

令和 3 年 5 月 3 日現在

機関番号：54401  
研究種目：基盤研究(C) (一般)  
研究期間：2018～2020  
課題番号：18K03997  
研究課題名(和文) 溶融塩ガス化/円筒型MCFC結合型高機能ダイレクトカーボン燃料電池の高性能化  
  
研究課題名(英文) Enhancement of a High Functional Direct Carbon Fuel Cell composed of molten salts gasification and tubular MCFC  
  
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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：溶融塩ガス化/円筒型MCFC結合型高機能ダイレクトカーボン燃料電池の高性能化を試みた結果、ステンレス支持管において850mV@150mA/cm<sup>2</sup>の特性を得ることができた。T-MCFC 2セルスタックの試作では、ステンレス管をアルミナ継手で繋いだソケット型は作成できた。HF-DCFC用ガス化条件の最適化では、HF-DCFCとしてのT-MCFC運転条件とガス化特性の両立可能な条件を見出せた。HF-DCFCの基本特性の取得では、アノードガスに燃料ガス利用率100%でH<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>をベースガスとして3gの木質ペレット供給時に、電池出力を5mW/cm<sup>2</sup>向上させることができた。

#### 研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で提案している高機能ダイレクトカーボン燃料電池は、有機廃棄物から直接電力を得ることができるため、食品加工工場やレストラン街から出るごみを収集することなくその場で処理しながら電気を得るものである。そのため、現在のごみ収集方法を根底から変えるものであるため、社会的意義は大きい。本研究成果は、そのシステムの心臓部である円筒型MCFCは世界でも例のない電池であるため、学術的な意義も大きい。本研究で円筒型MCFC単セルの開発は可能となったが、大型化するためのスタック開発が道半ばである。しかし、スタック化の実現のための手法は示唆できたため、商品化に向かって企業側の参画を期待したい。

研究成果の概要(英文)：We have tried to enhance High Functional Direct Carbon Fuel Cell composed of Molten salts Gasification System and Tubular Molten Carbonate Fuel Cell. As a result, (1) T-MCFC supported by stainless tube obtained 850mV@150mA/cm<sup>2</sup> as fundamental characteristics. (2) T-MCFC 2 cell stack was able to be manufactured by the stainless tube connecting with the alumina joint as a socket type. (3) The optimum gasification condition for T-MCFC was able to be established as the HF-DCFC operating condition. (4) The HF-DCFC performance has been enhanced 5mW/cm<sup>2</sup> by which 3g of wood pellet be supplied to HF-DCFC under H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> base gas (100% of fuel gas utilization).

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

電力やガスの販売自由化、福島原子力発電所の事故や再生可能エネルギーの普及に伴って、集中発電方式への疑問が投げかけられ、電力以外の熱エネルギー利用の観点からエネルギーの地産地消が可能となる分散型電源への期待が高まってきている。一方、平成 26 年度の日本における食品廃棄物量は 2,775 千トンと若干の減少はあるが、依然として大量に廃棄されているのが現状である。農林水産省では、平成 31 年度までに再生利用等実施率を食品製造業で 95%、食品小売業で 45%、外食産業で 50%の目標を掲げているが、実際の実行率はかなり低い。また、国土交通省では、下水道の整備に伴って下水汚泥発生量も年々増加し、平成 27 年度では年間約 215 万トンも発生している。しかし、その 78%の再生利用率の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依然 20%程度と低迷している。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。一般的に、このような有機廃棄物のガス化にはメタン発酵やキルンなどの技術が用いられるが、燃料投入からガス精製までの時間が要したり設備面積が必要であったり、分散型電源用のガス化装置としては適切でない。さらに、ガス化ガスの利用として一般的なものが固体電解質形燃料電池(PEFC)や小型エンジンであるが、食品廃棄物からの生成ガスには CO、SO<sub>x</sub> や HCl などが含まれているため直接利用が難しく、清浄化技術などの付帯設備が必要である。以上より、地産地消を可能とする分散型の熱電併給と食品廃棄物処理を同時に解決できるシステムの可能性が学術的に問われている。

