

平成 30 年 5 月 8 日現在

機関番号：54401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05851

研究課題名(和文) 溶融炭酸塩を用いた高機能ダイレクトカーボン燃料電池の開発

研究課題名(英文) Development of High Functional Direct Carbon Fuel Cell using Molten Carbonate

研究代表者

杉浦 公彦 (Sugiura, Kimihiko)

大阪府立大学工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：00249814

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：溶融塩ガス化と溶融炭酸塩形燃料電池を組み合わせた高機能ダイレクトカーボン燃料電池の開発を行った。その結果、HF-DCFC用電解質/ガス化用溶融塩はLi/K系炭酸塩に決定した。T-MCFCの作成方法を確立できた。T-MCFC特性として100mA/cm<sup>2</sup>で600mVを得た。HF-DCFCの運転条件を模索するため、50mA/cm<sup>2</sup>に木質バイオマスペレットまたは褐炭を燃料として投入したが、ほとんど電圧への影響がなかった。T-MCFC温度を優先するため溶融塩温度が700℃以下でガス化が行われていなかった。今後は、溶融塩温度を上げた時のT-MCFC性能への影響についても検討していく。

研究成果の概要(英文)：We have developed High Functional-Direct Carbon Fuel Cell (HF-DCFC) composed of the molten salts gasification system and Tubular-MCFC which is replaced with the gas supplying tube of the gasification system. We obtained the following knowledge as a result of a variety of examining for constructing of HF-DCFC. (1) Li/K system carbonate was suitable for HF-DCFC. (2) Although we began to make T-MCFC by trial and error, we finally were able to establish the manufacturing method of T-MCFC. (3) We obtained the cell voltage of 600mV @100mA/cm<sup>2</sup> as the performance of T-MCFC by reducing contact resistances of electric current terminals and by improving the resistance polarization of T-MCFC. (4) The cell performance was not able to be obtained as HF-DCFC by not generating gasified gas enough because the molten salts temperature became low with 700℃ to keep 650℃ the temperature of MCFC.

研究分野：エネルギー工学

キーワード：ダイレクトカーボン燃料電池 溶融炭酸塩形燃料電池 溶融塩ガス化 DCFC MCFC

1. 研究開始当初の背景

福島第一原子力発電所の事故以来、日本のエネルギー供給の大半は石油や天然ガスを主とした化石燃料の消費に頼らざるを得なくなり、電力コストが高くなると共に、今後の日本におけるエネルギー供給の在り方を見直す必要ができてきた。一方、平成24年度の日本における食品廃棄物量は19,163千トンのうち食品製造業での再生利用率では95%と高いが、食品小売業で45%、外食産業では24%とかなり低い。また、下水道が整備されるにつれ下水道汚泥発生量も年々増加し、平成20年度では約2,200千DSトンにもなり、その再生利用率は78%と高いようであるが、ほとんどが埋め立て用の土壌などで、エネルギーとしての利用は23%程度である。食品廃棄物も下水汚泥も有機物であることから、ガス化することで反応式(r1)~(r3)のように水素や一酸化炭素を主成分とした燃料としての有効利用が望まれる。申請者は、熔融塩を用いた下水汚泥や醤油粕のガス化の研究を行っており、有機物供給量、ガス化ガス組成や熔融塩温度とガス化ガス組成との相関や熔融塩温度を保持するためのガス組成などの知見は得ている。また、MCFCに関する研究にも25年間も従事していることから十分に知見は有しており、これまでの研究で上述したガス化ガスを16cm<sup>2</sup>MCFC単セルへ供給することで(r4)~(r6)の反応によって発電できることは確認している。熔融塩ガス化で使用している熔融塩には、MCFCの電解質であるLi/K系共晶塩やLi/Na系共晶塩を用いていることから、もし熔融塩ガス化用の燃料供給管をMCFCへ置き換えることができれば、熔融塩ガス化装置とMCFCを組み合わせた高機能DCFC(HF-DCFC)を提案することができ、有機廃棄物のガス化と発電が同時に行うことができる。これによって、MCFC電極は常にガス化用炭酸塩と接触できるために、MCFC劣化要因の一つである電解質揮発は解消できると共に、アノード側の熔融炭酸塩—電極—炭素の接触面では、ダイレクトカーボン燃料電池のアノード反応(r7)によって直接炭素から発電も可能となり、MCFCよりも発電効率の向上も見込める。提案するHF-DCFCを実現できれば、食品製造現場、レストランなどの外食産業や下水処理場などに設置して有機廃棄物処理とエネルギー供給を同時に行うことが可能となり、有機廃棄物の運搬に係るエネルギーを低減することも可能となる。しかし、これまでのMCFC研究開発は、エネルギー密度の向上を図るために平板型の電池を数百枚積層したスタック開発に終始していたため、本申請で提案する円筒型MCFCはこれまで誰も作成したことがない。そこで本研究では、ステンレス管を支持管として各電池構成材を塗布することで図1に示す様なHF-DCFCの心臓部である円筒型MCFCの作成方法(電極や電解質保持板などの厚み、電解質種、電解質充填量、焼成条件など)を、電池性能評価をしながら確立する。その後、熔融塩ガス化炉をベースに図2に示す円筒型MCFCを組み込んだHF-DCFC(熔融塩炉)の設計・製作を行い、HF-DCFCの性能評価を行うことで円筒型MCFC構成へフィードバックをかけながら、HF-DCFCの構造や運転条件の最適化を行う。

