

# リチャージャブル・ダイレクトカーボン燃料電池

伊原 学

東京工業大学 理工学研究科化学専攻  
(環境エネルギー機構)

〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1

Rechargeable Direct Carbon fuel cell

Manabu Ihara

Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering,  
(Inter-Departmental Organization for Environmental and Energy)

Tokyo Institute of Technology

2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan

Rechargeable Direct Carbon Fuel Cell (RDCFC) uses solid carbon fuel and operates at high temperature. The RDCFC generates electric power using carbon fuel that is charged by the decomposition of a hydrocarbon. The RDCFC utilizes unique reactions, namely, electrochemical oxidation of not only carbon but also CO produced by the reaction of CO<sub>2</sub> with C. Because no gas is supplied to RDCFC during power generation, the anode of RDCFC is almost a closed system. The power generation characteristics are stable because the partial pressure of CO and CO<sub>2</sub>, which are produced by electrochemical reactions, can be kept constant at thermal equilibrium composition while carbon fuel is present. In principle, 100% fuel utilization can be achieved, and the theoretical efficiency (DG/DH, determined by thermodynamics) is about 100%. Because the energy density of solid carbon is higher than that of either gas or liquid fuel, the RDCFC is expected to be a compact, high efficiency electric power generator. Expected applications include portable power sources for PCs and power sources for electric vehicles.

Key words : Solid oxide fuel cell, Direct carbon fuel cell, Rechargeable, DCFC, RDCFC

固体炭素を直接燃料とするダイレクトカーボン燃料電池 (DCFC) は、高い変換効率が期待できること、石炭の高効率利用の観点から、ここ数年急激に研究者が増えてきた。本稿では DCFC の種類とその歴史、そして、我々が提案・開発するリチャージャブル・ダイレクトカーボン燃料電池の特長とその開発状況について述べる。

## 1. ダイレクトカーボン燃料電池 (DCFC) の開発の歴史と特長

炭素を燃料とする燃料電池は、1839 年に William

Grove によって燃料電池が発明された後、比較的初期に、当時化石燃料の主役だった石炭からの発電を目的に開発が行われた歴史を持つ。燃料極における炭素とイオンとの電気化学的な反応を利用するダイレクトカーボン燃料電池 (DCFC) は 1896 年の William Jacques による発明が最初であると報告されている[1]。この DCFC は熔融水酸化物を電解質とする熔融塩型の燃料電池であったため、電極反応によって生成する二酸化炭素と水酸化物が反応し、炭酸塩を生成してしまうことから電池としての寿命が短かった。その後、熔融炭酸塩型の燃料電池をベースとした DCFC が開発され、さらにいくつかの種類

の DCFC が提案され[2]、石炭の高効率利用への期待もあって、近年、アメリカ、中国などを中心に研究者が急速に増えつつある。DCFC では理論的に高い変換効率が期待できる。その理由は主に2つある。一つめは、DCFC では  $C + O_2 \rightarrow CO_2$  における反応のギブス自由エネルギー変化分を電力に変換するが、そのエンタルピー変化 ( $\Delta H$ ) に対するギブスの自由エネルギー変化 ( $\Delta G$ ) の割合 ( $\Delta G / \Delta H$ ) が高温においても 1 に近いこと。二つめは、燃料が固体であるために 1 に近い燃料利用率を実現できる可能性が高いことである。表 1. に水素、酸素燃料における ( $\Delta G / \Delta H$ ) および期待される燃料利用率、変換効率を示す。炭素を燃料とした場合、たとえ過電圧やオーミック抵抗などの内部抵抗を含めた電圧効率が水素より低い値だと仮定しても、原理的に高いエネルギー変換効率が期待できる。したがって、高効率定置型発電システムとしての期待も高まっている[3,4]。

現在、開発が進められている DCFC は主に、熔融炭酸塩燃料電池をベースとする DCFC[ 5-15]と固体酸化物燃料電池をベースとする DCFC[16-33]の二種類に分類され、さらに固体酸化物燃料電池をベースとし燃料供給方法として熔融炭酸塩を利用する燃料電池[34-36]や、ガス化のために流動層を利用する燃料電池[37-39]などが提案されている。

表 1. 燃料電池における燃料の種類と効率

燃料	反応	$\frac{\Delta G(1200K)}{\Delta H(1200K)}$	燃料利用率	電圧効率	発電効率
H <sub>2</sub>	$H_2(g) + 1/2 O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$	0.73	0.85	0.8	0.50
CH <sub>4</sub>	$CH_4(g) + 2 O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2 H_2O(g)$	0.99	0.85	0.8	0.67
c	$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ グラファイト	1.003	1.0	0.8	0.80

## 2. リチャージャブルダイレクトカーボン燃料電池 (Rechargeable Direct Carbon fuel Cell, RDCFC) とは?

リチャージャブル・ダイレクトカーボン燃料電池 (RDCFC) は、上述した DCFC のうち固体酸化物燃料電池をベースにした DCFC に分類され、燃料の供給とその利用 (発電) をバッチ式にて行うことに第一の特長がある。これにより、後述する Boudouard 反応を含め、独特の反応機構を利用することによって高い燃料利用率と高出力化が可能となる。また、DCFC では、燃料極と

