

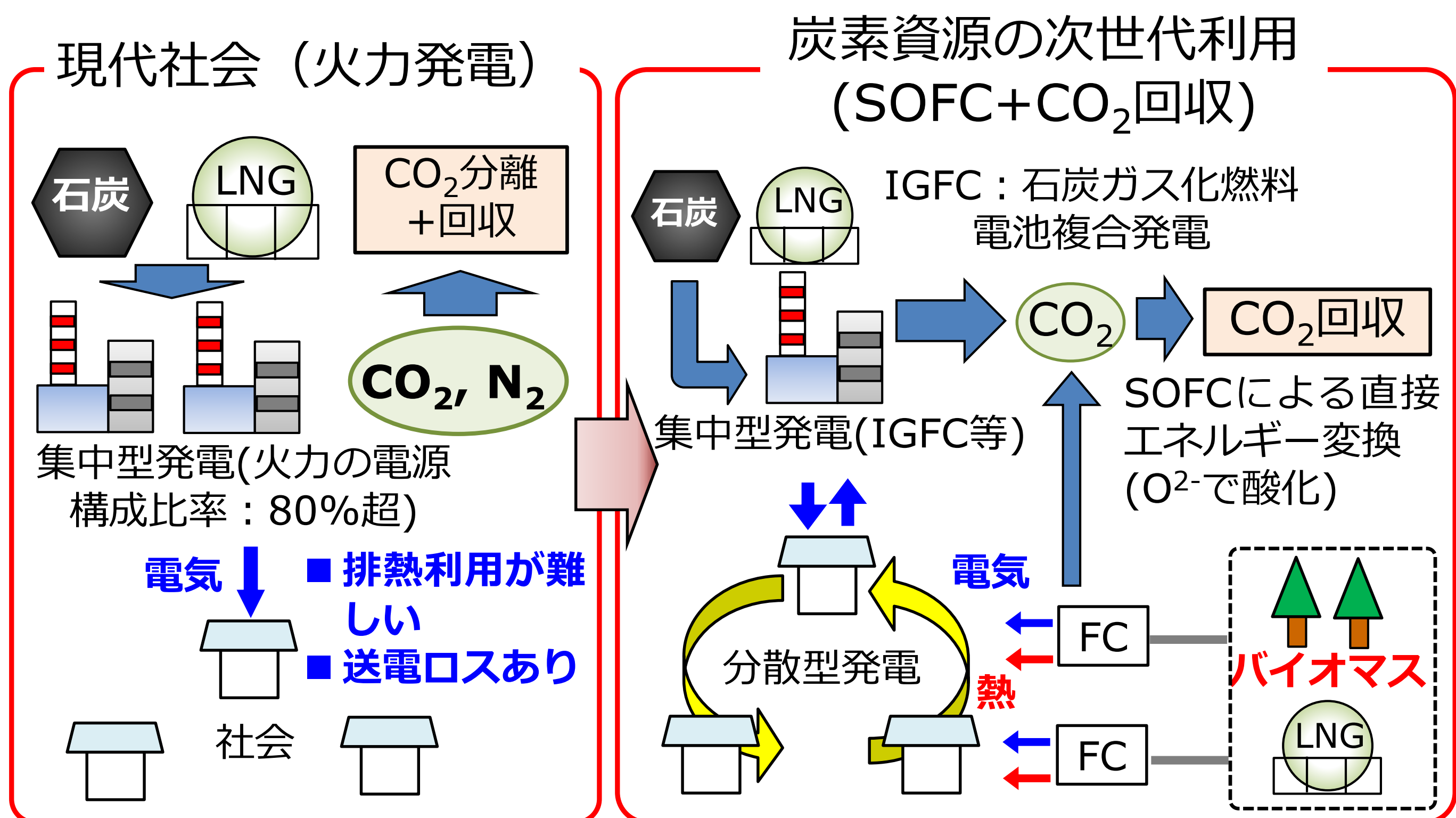
表面反応デザインによる炭素資源の次世代利用(1)

工学院 機械系 渡部弘達



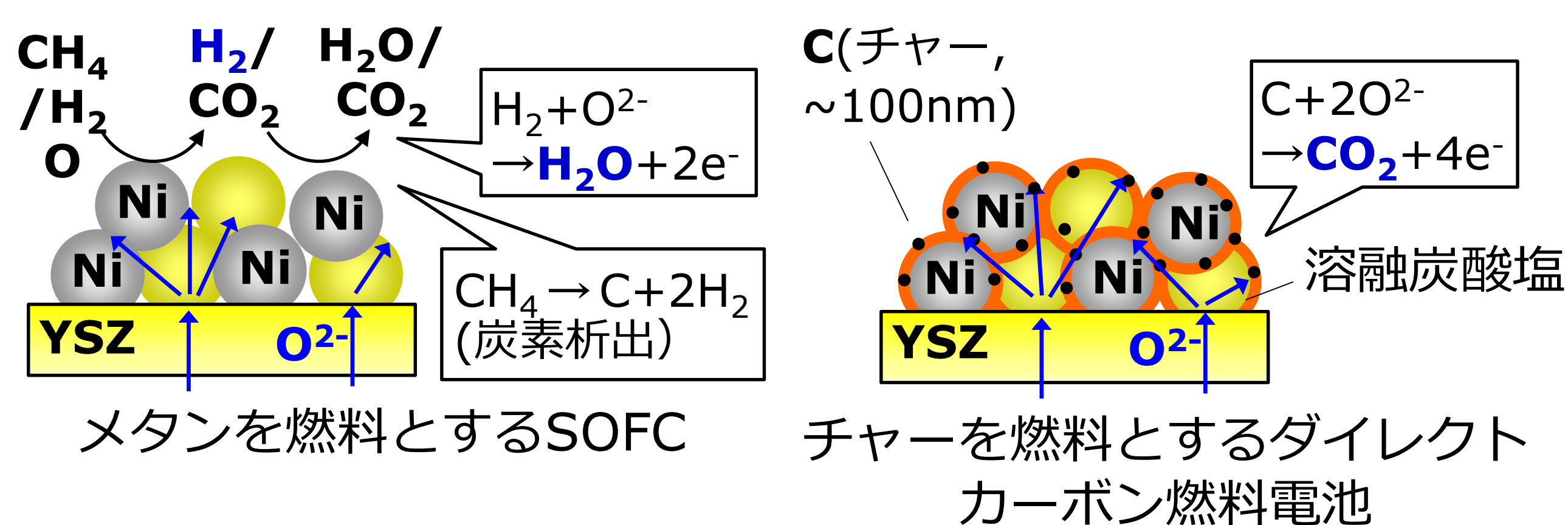
Introduction

- 炭素資源（石炭，天然ガス）はベース電源の基盤であるが，CO₂排出の根源になっている
- 火力発電から燃料電池にシフトし，効率を高めつつ，CO₂を回収するゼロエミッション社会形成が望まれる



- 固体酸化物形燃料電池(SOFC)は，メタンなどの炭化水素ガスを直接燃料とでき，熔融炭酸塩を用いることで，チャーやすすとといったも固体炭化物も燃料とできる（ダイレクトカーボン燃料電池）
- 炭素資源をO²⁻イオンで直接酸化するため，CO₂の直接回収が可能である

