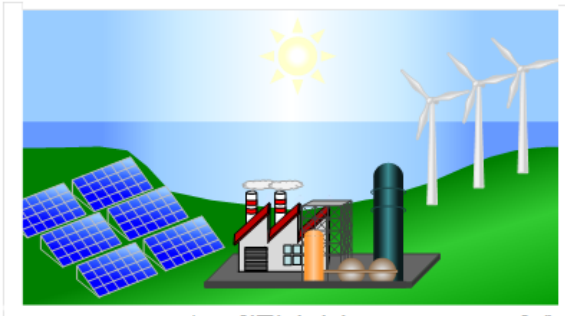


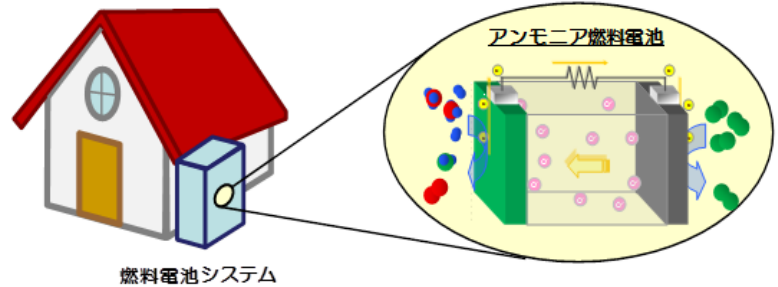
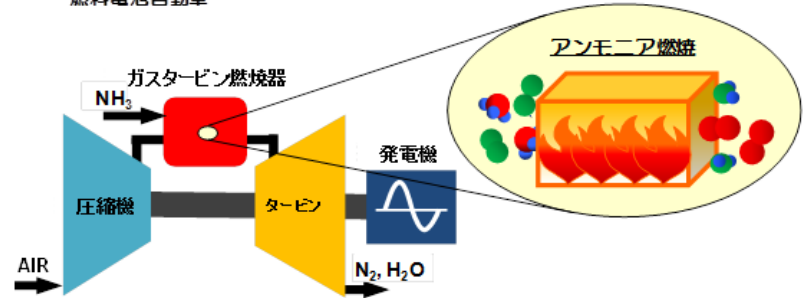
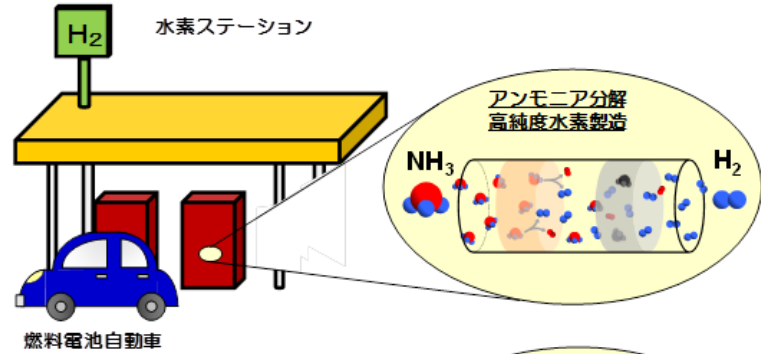
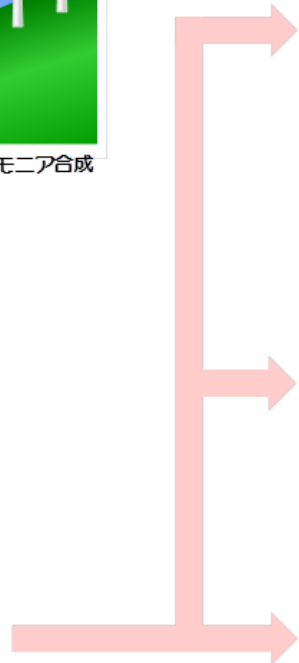
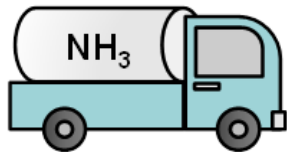
エネルギーキャリアプロジェクトにおける アンモニア利用燃料電池の開発