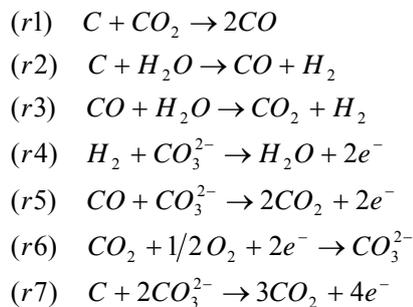


図1 HF-DCFCに資する円筒型MCFCの概念図

2. 研究の目的

これまでの熔融塩ガス化の研究で、Li/K系共晶塩を用いてガス化剤に90CO<sub>2</sub>/10Airを用いて醤油粕をガス化した場合、瞬時にH<sub>2</sub>、COを得ることができ、硫黄分も熔融塩中に取り込めることが分かっており、有機廃棄物からMCFC用燃料を作る技術は有している。また、活性炭を燃料としたダイレクトカーボン燃料電池の反応式(r7)は確認できたが、下水汚泥や醤油粕などでは検証できていない。さらに、世界が経験していない円筒型MCFCの作成および円筒型MCFCを熔融塩ガス化炉へ組み込んだ高機能DCFCに関しては全く知見がないことから、本研究では世界で初めての高機能DCFCの開発を下記の手順を踏みながら目指す。

- ① 16cm<sup>2</sup>MCFC単セルを用いて活性炭、褐炭を燃料としたDCFCによってDCFC基本特性を再確認すると共に、下水汚泥や醤油粕を燃料としたDCFCの基本特性を得ることで、DCFC用電解質をLi/K系かLi/Na系共晶塩のどちらかに決定する。
- ② 卓上旋盤を基本にステンレス支持管を取り付け、各

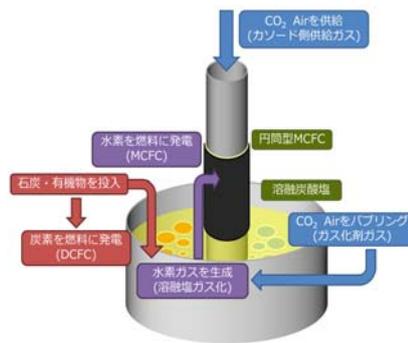


図2 HF-DCFCの概念図

電池構成材スラリーをブレードによって任意の厚みに塗布できる回転式ドクターブレード装置を作成し、スラリー粘度、電池構成材厚み、乾燥方法および焼成方法などを検討し、割れの無い円筒型 MCFC 作成法を確立する。

- ③ 上記で作成した円筒型 MCFC をステンレス製反応管へ2重管のようにして挿入し、内管へカソードガス、外管へアノードガスを供給して評価できる装置を作成し、円筒型 MCFC としての基本特性を評価しながら、円筒型 MCFC として最高性能を出せるように、1と2を繰り返すことで最適構成を検討する。
- ④ 図2に示す様な熔融塩を入れたるつぼへ円筒型 MCFC を半浸漬させ、ガス化および有機廃棄物から直接発電可能な HF-DCFC 評価装置を作成すると共に、高性能 HF-DCFC を確立するため、上記③の円筒型 MCFC 構造と熔融塩種・温度・ガス化剤組成などの運転条件の最適化を図る。

