

平成 30 年 5 月 10 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K18327

研究課題名(和文)炭素析出を前提とした構造制御によるバイオマス燃料を用いた高温型燃料電池の高性能化

研究課題名(英文)Development of biomass fueled high temperature fuel cell with high durability against carbon deposition

研究代表者

立川 雄也 (TACHIKAWA, Yuya)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：70587857

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、高温型燃料電池にバイオ燃料を供給した際の課題である炭素析出を、抑制でなく制御することを可能にするシステム構造へ転換し、電池性能向上とシステム改良のブレイクスルーの達成を目指した。本研究では、可視光/赤外光可視化装置により、バイオ燃料を供給し炭素析出が発生する燃料電池燃料極上のIn-situ可視化を実現し、その析出の経時変化を捉えることに成功した。また、本システムの活用により炭素固定化を実現した場合の技術的インパクトを、システムプロセス解析技術を用いてCO2排出係数を算定し、その低炭素化への寄与を定量化した。析出炭素を回収し分離する技術を併用した燃料電池の開発の基礎的知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：In this study, I focused on carbon deposition phenomena in biomass fueled solid oxide fuel cells (SOFCs). The carbon deposition at the SOFC anode degrades the electrode performance. Although the deposition is prevented to keep the performance conventionally, it was aimed that the deposition became controllable using a carbon separation method due to the system improvement. At first, in-operando visualization of the deposition was achieved to quantify the amount of deposited carbon. Then the performance of electrode materials with carbon deposition durability was evaluated. A pre-treatment reactor to separate the carbon was proposed to prevent the excess carbon deposition at the anode. Furthermore, a CO2 emission factor of proposed system was quantified using system process analysis. According to the emission factor calculated in this study, the contribution in carbon-minus was quantified at the carbon neutral biomass fueled SOFC system.

研究分野：電気化学、燃料電池、計算工学

キーワード：バイオマス 炭素固定化 固体酸化物形燃料電池 高性能化 低炭素化

1. 研究開始当初の背景

バイオマス固体酸化燃料電池(Solid oxide fuel cell, 以降 SOFC と呼称)に活用しようとする試みは研究開始当初から現在まで引き続き、世界各地で行われており、それは図1に示すような SOFC とバイオマスの有するエネルギーの活用に親和性があるためである。世界の大学や研究機関でバイオ燃料を用いた SOFC の研究が行われており(引用文献 -)、バイオ燃料を燃料として水素と一酸化炭素に改質する際の炭素析出抑制を念頭に開発を進めている。これは、炭素析出により、i. ガスの拡散パスである空孔部が析出した炭素によって閉塞し、燃料供給が滞ること、ii. 炭素析出の過多によって電極構造を著しく破壊することの2点が原因として挙げられる。そのため、SOFC では現在の商用機でも外部改質器の設置や水蒸気添加量の調整によって、SOFC にダメージを与えない構造、運転条件が採用されることが一般的であった。

このように SOFC の炭素析出は発電不能を引き起こす要因であるが、一方で引用文献や のように炭素析出による短期的な性能上昇や炭素を積極的に活用するコンセプト(Rechargeable direct carbon fuel cell)なども提案されており、これらのシステム改良コンセプトによって性能向上にどの程度寄与できるかは当初、未知数であった。

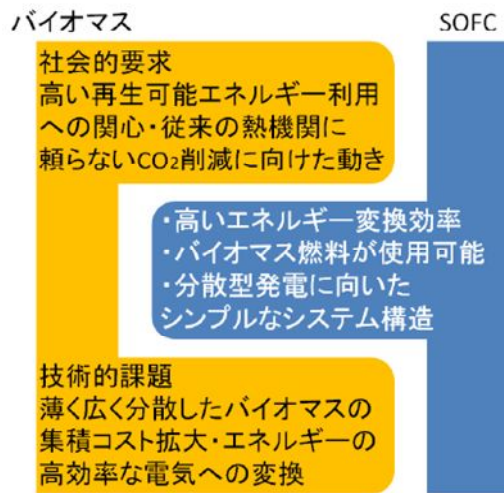


図1 バイオマスと SOFC の関係

2. 研究の目的

本研究では、それらの研究当初の背景を前提に、炭素析出を前提としたシステム構造へ転換する事で、電池性能向上とシステム改良のブレイクスルーを達成することを目指した。

まず、国内外のバイオマスエネルギーの有効活用に向けて、最も効率よくエネルギー密度の低いバイオマスから電気を取り出すことが可能と考えられる小出力の分散型用途の SOFC が最有力であり、そのコンセプト適