京都大学 工学研究科 江口浩一

2013/11/20 @JST東京本部別館



再生可能エネルギーを利用した水素製造とアンモニア合成



アンモニアのエネルギーキャリアとしての利用

Table 燃料電池の分類と特徴

		アルカリ水溶液形	りん酸形	熔融炭酸塩形	固体酸化物形	固体高分子形
電解質部	電解質	水酸化カリウム (KOH)	りん酸(H ₃ PO ₄)	炭酸リチウム(Li ₂ CO ₃) 炭酸カリウム(K ₂ CO ₃)	安定化ジルコニア (ZrO ₂ +Y ₂ O ₃)	プロトン交換膜
	イオン導電種	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻	H ⁺
	比抵抗	~1 Ω cm	~1 Ω cm	~1 Ω cm	~1 Ω cm	≤20 Ω cm
	作動温度	50~150℃	190~220℃	600~700℃	~1000℃	~100℃
	腐食性	中程度	強	強	なし	局所的
	使用法	マトリックスに含浸	マトリックスに含浸	マトリックスに含浸	膜状	膜状
電極部	燃料極触媒 陰極反応 (-)	Pt,Ni,Auなど H ₂ +2OH ⁻ →2H ₂ O+2e ⁻	白金系 H ₂ →2H ⁺ +2e ⁻	Ni-AlCr H ₂ +CO ₃ ²⁻ →H ₂ O+CO ₂ +2e ⁻	Ni-YSZ H ₂ +O ²⁻ →H ₂ O+2e ⁻	白金系 H ₂ →2H ⁺ +2e ⁻
	空気(酸素)極触媒 陽極反応 (+)	Pt,Au,Agなど 1/2O ₂ +H ₂ O+2e ⁻ →2OH ⁻	白金系 1/2O ₂ +2H ⁺ +2e ⁻ →H ₂ O	NiO系 1/2O ₂ +CO ₂ +2e ⁻ →CO ₃ ²⁻	La _{1-x} Sr _x MnO ₃ 1/2O ₂ +2e ⁻ →O ²⁻	白金系 1/2O ₂ +2H ⁺ +2e ⁻ →H ₂ O
燃料 (反応物質)		純水素 (炭酸ガス含有不可)	水素 (CO ₂ 含有可、 CO 1~2%以下)	水素、一酸化炭素 天然ガス	水素、一酸化炭素 天然ガス	水素 (CO ₂ 含有可、 CO 10~20 ppm以下)
燃料の原料		電解工業の副生水素 水の分解 (熱化学法、電解)	天然ガス、ナフサ までの軽質油 メタノール	天然ガス、炭化水素改 質ガス、石炭ガス化ガ ス、 アルコール、バイオガ ス	天然ガス、炭化水素 改質ガス、石炭ガス 化ガス、 アルコール、バイオ ガス	天然ガス、ナフサ までの軽質油 メタノール
化石燃料を用いた時の 発電システム熱効率 (燃料電池本体の効率)			35~45% (約40%)	50~65% (45~50%)	50~70% (45~50%)	35~45% (30~40%)
問題点および開発課題		<ul style="list-style-type: none"> 燃料、酸化剤中のCO₂ 水、熱収支の制御 	<ul style="list-style-type: none"> 安価な触媒の開発 あるいは白金使用量 の低減 発電システム全般に わたる長寿命化、低コス ト化 	<ul style="list-style-type: none"> 構成材料の耐食、 耐熱性 CO₂の循環系など 要素技術の開発、 熱収支、ボトムングサ イクルを考慮したシス テム解析 	<ul style="list-style-type: none"> セル構造 耐熱材料 電解質の安定化 電解質の薄膜化 	<ul style="list-style-type: none"> 構成材料の高性能化、 長寿命化 セル構成技術と大型 化 水分管理 白金使用量の低減