### 3. 研究の方法

#### (1) HF-DCFC に向けた DCFC 特性取得と円筒型 MCFC 作成法の確立

16cm<sup>2</sup>MCFC 単電池を用いて DCFC 発電の基本特性を検討する。燃料には微粉化した活性炭、褐炭を炭酸塩と混合してアノード側流路へ充填するバッチ式の発電反応として評価する。DCFC 用電解質の決定するため、MCFC で一般的に用いられている Li/K 系共晶塩と Li/Na 系共晶塩について比較検証する。燃料には、高水分の褐炭と不純物の影響が出ない活性炭の2種類とした。円筒型 MCFC を作成するにはステンレス支持管へ各電池構成材を均一厚みで塗布しなければならず塗布時の回転精度が求められる。そこで、卓上旋盤をベースに円筒型 MCFC 構成材塗布装置を製作した。この装置を用いて塗布時回転数と各電池構成材スラリー粘度を変化させて良好に塗布できる条件を検討する。ここで、MCFC カソードの電極は運転時には酸化ニッケルとなるため脆くなるが、アノード電極は水素雰囲気での使用のため、焼結状態を保つことができる。そこで、円筒型 MCFC は、ステンレス支持管側からカソード電極、マトリックス、アノード電極の順に塗布する。これにより、アノード電極を焼結する際の収縮によって、各電池構成材を締め付けることで接触抵抗の低減も図ることができる。しかし、これまでの平板型 MCFC では、各電極で別々に焼結して電極を作成したものを電池に組み込んでいたため焼結時の問題はなかったが、円筒型 MCFC は最終的な焼結は全ての電池構成材を同時に焼結状態に曝すため、各電池構成材に割れが生じないように焼結する条件（カソードのみを単独焼結し、焼結後のカソード電極上にマトリックス、アノード電極を塗布し焼結するなど）について検討する。

#### (2) 円筒型 MCFC 性能評価装置製作、基本特性取得および電池構成／運転条件の最適化

円筒型 MCFC は、内管へカソードガス、外側へアノードガスを流すために、発電するには2重管構造にする必要がある。そこで、2インチのステンレス管を外管として円筒型 MCFC を充填するような装置を製作する。DCFC 全体はチューブ炉によって温度制御を行う。ガス流量も16cm<sup>2</sup>MCFC 単電池よりも多くなるため、本助成金でチューブ炉、流量制御ユニットおよび電子負荷装置を購入して装置全体を製作した。これを用いて円筒型 MCFC の基本特性 (IV 特性、電池抵抗、ガス分析) を取得しながら、各電極・マトリックス厚み、電解質充填量について変更しながら円筒型 MCFC の電池構成の最適化を図る。さらに、熔融塩ガス化での最適温度は、MCFC の運転温度よりもやや高い 700℃であることから、電池温度やガス利用率などの運転条件についても検討を行った。

#### (3) HF-DCFC 性能評価、電池構造の改善および実機への設計指針の提案

平成 28 年度後半には、既存の熔融塩ガス化装置をベースに円筒型 MCFC を組み込んだ HF-DCFC 評価装置を改造した。T-MCFC 反応の可視化を行うためにマッフル炉上部に照射用・観察用窓を設置し、メタルハライドランプにて照射し高解像度 CCD カメラにより画像計測できるようにした。しかし、反応状況を観察することはできなかつたとともに、熱損失が大きくなったため、新規作成では可視化窓は設けず、T-MCFC をユニット化（中央部のフランジへ挿入する）するようにすることで、ガス化担体での特性を実験する場合と、HF-DCFC の評価の場合と使い分けることができるようにした。これにより、効率的に性能評価を行えるようになった。なお、平成 27 年度に 16cm<sup>2</sup>DCFC にて基本特性を得ている活性炭および褐炭に加えて醬油粕および木質ペレットを燃料として、定格電流密度などの HF-DCFC 基本特性の評価を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) HF-DCFC に向けた DCFC 特性取得と円筒型 MCFC 作成法の確立

