

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：34315

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04234

研究課題名(和文)炭素マーカーによるダイレクトカーボン燃料電池の反応サイト観察と高出力化

研究課題名(英文) Visualization of reaction sites and higher output of direct carbon fuel cells using carbon marker

研究代表者

渡部 弘達 (Watanabe, Hirotatsu)

立命館大学・理工学部・准教授

研究者番号：40551825

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ダイレクトカーボン燃料電池(DCFC)の燃料であるチャーが観察可能であり、反応サイトのマーカーとして機能する点に着眼し、DCFCの発電メカニズムを明らかにした。発電後の活性炭/溶融炭酸塩の充填層の画像解析から、炭素と電極の接触面積の増加により、出力が向上することが明らかになった。また、固体酸化物型燃料電池をベースにしたDCFCの研究に取り組み、Ni/YSZ燃料極内部における固体炭素の配置が発電性能に影響することを示した。さらに、反応サイトとなるNi/YSZ燃料極界面で起きている原子スケール現象を第一原理計算から捉え、電極構造から発電性能向上に向けた知見を創出する基盤を構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体燃料であるチャーを直接燃料とできるDCFCの発電メカニズムは十分に明らかにされておらず、電極設計指針が確立されていない状況にある。本研究で得られた成果はDCFCの電極設計指針を与える知見であり、燃料電池の可能性を広げるとともに、石炭やバイオマスといった固体燃料のエネルギー転換の高性能化に資することが期待される。

研究成果の概要(英文)：The mechanisms of power output of a direct carbon fuel cell (DCFC) was studied by correlation with impedance spectroscopy and char observation, focusing on char, which was the fuel of DCFC, was visible. Image analysis of the solidified carbon/carbonate-packed bed showed that the contact area between carbon and the anode linearly increased, resulting in an increase in the power output of the DCFC. It was shown that the contact between carbon and the anode was played an important role in the DCFC power output. In addition, DCFC based on solid oxide fuel cell was developed. Carbon position in the Ni/YSZ anode influenced the power output. An atomic-scale phenomena around the Ni/YSZ interface acting as the reaction site were observed by using first-principles calculation for higher and more stable power output.

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

現在、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<sub>2</sub> 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。石炭やバイオマスは、700℃程度で熱分解し、チャー(炭化物)と揮発分になる(図1)。石炭ガス化 SOFC 発電では、チャーをガス化するため、高温と長い滞在時間が必要となり、大型のガス化炉が不可欠となる。ダイレクトカーボン燃料電池(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、プロセスの小型化と高効率化を実現できる。しかし、DCFC は燃料が固体であり、高出力安定発電に課題がある。燃料極側の反応サイトを高密度化し、燃料極過電圧を低減できれば、汎用的な SOFC と同程度の出力の DCFC の実現が期待できる。しかしながら、反応サイトの広さや形成条件等のメカニズムは十分に明らかにされていない。水素を燃料とする燃料電池(PEFC や SOFC)においても、三相界面が反応サイトとして機能すると考えられているが、実際に機能しているアクティブ反応サイトの観察は困難であり、その観察とメカニズム解明が求められている。

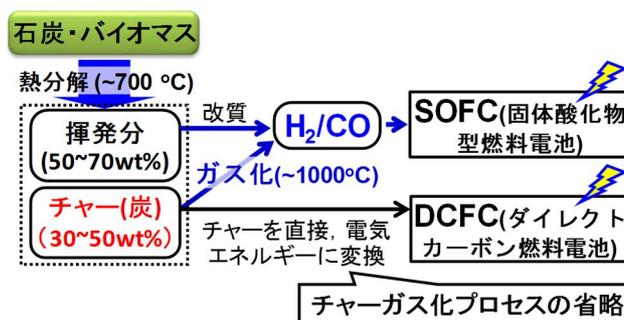


図1 燃料電池による石炭のエネルギー転換

### 2. 研究の目的

本研究では、DCFC の燃料であるチャーが、比較的容易に可視化でき反応サイトのマーカーとして機能する点に着眼し、DCFC の発電メカニズムを明らかにすることを目的としている。発電前後の電極周囲の固体炭素を観察し、炭素と電極の接触面積と発電性能の相関性など、DCFC 特有の因子を明らかにすることで、DCFC の電極設計指針を与える知見の創出を目指す。