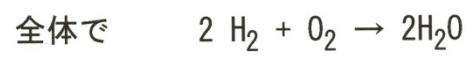
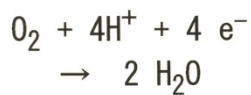
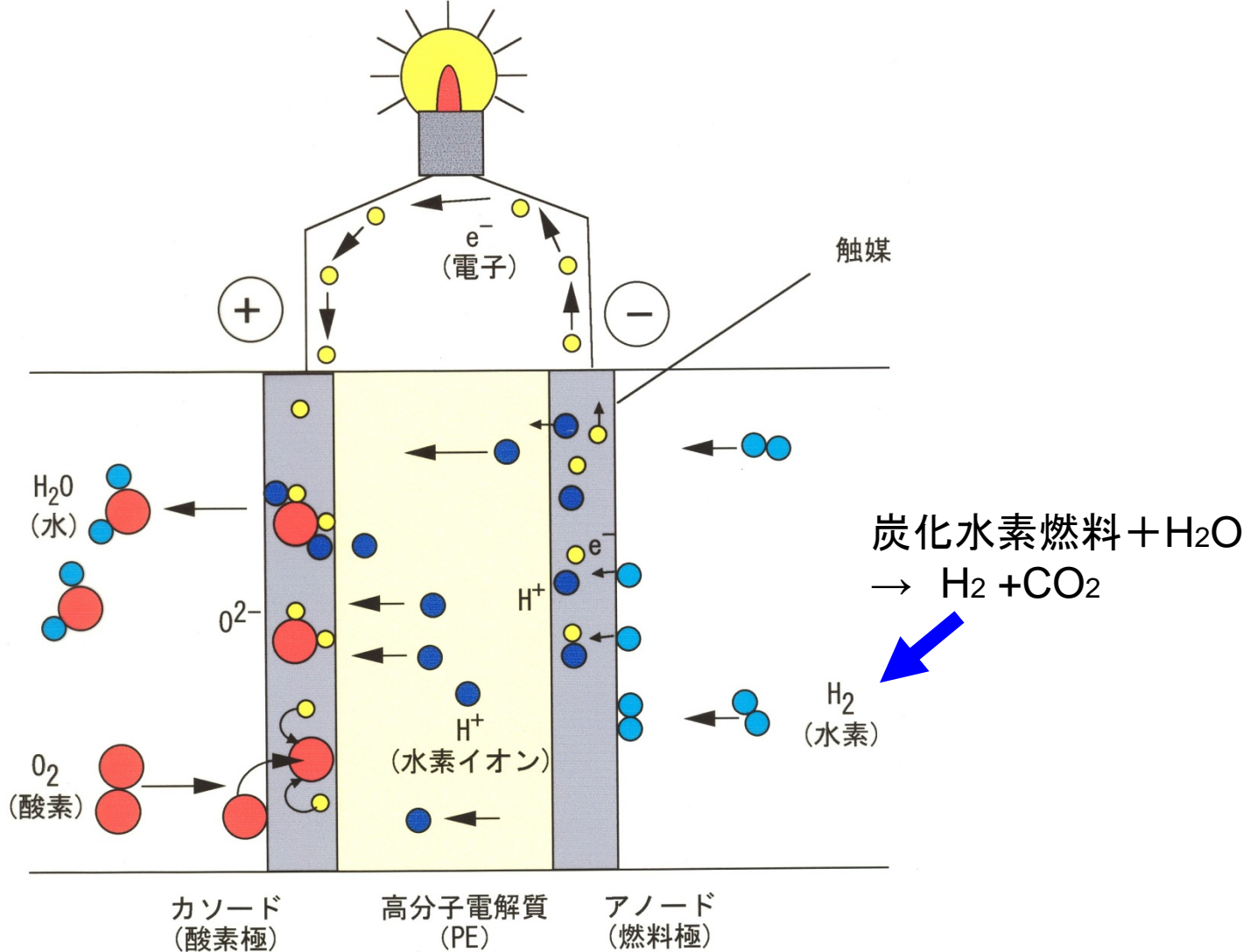
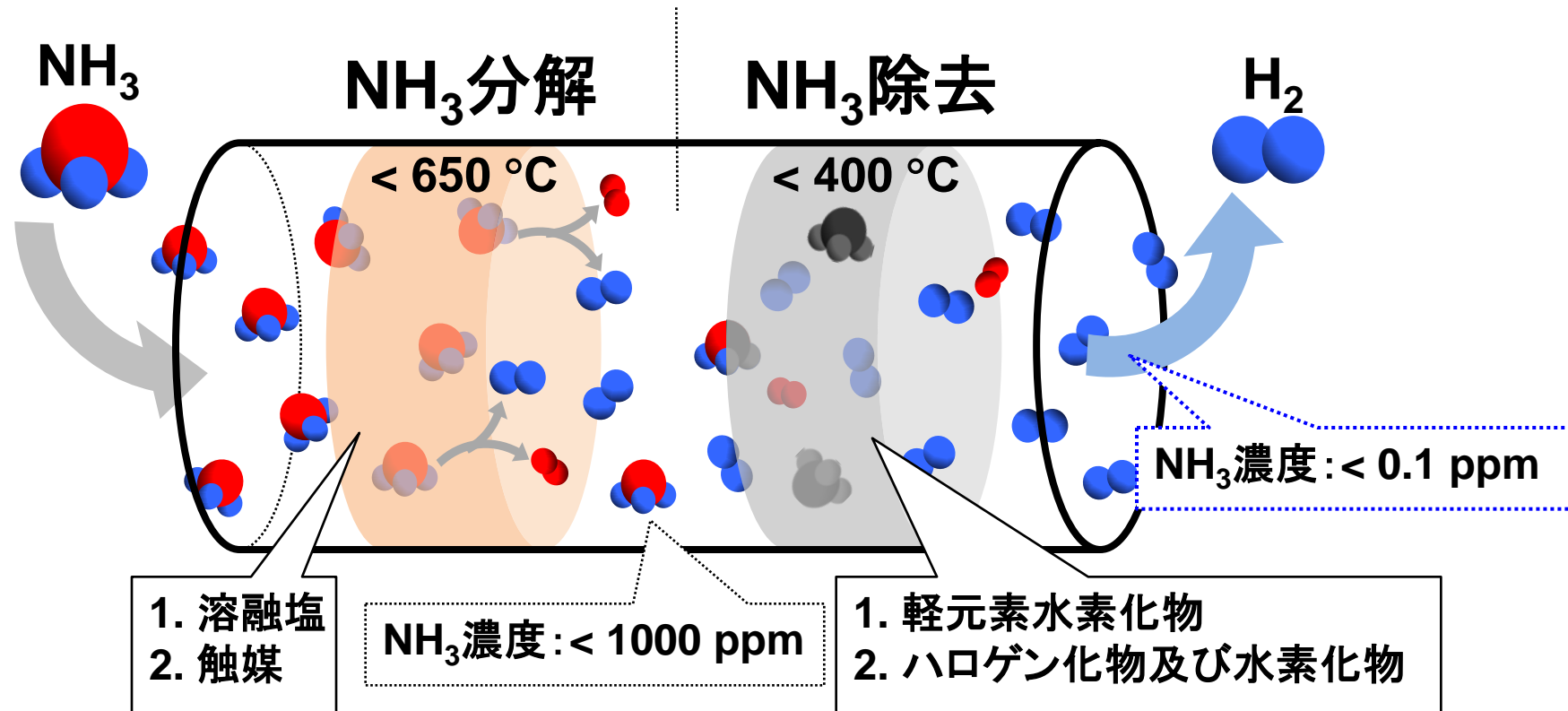