16cm<sup>2</sup>MCFC 単セルのアノード側流路に 1g の活性炭又は褐炭を充填し、表 1 に示す条件で実験を行った。電解質は、Li/K 系電解質と Li/Na 系電解質について検討した。褐炭を燃料として電解質を変更した時の DCFC 電池特性への影響を図 3 に示す。本図より、低電流密度域ではほとんど変化がないが、高電流密度域では Li/K 系電解質の方は性能低下が生じなかつた。これは、Li/K 系電解質の方が Li/Na 系電解質よりも濡れ性が良く、親和性も強いことから、発電に伴う水蒸気によって褐炭と電解質の接触性が向上し、反応性が良くなったためと考える。また、ガス化剤ガスを N<sub>2</sub> ベースから CO<sub>2</sub> ベースに変更した場合、図 4 に示すように開回路電圧はガス

組成の観点から低くなるが、高電流密度域ではほとんど差がなくなることがわかる。また、DCFC 反応では、カソード側の  $\text{CO}_2$  が反応式(r6), (r7)でアノード側へ  $\text{CO}_2$  が輸送されることから、ガス化剤ガスが  $\text{N}_2$  の場合は、運転中にアノードガス雰囲気に変化し、電圧変動を引き起こす可能性がある。さらに、HF-DCFC とした場合の熔融塩ガス化用ガス化剤ガスは  $\text{CO}_2$  の方が望ましいことから、DCFC 用ガス化剤ガスは  $\text{CO}_2$  が適切であると考えられる。

本研究で作製した T-MCFC は、 $\phi 10 \times 150$  のステンレス支持管の上にカソード電極、電解質保持板(マトリックス)、アノード電極の順で積層している構造となる。アノード電極材焼結時の収縮と運転時のカソード電極の膨張によって各構成材間の接触抵抗を低減し、また構成材間の間隙を減らして気密性を高めている。

表 1 16cm<sup>2</sup>DCFC 単セル評価実験における条件および電池仕様

	Anode	Cathode
Gas flow rate	$\text{N}_2$ (70ml/min)	Air (106ml/min)
	$\text{H}_2\text{O}$ (8.5ml/min)	$\text{CO}_2$ (45.6ml/min)
Fuel	1.0g of Brown coal or Activated carbon	
Electrolyte	62Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /38K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	52Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /48Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (mol%)
Operating Temperature	650°C	
Electrode area	4cm x 4cm (16cm <sup>2</sup> )	