炭素とのコンタクトが特性を決定する大きなファクターとなるため、燃料の供給方法が重要となる。ほとんどの DCFC が熔融塩に炭素を混ぜることで燃料を燃料極に供給する方式をとっているのに対し、我々の提案する RDCFC では、燃料の炭素は、メタンやプロパンなどの炭化水素の熱分解によって燃料極の多孔質内部に供給するのが第2の特長である。従って、燃料極と炭素は十分にコンタクトさせることが可能であるため、下記に示すような高出力化が可能となる。また、燃料電池そのものの基本構造はこれまでの固体酸化物燃料電池(SOFC)と同様であるため、ガス燃料を供給すれば通常の SOFC としての発電も可能となる。RDCFC は、DCFC としての特性を生かした高効率大型発電用燃料電池としての利用から、カーボンの持つ高いエネルギー密度を利用したポータブル燃料電池としての可能性も有する。RDCFC の利用概念図を図 1. に示す。炭化水素燃料の熱分解によって燃料極中に固体炭素を析出させ、それを燃料にして繰り返し発電するポータブル固体酸化物燃料電池である [16-19, 21-24]。燃料ポンベの容量、連続使用時間に関連する燃料のエネルギー密度を考えると RDCFC は小型携帯用燃料電池として有望である。RDCFC の特長を下記にまとめる。

- (1) メタンなどの炭化水素を利用して「燃料のチャージング/発電」を 1 サイクルとし、繰り返し発電することができる。
- (2) 炭化水素の熱分解を利用するため短時間で燃料チャージングが行える。
- (3) 一定電流で発電すると一定時間安定的な出力密度を示し、二次電池と同等な出力特性を示す。

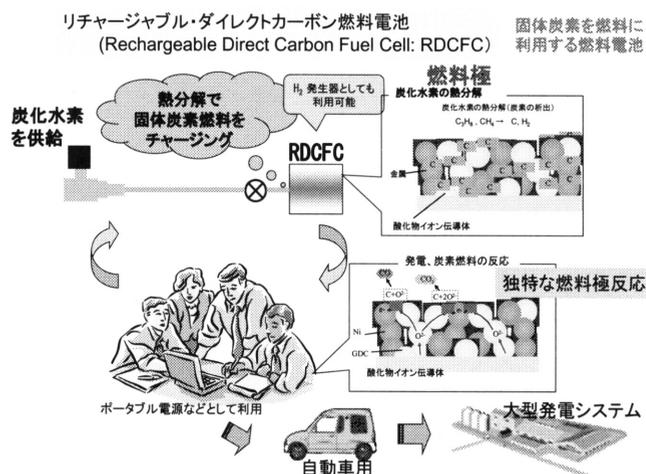


図 1. RDCFC 利用法の概念図

- (4) 発電時、燃料極側にはいずれのガスも供給する必要がないために、燃料タンクおよび燃料供給用のポンプが必要なく小型化の点で有利である。
- (5) 小型の水素発生器としての利用が可能である。
- (6) 燃料電池そのものの基本構造はこれまでの SOFC と同様であるため、ガス燃料を供給すれば通常の SOFC としての発電も可能となる。

3. RDCFC の代表的な発電特性、繰り返し発電特性

RDCFC の基本構造は、SOFC のそれと全く同一であり、その特徴は下記に示す燃料の供給を含めた発電方法にある。発電実験は下記に示すような手順で行った。まず、燃料電池の開回路状態でドライ炭化水素を供給し、700~900℃で熱分解反応により燃料極に炭素を析出させる。その後、Ar のみを燃料極に供給し、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た後、Ar の供給を止め、発電実験を行う。Ar の供給は実際の RDCFC の携帯電源としての応用を想定した場合は不要となる。発電実験は電流密度を一定にして行い、端子電圧が 0V になった時点で発電終了となる。図 2 に示すように発電直後から端子電圧は一定時間安定し、燃料の消費に伴って急激に低下し、二次電池等の特性と同様な電位挙動を示す。