### 2. 研究の目的

上述した課題を実現する方法として申請者は、図 1 に示すような有機廃棄物を反応式(r1)~(r3)に従って瞬時にガス化できる熔融塩ガス化技術と反応式(r4)~(r6)で一酸化炭素も燃料にして発電できる熔融炭酸塩形燃料電池を組み合わせた HF-DCFC を提案している。HF-DCFC にすることで熔融塩中の有機物を反応式(r7)で直接発電でき、更なるエネルギー効率の向上が見込める。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も低減できる。さらに、T-MCFC の大型化が実現できれば、未利用褐炭やバイオマスを燃料とする中規模発電所も可能となり、日本のエネルギー供給の一翼を担える技術になると確信している。しかし、HF-DCFC はもちろん T-MCFC も世界でもほとんど例がない技術であるため、製造方法、性能向上に向けた電池構成材やガス化方法の最適化など、学術的に解決すべき課題も多い。さらに、T-MCFC の大容量化を実現するスタック技術については全く知見が無く、本研究で提案するスタック技術は独創性・創造性に富むものである。本申請研究では、以下に示した 4 項目を検討することで目的を遂行する。

電極厚みや電解質充填量などの電池構成を最適化する

高電圧化を見据えた T-MCFC 2 セルで構成されるスタックの試作(世界初)する

醤油粕などの食品廃棄物や未利用褐炭・木質バイオマスの HF-DCFC 用燃料のためのガス化条件(ガス化剤組成・ガス化剤/燃料比・熔融塩温度)を最適化する

と の成果を基に HF-DCFC の基本特性を明らかにすることで、商品化に向けた燃料供給法や熔融塩循環システムなどを提案する

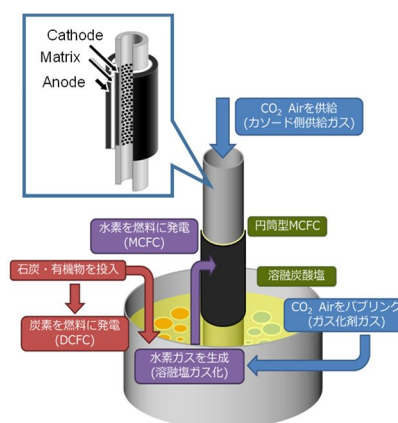
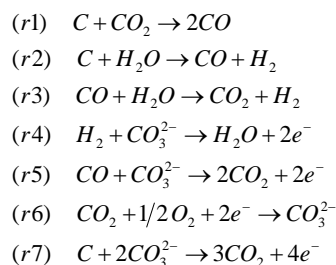


図 1 HF-DCFC の概念図

### 3. 研究の方法

本研究は、下記の 4 つのテーマを表 1 に示す研究スケジュールに基づいて遂行した。

電池構成(電極厚みや電解質充填量など)の最適化

T-MCFC では、外側のアノード電極の焼結時の収縮と内側のカソード電極の酸化膨張によって接触抵抗の低減を図っているため、各種と電解質保持材の厚みは抵抗分極に反映されて電池性能へ影響する。また、電解質充填量は、MCFC の反応場である電解質 電極 反応ガスの三相界面形成に影響を及ぼし、活性化分極や拡散分極という形で電池性能に反映されるため、両極の厚みや電解質充填量の相関を取る必要がある。これまでの研究では、電池構成材の材料粉を溶媒、結着剤、消泡剤、可塑剤などと混合しスラリー化して基材管に塗布し、焼結することにより、T-

MCFC を作製してきているが、有機溶剤は揮発しやすいため塗布時に泡を生じやすく安定なスラリー塗布を行うことが困難なため電池作製に多大な支障をきたしていた。また、有機溶剤は引火性を伴うと共に、揮発成分が人体に影響を及ぼす危険性があるため商品化を見据えた時には使用を避けることが賢明である。そこで 2019 年度から、全ての電池構成材で有機溶媒に代替して水溶媒を用いたスラリーの作製法を確立することおよび、そのスラリーを用いた T-MCFC の作製が可能であるかを検討した。水溶液系スラリーの組成は表 1 に示す。カソードおよびアノードの電極スラリーの組成は、これまで使用されていた有機溶媒を用いたマトリックススラリーと電極スラリーの組成比を比較し、求めた比率を電極スラリーに適用し決定した。結合剤には重合度が 15 のメチルセルロースを使用した。また、分散剤としてサンプロコ製 SN ディスパーサント 5468(ポリカルボン酸アンモニウム水溶液)、消泡剤としてサンプロコ製 SN デフォーマ 157、可塑剤としてグリセリンを使用した。電池構成材スラリーの塗布には、回転式ドクターブレード法を用いたものと、支持管を電池構成材スラリーに直接漬けて塗布するディップ法の 2 種類を検討した。