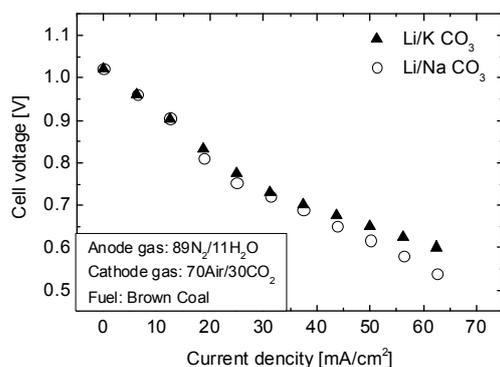


図 3 電解質種の DCFC 電池特性への影響

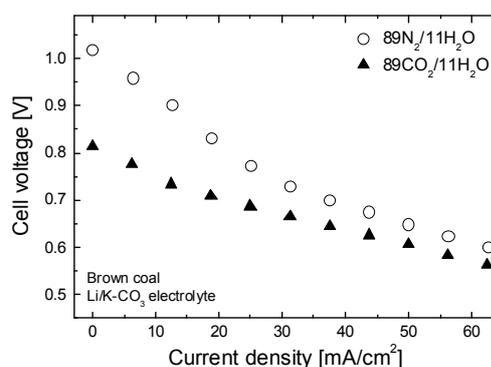


図 4 ガス剤ガスの DCFC 電池特性への影響

## (2) 円筒型 MCFC の基本特性取得および電池構成／運転条件の最適化

上記で作成した T-MCFC の性能を評価する上で平板型 MCFC アノード側の供給ガス組成は、70.4H<sub>2</sub>/17.6CO<sub>2</sub>/12H<sub>2</sub>O であるが、円筒型では急激な焼結による電極の割れ防止と、ガス化を行う反応容器を用いているため、ガス拡散分極の低減を図るために窒素を多く入れた 58N<sub>2</sub>/22H<sub>2</sub>/8CO<sub>2</sub>/12H<sub>2</sub>O とした。カソード側は、平板型 MCFC のものと同様である。図 5 に開発した T-MCFC の I-V 特性を示す。開発当初は、T-MCFC の作成方法(塗布方法、焼結方法、電解質含浸方法など)を試行錯誤で検討していたため、助成金交付から約 2 年間は電池としてほとんど発電できなかった。しかし、作成方法を確立でき、最初の I-V 特性は 20mA/cm<sup>2</sup> 程度しか電流を取ることができなかった。この主原因は、抵抗分極であったことから、アノード側の集電用リード線を太くし、2 か所で集電し、評価装置から電子負荷装置への接続方法などを改善した結果、100mA/cm<sup>2</sup> まで電流を取ることができ、T-MCFC の作成方法としては確立できた。電解質の充填量の最適化が性能改善に大きく寄与するか否かを確認するため、T-MCFC を作製した HF-DCFC 用評価装置に設置し、反応容器内に炭酸塩を入れたるつぼを設置し、運転中の T-MCFC の端面をるつぼ中の熔融した炭酸塩へ一定時間浸すことで、T-MCFC への炭酸塩の再充填についても試みた。その手順は、「initial phase」は電解質を再充填する前の段階で、「phase 1」は約 1 時間にわたり

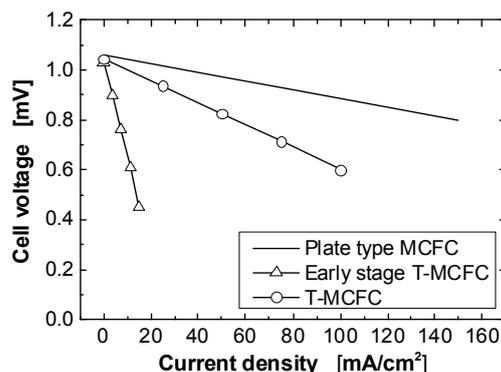


図 5 円筒型 MCFC の I-V 特性

熔融炭酸塩液面に電極配管下端を浸漬し、電解質再充填させた後の段階である。「phase 2」は「phase 1」から定電流(電流密度  $10\text{mA}/\text{cm}^2$ )を約 17 時間負荷させた後の状態であり、「phase 3」は更に熔融塩液面に約 30 分間電極配管下端を浸漬し再度電解質再充填させた後の段階である。この段階別の I-V 特性の比較結果を図 6(a)に、交流インピーダンス法による Cole-Cole プロットの比較結果をそれぞれ図 6(b)にそれぞれ示す。図 6(a)より、I-V 特性において「発電初期段階」よりも「phase 1」の方が良いことが分かる。また図 6(b)より、「initial phase」よりも「phase 1」での活性化分極の方が約  $70\text{m}\Omega$  小さくなっている。これらより、約 1 時間電解質を再充填したことにより不足していた電解質が補完され、三相界面が増えたことで電池性能が向上したといえる。また、I-V 特性とインピーダンス特性のそれぞれにおいて「phase 1」よりも「phase 2」の性能が向上していることから、定電流負荷を与えたことによって電解質が再配分されることで電池性能が向上したと考える。しかし、「phase 3」になると I-V 特性において負荷電流に対しやや急な電圧降下を示し、インピーダンス特性においては「phase 3」の活性化分極が「phase 2」よりも  $20\text{m}\Omega$  程度増加した。これらより「phase 3」になると電池性能が少し悪化したといえる。「phase 2」と「phase 3」の間に約 30 分間にわたり電解質の再充填を行ったため、電解質量が「phase 2」ですでに十分であったにもかかわらず再び充填することになり、電解質量が過多となってしまった。これにより、液体電解質、供給ガス、電極の三相で形成される三相界面が、過多となった液体電解質により電極が埋没するフラッディング現象が起こり、供給ガスが電極に到達しないことから性能の悪化を招いたと考える。