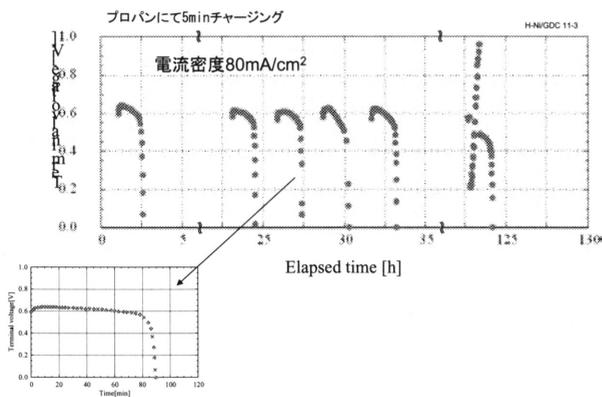
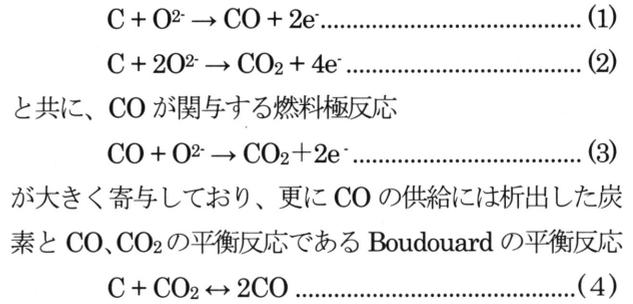


図 2. RDCFC の「チャージング・発電」サイクル特性の一例

4. 燃料極における独特の反応機構

我々が提案する RDCFC の燃料極反応メカニズムを図 3 に示す。固体炭素を燃料として用いた場合、固体炭素の直接の電気化学的酸化反応である



が重要な役割を果たしていることを以前報告している [18]。燃料極反応は Ni と Gd-doped CeO<sub>2</sub>(GDC) と燃料化学種が接する三相界面 (TPB) 近傍で起こるため、三相界面に析出した炭素だけが電極反応に利用されるとすると、ごくわずかな発電容量しか得られない。しかしながら Boudouard の平衡反応により、三相界面以外に析出した炭素も CO<sub>2</sub> と反応して CO となり、三相界面に運ばれることで全体の炭素を燃料として利用でき、十分な発電容量が得られるものと考えられる。

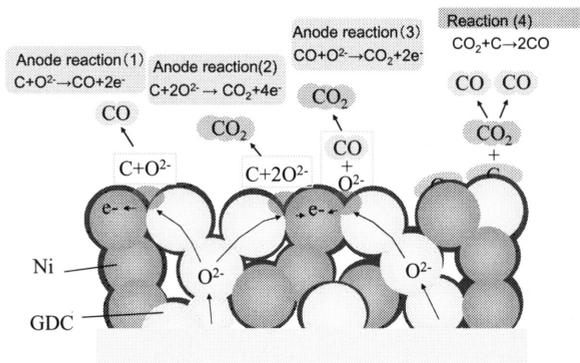


図 3. RDCFC 燃料極も反応機構の概要

5. チャージング温度の制御による出力密度および変換効率の向上

RDCFC の特徴の一つとして、燃料供給条件と発電条件とを独立に制御変化可能であることが挙げられる。供給条件を制御することで、電気化学的に反応性の高い炭素を燃料極近傍に析出させることが出来れば、良好なコンタクト性を活かし、さらなる特性の向上を目指すことができる。

そこで燃料供給温度を制御することで生じる炭素析出量及び物性変化の可能性を利用し、各供給温度における炭素析出量及びその物性を評価し、発電特性の影響を調べることで、高い燃料利用率と高い出力密度を両立させることを目的とした [31]。

【実験】

**セルの作製** 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 1 μm、関東化学(株))/GDC (Gd<sub>0.33</sub>Ce<sub>0.67</sub>O<sub>2-δ</sub>, 平均粒径 2 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>0.80</sub>Sr<sub>0.20</sub>MnO<sub>3</sub>) / ScSZ (平均粒径 0.65 μm 第一稀元素化学工業(株)) (50:50 wt%) 複合電極を用いたセルを作製した。焼成は燃料極を 1300°C、空気極を 1200°C で行った。

**発電実験** まず温度 900°Cにおいて、1%加湿水素による発電実験を行った。電流密度-端子電圧曲線を得たのち、熱分解炭素による発電(RDCFC 発電)に移した。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、熱分解反応により燃料極表面上に炭素の析出(チャージング)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 雰囲気中で閉回路にし、電流発生装置で定電流に制御しながら、発電を行った。端子電圧の経時変化を、電位計を用いてモニタリングした。燃料の消費に伴い、アノード過電圧が上昇し、最終的に端子電圧が 0V となる時点発電の終了とした。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 5%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。物性測定用の炭素は、燃料極セル(空気極なし)を石英管内に置き電極を還元したのちチャージング温度を変化させ、Ar 希釈の H<sub>2</sub> を流した還元雰囲気下で空気による酸化を防ぎながら急速に降温することで得た。

【結果と考察】

**Ni/GDC 燃料極を用いた RDCFC の発電特性**

図4.に膜厚 60 μm の Ni/GDC 燃料極を用いた RDCFC の発電特性を示す。横軸が発電開始からの経過時間、縦軸が出力密度である。チャージング温度を 600~900°C まで変化させ電流密度 280 mA/cm<sup>2</sup>で行ったところ、発電時間はチャージング温度に大きく依存が見られ、チャージング時間 5min で 750°C では 900°C