#### T-MCFC 2 セルスタックの試作・評価

これまでの平板型 MCFC は、単セルを積み上げることで高電圧化を実現していたが、T-MCFC では単純な積み上げはできない。そこで本研究では図 2(a)に示すような緻密アルミナ管外表面にカソード電極、マトリックス、アノード電極を塗布する横縞型スタックと、図 2(b)に示すような多孔質アルミナ支持管をマトリックスとして内表面にカソード電極を、外表面にアノード電極を塗布したソケット型スタックの 2 つのタイプの試作を試みた。なお、横縞型スタックのアルミナ管は緻密であるため、カソードガスを流通させる穴を設けることで、カソード電極へ内管からガスを供給した。

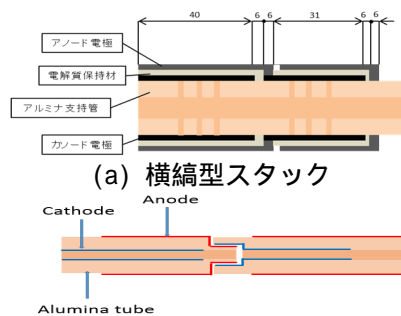


図 2 2セルスタック概念図

#### HF-DCFC 用燃料のためのガス化条件の最適化

図 3 に実験装置の概略図を示すように、反応容器内に設置した共晶塩(62Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>- 38K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>[mol %])を入れたアルミナ坩堝へ醤油粕を燃料として投入することでガス化を行った。供給ガスである CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> はマスフローメータにより流量調整され、水蒸気添加実験では水中気泡式加湿器に供給ガスが通すことによって加湿した。溶融塩ガス化の燃料の投入は、バッチ方式を採用した。燃料の投入により発生したガス化ガスは、復水器、シリカゲルにより脱水された。発生ガス中の煤などの不純物は、金属多孔質フィルター・濾紙を通り清浄化された。調整されたガスは燃料投入後 3[min]まで 30[sec]間隔、5、7、10[min]にガス化ガスをシリンジにより採取し、ガスクロマトグラフィーを用いて H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> の濃度が測定された。

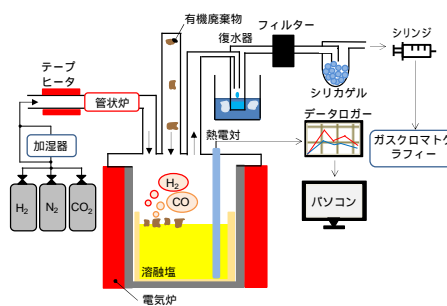


図 3 溶融塩ガス化装置概略図

#### HF-DCFC の基本特性の取得

HF-DCFC 性能評価装置は図 4 に示すように、図 3 で示した溶融塩ガス化炉内に円筒型 MCFC を挿入した。アノード側配管は、固形炭素燃料の供給管とアノードガス供給管を統合した二重管構造となっており、内管からは炭素燃料を、外管側からアノードガスである H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> および N<sub>2</sub> をそれぞれ反応容器へ供給する。なお、これらのガスを水中気泡式加湿器(一方、T-MCFC と一体化しているカソードガス管は、3/8 インチ管の下端を封鎖し、その内部に 1/8 インチ管を T-MCFC 内部へ装入することで二重管構造を作る。1/8 インチの内管からカソードガスである Air と CO<sub>2</sub> を供給し、T-MCFC でもある外管を通る際にカソード電極に接触してカソード反応を生じることになる。T-MCFC の性能評価実験では、炭素燃料を投入せずマスフローコントローラからの供給ガスのみで T-MCFC の性能を I-V 特性で評価した。また、HF-DCFC の性能評価実験では、醤油粕を燃料として用い、一回の供給量は 3g でバッチ方式投入とした。なお、HF-DCFC の性能測定は、溶融塩ガス化による H<sub>2</sub> や CO の生成によってアノード側燃料ガスが増加することによって電池電

