

## O302

## リチャージャブル・DCFC における燃料利用率・出力密度を決定する要因の検討

(東工大炭エネ研) ○(学)大場史、(学)田川裕樹、(学)竹井力、(正)伊原学

【緒言】当研究室では炭化水素の熱分解により燃料極上に析出した固体炭素を直接燃料として利用した新しいタイプのダイレクトカーボン燃料電池(DCFC)「リチャージャブル・ダイレクトカーボン燃料電池 (RDCFC)」を提案している[1, 2]。熱分解反応による燃料極への固体炭素燃料の析出(チャージング)を行い、固体炭素から電気化学反応による発電を繰り返し行うことで、リチャージャブルな SOFC として用いることができる。燃料にエネルギー密度の高い固体炭素を用いることで小型ポータブル電源としての応用が期待でき、さらに二次電池の充電に対応する燃料のチャージングを熱分解反応で行うため、短時間のチャージングでも十分な発電容量を得られることが期待できる。

RDCFC はその運転性質上、チャージング時の条件と発電時の条件を変えることが可能である。これまでの研究で炭化水素の熱分解による炭素析出量は、チャージングする時間とチャージング時の温度により変化するという知見が得られている[3]。そこで本研究では、チャージング温度と発電特性の関係を調べることで、燃料利用率・出力密度を決定する要因の検討を行った。また RDCFC 発電において Boudouard 平衡反応  $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$  が重要な役割を果たしていることを以前報告している[4]。燃料極における体積に注目し、その体積を減少させることで、Boudouard 平衡反応により生成した CO が効率よく発電に活用されることで高出力化を目指した。

【実験】電解質として厚さ 0.3 mm の ScSZ(10 mol%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 mol%CeO<sub>2</sub>-89 mol%ZrO<sub>2</sub>)ディスクを使用し、燃料極として NiO(平均粒径 0.51 μm、住友金属鉱山(株)/GDC33(Gd<sub>0.33</sub>Ce<sub>0.67</sub>O<sub>2-δ</sub>, 平均粒径 3.5 μm、(株)高純度化学研究所 (60:40 wt%) サーマット電極を、空気極として LSM(La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>MnO<sub>3</sub>)/GDC10(Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1-δ</sub>, 平均粒径 6.4 μm、阿南化成(株) (50:50 wt%) 複合電極を用いたセルを作製した。燃料電池の開回路状態において純ドライプロパンを燃料極へ 5 分間 50 ccm、各温度(600~900 °C)で供給した。熱分解反応により燃料極表面上に炭素の析出を行った。その後 Ar を 200 ccm で 1 時間半、燃料極に供給すると同時に発電温度の 900°C まで昇温を行った。C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、H<sub>2</sub>、CO などの残留ガスが十分排出されたことをガスクロマトグラフィーで確認し、発電実験を開始した。900 °C、Ar 封入条件で電流密度一定で発電実験を開始し、端子電圧が 0 V となったところで発電終了とした。その後発電で使用されなかった残留炭素を測定した。酸化剤としては純 O<sub>2</sub> を用いた。チャージングでの炭素析出量と残留炭素の算出は、Ar 希釈の酸素を燃料極に供給し、固体炭素の酸化によって生成する CO、CO<sub>2</sub> の生成量をガスクロマトグラフィーで測定することにより行った。

【結果と考察】発電温度を 900°C で一定にし、チャージング温度を変化させた際の Ni/GDC 燃料極(膜厚 70 μm)を用いた RDCFC の電流密度 160 mA/cm<sup>2</sup> における

発電特性を Fig.1 に示した。各最大出力密度とチャージング温度には明確な相関は見られなかったが、発電時間に顕著な差異が生じ 700°C で最長の発電時間を示した。発電時間増加の要因として炭素析出量の変化もしくは析出炭素の利用率が変化したことが考えられる。炭素析出量はチャージング温度により変化しており、700~800°C で析出量の最大値を示した。さらにチャージング温度を変化させた発電実験における炭素燃料利用率および発電終了後の炭素残留量を調べた。炭素燃料利用率は、発電が全て  $C + 2O^{2-} \rightarrow CO_2 + 4e^-$  の反応からなる 4 電子反応で起こると仮定し、電流密度と発電時間から求めた。この結果を Fig.2 に示す。燃料利用率はチャージング温度により 20%~90% と変化して低温でのチャージングほど高い傾向が得られた。チャージング温度を変化させることで炭素の析出量が変化するだけでなく、析出炭素の性質によって利用率にも差異がみられている可能性がある。また最大出力密度とチャージング温度には明確な依存性はみられなかった。一方、燃料極の反応場体積を減少させた RDCFC 発電の結果を Fig.3 に示した。燃料極反応場体積を減少させることで、RDCFC 発電において 900°C で電流密度 800 mA/cm<sup>2</sup> の時、最大出力密度 300 mW/cm<sup>2</sup> を達成することができた。

【謝辞】本研究の一部は、独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 産業技術研究助成により行われました。関係各位に深く感謝申し上げます。

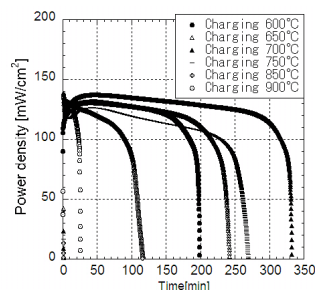


Fig.1 チャージング温度と発電特性

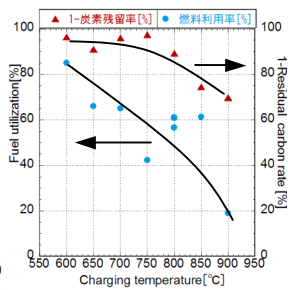


Fig.2 チャージング温度と発電特性の関係

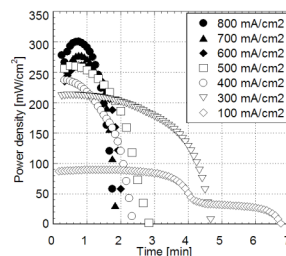
(プロパン 50 ccm, 5 分チャージ, 電流密度 160 mA/cm<sup>2</sup>, 発電温度 900°C)

Fig.3 電流密度を変えた RDCFC の発電特性 (プロパン 50 ccm, 20~30 分チャージング, 発電温度 900°C)

## 【参考文献】

- [1] M. Ihara, K. Matsuda, H. Sato and C. Yokoyama, *Solid State Ionics*, **175**, 51-54 (2004)
- [2] M. Ihara and S. Hasegawa, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, 1544 (2006)
- [3] H. Saito and M. Ihara, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, 443 (2008)
- [4] S. Hasegawa and M. Ihara, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, 58(2008)

Tel&amp;Fax: 03-5734-3337

E-mail: mihara@chem.titech.ac.jp