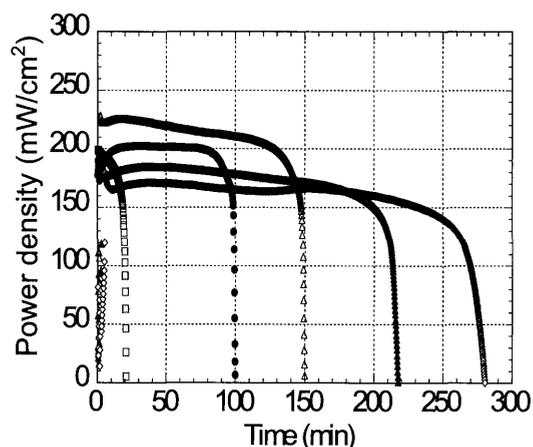


図4. チャージング温度制御による RDCFC 発電特性 (電流密度:280 mW/cm<sup>2</sup>, Charging:C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 50 mL/min, 5 min, 発電温度 900°C)

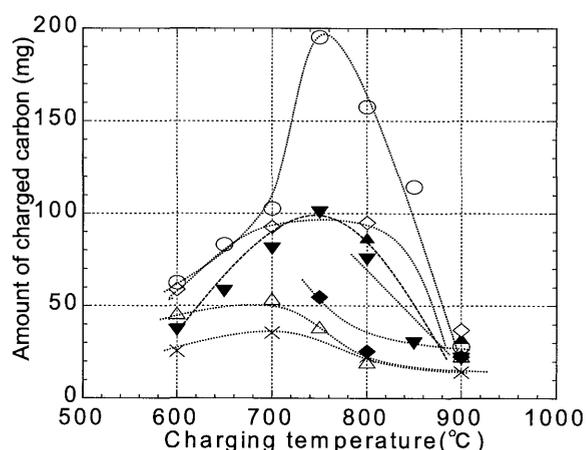


図5. 炭素析出量のチャージング温度依存性(NiO/GDC (40wt%:60wt%) 膜厚 30 μm (●); NiO/GDC (50wt%:50wt%), 35 μm (△), 40 μm (◆), 50 μm (▲), 80 μm (◇); NiO/GDC (60wt%:40wt%) 60 μm (○), 70 μm (▼))

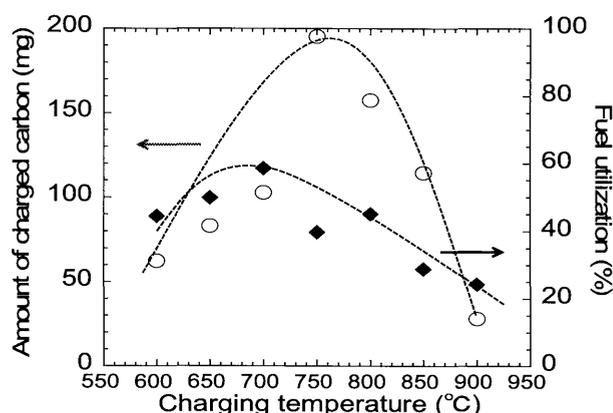


図6. 炭素析出量(○)と燃料利用率(◆)のチャージング温度依存性 (電流密度:280 mA/cm<sup>2</sup>)

の 10 倍以上の発電時間を示した。特に、チャージング温度 600°C では出力密度 200 mW/cm<sup>2</sup> を 1h 以上維持した発電をすることに成功した。本出力密度は様々なダイレクトカーボン燃料電池と比較しても世界最高レベルの値である。図 5. に Ni/GDC 燃料極の各膜厚における炭素析出量のチャージング温度依存性を示す。燃料極の膜厚によらず、炭素析出量は 700°C から 800°C において最大値を迎える傾向を示した。図 6. に Ni/GDC 燃料極を用いた電流密度 280 mA/cm<sup>2</sup> における燃料利用率と炭素析出量のチャージング温度依存性を示した。燃料利用率はチャージング温度が低温ほど高くなった。炭素析出量の増大に伴い利用率の低下が考えられるが、チャージング温度 900°C と 750°C に注目すると、双方とも増加していることがわかる。これは電流密度を変えた実験でも同様な結果となった。これによりチャージング温度ごとに析出炭素の物性が異なっていることが示唆された。

#### チャージング温度と析出炭素物性

600°C・750°C・900°Cにて各々チャージングした炭素の TG-DTA・SEM での解析を行った。TG-DTA において酸化温度に差異が生じた。炭素の酸化温度はチャージング温度が 600°C・750°C・900°C で各々 512.2°C、597.0°C、611.9°C となり、低温でチャージした炭素ほど酸化温度が低く、酸化活性が高いことが確認できた。また、SEM 像から低温ほど比表面積が大きい炭素が析出していることが分かった。これらチャージング温度毎の炭素物性の比較から、低温で析出した炭素は酸化温度が低く、炭素の酸化活性が高いために、RDCFC 発電に関わる反応の中で特に Boudouard 平衡反応による CO 生成反応の促進により CO 分圧が増加したことが、燃料利用率及び出力密度の向上に繋がったと考えられる。