以上より、「phase 2」における電池性能が最良であり、結果この段階での電極内の電解質状態が最適であったと考える。つまり、含浸量が適正量の 80%程度であった場合、電解質再充填の時間は 1 時間程度が適当であり、それ以上は電解質量が過多となりフラッディング現象を起こす可能性があることがわかった。この知見をベースに今後、T-MCFC としての電解質の最適充填量について検討する予定である。

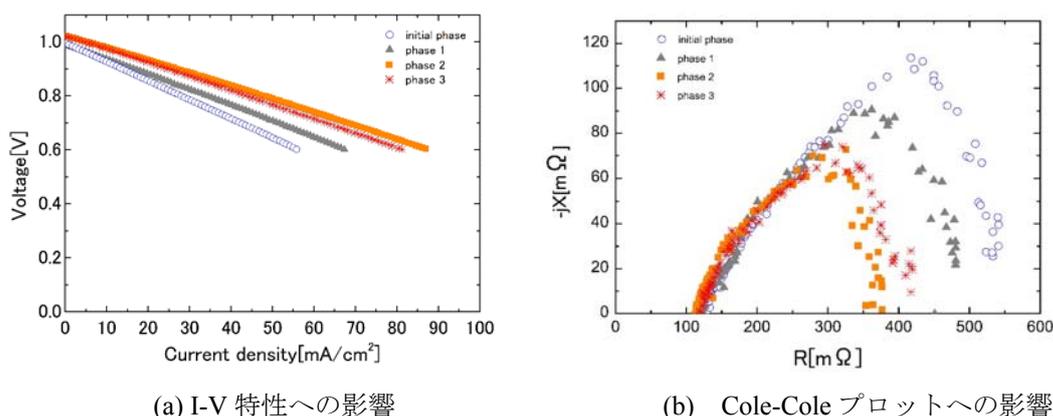


図 6 電解質再充填に伴う電池性能への影響

### (3) HF-DCFC 性能評価

使用する炭素燃料は  $\phi 6 \times 5$  [mm] のバイオマスペレット、褐炭の塊を概ね 5mm 角程度になるように砕いた小片の 2 種類である。一回の供給量はどちらの場合も 3g のバッチ方式とした。炭素燃料を供給する際の外部供給のガス利用率を燃料側 70%、酸化剤側 40%とした。燃料側雰囲気つまりアノード極雰囲気には、外部供給する燃料ガスのほかに炭素燃料供給による熔融塩ガス化で炉内発生する燃料ガスがあると見込まれるため、燃料側ガス流量が過多とならないように外部供給するガスの燃料側の利用率を酸化剤側より上げ両極の流量バランスを調整するようにした。また、煤の発生抑制と、ガス化ガス中の CO を  $\text{CO}_2$  へ改質するために、T-MCFC の発電では加湿割合が 12%であったのを 42%とした。熔融塩ガス化の効果を検証するため、負荷電流(電流密度  $50\text{mA}/\text{cm}^2$ )を流し炭素燃料を投入した際の電圧変動を検証した。その結果、バイオマスペレット投入直後は多少の電圧上昇が確認されたが、その後の燃料投入では電圧変動がほとんど見られなかった。炭素燃料投入に対して電圧上昇がほとんどなかったのは、熔融塩ガス化によるガス化反応がほとんど行われず炉内で発生するガス化ガスが非常に少なかったためであると考える。当研究室での熔融塩ガス化の研究にて、ガス化の際の熔融塩温度が  $750^\circ\text{C}$  以上の場合、炭素燃料のガス化が活発になるという知見が得られている。この実験での炭素燃料投入時の熔融塩温度は T-MCFC やステンレス電極配管への腐食性を考え約  $700^\circ\text{C}$  としていた。よってこの熔融塩温度がガス化に適した温度ではないため、熔融塩ガス化が健全に行われずガス化ガスがほとんど生成されなかったのではないかと考える。実際、アノード側排気流路には多くの煤が付着しており、ほとんどの固形炭素燃料がガス化されず固形のまま煤として排出されていることが確認された。これを解決するためには熔融塩温度を  $750^\circ\text{C}$  以上にする必要がある。しかし、 $700^\circ\text{C}$  以上に熔融炭酸塩を昇温させると金属腐食性が大きく現れるため、プレ含浸法で配管を溶