用に向けて必要な技術シーズに着目した。分散型システムのコスト低減策の一つである燃料内部改質による燃料改質器の省略は、炭素析出などの課題を有するが、本研究では炭素析出に伴う導電性の向上に着目し、外部由来の析出炭素を運転中、安定に導電パスとして保持させる方法を検討することで、燃料電池性能の向上、耐久性向上、導電パス材料総量の削減、そしてバイオマス燃料 SOFC の普及に必要な燃料供給制御手法の確立を、電極材料構造開発とシステム制御手法の観点から取り組んだ。

また、研究期間途中より、炭素析出の制御を進展させ、炭素を分離して回収する機構の検討を、その社会的インパクトの評価と共に実施した。

これらの研究によって、再生可能エネルギーであるカーボンニュートラルなバイオマスエネルギーの有効活用を分散型発電に適した SOFC で用いることを加速することができ、エネルギーの低炭素化に寄与できることが期待できる。

3. 研究の方法

本研究が当初目指していた主要な研究開発項目は以下のとおりである。

- (1)SOFC 電極上への炭素析出の様子を可視化し、生成速度などの定量化手法を確立する。
- (2)炭素析出の制御手法の確立とその手法に基づく新規電極の開発

また、研究期間中に新たに以下の項目の検討を開始した。

- (3)析出炭素の回収を目指した回収機構の技術開発
- (4)炭素回収による社会的インパクトの定量化

まず炭素析出現象の定量化にあたっては、以下の図2に示すような角型治具にセットした5cm角の平板型 SOFC を可視化する装置を図3に示すような構造で設置した。



図2 5 cm 角平板型 SOFC と可視化ホルダ

この可視化装置は図2の緑色の箇所に塗布されているアノード電極表面の様子を In-situ で長時間、可視化することができる。図2のホルダを電気炉内で運転条件まで加温し、電気炉上部の可視化窓より、可視光/

赤外光カメラで観察する。この装置により、電極表面で起こっている炭素析出現象の連続で可視化することが可能である。

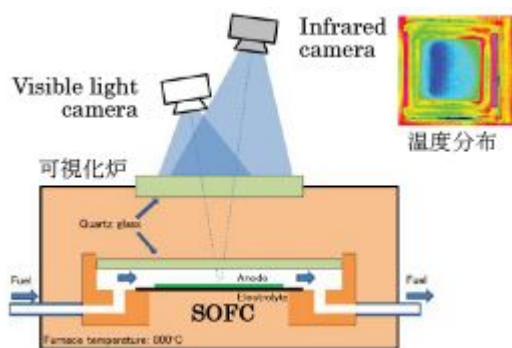


図3 可視光/赤外光カメラ観察装置概観

図3に示すマクロスケールでの可視化検討に加えて、電子顕微鏡を用いた可視化の検討も必要に応じて行い、析出した炭素の分析に活用する。

また、運転条件や構造、材料が炭素析出に与える影響を可視化するため、様々な条件で運転評価をおこない、その検討を実施する。

加えて、期間途中から開始した課題、については、析出した炭素を回収する機構を加えることで、カーボンニュートラル燃料での発電の際にカーบอนを回収する発電機構を構築し、カーボンマイナスを実現するための技術開発を開始した。