### 6. カーボンブラックを直接供給した RDCFC

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ることや、析出炭素量が少ないと炭化水素基準での燃料利用率が低くなってしまいう課題があるため、固体炭素を直接供給する RDCFC の可能性についても検討する必要がある。

そこで、カーボンブラックを燃料とする RDCFC の発電実験を行った。また、最適な燃料供給を検討し、高い燃料利用率を維持しながら、出力密度を向上するために、燃料供給量や燃料種を変化させた RDCFC の発電特性の

出力密度及び燃料利用率について調べ、さらに、燃料極内の CO 供給速度と電気化学反応速度との速度比による RDCFC の発電特性への影響について考察した[30]。

**【実験】セルの作製** 電解質として厚さ 0.3 mm、直径 20 mm の ScSZ ディスク(10 mol% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 mol% CeO<sub>2</sub>-89 mol% ZrO<sub>2</sub>)を用いた。燃料極は Ni/Gd<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> サーマットとし、1300°C で電解質に焼結させた。空気極は La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>MnO<sub>3</sub> を用い、1200°C で電解質ディスクの燃料極と反対の面に焼結させた。

#### 固体炭素の供給方法及び発電実験

燃料となる固体炭素は CB (三菱カーボンブラック製)、グラファイト (関東化学) を使用した。固体炭素と燃料極のコンタクトを制御するために 2 つの供給法を行った。供給法 B は、CB をエタノールに分散し滴下し、さらにセラミックスチューブ内に CB を供給した。供給法 C は、供給用セラミックスチューブ内のみに CB を供給した。したがって、B、C を比較することで三相界面上の炭素が発電特性に影響を与えるかが明らかになる(供給法 B、C の概念図を図 7. に示す)。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、900°C で発電した。定電流密度測定は端子電圧の経時変化を測定し 0 V になったところで発電を終了した。I-V 測定は、5 分毎に電流密度を 10 mA/cm<sup>2</sup> ずつ変化させ、端子電圧が 0 V に達した時を 1 サイクルとし、同様な操作を 3 サイクルまで繰り返した。

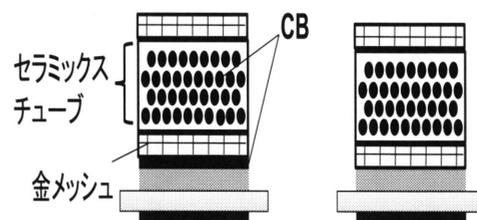


図 7 供給方法 B,C の概念図

#### 【結果と考察】

##### 供給法 B, C を用いた RDCFC の発電特性

図 8. に燃料供給量 19.4 mg、電流密度 21.5 mA/cm<sup>2</sup> の時の供給法 B、C を用いた RDCFC の発電特性を示す。固体炭素を直接供給した RDCFC の発電に初めて成功した。供給法 B を用いた RDCFC の最大出力密度は 17.5 mW/cm<sup>2</sup>、燃料利用率は 74%、発電時間が約 380 分であった。供給法 C を用いた RDCFC の最大出力密度は 14.1 mW/cm<sup>2</sup>、燃料利用率は 65%、発電時間が約 330

分であった。供給法 B を用いた RDCFC の発電特性の方が供給法 C を用いた発電特性よりも最大出力密度、燃料利用率共に高い値を示した。供給法 B の電極表面には、固体炭素全供給量の約 5% の微量にも関わらず、最大出力密度が約 24% 増加し、燃料利用率は約 14% 増加した。これは、三相界面上の炭素が発電特性の向上に強い影響を与えているためと考えられる。主な燃料極内の反応は供給法 B、C 共に  $\text{CO} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ 、 $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$  (Boudouard 平衡反応) の 2 反応が可逆的に反応すると考えられる。そして、固体炭素と電極が接触する供給法 B では、 $\text{C} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO} + 2\text{e}^-$ 、 $\text{C} + 2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{e}^-$  の 2 反応がさらに反応すると考えられる。また、発電初期(3 分間)の発電特性が供給法 C では  $9.2 \text{ mW/cm}^2$  まで急激に減少しているのに対し、供給法 B では  $16.6 \text{ mW/cm}^2$  まで緩やかに減少している。これは CO 供給速度がそれぞれ異なっているためと考えられる。供給法 C では固体炭素の電極が接触していないため、Boudouard 平衡反応から生成される CO を燃料極に供給するのに対し、供給法 B では固体炭素と電極が接触することで、固体炭素の電気化学反応から、燃料極内部で CO を供給することが可能となるため、供給法 B の CO 供給速度が供給法 C よりも大きくなっていると考えられる。RDCFC では固体炭素全供給量の約 5% の微量でも、三相界面に直接コンタクトさせることによって、高い発電特性が得られることが明らかになった。