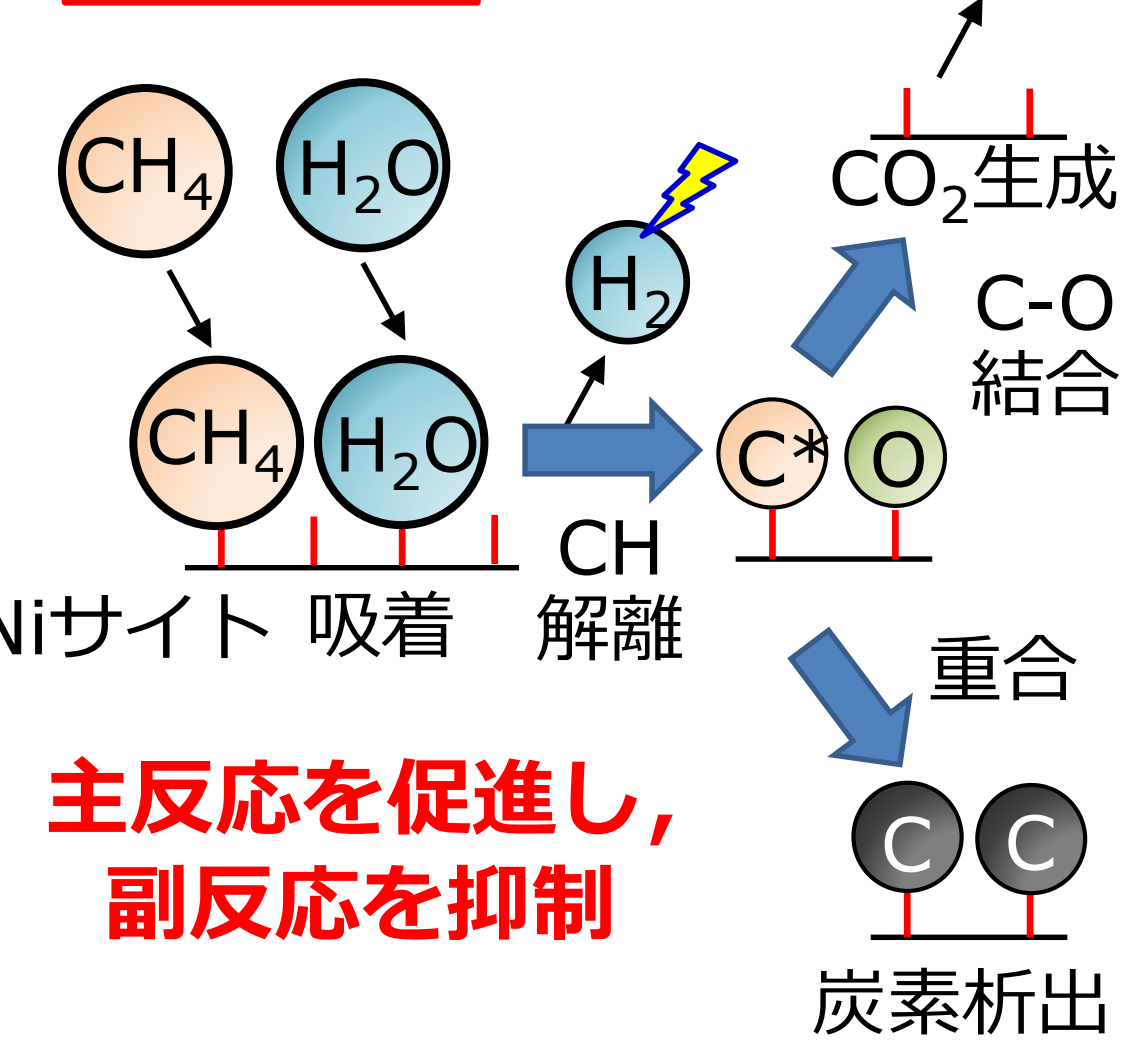
SOFCによる炭素資源の直接エネルギー転換と反応選択



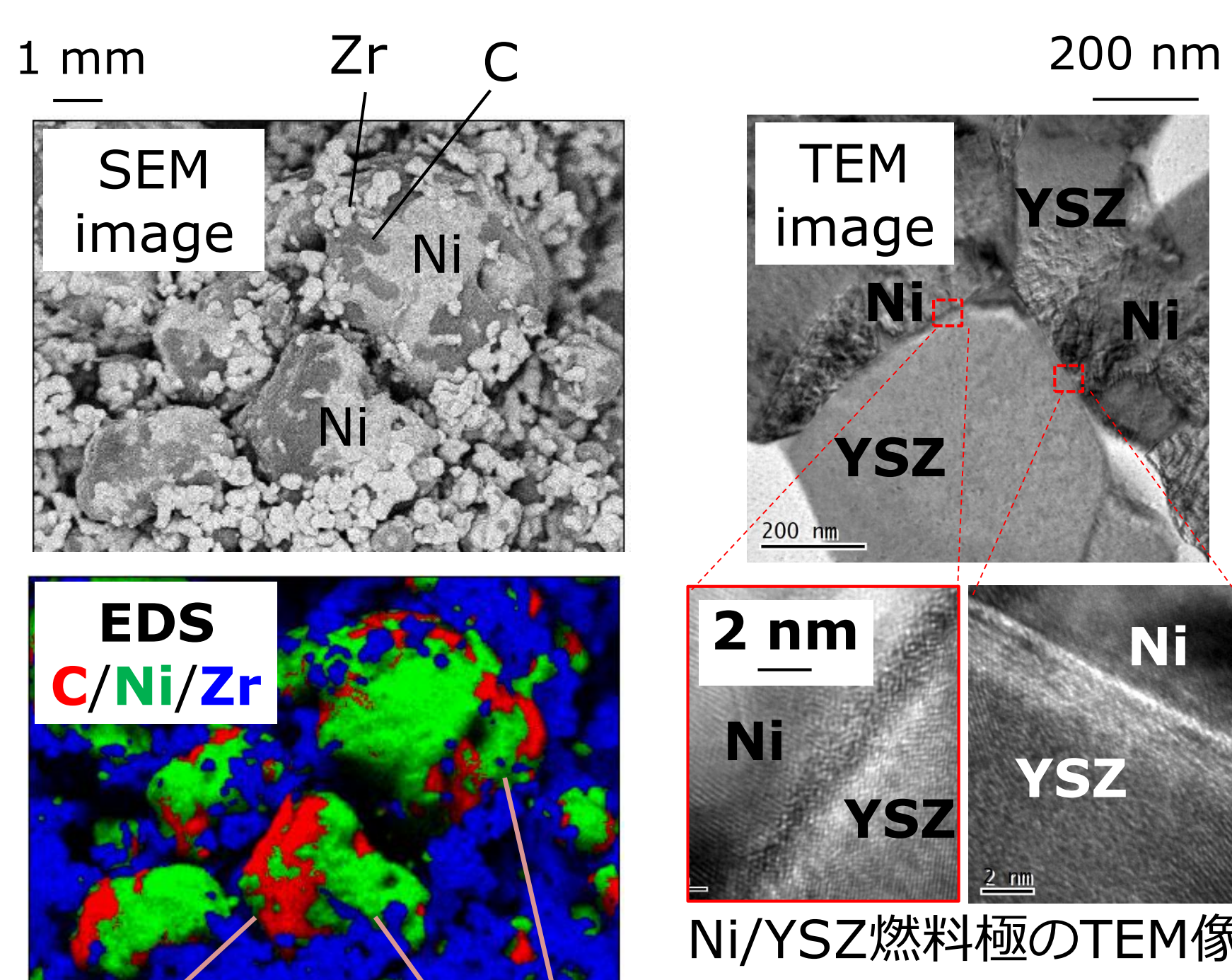
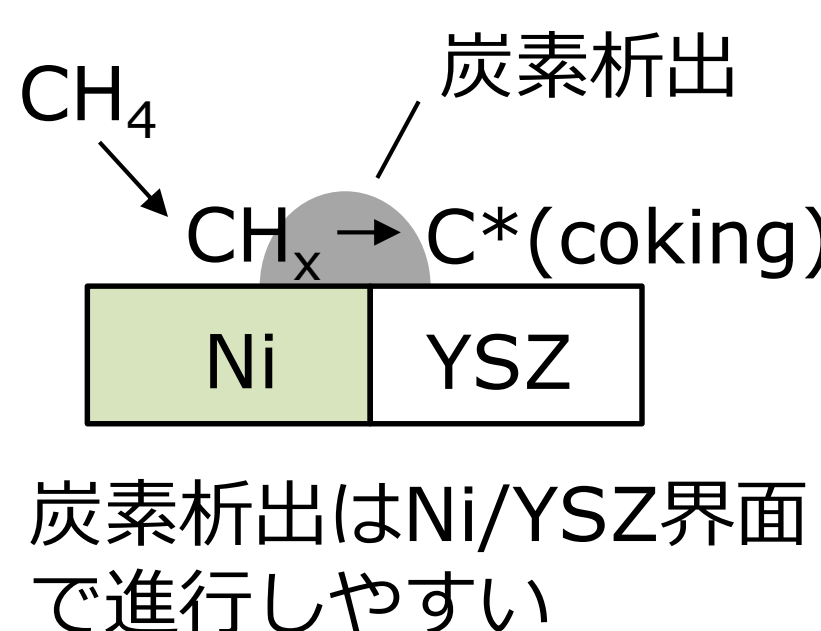
炭素資源をSOFC燃料極に供給する場合，何らかの副反応が進行する
 場合が多い (CH₄をSOFCに供給する場合は炭素析出)

炭素資源の次世代利用には反応選択性の向上が求められる

反応選択



主反応を促進し，副反応を抑制

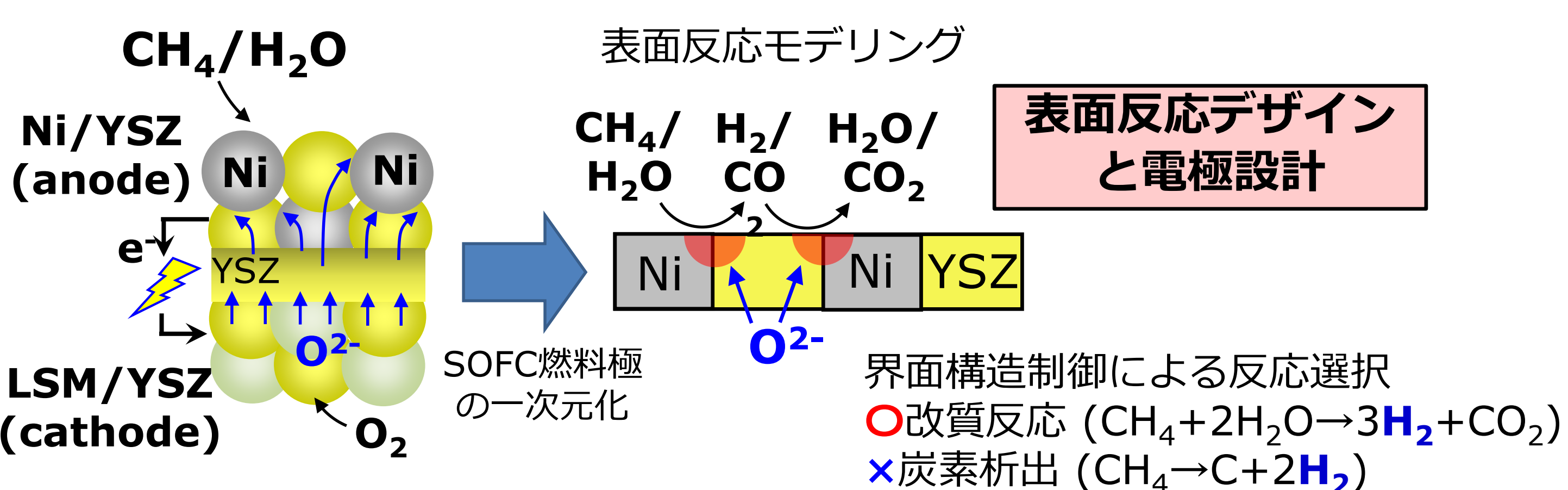


炭素析出が見られるNi/YSZ界面
 炭素析出が見られないNi/YSZ界面
 Ni/YSZ界面は，様々な欠陥構造が存在する

活性/不活性な界面サイトが混在している

界面構造制御による反応選択をコンセプトにしたSOFC電極設計

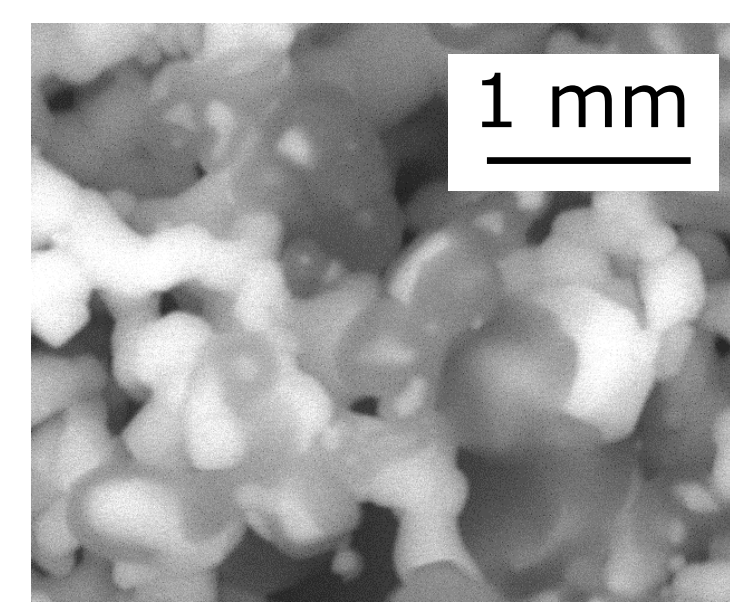
- マクロスケール構造（空隙率，粒径，，）
- ナノスケール構造（Ni/YSZ界面欠陥）



