

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25630064

研究課題名(和文)石炭チャーを直接燃料とする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 direct carbon fuel cell using coal chars

研究代表者

渡部 弘達 (Watanabe, Hirotsu)

東京工業大学・理工学研究科・助教

研究者番号：40551825

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：チャーを燃料とするダイレクトカーボン燃料電池(DCFC)を開発し、発電メカニズムを明らかにした。まず、熔融炭酸塩に対するチャーの濡れ性が良好な場合に、DCFCの連続発電が行えることを明らかにした。また、電極周りの炭素割合の増加に伴い、COが生成する部分酸化反応が進行することを明らかにした。さらに、単一チャーを用いたDCFC発電実験も行い、発電後の炭素表面の形状変化を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, direct carbon fuel cells (DCFC) using chars were developed. Mechanisms of power generation was clarified, and findings to enhance power generation were presented. First, it was shown that continuous power generation was successfully achieved when the carbon was well-wetted. The ternary carbonate composition determined the degree of carbon wetting, which, in turn, had a significant impact on the continuous power generation capacity of the DCFC. And, an increase in carbon/carbonate ratio around electrode enhanced partial electrochemical oxidation that produced CO. Moreover, the electrochemical oxidation of carbon in molten carbonates was studied using a single carbon pellet. The difference in carbon surface before and after electrochemical oxidation was presented.

研究分野：熱工学

キーワード：燃料電池

1. 研究開始当初の背景

石炭はエネルギーセキュリティの上で重要な役割を果たしているが、燃焼における大幅なエクセルギー損失により、その熱効率は43%程度にとどまっている。そのような中、石炭チャー（炭化物）を直接燃料とするダイレクトカーボン燃料電池 (Direct Carbon Fuel Cell, DCFC)が注目を集めている。DCFCでは、理論的には100%に近い発電効率が期待できる。つまり、石炭ガス化においてチャーを分離し、DCFCと組み合わせることで、さらなる高効率が期待できる。しかし、固体炭素から直接電気エネルギーを取り出すのは容易ではなく、炭素の電気化学反応メカニズムも未解明な点が多いのが現状である。

2. 研究の目的

チャーを燃料とするダイレクトカーボン燃料電池の出力向上と発電メカニズム解明を目的とする。

3. 研究の方法

DCFCセルの燃料には、熔融炭酸塩に活性炭を分散させたスラリーを用いる。スラリーの観察、発電特性およびオフガスの計測を行い、DCFCの発電メカニズムを明らかにし、DCFCの出力向上に資する知見を得る。さらに、単一チャーを用いた電気化学実験を行う。単一チャーを用いることで、電気化学反応前後の固体炭素の表面観察が容易になり、固体炭素の電気化学的な酸化反応による固体炭素の表面形状変化に明らかにする。

4. 研究成果

図1に開発したDCFCセルを示す。電解質には熔融炭酸塩、燃料には活性炭を用いた。アノード、カソード、参照電極には金(Au)を用いた。アノード周りのカーボンスラリーと電解質としての熔融炭酸塩の分離には、平均細孔径120 nmの α -アルミナ管を用いた。スラリーのかく拌には、Arバブリングを用いた。