### 3. 研究の方法

発電後のチャーの観察実験では、発電時に生成する気泡の影響を除去できるプレス型 DCFC を用いた。プレス型 DCFC では、空孔を有する電極を活性炭/溶融炭酸塩充填層に直接プレスし、機械的応力を負荷した状態の反応場を形成する。溶融炭酸塩に濡れた炭素が電極に接し、発電過程で生成した CO<sub>2</sub> が空孔より放出されることで三相界面の形成促進が期待される。アノードには Ni を、カソードには Au メッシュを、参照極には Au 平板を用いた。アノードは Ar 雰囲気、カソードは O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 雰囲気下にある。DCFC は電気炉により加熱し、電気炉壁面温度は 770℃ とした。燃料には、観察を容易にするため平均粒径 1 mm の活性炭を使用した。燃料極側の溶融炭酸塩における活性炭の重量分率 ( $W_c$ ) を 1.0 - 5.0 wt% と変化させて、電流密度 ( $I$ ) を一定とした定電流モードで、その発電性能を評価した。さらに、発電後、セルを冷却し、Ni 電極下の炭素/溶融炭酸塩の充填層断面の写真撮影を行い(図2)、画像解析から炭素充填率と炭素のみかけの接触面積を算出した。炭素と電極のみかけの接触面積は、電極近くの炭素充填率と電極面積の積で表されるとした。

また、固体酸化物型燃料電池(SOFC)と溶融炭酸塩を組み合わせたハイブリッド DCFC の開発にも取り組んだ。電解質支持型のボタンセルを用いた。電解質には、直径 8 mm、厚さ 0.2 mm の YSZ (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub>) を用い、燃料極には Ni/YSZ を、空気極には LSM/YSZ を使用した。燃料極材料と空気極材料をペースト化したものを塗布し、電気炉において焼成することで SOFC セルを作製した。DCFC では、燃料となるすすのモデル物質として、カーボンブラック (JIS 試験用粉体-12 種、平均粒径約 80 nm) を使用した。カーボンブラックと炭酸塩 (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) の混合粉末をエタノール水溶液で分散させスラリーとし、Ni/YSZ 燃料極に含浸させ、さらに、活性炭/炭酸塩の粉末を Ni/YSZ 燃料極上部に静置した。電気炉を用いてセル温度を 700℃ とした発電特性を計測した。SOFC に用いられている Ni/YSZ 燃料極の SEM 撮影および TEM 撮影に取り組み、さらに反応サイトとなる Ni/YSZ 界面の原子スケール観察に向けた第一原理計算にも取り組んだ。平面波基底 PAW 法に基づく第一原理計算コード VASP を使用した。平面波基底の重ね合わせで波動関数を表現し、密度汎関数理論に基づいた電

子状態の計算を行った。

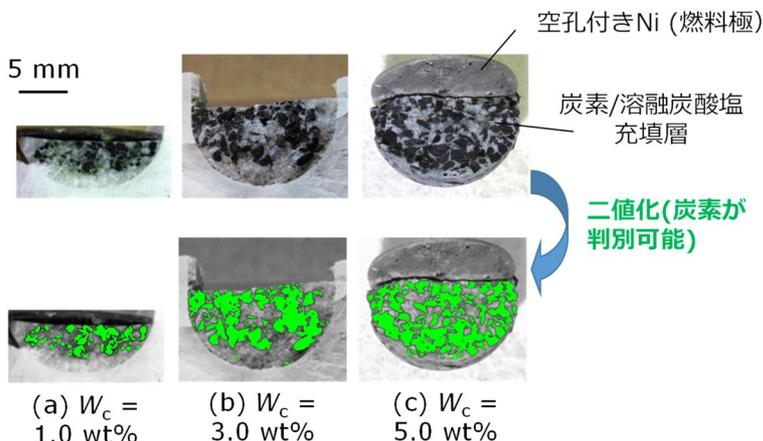


図2 プレス型 DCFC の燃料極側の炭素/炭酸塩充填層の写真と二値化画像（冷却固化後）

#### 4. 研究成果

表1に炭素重量分率と炭素充填率,炭素と電極のみかけの接触面積を示す.活性炭の重量分率の増加とともに,炭素充填率,炭素と電極のみかけの接触面積が増加していることがわかる.その一方で,イオン輸送パスとして機能すると考えられる溶融炭酸塩の流路幅が小さくなっていることが画像から示されている.