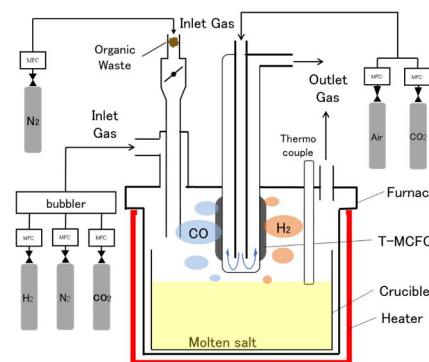


図 4 HF-DCFC 評価装置概略図



圧が増加することで評価できると考え、電流密度  $40\text{mA}/\text{cm}^2$  の負荷電流を取り出した状態で炭素燃料を投入した。なお、ガス利用率は、MCFC の定格電流密度である  $150\text{mA}/\text{cm}^2$  時を基準としている。

#### 4. 研究成果

電池構成（電極厚みや電解質充填量など）の最適化

回転式ドクターブレード法による塗布面は、低いスラリー粘度によって塗布面が重力と回転力によって波打ち、正常な塗布状態を得ることができなかつたため、塗布方法としてはディップ法が簡便かつ迅速であるため、本研究における塗布法はディップ法を用いることとした。

両塗布方法での塗布不良は、低いスラリー粘度に起因している。そこで、スラリー粘度を上げるために、バインダーであるメチルセルロースの重合度を 15 から 100 に変更した結果、重合度 100 へ変更した方が塗布面も綺麗であり、塗布回数が少なく厚く塗布できた。また、有機溶媒系から水溶液系へ変更することで、乾燥・焼結工程での割れがほとんどなくなったことから、T-MCFC 作成には水溶液系スラリーを用いることに決定した。これを基に、ステンレス支持管 T-MCFC の各電池構成材厚みは 1 mm、焼結温度はカソード電極が 750、マトリックスとアノード電極は 800 にすることで正常な電池を製造できることが分かった。

T-MCFC 2 セルスタックの試作・評価

横縞型スタックは、図 5 に示す様に上記の結果から電池として製造することはできたが、図 6 に示す様に性能は平板型に比べて非常に悪かった。実験後のセルを分解した結果、カソード集電部がアルミナ管から外れていたり、アノード電極に割れが生じたりしていた。これは、運転時にはカソード電極はカソードガス中の酸素によって酸化膨張するが、アノード側は還元雰囲気化で焼結が進行する。両極のバランスがとれていれば各極の接触抵抗の低減に働くが、バランスが崩れるとどちらかの極が崩壊したと考える。以上の結果より、アルミナ支持管を用いた横縞型スタックの製造はかなり難しいといえ、T-MCFC スタックには用いることは困難であると判断した。

ソケット型スタックは、多孔質アルミナ管を切削加工により凹部と凸部のソケットを製作し、図 7 に示す様に接合することでスタック化する。本図より、スタック化はできたが、電池性能としては 2 セルにもかかわらず OCV が  $1350\text{mV}$  とかなり低かった。本理由は、ソケット型電池間の接合部に亀裂が入り、そこからクロスリークが生じ、アノード電極を酸化させたことが原因であった。また、多孔質アルミナ支持管自体を電解質保持材とすることで製造工程の簡素化を図ったが、アルミナ管を電解質保持材とすることで内部抵抗が通常の 10 倍程度となり、多孔質アルミナ管を用いるスタック化は困難であると判断した。

そこで、図 8 に示すセル部をステンレス管、セル間継ぎ手をアルミナ継ぎ手とした SUS 製ソケット型スタックについても試みた。図 9 に示す SUS 製ソケット型 2 セルスタックの発電試験後の写真より、各セル間を繋ぐアルミナ継ぎ手の接着を維持できるかを懸念していたが、焼結・含浸時のみならず発電試験後においても接合部が外れることはなかったことから、本構造でのスタック化は可能であると考えられる。しかし、試作した 2 本の SUS 製ソケット型スタックの OCV は、理論値の半分と 1/4 程度しか出なかったことから、カソード電極やマトリックスが割れてクロスリークが生じ、性能を悪化させたといえる。アルミナ継ぎ手を使ったスタック化の可能性は示唆できたが、19 となった SUS 管における各電池構成材厚みが最適化されていないため、単セルの製造方法について検討した。その結果、図 10 に示すように 9T-MCFC 単セルに比べ