Approach

マクロスケール (熱天秤, オペランドIR)

CH₄(1173 K, 30m)

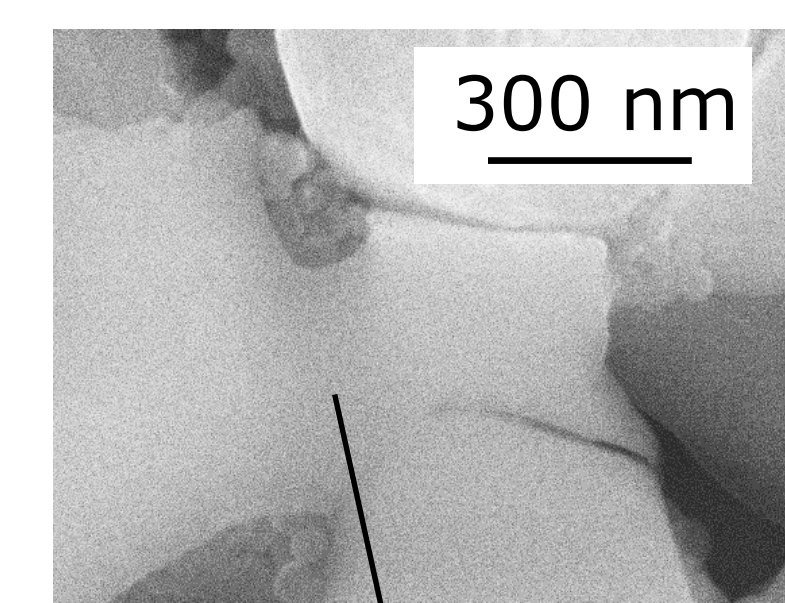


S/C比 (Steam-to-Carbon)の調整

Ni/YSZ上の炭素析出量，反応の活性化エネルギー計測

ミクロスケール (X線/電子線回折)

CH₄(973 K, 5m)



界面上で炭素析出

界面構造制御

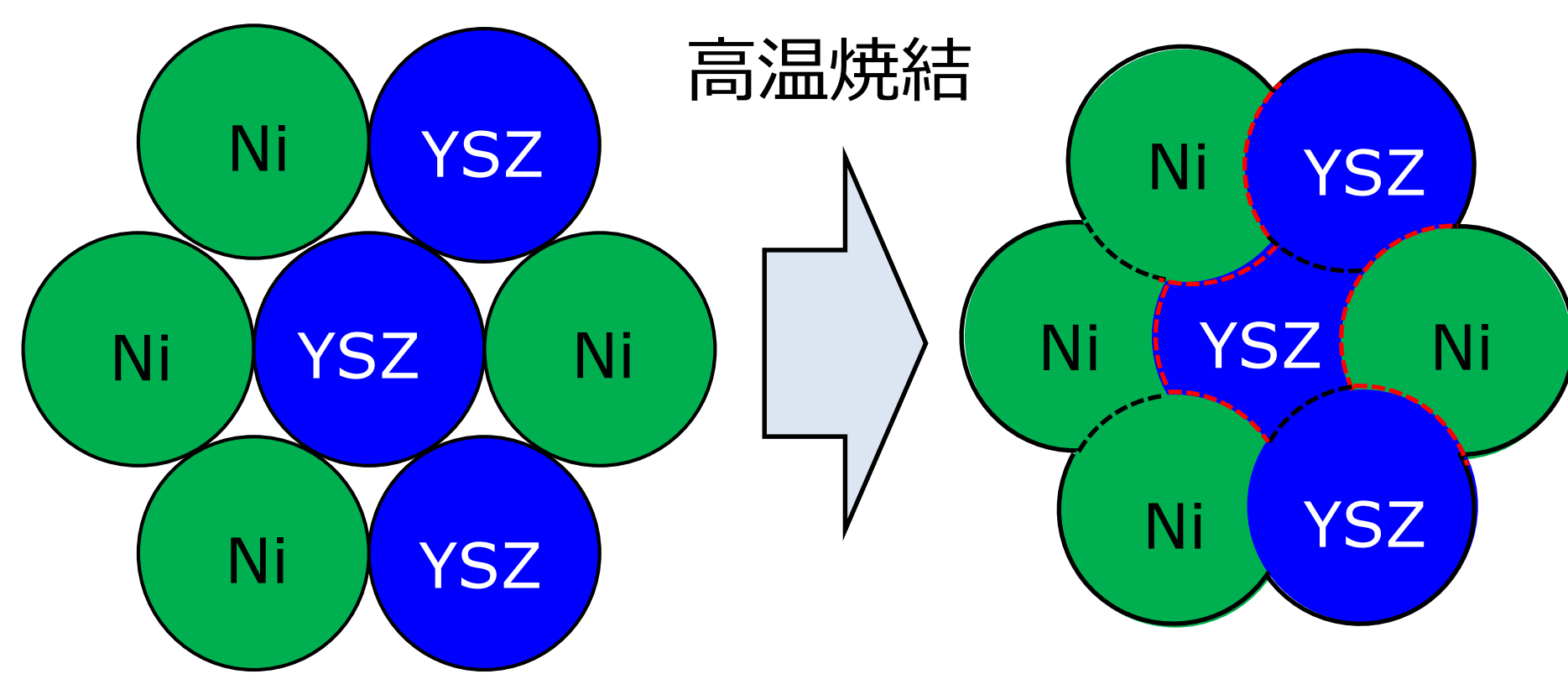
炭素をマーカーとし，表面反応と界面構造の相関性を解明

原子スケール (計算科学)

第一原理計算ソフトウェア VASPによる計算科学的アプローチ

表面反応現象をマルチスケールで解明し，反応選択機能を有する実用的な電極開発を目指す

Progress



電極焼成方法

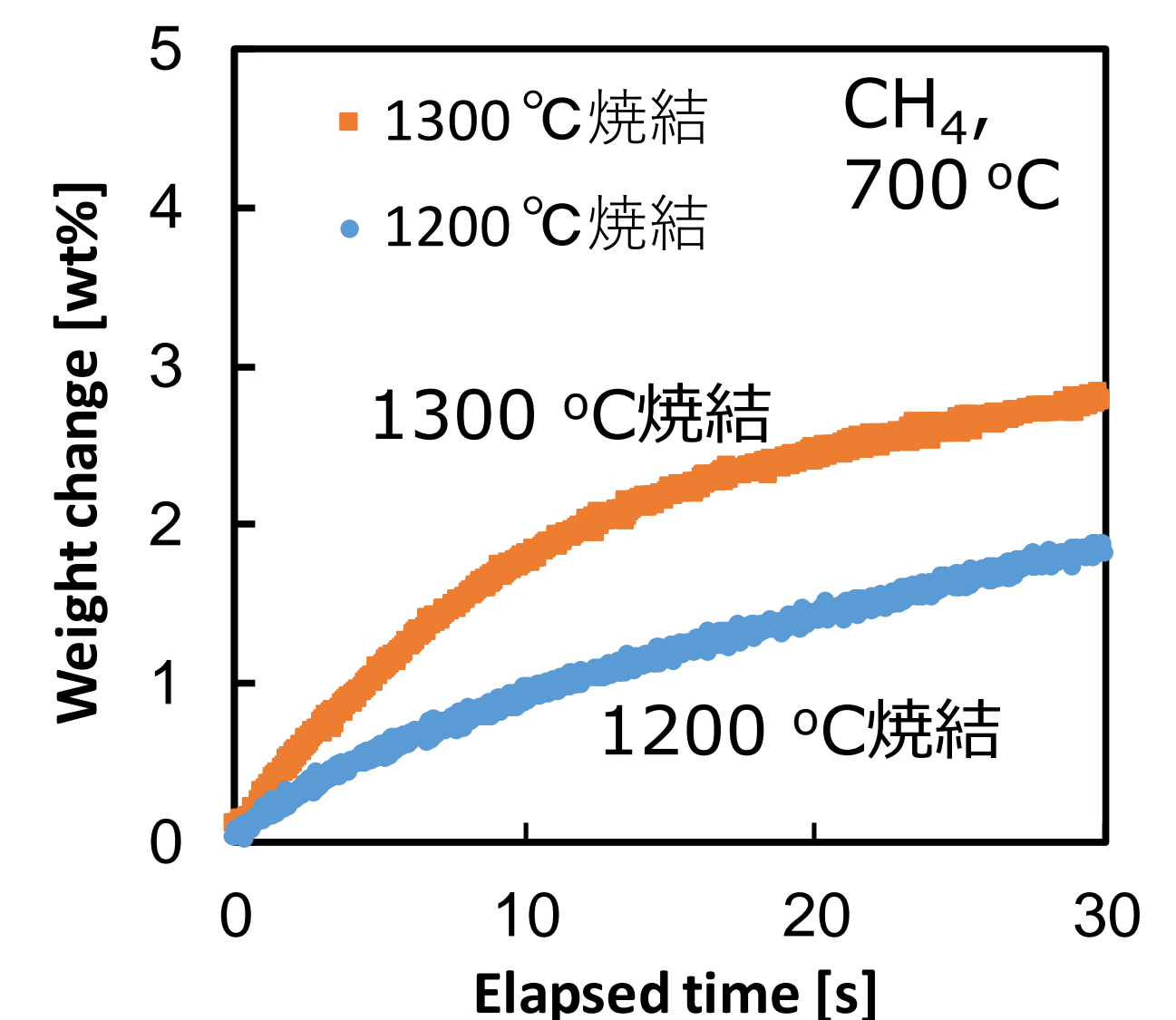
NiO/YSZ(65/35wt%)の粉末を高温焼結させる。今回は，焼結温度を1200°C，1300°Cと変えて，異なる界面欠陥を生成し，炭素析出反応への影響を考察する