Fig. 固体高分子形燃料電池 (PEFC)

(4) アンモニア分解・高純度水素発生システムの設計・試作



NH₃分解/NH₃除去技術の研究から得た基礎データを利用

- ・アンモニア分解システム: アンモニア濃度0.1%以下の水素発生
- ・アンモニア除去システム: 残留アンモニア濃度0.1ppmの達成
- ・1/10スケール(反応器: 100cc)の小型反応器を設計・試作、
650 °Cで試験運転を行い分解速度100mol NH₃/(反応器L)/hの実現

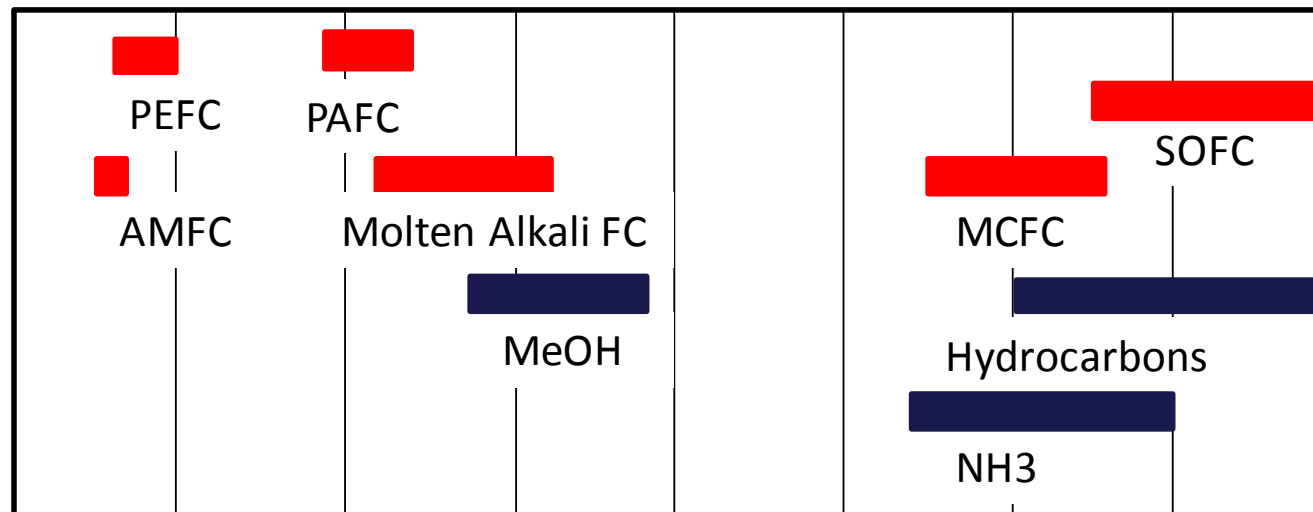
水素キャリアと物質・エネルギー変換技術

水素密度、沸点、水素生成反応	水素密度(kg-H ₂ / m ³ -liq.)		沸点(°C)	ΔH _r (kJ/mol-H ₂)
	分子内水素	反応生成水素		
アンモニアNH ₃	120.3	-	-33.3	-
2NH ₃ → N ₂ + 3H ₂	-	120.3	-	30.6
メチルシクロヘキサン、C ₇ H ₁₄	110.0	-	101.1	-
C ₇ H ₁₄ → C ₇ H ₈ + 3H ₂	-	47.1	-	80.0