さらにその技術開発による社会的インパクトを検討するため、熱物質収支プロセスの解析をもとにした検討により、二酸化炭素排出係数への影響を定量化することとした。

4. 研究成果

まず炭素析出現象の定量化のため、In-situ 状態での可視化を可能にする手法の開発を行った。実験装置は前述の図3に示すとおりであるが、析出した炭素を可視化し、かつ反応を定量的にとらえるため、可視光/赤外光カメラのそれぞれで取得した画像の合成技術を開発した。図4に可視光/赤外光カメラで撮影した電極表面の様子を示す。本撮影に用いた条件は、電極で炭素の析出が起こりやすいとされるプロパンを、一般的な都市ガスの改質ガスに3%混ぜて、さらに、3 ppmの硫化水素ガスで析出を促進したガスを燃料として用いた。運転条件は800とした。800に加温後、20時間、上記の燃料ガスを流し、同じ条件でガスを不活性ガスである窒素で5時間置換して、降温した。図4(a)-(c)でそれぞれ、(a)800加温後、燃料供給前、(b)20時間経過後、(c)完全降温後の可視光カメラによる撮影画像である。図4(c)と比べ、(a),(b)は画像が不鮮明であるが、電気炉内の赤外光放射によるノイズをフィルタリングにより加工したためである。図4(b)の画像と同時に取得した赤外光カメラによる像を

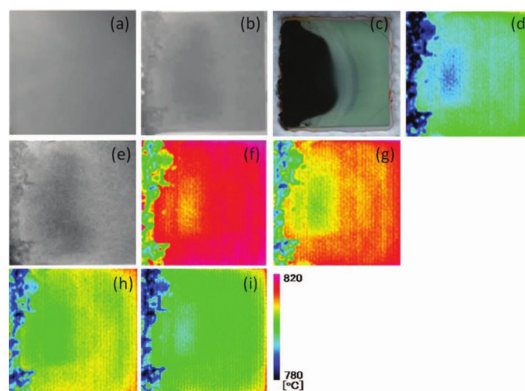


図4 可視光/赤外光カメラによる撮影画像 (a) 可視光像、800加温後、燃料供給前、(b) 可視光像、燃料供給後20時間経過、(c) 可視光像、完全降温後、(d) 赤外光像、燃料供給後20時間経過、(e) 可視光像、燃料供給後20時間経過+窒素置換5時間経過、(f)-(i) 赤外光像、燃料供給後20時間経過+窒素置換5時間経過、それぞれの放射率の設定を0.78、0.79、0.80、0.81に変更した像

図4(d)に示す。図4(d)では(b)の像で黒く映っている析出した炭素付近の温度が低下しているという像が得られた。しかし、その他の図4(e)-(i)に示す窒素でパージした800で温度を維持された電極表面の像の結果から、赤外光カメラにより温度低下と思われたものが、析出炭素による放射率の変化によるものであると確認できたため、画像合成により、分離を行った。図5にその結果得られた可視光像/赤外光像を示す。

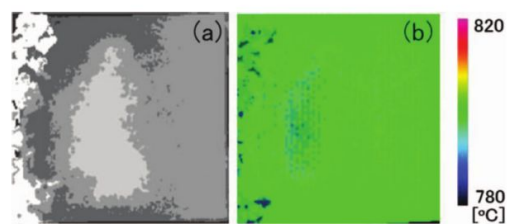


図5 可視光像に基づく放射率分布の4値化像と放射率分布に基づいて補正された赤外光像

画像合成法については省略するが、今回開発した手法により析出したファイバー上の炭素分布の経時変化を観察・定量化することに成功した。

次に実際の構造検討のため、炭素析出にロバスト性のある構造と、材料について検討を行った。材料の候補として、既存の材料であるNi-YSZ(ニッケル担持イットリア安定化ジルコニア)以外の材料を調査した。材料として安定性の高いアルミナ上に、金属(Ag, Cu他)や酸化物(MgO他)、炭化物(MgC)を担持し、その炭素析出の様子を評価した。その

中でもマグネシウム系の化合物を用いたものでカーボンの析出や制御に優れた性質を有するのではないかと着目し、検討を行った。しかし、炭素の析出量を制御するための十分な知見、特に、析出した炭素の成長を抑制しつつ維持するための知見が、本研究期間中に十分に得られなかったため、本研究期間終了後も引き続き研究を行う予定である。

このような状況のなかで析出した炭素の成長を抑制できないのであれば、過剰な炭素成分を SOFC に供給する前に除去するというコンセプトに基づき、析出した炭素の回収を行う技術開発を本研究期間中に新たに開始した。