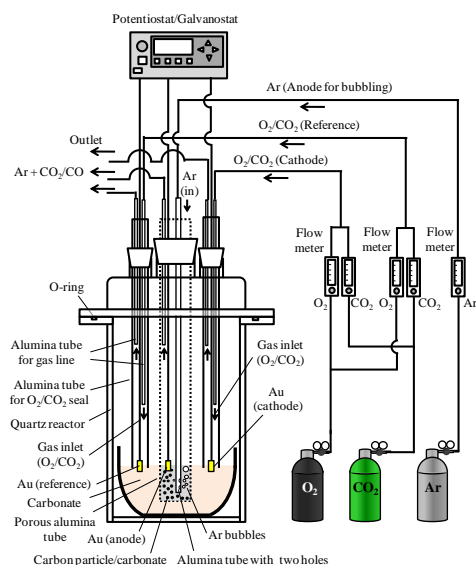


図1 開発したDCFCセル

熔融炭酸塩 ($\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$) のLi/Na/Kの割合を変化させて、DCFCに用いるカーボンスラリーの観察と連続発電実験を行った。なお、ここでは、スラリー中の炭素の重量分率を1 wt%とした。スラリーを冷却固化した後の写真とSEM像を図2に示す。熔融炭酸塩の混合比を調整し、表面張力(σ)を変化させている。 $\sigma = 189 \text{ mN/m}$ の場合(A)、カーボン粒子が熔融塩に濡れているが、 $\sigma = 197 \text{ mN/m}$ の場合(B)、カーボンがスラリー表面に析出しており、あまり濡れていないことが分かる。

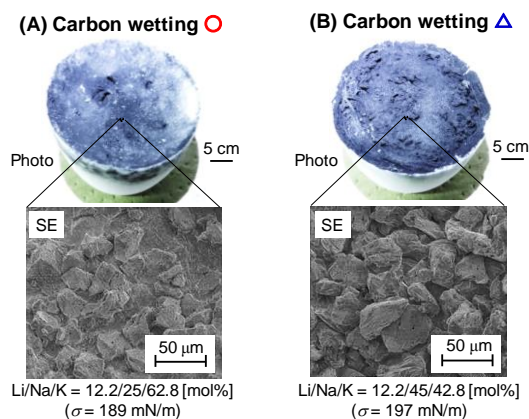


図2 冷却固化後のカーボンスラリーの外観とSEM像

このカーボンスラリーに金電極を挿入し、定電流モード(20 mA/cm^2)で発電実験を行った。その結果を図3に示す。熔融炭酸塩に対するカーボンの濡れ性が良好な(A)の場合、連続発電が行えており、バブリングによる改善も見られる。熔融炭酸塩に対するカーボンの濡れ性が、DCFCの連続発電特性において重要であることを明らかにした。

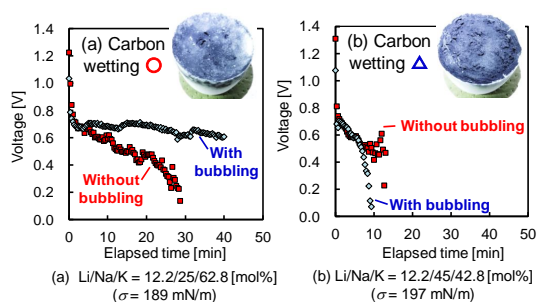


図3 連続発電特性の比較

次に、炭酸塩の重量に対する活性炭の重量分率(W_c)を1.0 wt%から3.0 wt%まで変化させ、カーボンスラリーの観察および発電時に発生するオフガス計測を行った。この場合、スラリーを冷却固化した後の写真とSEM像を図4に示す。この状態のカーボンスラリーに金電極を挿入し、発電を行っている。つまり、DCFCにおいて、活性炭の重量分率を1.0 wt%から3.0 wt%に増加させることで、金電極周りの炭素の比率が大きく異なっていると考えられる。

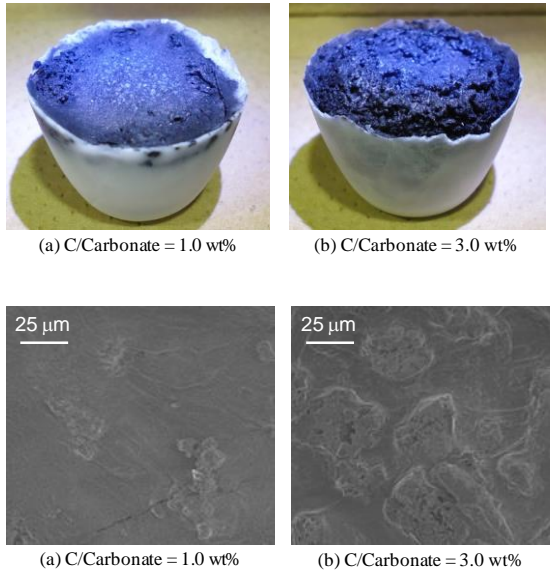
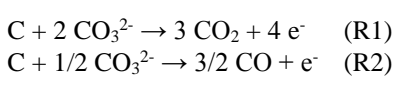