マクロスケール (粒径計測，熱天秤による重量変化計測)

焼結後の平均粒径と気孔率

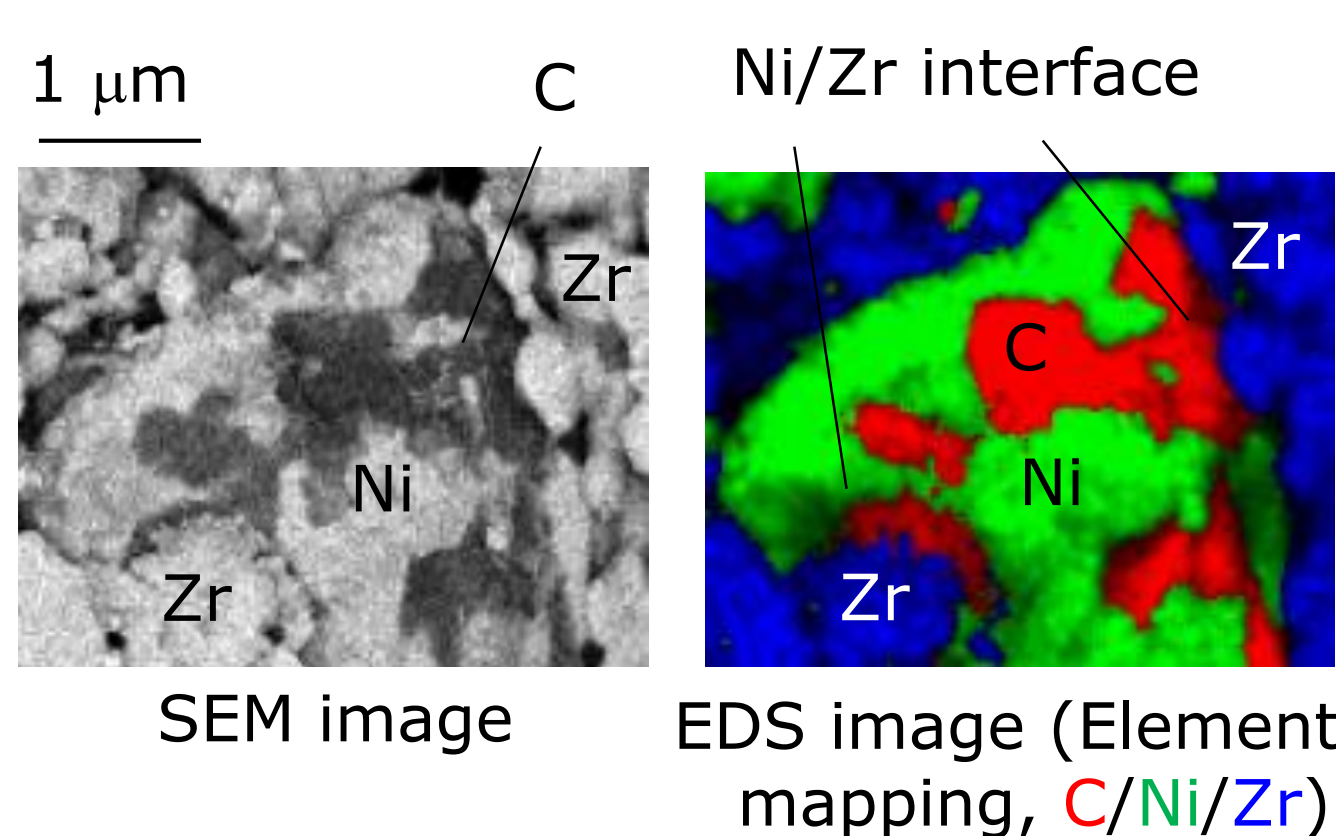
焼結温度 [°C]	1200	1300
平均粒径 [μm]	0.25	0.27
気孔率 [%]	63.7	62.7

焼結温度の違いにより，マクロ構造 (平均粒径，気孔率) にほとんど差異は生じない

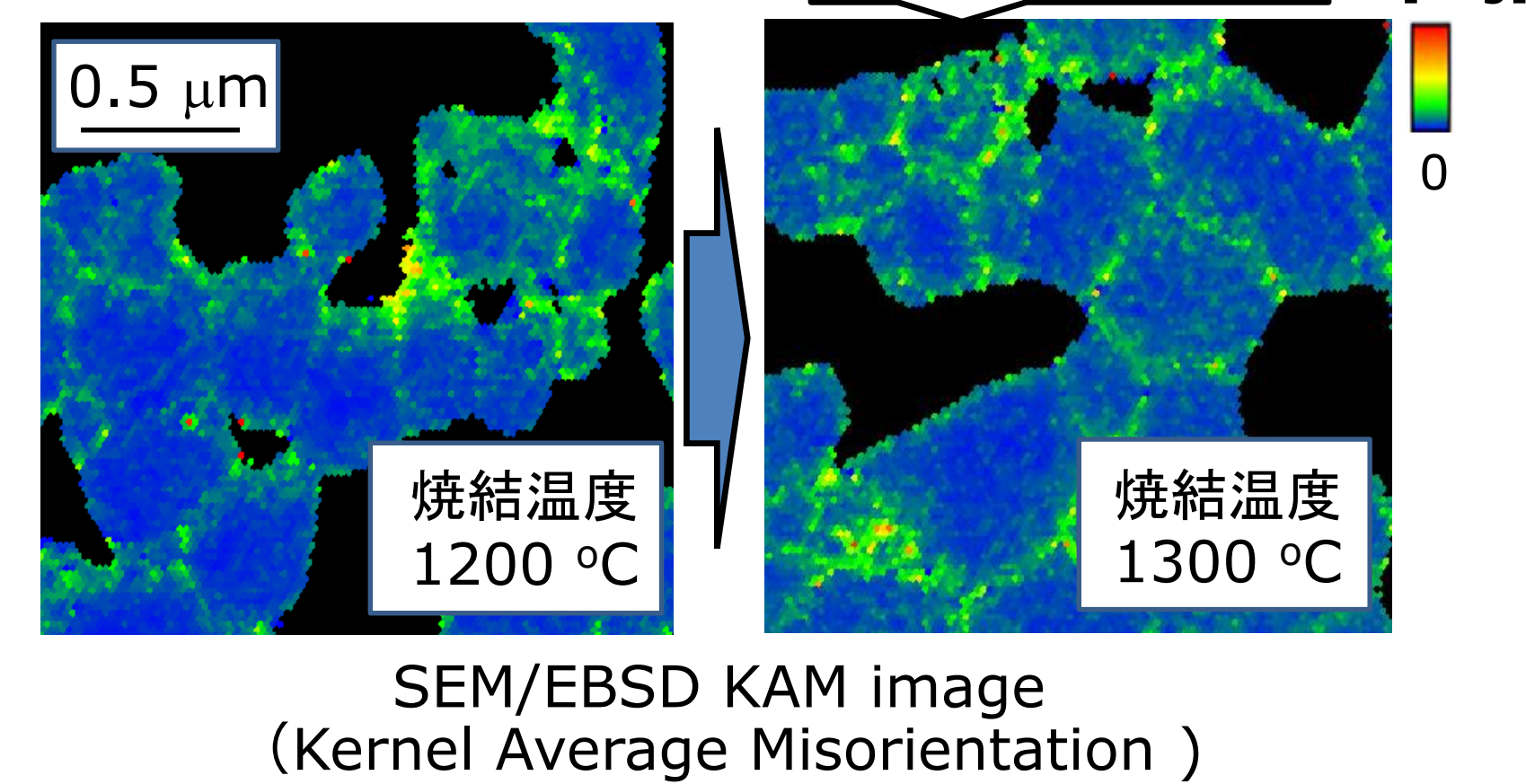


マクロ構造はほぼ同じだが，炭素析出速度は2倍程度異なる

ミクロスケール (SEM/EDS/EBSD)