図 5 横縞型スタック写真

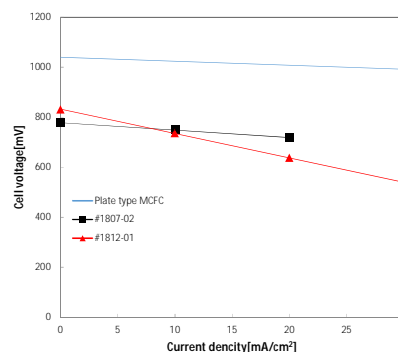


図 6 アルミナ支持管単セルの性能



図 7 ソケット型スタック写真

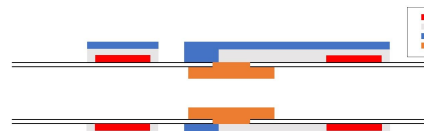


図 8 SUS 製ソケット型スタック



図 9 発電試験後のセルの状態

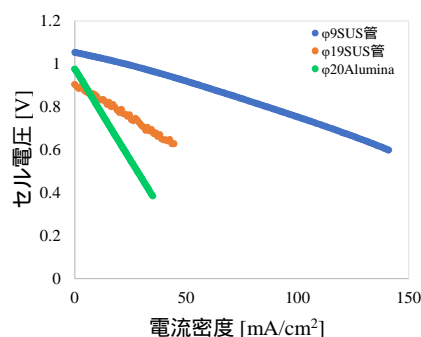


図 10 SUS 製ソケット型単セル試験

て OCV が低いことから、クロスリークが生じていることは明らかである。今回は一律に両電極共に 1.8mm 厚で作製したが、カソードの酸化膨張力がアノードの焼結収縮力よりも優っているといえ、今後はアノード電極の収縮力がやや勝るように各電池構成材の厚みの更なる最適化が必要であるといえる。

#### HF-DCFC 用燃料のためのガス化条件の最適化

有機廃棄物処理・分散型電源システムとして HF-DCFC が運用化された場合、HF-DCFC は燃料である有機廃棄物を常に得ることができない可能性がある。解決策として、最低限電力が得られる水素量を常時 T-MCFC のアノード雰囲気へ供給し、有機廃棄物供給時に多くの電力を得る方法が挙げられる。アノード雰囲気はガス化雰囲気でもあるため、水素添加がガス化に及ぼす影響を明らかにする必要がある。そこで、CO<sub>2</sub>/3N<sub>2</sub> 比を基本に H<sub>2</sub> を 0%~40% と変化させた時のガス化特性を評価した。図 11 より、H<sub>2</sub> 供給濃度の増加に伴い、CH<sub>4</sub>、CO の発生量が増加し、H<sub>2</sub> の消費量は増加した。これは、水蒸気改質反応の逆反応により、H<sub>2</sub> が消費されたことが原因である。さらに、逆反応で生成した水蒸気と醤油粕中の炭素が水蒸気反応 ( $CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$ ) を起こすことで、供給量より多い CO<sub>2</sub> が排出されたと考える。したがって、H<sub>2</sub> をガス化雰囲気に供給することで HF-DCFC のパフォーマンス向上が期待できる。さらに、供給ガスに水蒸気を添加すれば、CH<sub>4</sub> や CO がさらに改質され、より多くの H<sub>2</sub> が得られると考える。

#### HF-DCFC の基本特性の取得

T-MCFC 単セル発電時に醤油粕 3g を投入して HF-DCFC 性能評価実験した結果を図 12 に示す。図中の SSC-\* は醤油粕投入時を示し、Phase\* はセル温度とアノード側加湿割合条件 (図中に表示) をそれぞれ表している。本図より、全ての醤油粕投入において投入後すぐに電池電圧が急激に低下し、最大で約 140mV 低下した。その後数時間をかけて投入前の水準にまで回復した。一般的に、燃料電池の開回路電圧は、式(1)に示すネルンストの式により供給ガス組成で決まる。そこで、アノード排ガス分析結果から式(1)を使ってネルンストロスを加味した電圧降下値(ΔE)と、図 12 から実測した電圧降下値を比較することで、電圧降下が熔融塩ガス化ガスによるものであるかを評価した結果を表 1 にまとめた。なお、この計算において、醤油粕前後共に電流を取り出している状況下であることから、前後の電圧差を取ることによってその電流負荷分の抵抗過電圧は相殺されるため、式(1)での計算ではオーム損失の項は考慮していない。本表より、SSC-1 および 2 が測定値と大きく異なる理由は、上述した醤油粕の供給不備によるものだと考える。一方、正常に醤油粕が供給された SSC-3 および 4 では計算値と実測値が概ね近いことから、熔融塩ガス化反応によりガス組成が燃料投入前後で変化し、その影響でネルンストロスが変動することによりセル電圧が変動したと考える。また、この計算値と実際の電圧降下の値に少々差があるのは、ネルンストロスの計算には H<sub>2</sub>O による水蒸気改質反応 ( $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ ,  $CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$ ) が考慮されていないことや、ガス分析系においてガスサンプル時間が約 30 分とリアルタイムでのガス定量分析ができていなかったことなどが要因としてある。