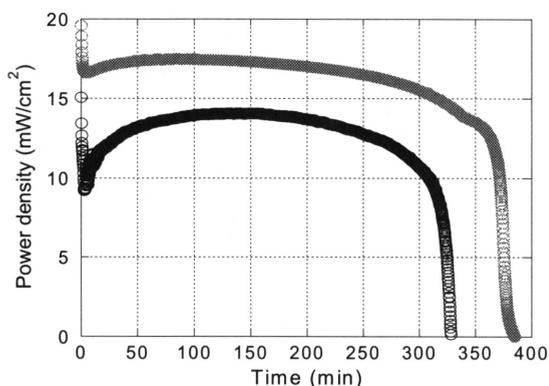


図 8. 供給法 B、C を用いた RDCFC の発電特性 (燃料供給量:19.4 mg, 電流密度:21.5 mA/cm<sup>2</sup>,燃料種:CB)

**燃料供給量を変化させた時の RDCFC の I-V 特性**

図 9. に燃料供給量 300、500 mg の時の RDCFC の 3 サイクルの I-V 特性を示す。燃料供給量 300 mg の場合、1 サイクルの端子電圧よりも 2、3 サイクルの方が高い値を示した。これは、CO 分圧の増加によるものと考えら

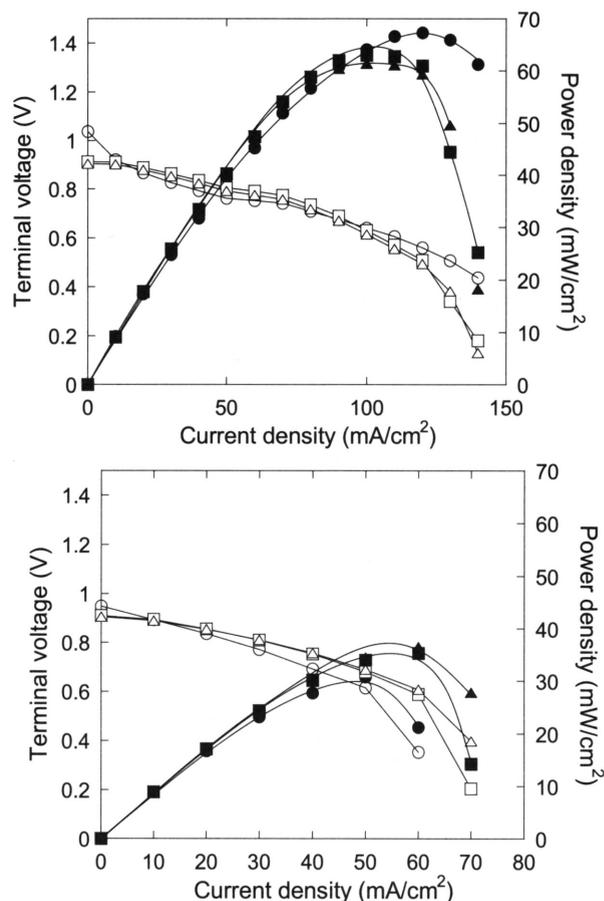


図 9. 燃料供給量を変化させた時の RDCFC の I-V 特性:  
●,○: 1<sup>st</sup> cycle, ■,□: 2<sup>nd</sup> cycle, ▲,△: 3<sup>rd</sup> cycle  
(a:燃料供給量 500 mg, b:燃料供給量 300 mg)

れる。1 サイクルでは、発電開始時に燃料極内は Ar で満たされているため CO 分圧は低いが、2、3 サイクルでは、Boudouard 平衡反応による CO 生成により CO 分圧が高くなったためと考えられる。また、2、3 サイクルの各電流密度における端子電圧がほぼ一定な値を示していることから、経時変化で消費される固体炭素の影響がないため、I-V 特性の評価が可能であることを意味している。300 mg、500 mg の最大出力密度は  $36.5 \text{ mW/cm}^2$ 、 $67.3 \text{ mW/cm}^2$  であり、燃料供給量 300 mg よりも燃料供給量 500 mg の最大出力密度の方が高い値を示した。この最大出力密度の増加は、燃料供給量を増加したことで固体炭素の表面積が大きくなり、CO 供給速度が大きくなったためだと考えられる。したがって、燃料供給量の増加は、最大出力密度の増大に繋がることが示唆された。

**RDCFC の低温作動と低温高出力化**

イットリア安定化ジルコニア (YSZ) 電解質および GDC 電解質を用いた RDCFC の発電特性を評価した。チャージングはプロパン 50ccm で行い、チャージング時

間は YSZ 電解質では 5 分間、GDC 電解質では 30 分間とした。また、発電時の電流密度はいずれも  $80\text{mA}/\text{cm}^2$  とした。YSZ 電解質では  $900^\circ\text{C}$  において  $44\sim 57\text{mW}/\text{cm}^2$  で約 80 分間の安定発電が可能であった。一方、GDC 電解質においては  $700^\circ\text{C}$  において  $44\sim 57\text{mW}/\text{cm}^2$  で約 40 分間の安定発電が可能であった。GDC 電解質を用いることで  $700^\circ\text{C}$  でも  $900^\circ\text{C}$  で YSZ 電解質を用いたときと同等の出力密度が得られることが分かった。