表1 炭素充填率と炭素と燃料極のみかけ接触面積

炭素重量分率 [wt%]	炭素充填率 (炭酸塩内) [%]	燃料極と固体炭素の みかけ接触面積[cm <sup>2</sup> ]
1.0	20	0.31
3.0	37	0.43
5.0	45	0.57

プレス型 DCFC の電流密度-電圧曲線を図3に示す.図3(a)は,電極面積基準の電流密度を用いた標準的な電流密度-電圧曲線となっている.炭素重量分率の増加とともに,発電性能が向上している.しかし,炭素重量分率を5.0 wt%としたとき,50 mA/cm<sup>2</sup>以上の発電が困難となった.この理由としては,炭素充填率の増加に伴うイオン輸送パスの減少が一因として考えられる.図3(b)は,炭素と電極の見かけの接触面積基準の電流密度を用いた電流密度-電圧曲線となっている.反応が律速する低電流密度領域においては,セル電圧が炭素の重量分率によらず,ひとつの曲線に収束しているように見られる.固体炭素と電極のみかけの接触面積が,反応サイトの近似になっている可能性が示唆されている.アクティブサイトの形成に関する知見を得るためには,反応サイトをミクロスケールで捉える必要があり,さらなる研究が必要とされる.

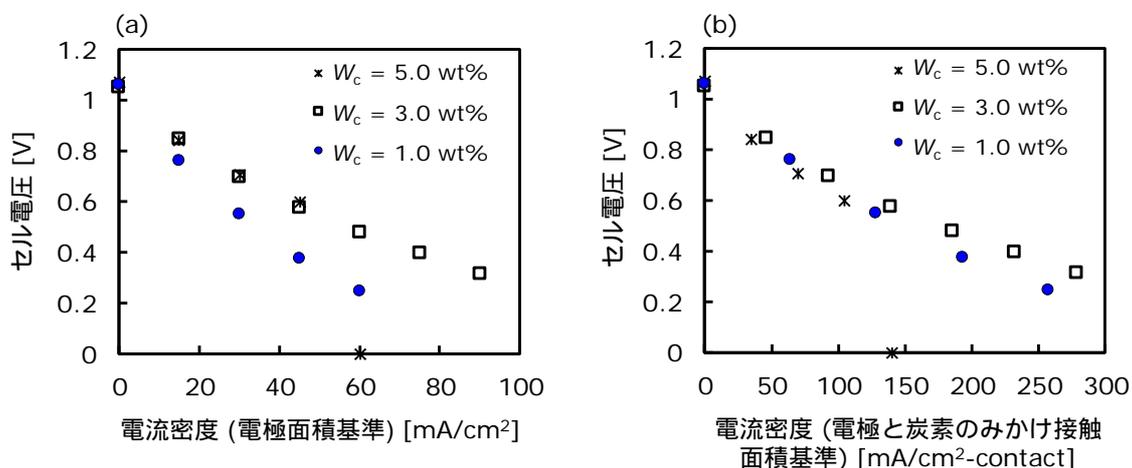
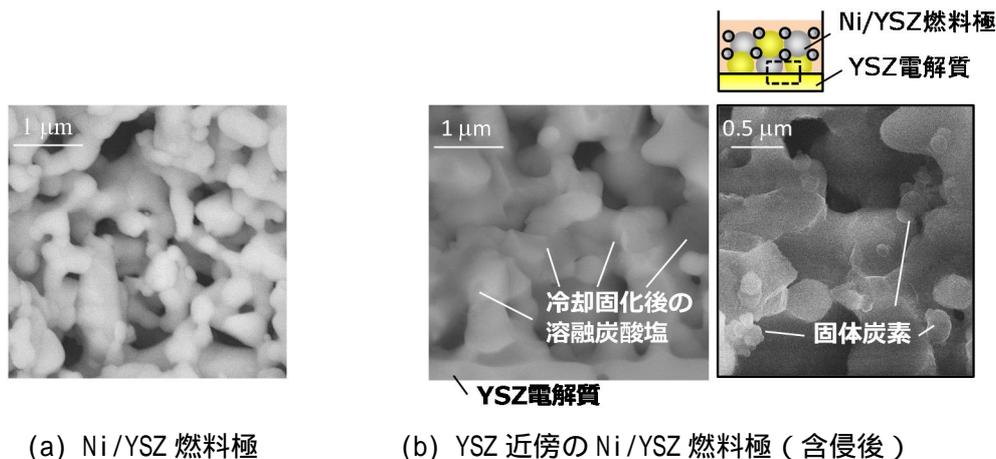


