SOFC と同じ材料を使用する。したがって、固体を燃料とする DCFC の燃料極の設計指針を提示し、燃料極側の過電圧を十分に下げることができれば、すでに実用化されている H_2 を燃料とする SOFC と同程度の出力が期待できる。DCFC は燃料が固体炭素となるため

燃料極設計指針が SOFC と大きく異なる。また、世界的に見ても、チャーを連続供給できる DCFC の開発は進んでおらず、十分な出力が得られていない状況にある[2]。本研究では、チャーの連続供給に適した DCFC の燃料極設計指針を明らかにする。

2. 実験

チャーのモデル物質として活性炭(平均粒径 $0.5\mu\text{m}$)を用いる。活性炭を燃料とする DCFC 発電と、水素を燃料とする SOFC 発電実験を行う。DCFC の安定発電のためには、燃料極内部に活性炭を連続供給できる多孔質構造を作る必要がある。そこで、本研究では、燃料極材料である NiO/YSZ 粉末(Ni:YSZ = 50:50 vol%)にスペーサーとなる球形の PMMA 粉末(Poly Methyl Methacrylate, ポリメチルメタクリレート樹脂)を加えることで DCFC に適した多孔質電極を作製する(図 2)。PMMA は焼結時にガスとなるため、PMMA の粒径と重量分率を操作することで、さまざまな多孔質構造を作製できる。DCFC 発電では、燃料極を活性炭/熔融炭酸塩スラリーに浸し、活性炭/熔融炭酸塩が燃料極内部に充填され発電が可能となる。表 1 に NiO/YSZ 粉末に混合した PMMA の粒径と重量分率、PMMA 総体積を示す。ここでの PMMA 総体積は、PMMA 粒径 $3\mu\text{m}$ 、PMMA 重量分率 10 wt% の総体積を 1 としている。PMMA 粒径(3 or $5\mu\text{m}$)および PMMA 重量分率(5, 10, 15 wt%)をパラメータとして DCFC 発電実験を行う。

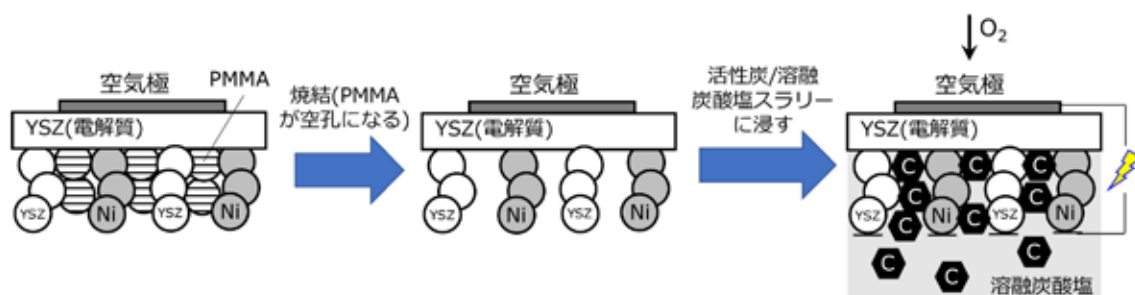


図 2 固体炭素の連続供給に適した DCFC 燃料極構造の概要

表 1 NiO/YSZ 粉末に混合した PMMA 粒径と重量分率と空孔総体積の相関性

PMMA粒径 [μm]	PMMA重量分率 [wt%]	空孔体積比率 [-]
3	10	1
3	15	1.5
5	5	2.3
5	10	4.6

図3に本研究で製作した電解質支持型とアノード支持型のボタンセルの概略を示す。電解質支持型の場合は、電解質支持体として直径8mm、厚さ0.2mmのYSZ(Y_2O_3 -stabilized ZrO_2)を用いた。燃料極材料と空気極材料をペースト化したものを電解質支持体にテープキャスト法で塗布し、電気炉で焼成することでSOFCセルを製作した。空気極材料には、LSM/YSZを使用した。燃料極と空気極の焼結温度は、それぞれ1573K、1473Kとした。焼結時間は4時間である。一方、アノード支持型の場合、燃料極材料にバインダーを添加、混合した後、フローティングダイによる両軸プレス成型をし、1273Kで仮焼結することでアノード支持体を製作した。その後、仮焼結したアノード支持体にYSZスラリーをスピコートし1673Kで燃料極と電解質を焼結した。焼結後のYSZ面にLSM/YSZペーストをテープキャスト法で塗布し、1473Kで焼結することでアノード支持型SOFCセルを製作した。電解質支持型セルのアノード厚みは0.08mm程度であるのに対し、アノード支持型セルのアノード厚みは0.8mm程度となっている。一方、アノード支持型セルの電解質厚みは14 μ m程度であり、電解質支持型セルと比較して非常に薄くなっている。集電体には活性炭が十分通過できる銀メッシュを使用した。