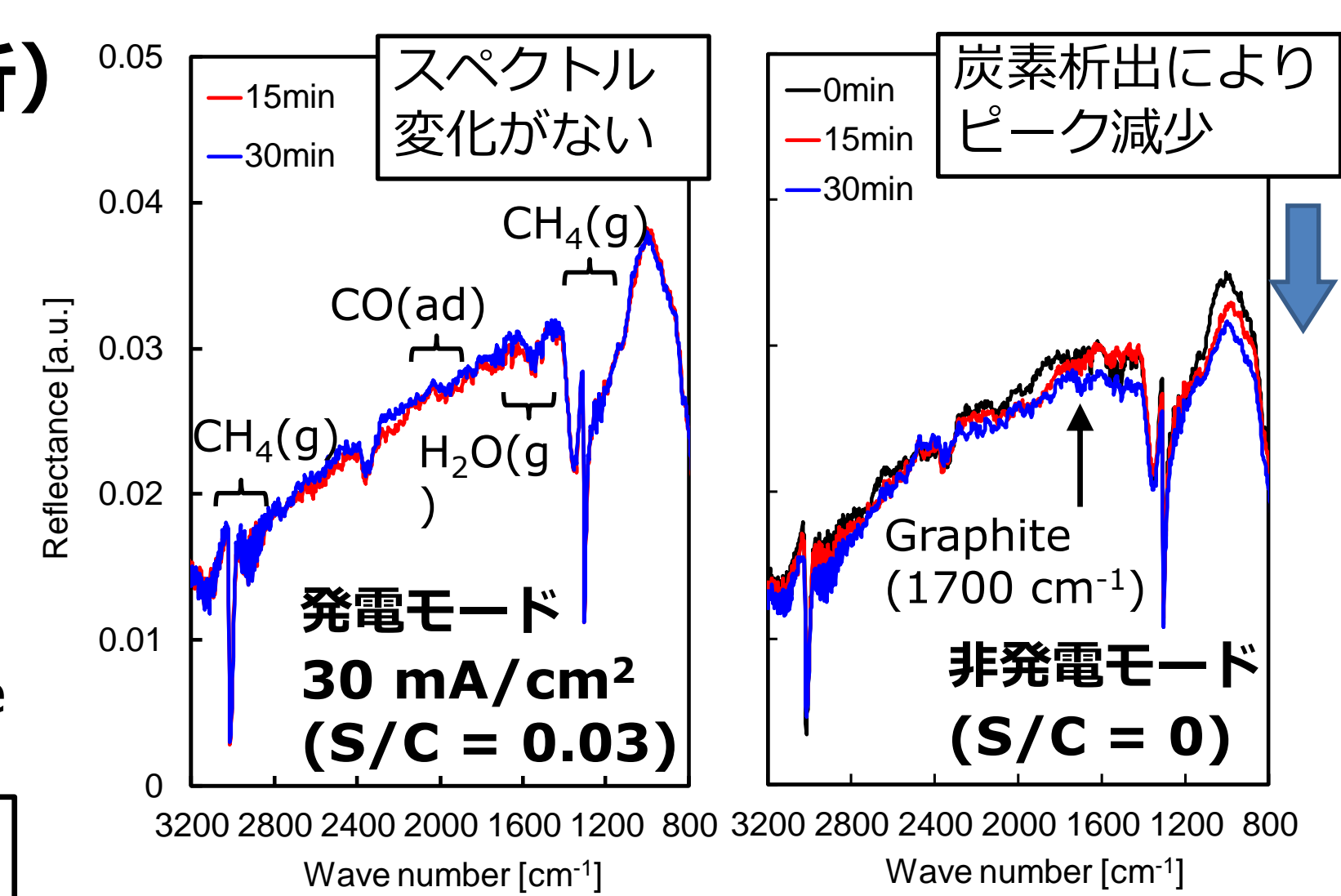
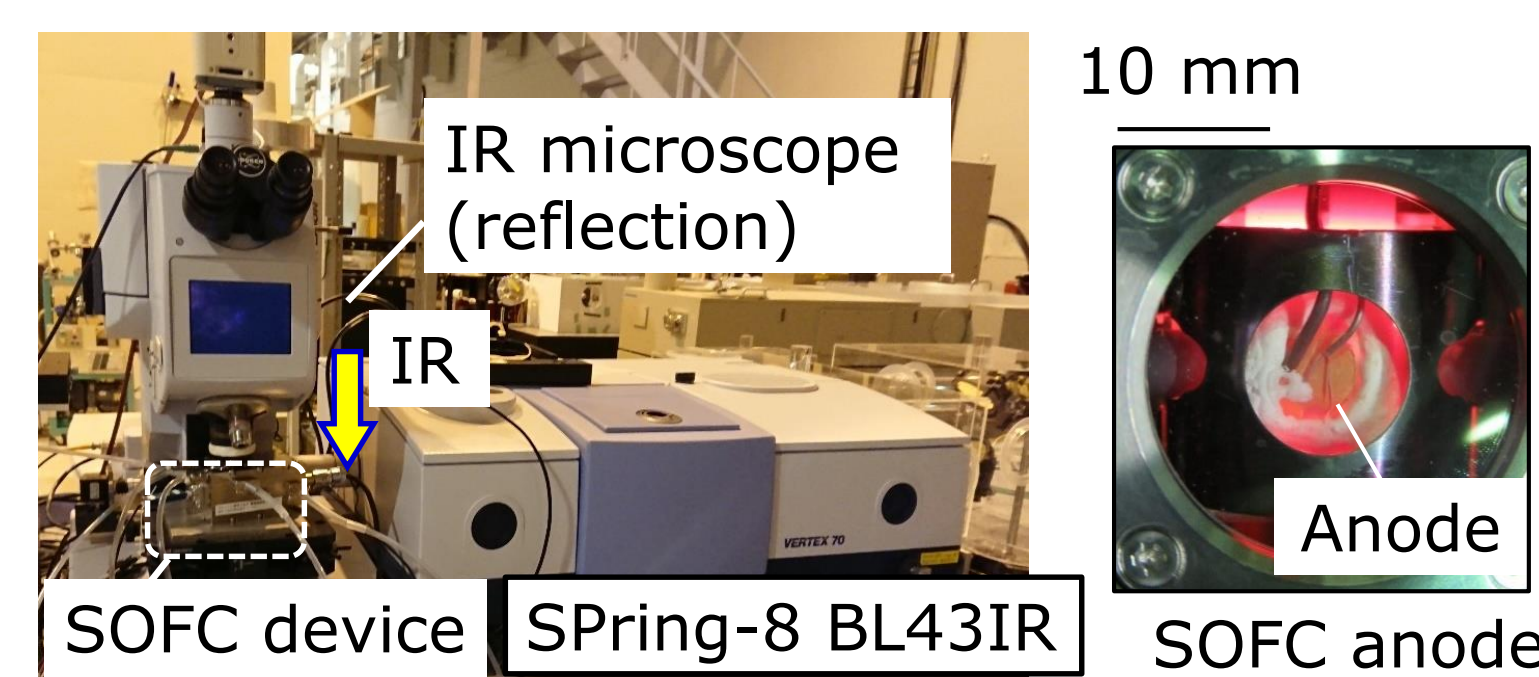
Niパルクだけでなく，Ni/Zr界面で炭素析出が発生



高温焼結→KAM値~20%↑ (界面の欠陥濃度増加) 炭素析出促進の可能性

界面構造制御による炭素析出抑制の可能性が示されている

オペランド分析 (表面赤外分光分析)



CH₄を燃料とするSOFCの低S/C比は可能

ガス化ガス，バイオガス，コークス副生ガスなど多様な炭化水素ガスを導入可能

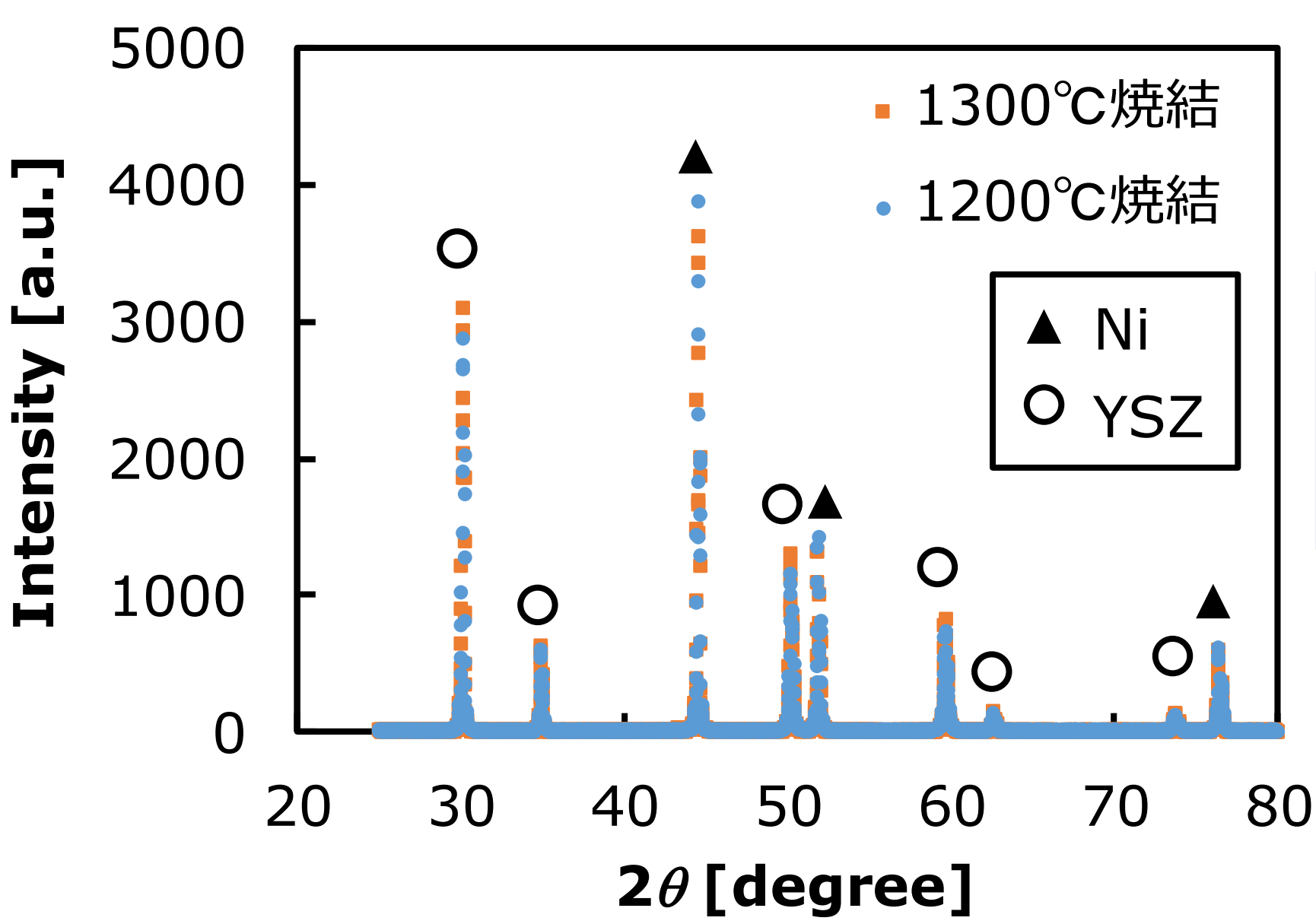
本研究に関する対外発表：

H. Watanabe, R. Okino, K. Hanamura, *Int. J. Hydrogen Energy* 44, 24028-24035 (2019)
 H. Watanabe, R. Okino, K. Hanamura, *ECS Transactions* 91, 1897-1903 (2019)