以上のことから、醤油粕を HF-DCFC 燃料とするにはガス化促進のために電池温度を上げる必要があることが分かった。

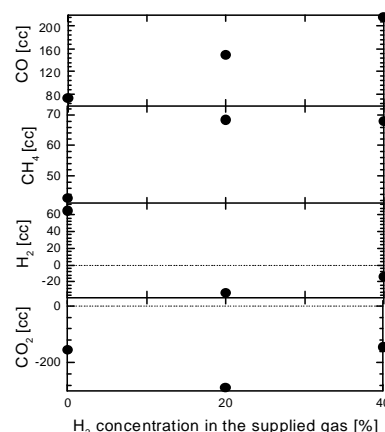


図 11 H<sub>2</sub> 供給濃度によるガス化ガス発生量・消費量

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2}}{p_{CO_2} p_{H_2O}} + \frac{RT}{2F} \ln (p_{O_2}^{0.5} p_{CO_2})$$

$$\Delta E = E_{投入前} - E_{投入後} \quad (1)$$

- E : 電池電圧 [V]
- R : 一般気体定数 [J/mol · K]
- T : セル温度 [K]
- F : ファラデー定数 [C/mol]
- pi : 化学種 i の分圧

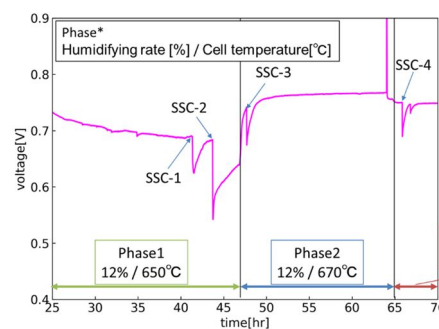


図12 HF-DCFCの電圧の経時変化

表1 電圧降下値の計算値と測定値

		ネルンストからの理論値 [mV]	測定値 [mV]
Phase1	SSC-1	0	66
	SSC-2	46	140
Phase2	SSC-3	42	67
Phase3	SSC-4	57	61

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sugiura Kimihiko, Totani Akihiro, Matsuyama Toshiya, Kasai Hidekazu, Tamura Masato	4. 巻 83
2. 論文標題 Fundamental Characteristics of High Functional Direct Carbon Fuel Cell Composed of Tubular Molten Carbonate Fuel Cell	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 151 ~ 157
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/08301.0151ecst	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 D. Takahara, K. Sugiura, Y. Itoh, K. Namba, T. Matsuyama, H. Kasai, T. Kanatani, and M. Tamura
2. 発表標題 Development of High Functional Direct Carbon Fuel Cell
3. 学会等名 The 30th International Symposium on Transport Phenomena（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Sugiura, D. Takahara, Y. Itoh, T. Matsuyama, T. Kanatani and M. Tamura
2. 発表標題 Development of High Functional Direct Carbon Fuel Cell
3. 学会等名 International Workshop on Environmental Engineering 2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高原大地, 杉浦公彦, 伊藤靖彦, 難波邦彦, 田村雅人, 松山俊哉, 河西 英一
2. 発表標題 (7)アルミナ管を基材とした円筒型MCFC(T-MCFC)の作製および性能評価
3. 学会等名 日本高専学会第25回年会・講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 R. Hayashi, K. Sugiura, T. Kanatani, Y. Itoh, T. Matsuyama, H. Kasai and M. Tamura
2. 発表標題 Optimization of Molten Salt Gasification Condition Using Soy Sauce Cake as Fuel
3. 学会等名 The 29th International Symposium on Transport Phenomena in Honolulu (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関