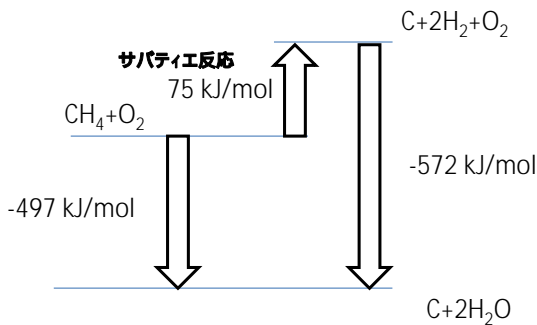


図6 サバティエ反応による炭素析出を考慮したエネルギー相図

図6にメタンに含まれる炭素を分離して、残りの水素が燃焼に使われると考えた場合のエネルギー相図を示す。メタンの完全燃焼によるエンタルピー変化は約 890kJ/mol@25 であるため、もしすべての炭素成分が未反応である場合には、約半分のエネルギーが未使用なままに残ることになる。このようなコンセプトに基づいて、システムを改良した場合、図7に示す燃料電池システムを用いて、低炭素化を実現する複数の手法のうち図中の2番が本コンセプトに相当する。本コンセプトに基づいて低炭素化がなされた場合の二酸化炭素の排出係数への影響をまず評価した。

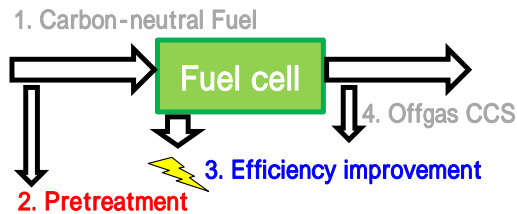


図7 燃料電池システムにおける低炭素化に向けた改良点

図8に今回の検討に用いた熱物質収支プロセスの概略図を示す。検討する燃料種として、バイオマス由来のバイオガス (CH₄:CO₂=6:4) と、メタン、および都市ガス (CH₄:C₂H₆:C₃H₈=90:6:4、13A 相当) を考慮した。主な運転条件は図中に記載している。なお、炭素の

分離時の反応は熱化学平衡状態を想定した。

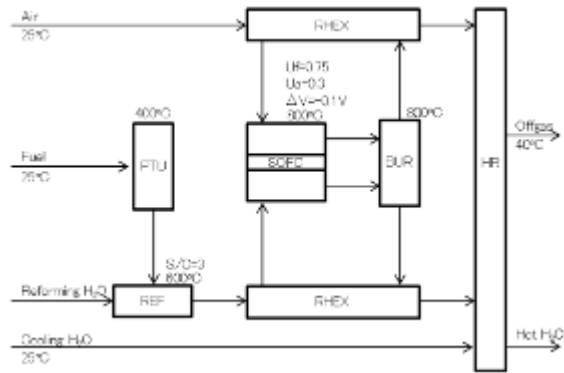


図8 システムプロセスの概略と運転条件

このモデルに基づいて、発電効率と二酸化炭素の排出係数 (kg-CO₂ kWh⁻¹) を算定した。以下の図9に、発電効率と排出係数をまとめた。

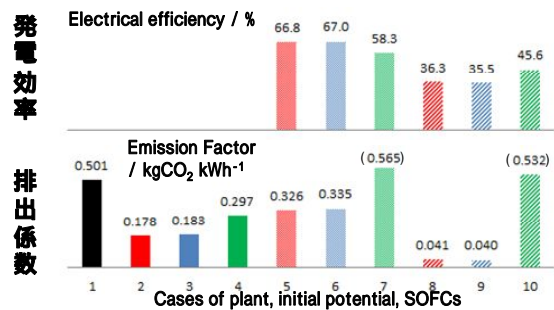


図9 発電効率と CO₂ 排出係数の算定結果、1:電力会社からの電力の値(2017年における各社平均値)、2:メタン燃料を燃やして熱として利用した場合、3:都市ガスを燃やして熱として利用した場合、4:バイオガスを燃やして熱として利用した場合、5:メタン燃料供給 SOFC (炭素分離無)、6:都市ガス燃料供給 SOFC (炭素分離無)、7:バイオガス燃料供給 SOFC (炭素分離無)、8:平衡状態になるまで炭素成分を分離したメタン燃料を供給した SOFC、9:平衡状態になるまで炭素成分を分離した都市ガス燃料を供給した SOFC、10:平衡状態になるまで炭素成分を分離したバイオガス燃料を供給した SOFC