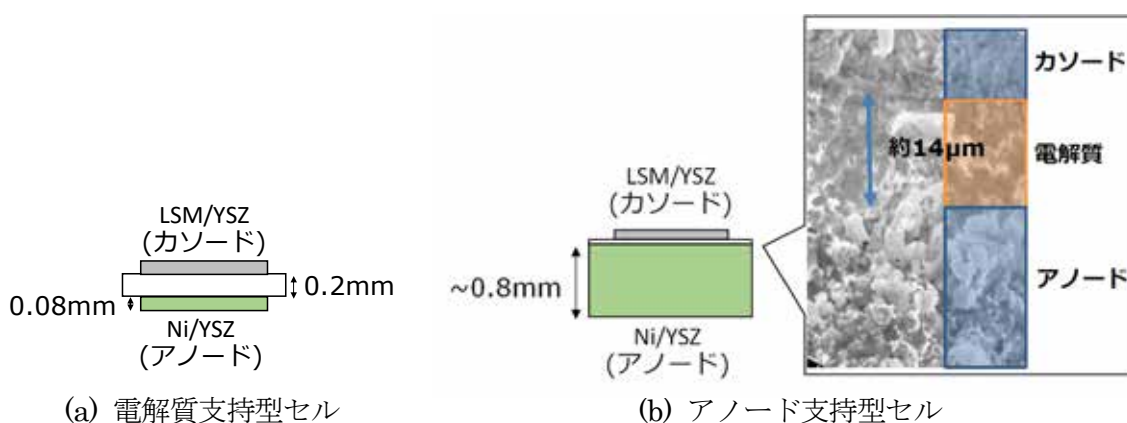


図3 電解質支持型セルとアノード支持型セル

図4に発電装置の概要を示す。DCFCの実験を行う場合、SOFCセルの燃料極側を活性炭/熔融炭酸塩のスラリーに浸し、空気極側に酸素を供給することで発電する。なお、燃料極側にはArを導入し、不活性雰囲気としている。炭酸塩は $Li_2CO_3/Na_2CO_3/K_2CO_3$ (16.9/25/58.1 mol%)の混合物を用いている。炭酸塩中の活性炭の重量分率は5.0 wt%、20 wt%とした。DCFCで用いたSOFCセルを用いて、 H_2 発電も行う。その際は、燃料を供給する部分のみ変更してDCFCと同じ実験装置を使用している。電流密度-電圧曲線を計測する際は、それぞれの定電流で60秒間保持した後の電圧を計測した。なお、発電実験中もセル近傍のアルミナ管の温度をK型熱電対で計測しており、セル温度は750°Cとしている。