Future plan for reaction design

炭素をマーカとした表面局所構造と表面反応の相関性解明と界面構造制御による反応デザイン

バルク結晶構造



界面結晶構造



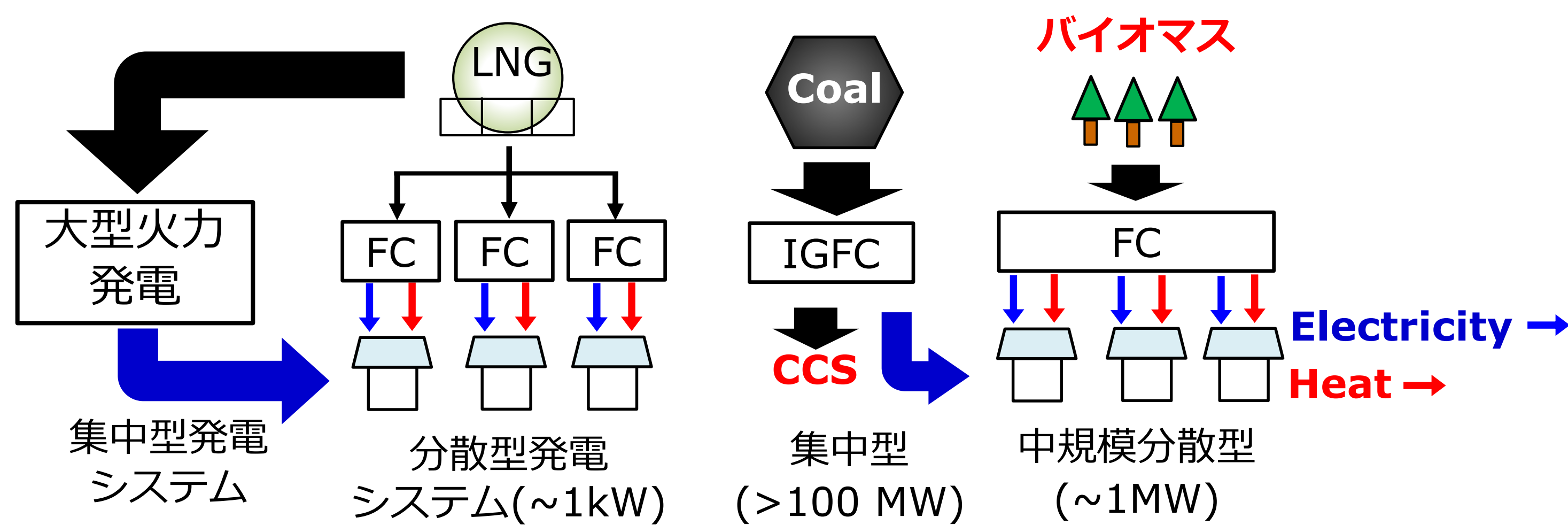
ナノビームX線回折(BL13XU@SPRing-8)局所構造, とくに界面構造に着目

第一原理計算ソフトウェア VASPによる計算科学的アプローチ

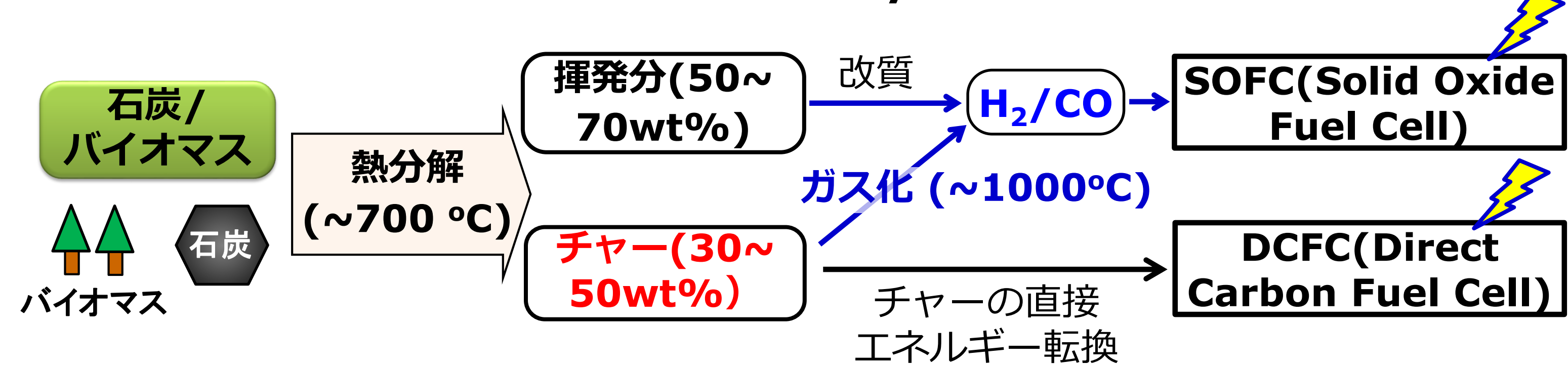
粉末X線回折(ビーム径~10mmのため, バルク結晶情報が支配的になり, 界面構造の抽出が難しい)

Fuel cell system for coal and biomass

炭素資源 x 燃料電池(FC) x 分散型



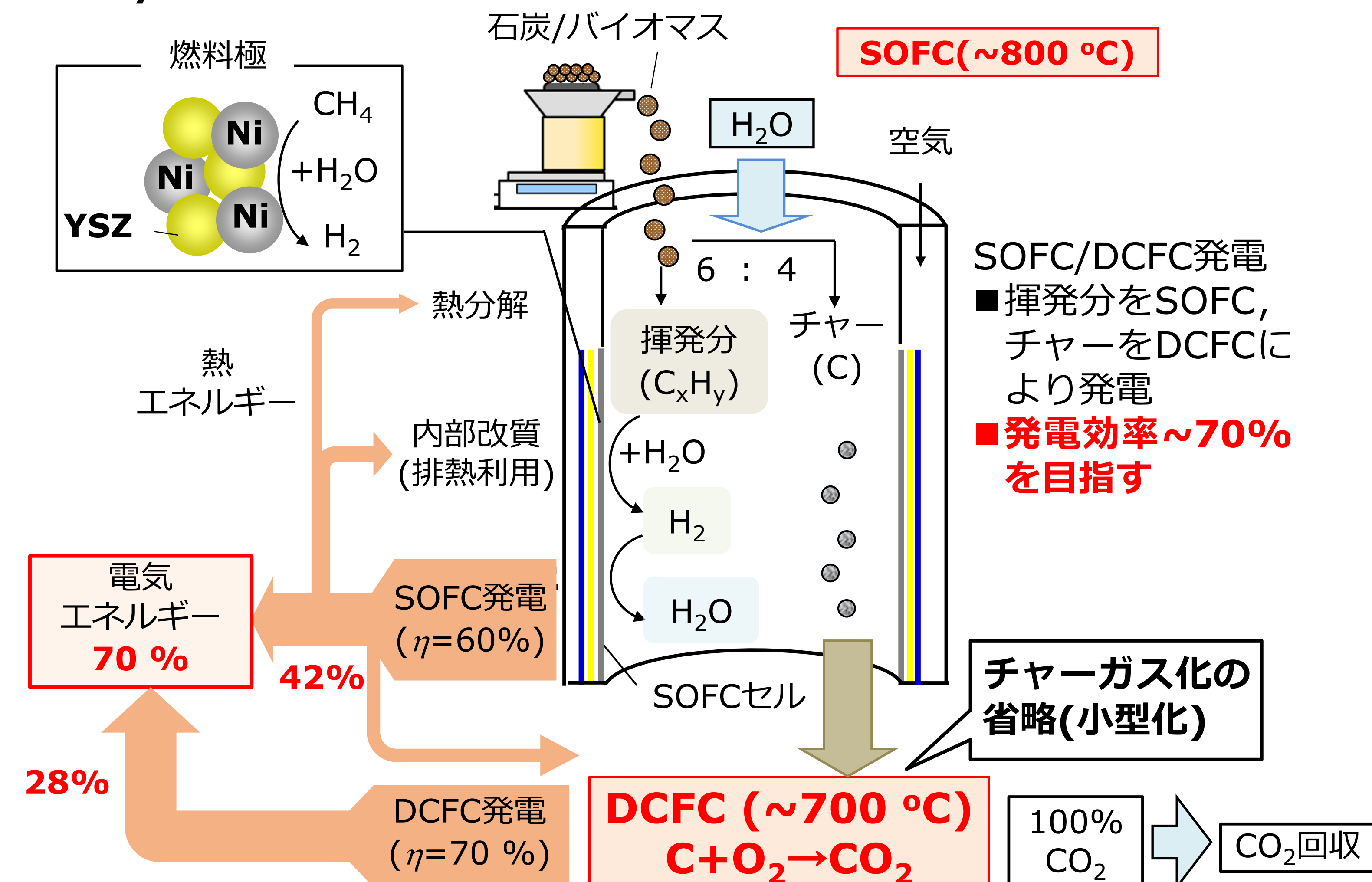
固体炭素資源のエネルギー転換(SOFC/DCFC発電)