図4 冷却固化後のカーボンスラリーの外観とSEM像

図5に、それぞれのカーボンスラリーを用いた場合のCOおよびCO₂の生成量を示す。DCFCにおける完全酸化反応と部分酸化反応は、それぞれR1, R2のように記述できる。



完全酸化反応が進行したとすると、理論的にCO₂生成量を計算することができ、本実験における電流値では、0.21 ml/minのCO₂が生成する。W_c = 1.0 wt%の場合、CO₂の生成量は、理論値とほぼ一致しているが、W_c = 3.0 wt%の場合、CO₂はほとんど生成せず、多量のCOが生成していることが分かる。このことから、W_c = 3.0 wt%のときは、部分酸化反応(R2)により発電が進行しており、カーボンスラリーにおける炭素の分散状態が、反応メカニズムに重要であることが示されている。

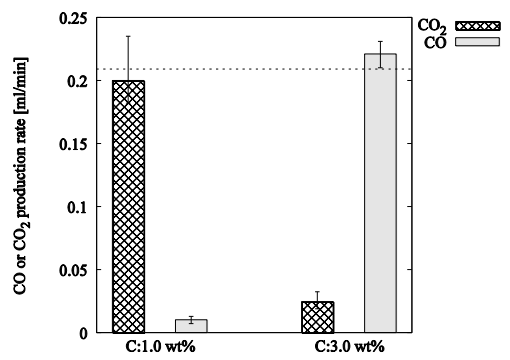


図5 発電時におけるCO/CO₂生成量

図6に単一チャーを燃料とするDCFCセル

を示す。電気炉を用いて、炭酸塩(Li₂CO₃/K₂CO₃/Na₂CO₃)を熔融させ、その中に、金電極(アノード、カソード、リファレンス)を挿入する。カソードおよびリファレンスには、O₂/CO₂ガスを流入させ、熔融塩上部には、Arガスをスイープさせる。アノード電極は、直角に折れ曲がっており、上部から活性炭を垂直に押し付けることができる。アルミナ管先端に取り付けた、直径5 mmの円柱型の単一の活性炭粒子をアノード電極に押し付け、その押し付け力をフォースゲージにより計測する。ガルバノスタットを用いて、電流を一定とし、発電する。発電実験後にカーボンを取り出し、蒸留水で十分洗浄した後、SEMによりその表面を観察する。

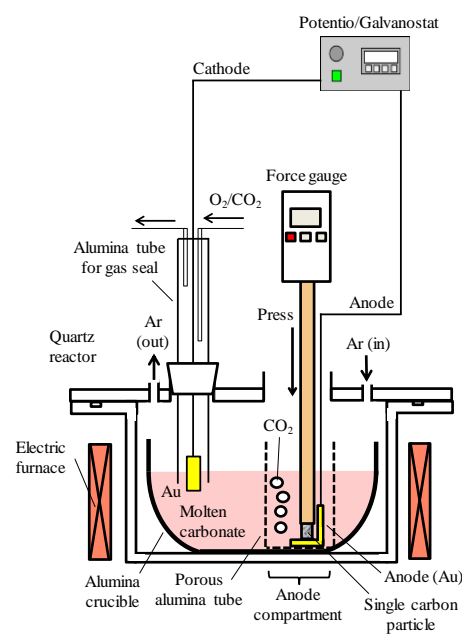


図6 単一チャーを用いたダイレクトカーボン燃料電池

図7に、電気化学酸化反応前(a)と、押し付け力1.0 N、電流値10 mAで、12分間、アノード上で反応させた後(b)の活性炭表面の二次電子像を示す。今回使用した活性炭は、表面を粗く削っているため、反応前のSEM像を見ると、ところどころ、角ばった炭素が存在している。一方、反応後の表面を見ると、一度、溶解し、丸みを帯びたような円状の炭素が表面に付着しており、炭素表面がえぐれているような箇所もいくつか観察された。両者を比較すると、反応前の角ばった炭素が、電気化学酸化反応により消費される過程で、円状の炭素に変形した可能性が示唆されている。電気化学酸化反応により、炭素表面の形状が大きく変化することが示された。