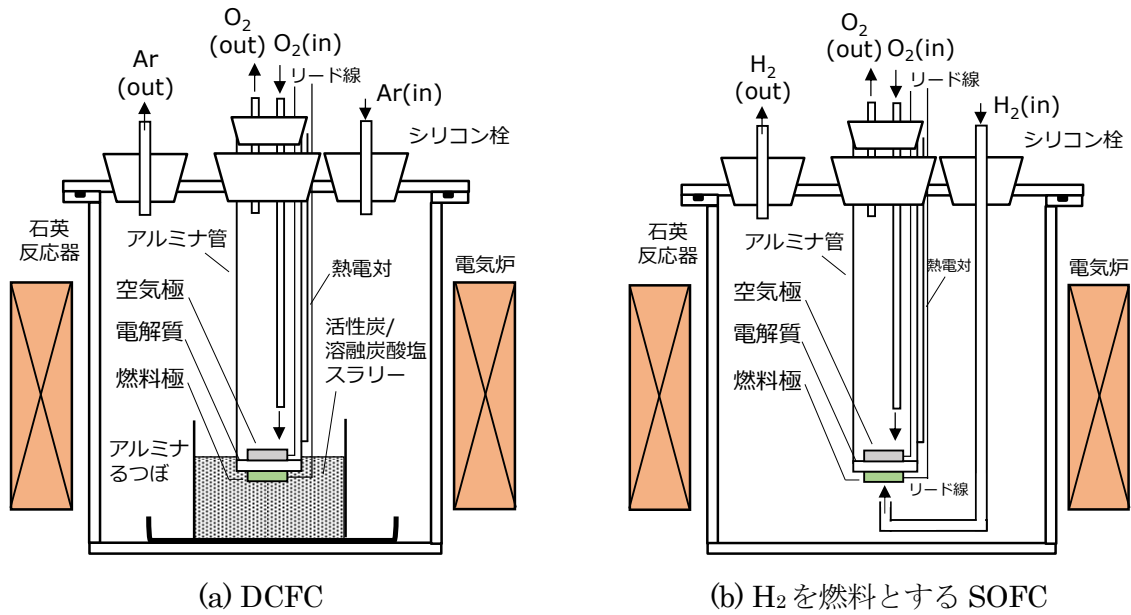


図4 発電装置

3. 結果

図5にH₂を燃料としたSOFCの電流密度-電圧曲線を示す. Ni/YSZに添加するPMMA粒子の総体積の増加に伴い出力が低下している. とくに, PMMA粒径3 μ m, PMMA重量分率15wt%, あるいはPMMA粒径5 μ m, PMMA重量分率5wt%の場合, 連続発電が困難であった. PMMAを過剰に添加することで, Ni/YSZの連結の多くが切れたことが原因と考えられる. H₂を燃料とする場合, PMMAの過剰投入は出力低下につながる事が分かる.

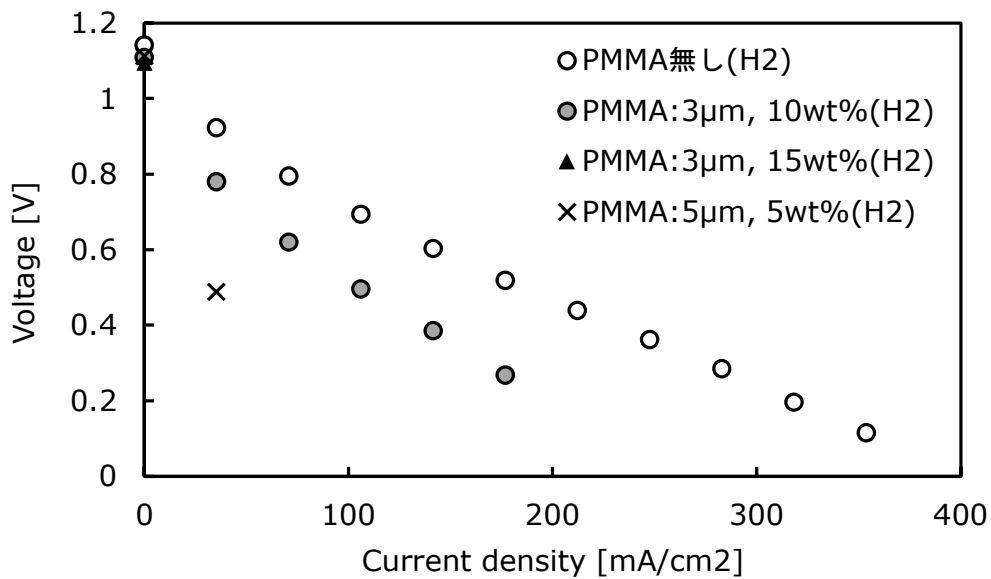


図5 H₂を燃料とするSOFCの電流密度-電圧曲線(電解質支持型セル)