液体水素

70.8

-252.6



燃料電池

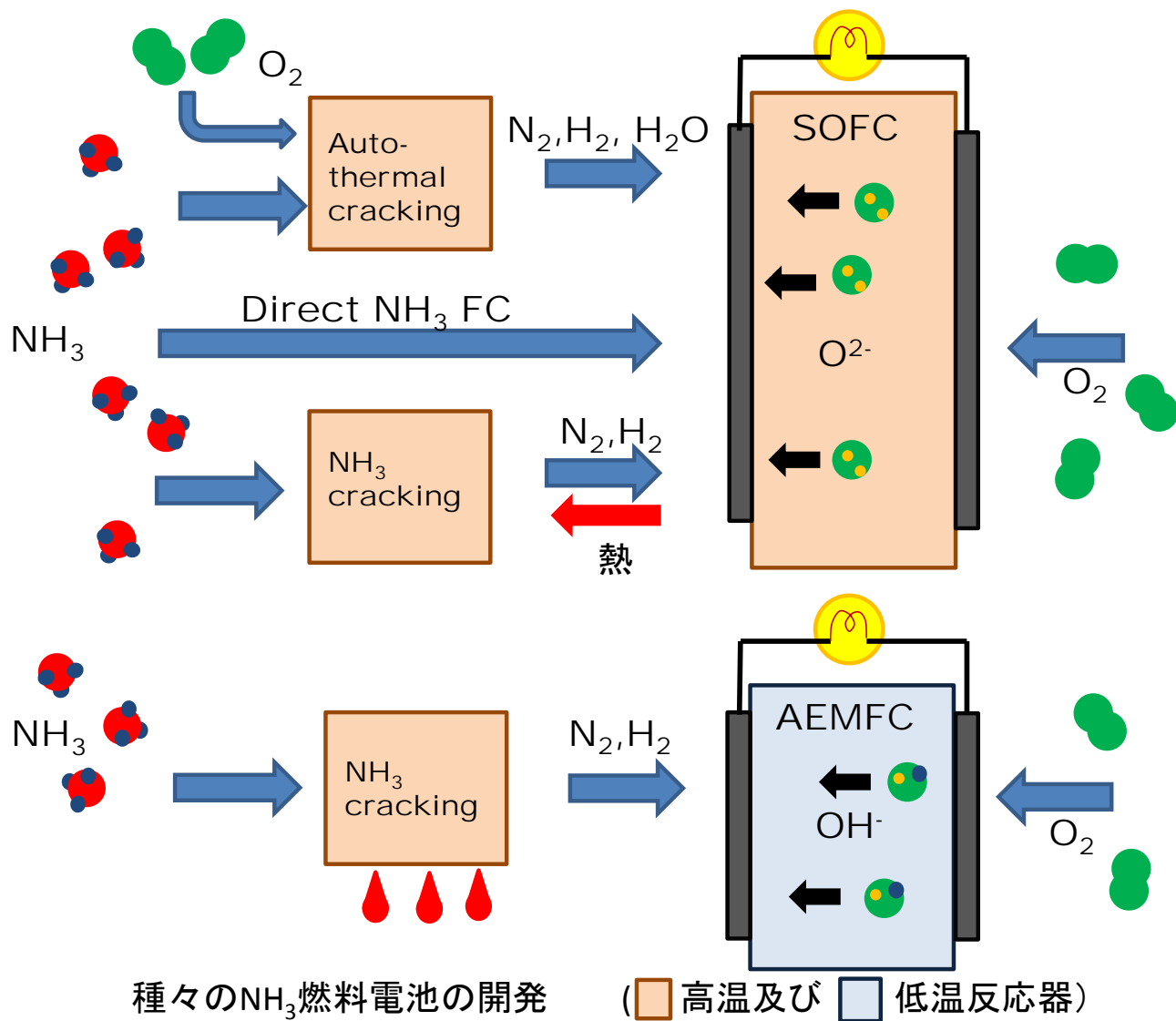
改質・分解
反応

0 100 200 300 400 500 600 700

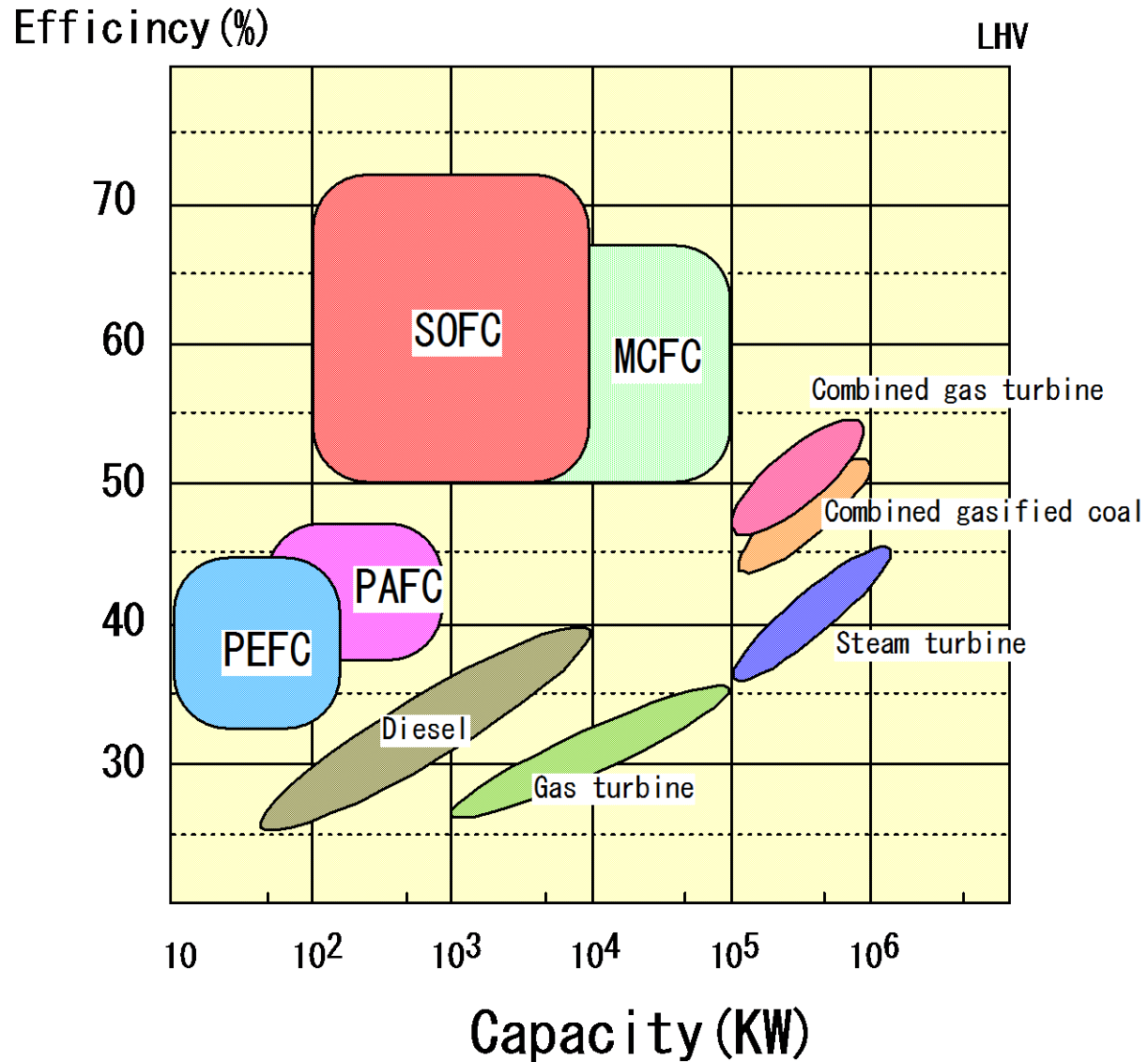
Temperature / °C

Operation temperature ranges of fuel cells and catalytic reformers

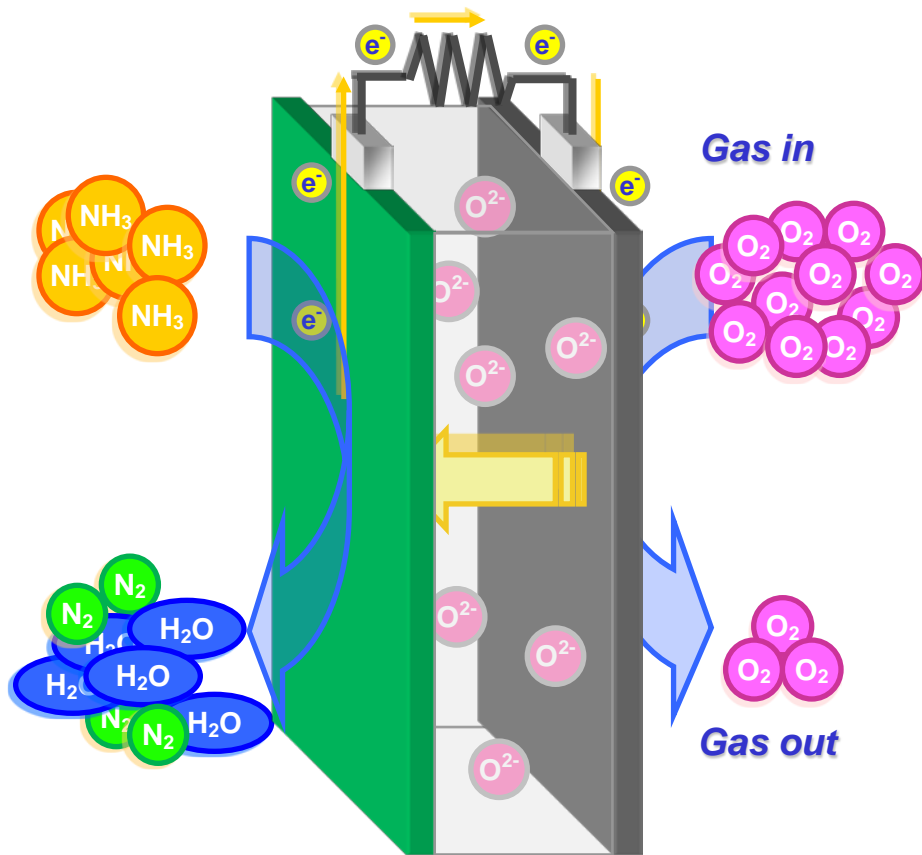
アンモニアを燃料とする燃料電池システムの概念図



化石燃料を利用する発電システムの効率

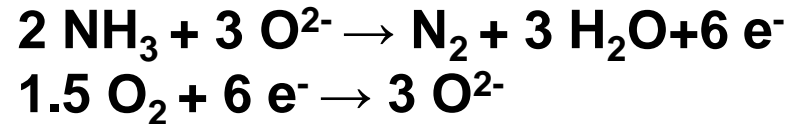


SOFCの特徴-NH₃燃料電池

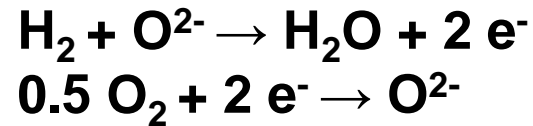


Anode | Electrolyte | Cathode
Ni-based cermet | YSZ | (La,Sr)MnO₃