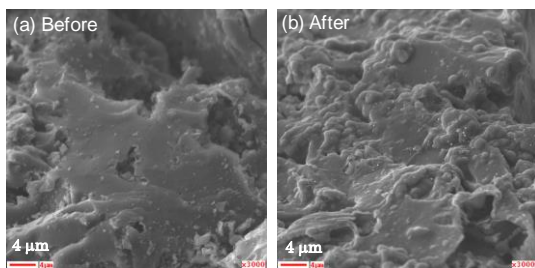


図7 反応前後のカーボン表面
((a):反応前, (b):反応後))

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 3 件)

[1] Hirotatsu Watanabe, Tomoaki Furuyama, Ken Okazaki, Enhancing the efficiency of direct carbon fuel cells by bubbling Ar gas in carbon/carbonate slurry, J. Power Sources, 査読有, Vol. 273, 2015, pp. 340-350, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.09.079

[2] Hirotatsu Watanabe, Tomoaki Furuyama, Ken Okazaki, Carbon surface characteristics after electrochemical oxidation in a direct carbon fuel cell using a single carbon pellet and molten carbonates, Energy and Fuels, 査読有, Vol. 29, 2015, pp. 5415-5422, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b00978

[3] Hirotatsu Watanabe, Akihiro Kimura, Ken Okazaki, Impact of Ternary Carbonate Composition on the Morphology of the Carbon/Carbonate Slurry and Continuous Power Generation by Direct Carbon Fuel Cells, Energy and Fuels, 査読有, Vol. 30, 2016, pp. 1835-1840, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b02224

[学会発表] (計 8 件)

[1] Hirotatsu Watanabe, Akihiro Kimura, Ken Okazaki, Direct carbon fuel cell using carbon/carbonate slurry stirred by inert gas bubbling and effect of carbon content on its performance, 2015 ICCS&T, Melbourne (Australia), 2015年9月29日

[2] 渡部弘達, 木村明宏, 岡崎健, カーボンスラリーを用いたダイレクトカーボン燃料電池の発電特性, 第52回日本伝熱シンポジウム, 福岡, 2015年6月3日

[3] 渡部弘達, 木村明宏, 岡崎健, ダイレクトカーボン燃料電池のアノードにおける部分酸化反応メカニズム, 化学工学会 第80年会, 東京, 2015年3月21日

[4] 木村明宏, 渡部弘達, 岡崎健, 熔融炭酸塩型ダイレクトカーボン燃料電池の発電効率に対する炭素と熔融炭酸塩のスラリーの影響, 化学工学会 第80年会, 東京, 2015年3月21日

[5] 渡部弘達, 古山知諒, 岡崎健, ダイレクトカーボン燃料電池のアノードにおける固体炭素の反応特性, 第51回日本伝熱シンポジウム, 浜松, 2014年5月22日

[6] 古山知諒, 渡部弘達, 岡崎健, 石炭チャーを直接燃料とするバブリング型ダイレクトカーボン燃料電池の発電特性とアノードオフガス特性, 第51回日本伝熱シンポジウム, 浜松, 2014年5月22日

[7] 渡部弘達, 古山知諒, 岡崎健, ダイレクトカーボン燃料電池のアノードにおける固体炭素の反応特性, 化学工学会 第79年会, 岐阜, 2015年3月21日

[8] 古山知諒, 渡部弘達, 岡崎健, 石炭チャーを直接燃料とするバブリング型ダイレクトカーボン燃料電池の発電特性とアノードオフガス特性, 化学工学会 第79年会, 岐阜, 2015年3月21日

[その他]

<http://www.titech.ac.jp/~epl/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡部 弘達 (WATANABE HIROTATSU)
東京工業大学・理工学研究科・助教
研究者番号: 40551825