図 6 に DCFC の連続発電特性における炭素重量分率の影響を示す。ここでは、Ni/YSZ に添加する PMMA 粒径 3 μm , PMMA 重量分率 10wt% と、PMMA 粒径 5 μm , PMMA 重量分率 10wt% の電解質支持型セルを用いている。燃料である活性炭の熔融炭酸塩中における重量分率を 20wt% とした方が連続発電性能は優れていた。また、PMMA 粒径 5 μm , PMMA 重量分率 10wt% の電解質セルでは、DCFC 発電はできたが、 H_2 を燃料とする SOFC 発電はできなかった。DCFC の場合、Ni/YSZ 燃料極を電解質である熔融炭酸塩に浸すため、熔融炭酸塩が切れた Ni/YSZ 粒子間をつなぐ役割をしていると考えられる。つまり、DCFC 発電では、Ni/YSZ 燃料極の連結よりも燃料である炭素が燃料極多孔質体に侵入できるスペースの方が重要であると考えられる。

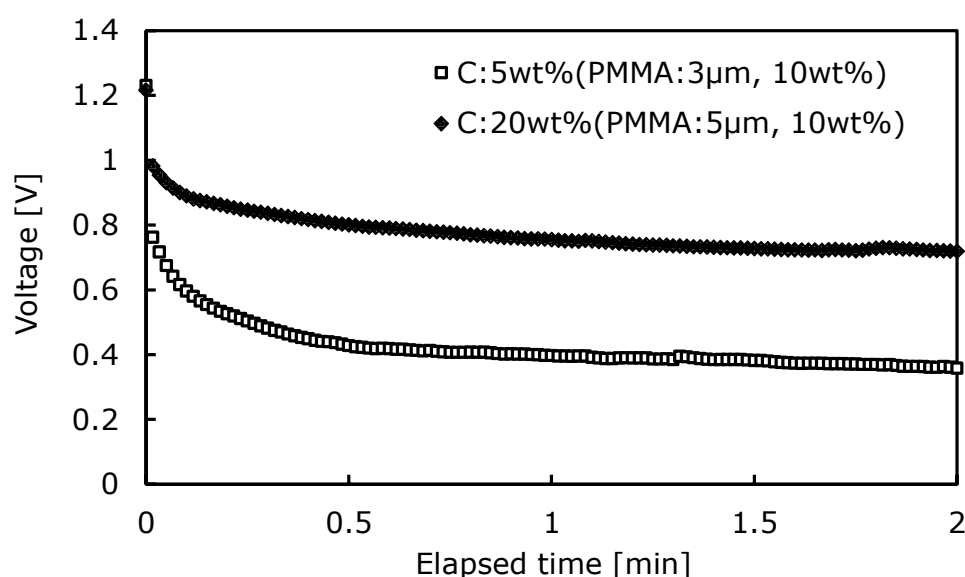


図 6 DCFC の連続発電特性(電流密度=53 mA/cm^2 , 電解質支持型セル)

図 7 に DCFC 発電と H_2 を燃料とする SOFC 発電の電流密度-電圧曲線を示す。PMMA 粒径 3 μm , PMMA 重量分率 10wt% の電解質支持型セルを用いている。DCFC 発電では H_2 を燃料とする SOFC と比較できる程度の出力が実現できている。低電流密度域(<60 mA/cm^2)では DCFC の出力が高く、高電流密度域(>60 mA/cm^2)においては、 H_2 を燃料とする SOFC の出力が高い。つまり、DCFC では、物質輸送に由来する過電圧の上昇が H_2 を燃料とする SOFC よりも大きいと考えられる。ここでの物質輸送は活性炭の輸送であると考えられる。燃料極内部に空孔を作り、活性炭をスムーズに供給することで、DCFC の高出力化につながる可能性がある。燃料極内の空孔を増加させるためには、PMMA 粒径を増加させる、あるいは、PMMA 重量分率を増加させるケースが考えられる。

