O305

固体炭素を直接供給する RDCFC 発電特性と炭素種依存性

(東工大炭エネ研)○(学)竹井 力・(学)大場 史・(学)田川 裕樹

(三菱化学科学技術研究センター)藤本 泰弘・大島 一典(東工大炭エネ研)(正)伊原 学*

【緒言】固体酸化物形燃料電池は、800℃~1000℃と高温作 動するためガスタービンとの組み合わせが可能で、燃料電 池の中で最も高い変換効率が期待される。また、固体炭素 を燃料に利用すると炭素の電池反応におけるエントロピー 変化が非常に小さいため理論効率(ΔG/ΔH)がほぼ 1 になる こと、高い燃料利用率が原理的に可能となることから、高 い総合発電効率が期待できる。当研究室では、ドライ炭化 水素の熱分解反応による析出炭素を燃料としたリチャー 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。エネルギー密度の高い固体炭素が利用できれば、 小型ポータブル電源としての応用が期待でき、二次電池の 充電を炭化水素の熱分解反応で置き換えた新しいタイプ の SOFC が提案できる[1]。一方で、熱分解は吸熱反応であ るためチャージング時に熱が必要であり、析出炭素量が少 ないと炭化水素基準での総合発電効率が低くなってしま うため、固体炭素を直接供給する RDCFC について検討を 行った。また、RDCFC の電気化学特性と固体炭素の結晶 性や結合状態、粒子径とは相関を有する可能性が考えられ る。

本発表では、炭素を直接供給した RDCFC 発電特性の出力密度及び燃料利用率について調べ、さらに、固体炭素の種類と発電特性の関係について検討した。

【実験】燃料極には膜厚約 20~40 μmのNi/GDCサーメット、 空気極にはLSM電極、電解質にはScSZディスクを用いた。 室温から 950℃まで昇温する際、固体炭素の空気酸化を防 ぐため燃料極導入管内にAr 190 ccm、H₂ 10 ccmの混合ガス を供給した。シーリングには、パイレックスガラスを使用 した。シール後、Arを供給しながら 900℃まで降温した。 発電時は燃料極内にはガスを供給せず、空気極には純酸素 を供給した。発電試験は端子電圧の経時変化を測定し0Vに なったところで発電を終了した。燃料となる固体炭素はCB (三菱カーボンブラック製)を使用した。燃料極直上にカ ラム状に配置することで固体炭素の供給を行った。燃料極 膜厚やCBの担持量をそれぞれ変化させた発電実験におけ る出力密度の経時変化を測定した。発電後に未反応の炭素 量を求めるため、アノード内にArで希釈した 3.6 %O2を燃料 極に供給し、発生したCO、CO₂をガスクロマトグラフィー により測定して、その生成量の積算から残留炭素量を定量 化した。

【結果と考察】図 1 に燃料極膜厚と担持量を変化させた場合のRDCFC発電特性を示す。膜厚 21 μm、担持量 17.5 mg、電流密度 19.5 mA/cm²の時、最大出力密度 14.7 mW/cm²であり、燃料利用率は 71%であった(①)。膜厚 42 μm、担持量 17.5 mg、電流密度 20.3 mA/cm²の時、最大出力密度 18.0

mW/cm²であり、燃料利用率は94%であった(②)。 膜厚22 μm、担持量40.0 mg、電流密度30.8 mA/cm²の時、最大出力密度22.0 mW/cm²であり、燃料利用率は59%であった(③)。膜厚や担持量が増加することで最大出力密度は増加した。これは、膜厚が増加するこ

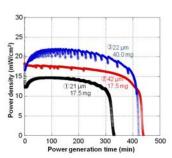


図 1 燃料極膜厚と担持量を 変化させた場合の RDCFC 発電特性

とで反応場が増大し、担持量が増加することでCO分圧が高くなったためであると考えられる。

発電メカニズムは、以下の4つの反応が考えられる。

 $C+O^{2-}\to CO_2+4e-(1)$, $C+O^{2-}\to CO+2e-(2)$,

 $CO+O^2 \rightarrow CO_2+2e-(3)$, $C+CO_2 \rightarrow 2CO(4)$

固体炭素と燃料極との接触面積は少ないため反応(1)、(2)は わずかしか反応していないと考えられる。したがって、発 電開始直後の出力密度の増加は、反応(4)による CO 分圧の 上昇と反応(3)による寄与が大きいものと考えられる。

図 2 に 10 分ごとに電流密度を変化させたRDCFC発電における出力密度の経時変化を示す。発電開始後 50 分の時、電流密度 63.8 mA/cm²において出力密度は 20.7 mW/cm²であったが、150 分の時、出力密度は 34.8 mW/cm²に増加した。この出力密度

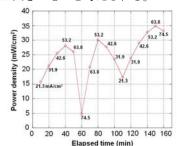


図 2 電流密度を変化させた RDCFC 発電における出力密 度の経時変化

の増加は 反応(4)のBoudouard平衡反応によって固体炭素からCOが生成するため、時間が経過することでCO分圧が高くなり、過電圧が低下したことによるものと考えられる。さらに、結晶性の異なる固体炭素を用いたRDCFCの発電特性を調べ、炭素種依存性について比較検討した。

【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いたします

【参考文献】

[1]Y. Tagawa, F. Ohba, C. Takei and M. Ihara, *ECS Transaction*, **25**(2) 1133-1142 (2009)

^{*}Tel&Fax: 03-5734-3337 E-mail: mihara@chem.titech.ac.jp