直接NH₃-SOFC



間接NH₃-SOFC



特徴

- ・高い作動温度(700-900°C)
- ・固体酸化物電解質

利点

- ・多様な燃料を供給可能
- ・高いエネルギー変換効率
- ・Ptなどの貴金属触媒が不要

課題

- ・熱による劣化
- ・起動停止時間
- ・材料の選択幅

アンモニア分解触媒

アンモニア分解反応



アンモニア分解反応

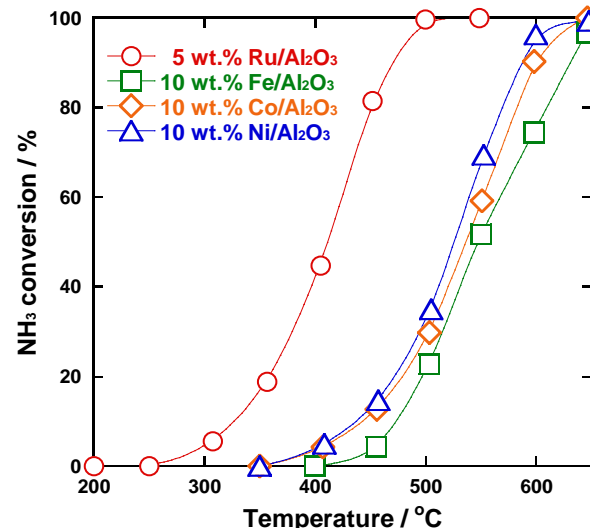


吸熱反応
高効率
反応器要加熱

オートサーマルアンモニア分解反応



サーモニュートラル↔発熱反応
自己加熱
起動が容易
装置がコンパクト

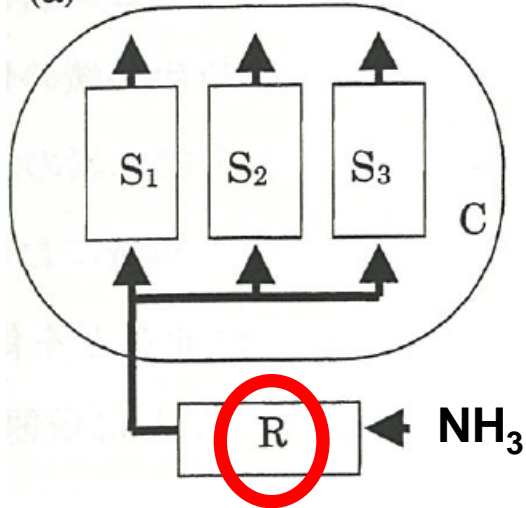


アンモニア分解活性
Ru >> Ni > Co > Fe

アンモニア燃料電池の運転方式

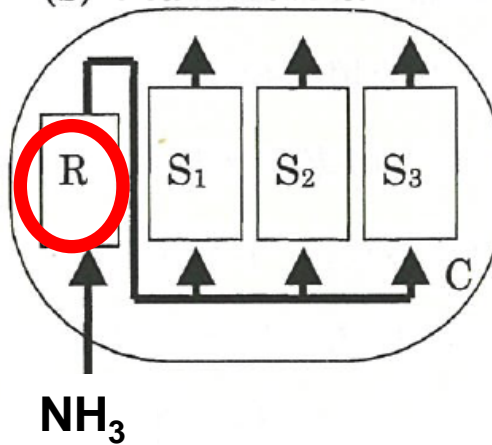
R: NH₃分解反応器, C:燃料電池室, S:SOFCスタック

(a) 外部分解



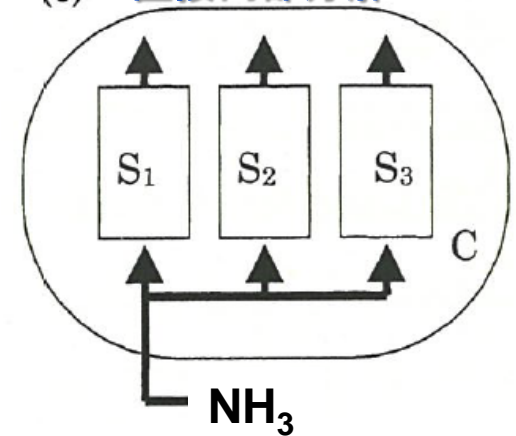