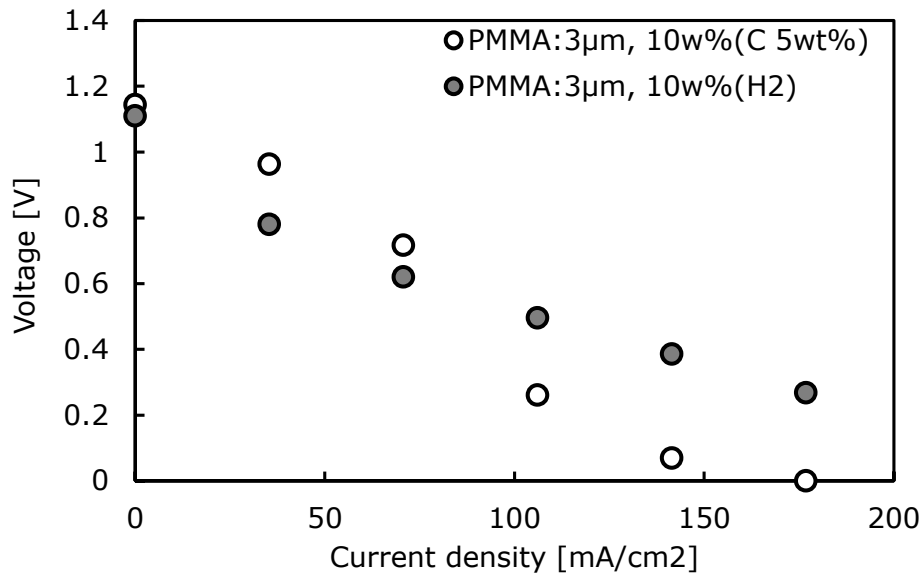


図7 DCFC と H₂ を燃料とする SOFC の電流密度-電圧曲線
(電解質支持型セル, DCFC の活性炭重量分率 5wt%)

図8にDCFCの電流密度-電圧曲線を示す. PMMA 粒径 3 μm, PMMA 重量分率 10wt%, 活性炭重量分率 5 wt%を基準とすると, PMMA の粒径は変えず(3μm), PMMA の重量分率を増加させた場合(10wt%→15wt%), 表 1 に示すように PMMA の作る空孔体積は 1.5 倍となるが, 出力が低下している. その一方で, PMMA の粒径を増加させ(3μm→5μm), 重量分率を減少させた場合(10wt%→5wt%), 表 1 に示すように PMMA の空孔総体積は 2.3 倍となるが, 高電流密度域で電圧が増加し性能の改善が見られた. DCFC の性能向上を考える上で, PMMA 空孔の総体積よりも空孔径が重要になることが分かる.