$800^\circ\text{C}$  において  $80\sim 200\text{mA}/\text{cm}^2$  で発電したときの GDC 電解質を用いた RDCFC の発電特性を調べた。チャージング時間はそれぞれ 30 分とした。電流密度の上昇と共に出力密度も増加させることができ  $200\text{mA}/\text{cm}^2$  において最大出力密度  $138\text{mW}/\text{cm}^2$  が可能となった。

本稿は、主に東京工業大学理工学研究科化学専攻伊原研究室、大学院生であった大場史君、竹井力君らとともに行った研究成果をまとめたものである。

#### 参考文献

1. M.L.Perry and T.F.Fuller, A Historical Perspective of Fuel Cell Technology in the 20<sup>th</sup> Century, *Journal of The Electrochemical Society*, 149(7), S59-S67(2002)
2. Turgut M. Gür, Mechanistic modes for solid carbon conversion in high temperature fuel cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (5) B751-B759 (2010)
3. 本間琢也, [ダイレクトカーボン燃料電池] (DCFC) とは何かその動作原理と特徴, 06, 48~56, OHM, (2006)
4. 本間琢也, DCFC の基礎と可能性 (Basic Principle and Extebsuve potential of DCFC) ,6,4, 燃料電池, 2007
5. J. F. Cooper, *Proc. 2nd Int. Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology* 202196 (2004).
6. N. J. Cherepy, R. Krueger, K. J. Fiet, A. F. Jankowski and J. F. Cooper, *J. Electrochem. Soc.*, 152, 1, A80-A87 (2005).
7. Dianxue Cao, Yong Sun, Guiling Wang, Direct carbon fuel cell: Fundamentals and recent developments *Journal of Power Sources* 167 , 250–257(2007)
8. Gregory A. Hackett, John W. Zondlo, Robert Svensson, Evaluation of carbon materials for use in a direct carbon fuel cell, *Journal of Power Sources* 168 , 111–118(2007)
9. Qinghua Liu, Ye Tian, Chun Xia, Levi T. Thompson, Bin Liang, Yongdan Li, Modeling and simulation of a single direct carbon fuel cell, *Journal of Power Sources* 185,1022–1029 (2008)
10. Xiang Li , Zhonghua Zhu, Jiuling Chen, Roland De Marco, Andrew Dicks , Surface modification of carbon fuels for direct carbon fuel cells, *Journal of Power Sources* 186 ,1–9 (2009)
11. C. C. Chen, T. Maruyama, P. H. Hsieh, and J. R. Selman, The reverse Boudouard reaction in Direct Carbon Fuel Cells, *ECS Transactions*, 28 (30) 227-239 (2010)
12. C.C. Chen and J.R. Selman, Mathematical Model of Carbon Corrosion in a Direct Carbon Fuel Cell, *ECS Transactions*, 28 (16) 31-43 (2010)
13. Mingming Chen, Chengyang Wang, Xiaomeng Niu, Shuo Zhao, Jian Tang, Bin Zhu, Carbon anode in direct carbon fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 , 2732–2736 (2010)
14. Xiang Li , Zhonghua Zhu, Roland De Marco, John Bradley, Andrew Dicks, Evaluation of raw coals as fuels for direct carbon fuel cells, *Journal of Power Sources* 195 , 4051–4058 (2010)
15. Lia Kouchachvili, Michio Ikura, Performance of direct carbon fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy* xxx , 1-6 (2010)
16. M. Ihara, K. Matsuda, H. Sato and C. Yokoyama, New Solid Oxide Fuel Cell Using Pyrolytic carbon Fuel, *Extended Abstract of 14th International Conference on Solid State Ionics*, 21 (2003)
17. M. Ihara, Matsuda, H. Sato and C. Yokoyama, Solid state fuel storage and utilization through reversible carbon deposition on an SOFC anode, *Solid State Ionics*, 175, 51-54 (2004)
18. M. Ihara and S. Hasegawa, Quickly Rechargeable Direct Carbon Solid Oxide Fuel Cell with Propane for Recharging, *J. Electrochem. Soc.* 153, A1544 (2006)
19. Manabu Ihara, Shinichi Hasegawa, Haruyuki Saito, and Yongcheng Jin, Power generation of Rechargeable Direct Carbon Fuel cells with Ni/GDC anodes and Ni/ScSZ anodes, *ECS Transactions*, Vol.7, 1,1733-1740 (2007)
20. X.-Y. Zhao, Q. Yao, S.-Q. Li, N.-S. Cai, Studies on the