図3 プレス型 DCFC の電流密度-電圧曲線

続いて、SOFC をベースとしたハイブリッド DCFC の発電実験を行った。安定した OCV(1.1 V) を出力することが可能であった。しかしながら、長時間連続安定発電には課題があり、今後、さらなる検討が必要である。図 4 に、カーボンブラック/炭酸塩のスラリー含浸前の Ni/YSZ 燃料極(a)と、スラリーを含浸させた後の Ni/YSZ 燃料極(b)の SEM 断面像を示す。Ni/YSZ 多孔質体の YSZ 電解質基板までスラリーが浸透し、カーボンブラックが分散していることが分かる。このように、Ni/YSZ 内の固体炭素を電子顕微鏡で観察できることが示された。Ni/YSZ 燃料極内部にカーボンブラックを分散させることで、出力が向上することは確認している。Ni/YSZ 多孔質燃料極内部への熔融炭酸塩とカーボンブラックの分散が、ハイブリッド DCFC の高出力化、そして連続安定発電の重要因子になると考えられる。



(a) Ni/YSZ 燃料極

(b) YSZ 近傍の Ni/YSZ 燃料極 (含浸後)

図 4 Ni/YSZ 燃料極の断面 SEM 像 (スラリー含浸前(a)と含浸、発電後(b))

図 5 に Ni/YSZ 原子モデルと CH フラグメントが吸着した Ni/YSZ 原子モデルを示す。酸素スピルオーバーによる CH フラグメントの酸化や酸素欠陥の移動など、電子顕微鏡では捉えきれない Ni/YSZ 界面近傍で起きている原子スケール現象を明らかにする基盤を構築した。本手法を用いることで、電極構造の観点から発電性能を向上できる知見を創出できると考えられる。

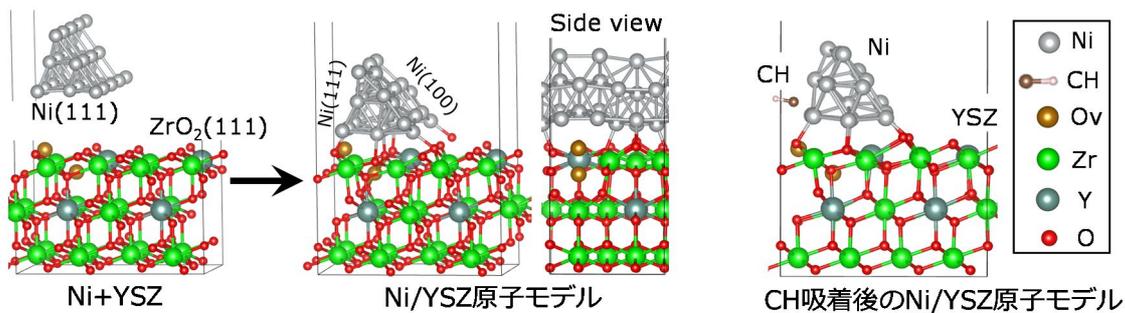


図 5 Ni/YSZ 原子モデルと CH フラグメントの吸着

本研究では、チャーの配置といったマクロ的な視点から DCFC の電極設計指針を与える知見を創出することができた。燃料電池の高出力化のためには、マルチスケールで現象を明らかにする必要がある。第一原理計算を組み合わせることで電極構造の観点から研究を進めることで、DCFC のさらなる高出力化が期待できる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2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 渡部 弘達	4. 巻 99
2. 論文標題 炭素循環とダイレクトカーボン燃料電池	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本エネルギー学会機関誌えねるみくす	6. 最初と最後の頁 373～378
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.20550/jieenermix.99.4_373	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 Hirotsu Watanabe, Takashi Shimada, Minoru Nakanouchi, Katsunori Hanamura	4. 巻 33
2. 論文標題 Impact of Mass Transfer in the Carbon/Carbonate-Packed Bed on the Power Output of a Press-Type Direct Carbon Fuel Cell	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Energy & fuels	6. 最初と最後の頁 12865-12870
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.energyfuels.9b03032	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3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 渡部弘達、小倉鉄平、花村克悟
2. 発表標題 SOFC燃料極における炭素析出サイトのマルチスケール解明
3. 学会等名 第29回SOFC研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hirotsu Watanabe, Keisuke Goda, Katsunori Hanamura
2. 発表標題 DEVELOPMENT OF A HYBRID DIRECT CARBON FUEL CELL USING A CARBON DISPERSED Ni/YSZ ANODE FOR HIGHER POWER OUTPUT
3. 学会等名 The Second Pacific Rim Thermal Engineering Conference（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hirotsu Watanabe, Teppei Ogura, Katsunori Hanamura
2. 発表標題 First-principles Calculation and Multi-scale Observation for a Carbon Deposition on a SOFC Anode Near the Interface
3. 学会等名 17th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XVII) (国際学会)
4. 発表年 2021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