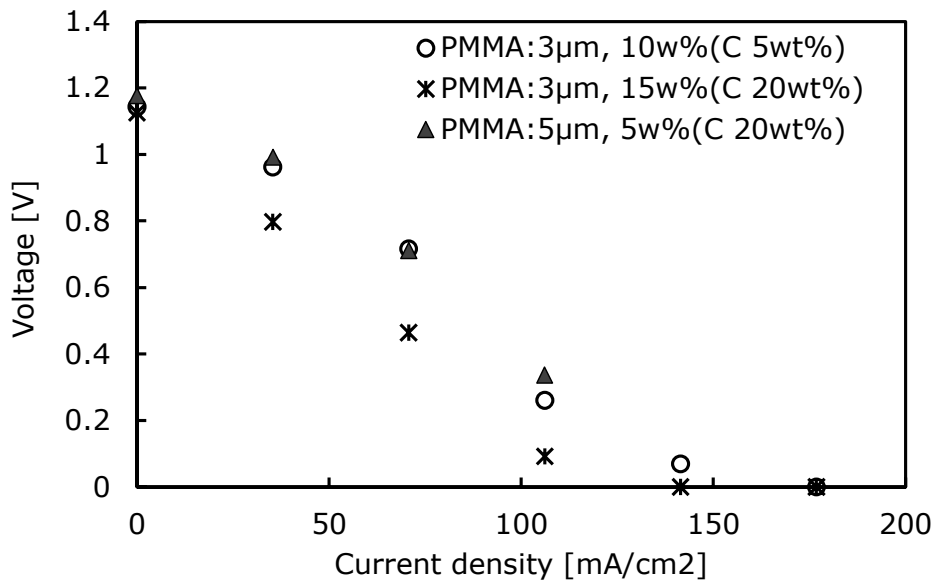
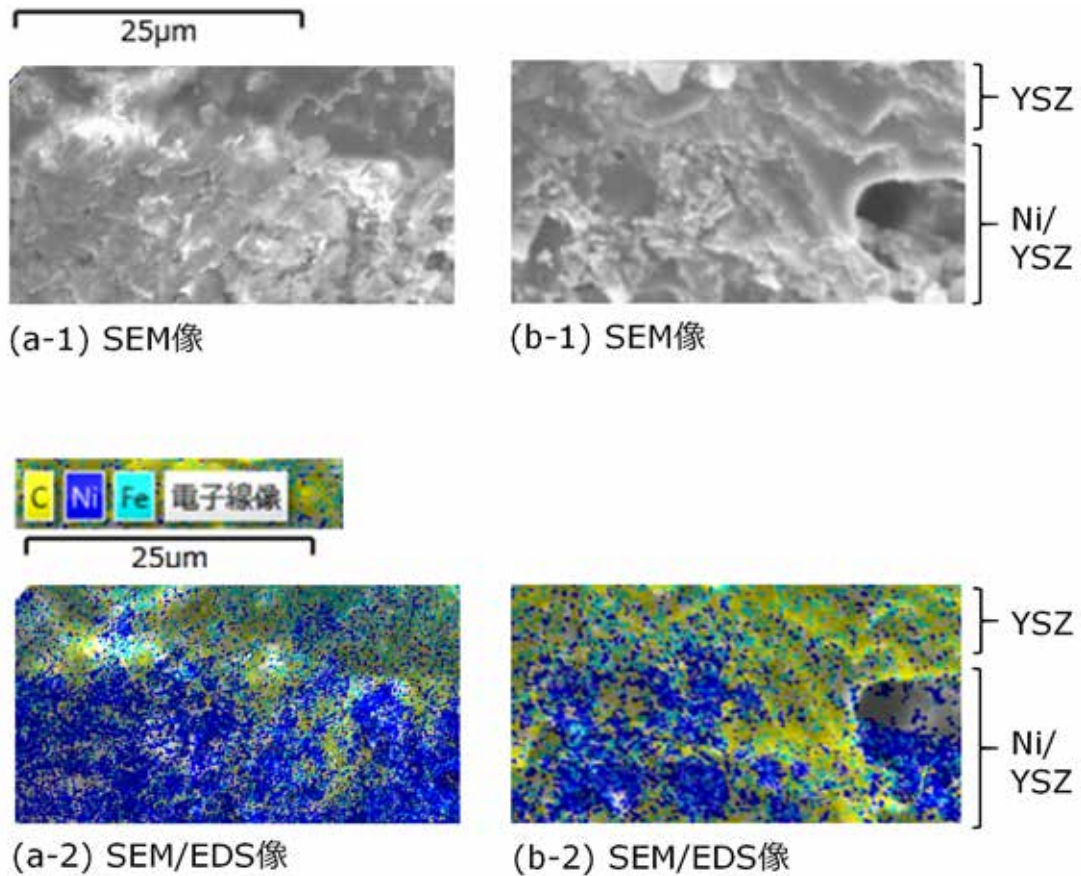


図 8 DCFC の電流密度-電圧曲線(電解質支持型セル)

図 9 に DCFC 発電後の Ni/YSZ 燃料極の電解質近傍の SEM/EDS 像を示す。Ni/YSZ 燃料極を活性炭/熔融炭酸塩のスラリーに浸し、冷却固化した後の電極を観察しているため、電極の多孔質構造は二次電子像からは判断ができない(図 9(a-1), 図 9(b-1))。EDS 像の元素マッピングを見ると、Ni(青色)の内部に C の元素(黄色)が存在しており、Ni/YSZ 電極内の空孔にスラリーが充填されていることが分かる。本観察を行う場合は、活性炭にマーカとなる Fe を含侵させている。つまり Fe が活性炭の存在する位置を示しており、炭素が電解質近傍まで侵入していることが分かる。また、PMMA 粒径 5 μm の方が Ni/YSZ 燃料極内に多く炭素が観察されており、電解質近傍まで炭素が充填されていることが分かる。この結果、図 8 に示したような高い DCFC 発電性能が得られたと考えられる。



(a) PMMA: 粒径 3 μm ,
重量分率 15 wt%

(b) PMMA: 粒径 5 μm ,
重量分率 5 wt%

図 9 DCFC 発電後の Ni/YSZ 燃料極の SEM/EDS 像(電解質支持型)