石炭やバイオマスといった固体炭素資源のエネルギー転換ではチャー(炭化物)の高効率エネルギー転換が重要になる

ダイレクトカーボン燃料電池

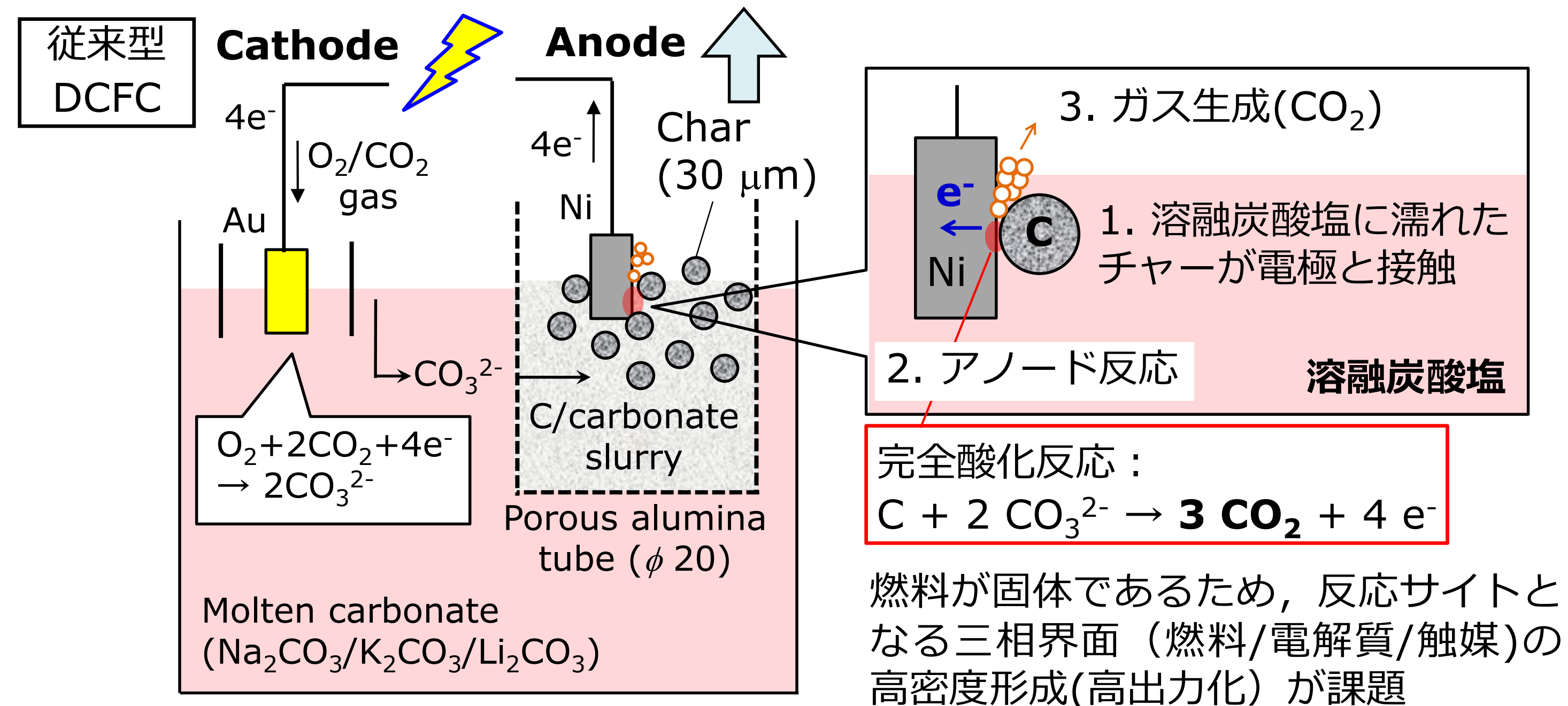
SOFC/DCFC発電



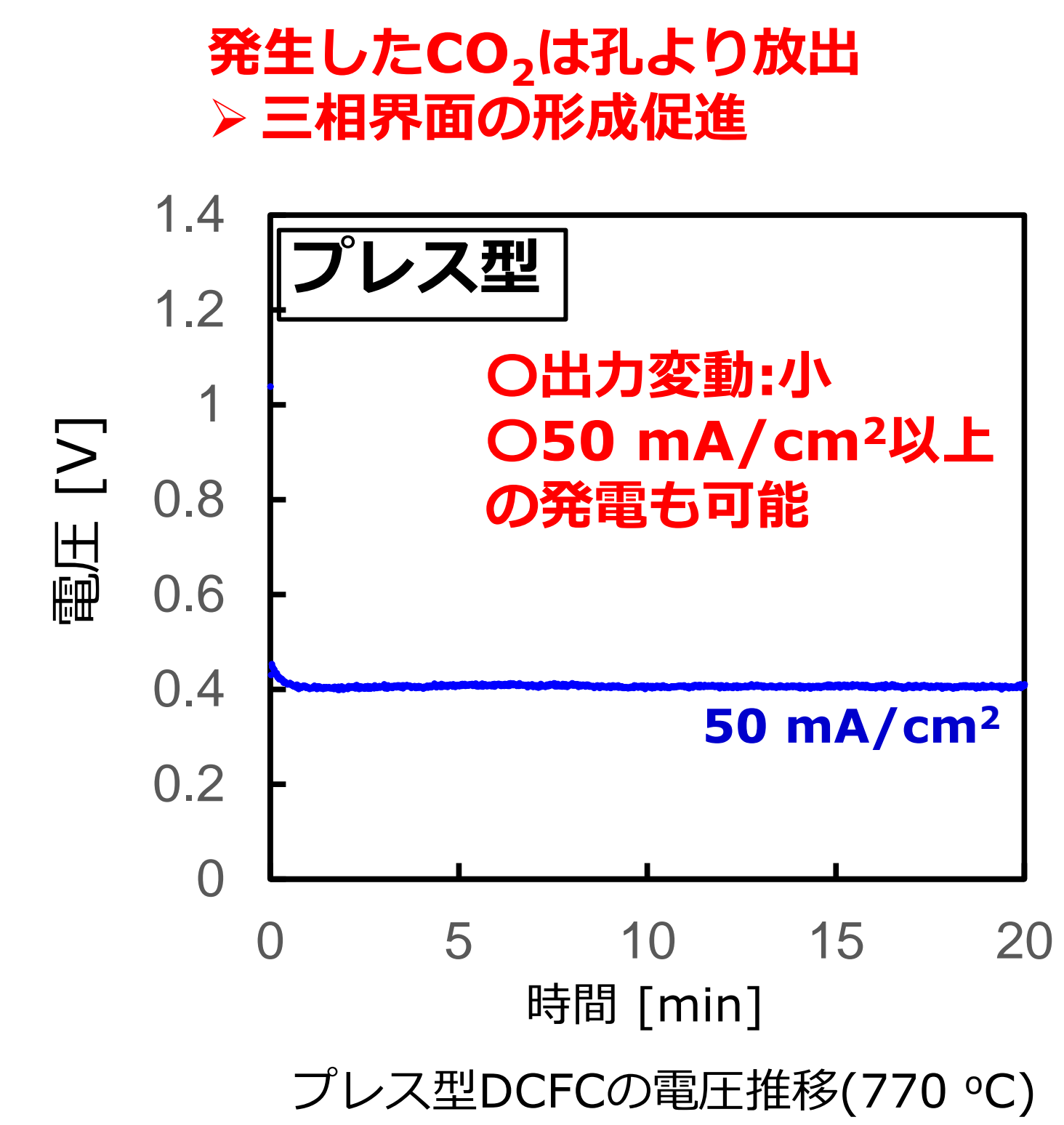
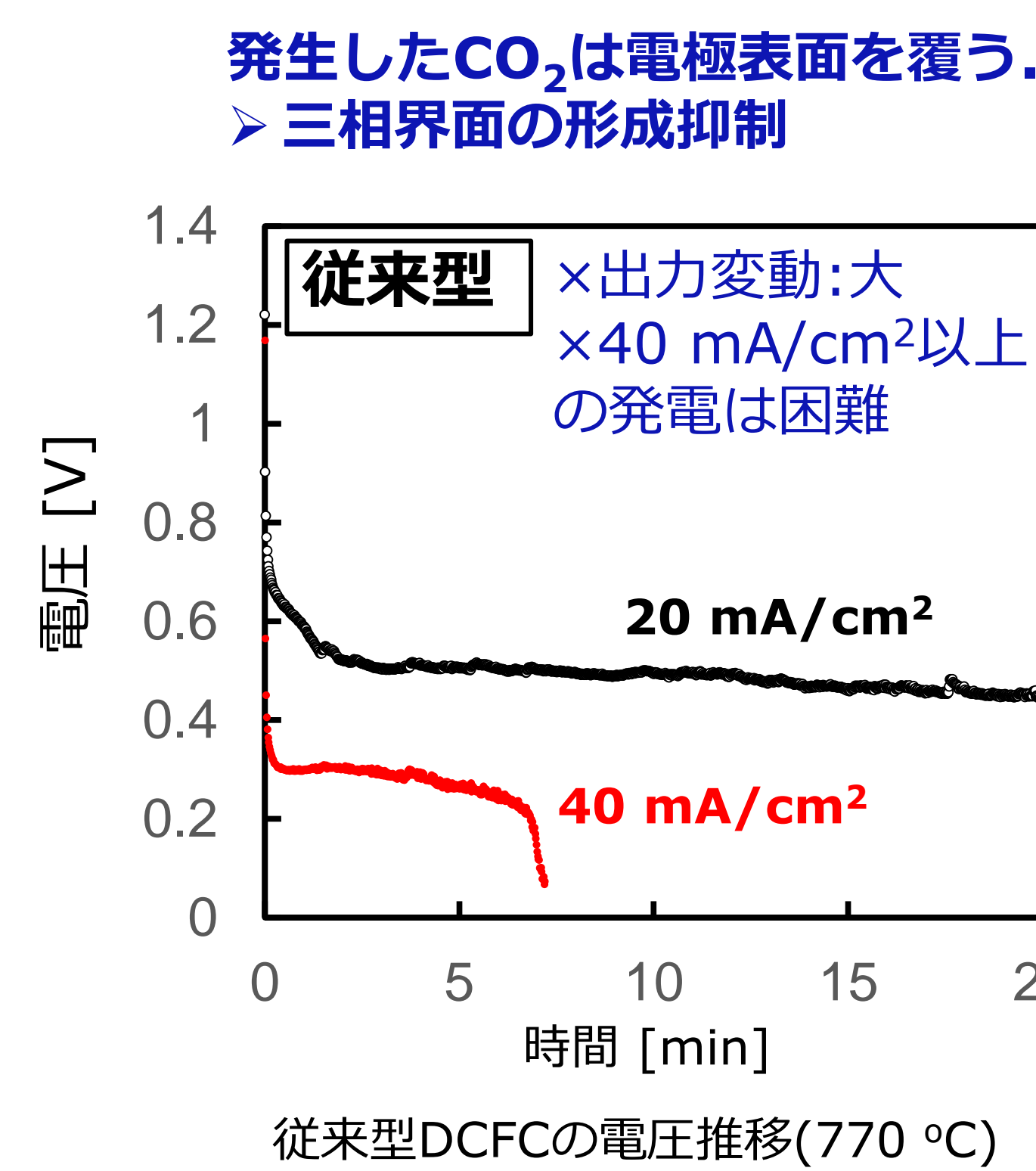
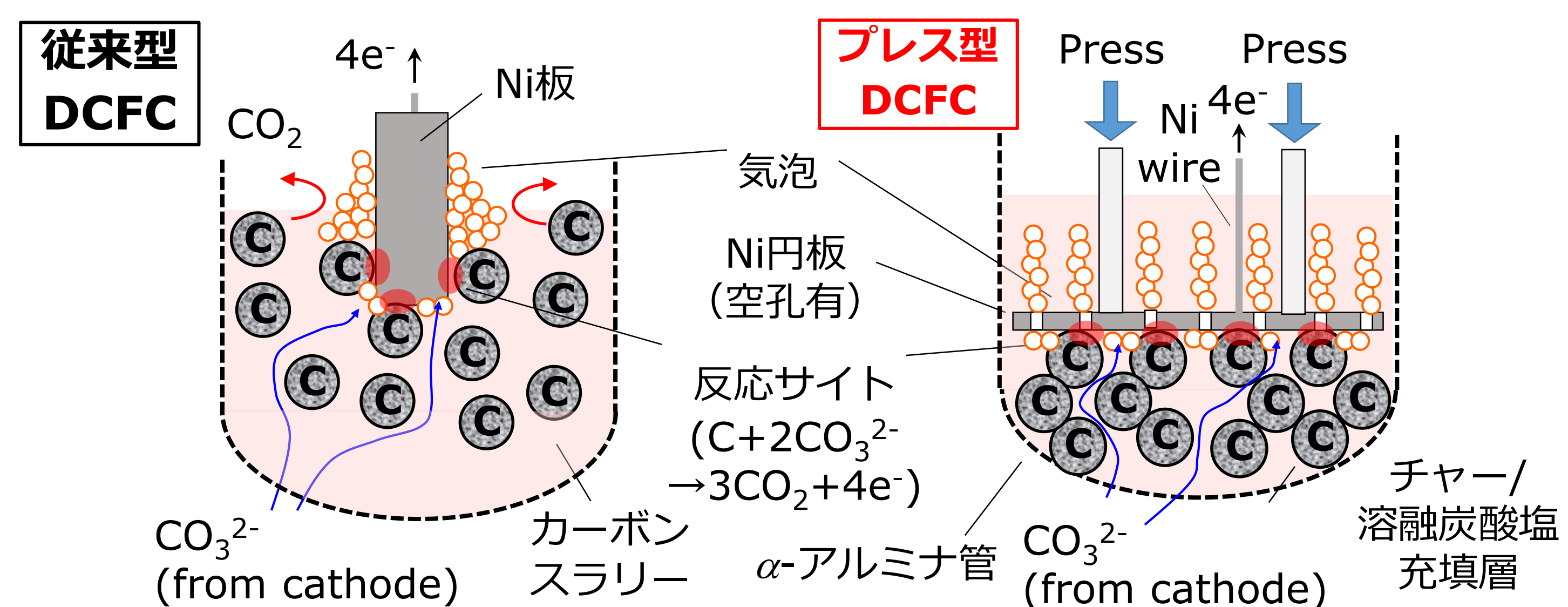
DCFCをトッピングすることで, 一層の小型化・高効率化の実現 固体炭素資源の直接エネルギー転換