上の図に示されるように、メタンや都市ガスでは炭素を分離・回収して発電した場合、CO₂ 排出係数が大きく低下し、低炭素化に寄与できると考えられる。しかし、発電効率も大きく低下するため、経済性が悪化するなどデメリットも表面化する。一方で、バイオガスを用いた場合、ガスに含まれる CO₂ の影響から炭素を取り除いた後も、発電効率の低下が比較的小さくカーボンニュートラル燃料であることから、炭素の分離・回収後の CO₂ 排出係数は実際にはマイナスになる利点が現れることが明らかとなった。この結果は、バイオマスの利活用によるカーボンニュートラ

ル化をさらに発展させることで炭素成分を固定化でき、二酸化炭素排出削減、温暖化抑制に寄与できることを示している。

Fuel pretreatment-applied SOFC system

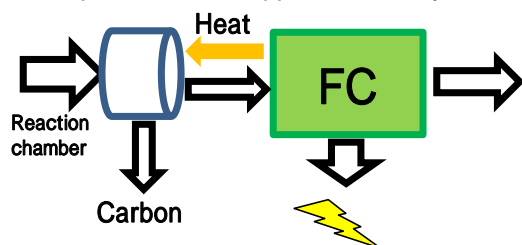


図 10 炭素分離型 SOFC の概略

これらの成果に基づいて、図 10 に示すような炭素分離型 SOFC 実現に向けた炭素分離機構の研究に着手し、実現に向けた課題の抽出と、技術実証を進めた。この項目を含めて、本研究期間内で成果としてまとめられなかった研究シーズについても、今後引き続き重要な研究課題の一つとして研究を進める予定である。

<引用文献>

- Y. Shiratori, et al., *Int. J. Hydrogen Energy* (2008)
J. Staniforth, et al., *J. Power Sources* (1998)
A. Lanzini et al., *Int. J. Hydrogen Energy* (2010)
C. Xu et al., *J. Power Sources* (2010)
M. Santarelli et al., *J. Power Sources* (2013)
J. V. Herle et al., *J. Power Sources* (2003)
S. Sugiyama et al., *ECS Trans.* (2014)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

Y. Tachikawa, J. Sugimoto, M. Takada, T. Kawabata, S. M. Lyth, Y. Shiratori and K. Sasaki, "In Operando Visualization of SOFC Electrodes by Thermography and Visible Light Imaging" *ECS Electrochemistry Letters*, 査読有, 4 (11) F61-64 (2015) DOI: 10.1149/2.0031511eel

[学会発表](計4件)

立川雄也, 松崎良雄, 染川貴亮, 谷口俊輔, 佐々木一成, プロセス解析による燃料電池システム設計の性能への影響の定量化, 電気化学会第 83 回大会, 2016 年 03 月, 大阪大学 吹田キャンパス

立川雄也, 高効率発電のさらなる低炭素化実現のための炭素成分分離手法の検討, 九州大学エネルギーウィーク 2017, 2017 年 02 月, 九州大学伊都キャンパス (優秀賞受賞)

Y. Tachikawa, Y. Matsuzaki, Y. Kawabata, S. Taniguchi, K. Sasaki, Electric power generation method using fuel cells for low carbon emission, The 97th CSJ Annual Meeting, March 2017, Hiyoshi Campus, Keio University, Yokohama, Japan

立川雄也, 松崎良雄, 川端康晴, 染川貴亮, 佐藤洸基, 谷口俊輔, 佐々木一成, SOFC での高性能発電における燃料種の影響と低炭素化, 電気化学会第 84 回大会, 2017 年 3 月, 首都大学東京南大沢キャンパス

6. 研究組織

(1) 研究代表者

立川 雄也 (TACHIKAWA, Yuya)
九州大学・工学研究院機械工学部門・助教
研究者番号: 70587857