図 10 にアノード支持型セルを用いた場合の DCFC と H₂ を燃料とする SOFC の発電性能を示す。PMMA 粒径 3 μm , PMMA 重量分率 10wt% のアノード支持型セルを用いている。H₂ 発電の場合、電解質支持型セルと比較して、大幅に性能が向上していることが分かる。これは電解質の厚みが 1/10 以下になることで抵抗過電圧が減少したためと考えられる。しかしながら、DCFC 発電を行ったところ、発電性能は非常に低く、電解質支持型セルの DCFC 発電の方が優れていた。これはアノード支持型の場合、燃料極の厚みが増加するため、燃料極のアクティブサイトである電解質近傍まで炭素が侵入しなかったことが原因と考えられる。

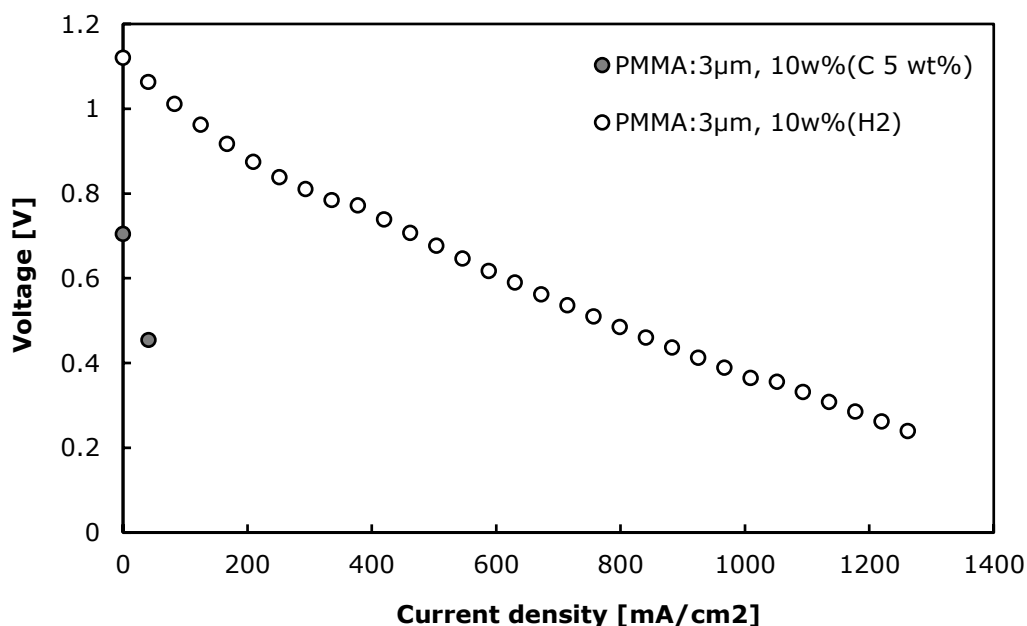


図 10 DCFC と H₂ を燃料とする SOFC の電流密度-電圧曲線
(アノード支持型セル, 活性炭重量分率 5wt%)

4. まとめ

本研究では, SOFC をベースにしたハイブリッド DCFC 燃料極の多孔質構造と発電性能の相関性を明らかにした. Ni/YSZ 燃料極にスペーサーとなる PMMA 粒子を過剰に投入すると, Ni/YSZ の連結が切れてしまい, 水素を燃料とする SOFC の発電性能は著しく低下するが, その場合でも DCFC では, 電解質である熔融炭酸塩が Ni/YSZ の連結を補完するため発電できることが示された. DCFC 発電では, 燃料極内にスムーズにチャーを供給する必要がある. 高出力化のためには, スペーサーの空孔径が重要であることが明らかになった. また, 電解質支持型セルは, アノード支持型セルよりも高い DCFC 発電性能を得ることができた. これは, 電解質支持型セルでは Ni/YSZ 燃料極を薄くできるため, アクティブサイトとなる YSZ 電解質近傍まで活性炭を侵入させることができたためと考えられる. ハイブリッド DCFC に適した Ni/YSZ 燃料極設計指針を明らかにすることができた.

謝辞

本研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団の研究助成により実施されました. ここに謝意を表します.

参考文献

[1] 渡部弘達, 炭素循環とダイレクトカーボン燃料電池, 日本エネルギー学会機関紙えね

- るみくす, 99(4) pp. 373-378 (2020)
- [2] L. Kouchachvili *et al.*, Int. J. Hydrogen Energy 46(9) pp. 6792-6802 (2021)