Direct carbon fuel cell

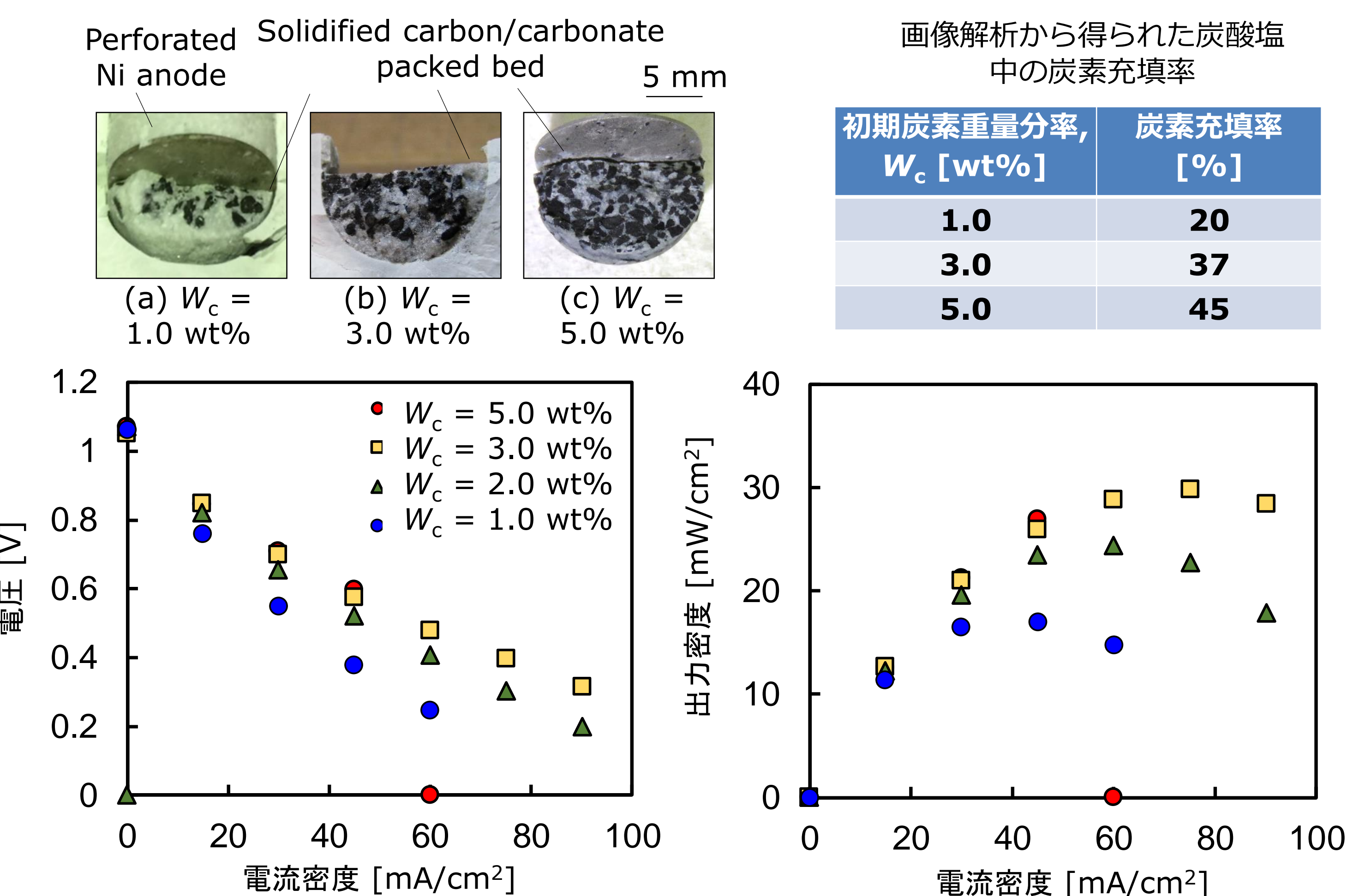
DCFCの発電メカニズム



従来型DCFCの課題とプレス型DCFCの開発(燃料: 活性炭)



プレス型DCFCの電流密度-電圧-出力曲線@770°C



DCFCの今後

チャーの連続供給システムの開発, SOFCと熔融塩を組み合わせたハイブリッドDCFCの開発, 高出力化(~300 mW/cm²)

ナノからマクロスケールに至るマルチスケールものづくり

謝辞: SEM/EDS分析, 粉末XRD分析は, 東京工業大学大岡山分析部門の協力を受けた。また, IRスペクトルの測定(課題番号 2018B1552)は高輝度光科学研究センター(SPring-8)のBL43IRにおいて実施された。ここに記して謝意を表する

本研究に関する対外発表:

H. Watanabe, T. Shimada, M. Nakanouchi, K. Hanamura, Energy & Fuels, accepted
H. Watanabe, M. Nakanouchi, K. Hanamura, J. Electrochem. Soc. 165, F430-F435 (2018)