融塩に浸漬する際に、ステンレス製の配管が融融塩により侵される危険性がある。よって、融融塩温度を750°C以上にまで昇温するには、配管を融融塩の腐食性に耐えるセラミックス製のものに変更する必要がある。また、この煤の多量発生によりガス分析用のシリンジの針が固形の煤で詰まりガスサンプルを採取できなかつたため、ガス化ガスの定性、定量分析は行えなかつた。次に、炭素燃料投入前後の電池のインピーダンス特性の比較結果を図7に示す。ここで、炭素燃料投入後のコールコールプロットは、3回目に褐炭を投入した後の測定とし、ガス利用率は燃料側、酸化剤側共に40%とし、インピーダンス測定の際の負荷電流密度を50mA/cm<sup>2</sup>とした。本図より、投入前後で大きな特性の差は見られなかつた。これは前述のようにガス化ガスがほとんど発生せず、発電性能への影響は殆どなかつたと考える。

以上より、ガス化をするには融融塩温度が低く、健全なガス化が起こらず、燃料ガスであるガス化ガスがほとんど発生せずに煤が多く発生した。そのため、今回の固形炭素燃料投入は電池の発電性能向上に寄与することがなく、T-MCFCとガス化の両システムを両立するHF-DCFCとしては健全に機能させ発電させることはできなかつた。また、実験後の電極表面には図19のように(本図では電極の右側部分)多くの煤が付着していることが確認できた。アノード電極材とカソード極となるステンレス支持管がそれらの間にある不導体の電解質保持材で電氣的絶縁されているところを、煤が付着することにより短絡する恐れがあるため、やはりこの煤の発生は最小限にするべきである。これより、今後、HF-DCFCのための融融塩ガス化特性についても検討が必要であるといえる。

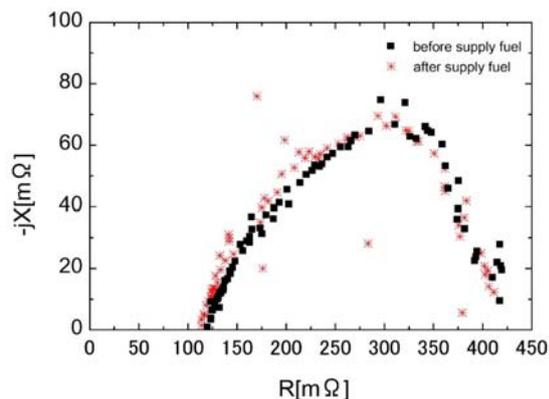


図7 炭素燃料投入前後の電池性能比較

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

1. Fundamental characteristics of High Functional Direct Carbon Fuel Cell composed of Tubular Molten Carbonate Fuel Cell, Kimihiko SUGIURA, Akihiro TOTANI, Toshiya MATSUYAMA, Hidekazu KASAI and Masato TAMURA, ECS Transactions, 83 (1),2018.2, pp.151-157, doi:10.1149/08301.0151ecst.
2. Development of High Functional Direct Carbon Fuel Cell with Molten Carbonate, K. Sugiura, R. Nakamoto, Materials and Technologies for Energy Efficiency, Brown Walker Press, pp.83-87, 2015.11.

〔学会発表〕(計3件)

1. Fundamental characteristics of High Functional Direct Carbon Fuel Cell composed of Tubular Molten Carbonate Fuel Cell, K. SUGIURA, A. TOTANI, T. MATSUYAMA, H. KASAI, M. TAMURA, Proceedings of Fuel Cell Seminar& Exposition 2017 in Long Beach, Poster-1, 2017.11.
2. Development of High Functional Direct Carbon Fuel Cell, K. UESUGI and K. SUGIURA, Proceedings of The 27th International Symposium on Transport Phenomena in Honolulu, USA, ISTP27-102, 2016.9.
3. Development of High Functional Direct Carbon Fuel Cell with Molten Carbonate, Rei, Nakamoto and Kimihiko Sugiura, Proceedings of The Energy & materials Research Conference 2015 in Madrid, p.132, 2015.2.

〔図書〕 なし

〔産業財産権〕 なし

〔その他〕 なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

杉浦 公彦 (SUGIURA KIMIHIKO)

大阪府立大学工業高等専門学校・総合工学システム学科・教授

研究者番号：00249814