- carbon reactions in the anode of deposited carbon fuel cells, *Journal of Power Sources* 185, 104–111 (2008)
21. S.Hasegawa and M. Ihara, Reaction mechanism of solid carbon fuel in rechargeable direct carbon SOFCs with methane for charging, *Journal of The Electrochemical Society*, 155, B58-B63 (2008)
  22. H. Saito, S. Hasegawa and M. Ihara, Rechargeable Direct Carbon Fuel Cells using fuel charged by methane at different anode thickness and flow rate of charging gas, *Journal of The Electrochemical Society*, 155, B443-B447 (2008)
  23. Y. Tagawa, H. Saito and M. Ihara, Rechargeable Direct Carbon Solid Oxide Fuel Cells with a Gadolinium-doped Ceria (GDC) Anode and a La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>MnO<sub>3</sub>/GDC Anode, *ECS Transactions*, 16(51) 287-298 (2009)
  24. Y. Tagawa, F. Ohba, C. Takei and M. Ihara, Carbon Deposition and Power Density in Rechargeable Direct Carbon Fuel Cells with Gadolinium Doped Ceria and Scandium Stabilized Zirconia, *ECS Transactions*, 25(2) 1133-1142 (2009)
  25. Chen Li, Yixiang Shi, Ningsheng Cai, Performance improvement of direct carbon fuel cell by introducing catalytic gasification process, *Journal of Power Sources* 195, 4660–4666 (2010)
  26. Jong-Pil Kim, Ho Lim, Chung-Hwan Jeon, Young-June Chang, Kwang-Nak Koh, Soon-Mok Choi, Ju-Hun Song, Performance evaluation of tubular fuel cells fuelled by pulverized graphite, *Journal of Power Sources* 195, 7568–7573 (2010)
  27. P. Desclaux, S. Nurnberger, M. Rzepka, U. Stimming, Investigation of direct carbon conversion at the surface of a YSZ electrolyte in a SOFC, *International Journal of Hydrogen Energy* xxx, 1-4 (2010)
  28. Dianxue Cao, Guiling Wang, Changqing Wang, Jing Wang, Tianhong Lu, Enhancement of electrooxidation activity of activated carbon, *International Journal of Hydrogen Energy* 35, 1778–1782 (2010)
  29. Magdalena Dudek, Piotr Tomczyk, Composite fuel for direct carbon fuel cell, *Catalysis Today* xxx, xxx–xxx (2010)
  30. Renzhu Liu, Chunhua Zhao, Junliang Li, Fanrong Zeng, Shaorong Wang, Tinglian Wen, Zhaoyin Wen, A novel direct carbon fuel cell by approach of tubular solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 195, 480–482 (2010)
  31. Chikara Takei, Ying Chen, Yongcheng Jin, Yasuhiro Fujimoto Kazunori Oshima and Manabu Ihara, Rechargeable Direct Carbon Fuel Cells using Directly Supplied Carbon Black Fuel, *ECS Transactions*, in Press (2010)
  32. Fuhito Ohba, Yuki Tagawa, Yu Sakai, Akinori Yabuki, Hiroyuki Shimada, and Manabu Ihara, Charging Temperature Dependence of the Fuel Utilization and Ratio of Residual Carbon after Power Generation in Rechargeable Direct Carbon Fuel Cells, *ECS Transactions*, in Press (2010)
  33. 伊原学、「リチャージャブル・ダイレクトカーボン燃料電池の開発」, *燃料電池開発情報センター発行「燃料電池」* Vol.7, No.2 秋号, P.118~122 (2007)
  34. Sneha L. Jain, J. Barry Lakeman, Kevin D. Pointon and John T. S. Irvine, Carbon Content in a Direct Carbon Fuel Cell, *ECS Transactions*, 7 (1) 829-836 (2007)
  35. Sneha L. Jain, Yuta Nabae, Barry J. Lakeman, Kevin D. Pointon and John T.S. Irvine, Solid state electrochemistry of direct carbon/air fuel cells, *Fuel Cells Bulletin*, 10-13(2008)
  36. Lijun Jia, Ye Tian, Qinghua Liu, Chun Xia Jinshuai Yu, Zhiming Wang, Yicheng Zhao, Yongdan Li, A direct carbon fuel cell with (molten carbonate)/(doped ceria) composite electrolyte, *Journal of Power Sources* 195, 5581–5586 (2010)
  37. Siwen Li, Andrew C. Lee, Reginald E. Mitchell, Turgut M. Gür, Direct carbon conversion in a helium fluidized bed fuel cell, *Solid State Ionics* 179, 1549–1552 (2008)
  38. Andrew C. Lee, Reginald E. Mitchell, Turgut M. Gür, Thermodynamic analysis of gasification-driven direct carbon fuel cells, *Journal of Power Sources* 194, 774–785 (2009)
  39. Jubing Zhang, Zhaoping Zhong, Dekui Shen, Jianmin Xiao, Zongming Fu, Huiyan Zhang, Jinxiao Zhao, Weiling Li, Min Yang, Characteristics of a fluidized bed electrode for a direct carbon fuel cell anode, *Journal of Power Sources* 196, 3054–3059 (2011)