- NH₃分解触媒反応器を流路上に別途設置
- 各反応器性能を最大限に引き出すことが可能
- エネルギーロスが大きい
- システムが大型化
- 定置用途

(b) 間接内部分解



- 反応器をFC室内に設置
- 熱収支のバランスに優れたシステム設計が可能
- 定置・可搬用途

(c) 直接内部分解



- NH₃分解反応器の設置不要
- NH₃分解と発電反応を電極上で同時に実現
- システムの簡素化が可能
- 多機能化電極の開発が必要
- 熱管理が重要
- 定置・可搬用途

目標

アンモニアをエネルギーキャリアとする社会の構築や実現に向けた、その利用に関しての物質・エネルギー変換の基盤技術開発を目標とする。アンモニアをエネルギーキャリアとして捉えた場合に想定される3種類の高効率な利用方法について並行して研究開発を推進する。

1) アンモニア分解・高純度水素発生技術の開発

アンモニアから水素を効果的に取り出す手法を確立することを目的として、アンモニア分解技術、接触分解触媒技術、アンモニア除去技術、アンモニア分解・高純度水素発生システムの研究開発を実施する。

2) アンモニアを燃料とする燃料電池システムの検討

アンモニア分解技術である熱触媒接触分解反応と燃料電池を組み合わせた高効率なアンモニア利用発電技術の確立を目指して、分解触媒、燃料電池燃料極、燃料電池セル及びシステムについて検討し、優位性と動作条件、劣化要因などについて明確にする。

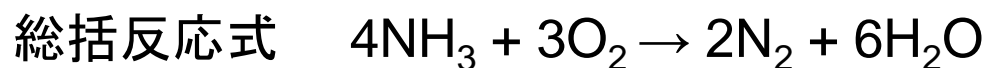
3) アンモニア燃焼技術開発

熱機関を用いた燃焼によるエネルギー変換および燃焼熱の直接利用について検討を進める。アンモニア燃焼について、排出ガス低NO_x化技術、燃焼強化技術、火炎伝熱強化技術における課題を解決し、実用化への可能性を明確化する。

アンモニア直接燃焼グループ

低炭素社会実現に向けたアンモニア直接燃焼の有用性

- 1) CO₂無排出(カーボンフリー)燃焼の実現



- 2) 全世界のエネルギー生産80%を占める燃焼のエネルギーインフラを活用できる

対象とするエネルギー部門

発電, 運輸, 工業部門

発電は分散型エネルギーシステムとして

対象とするエネルギー機器

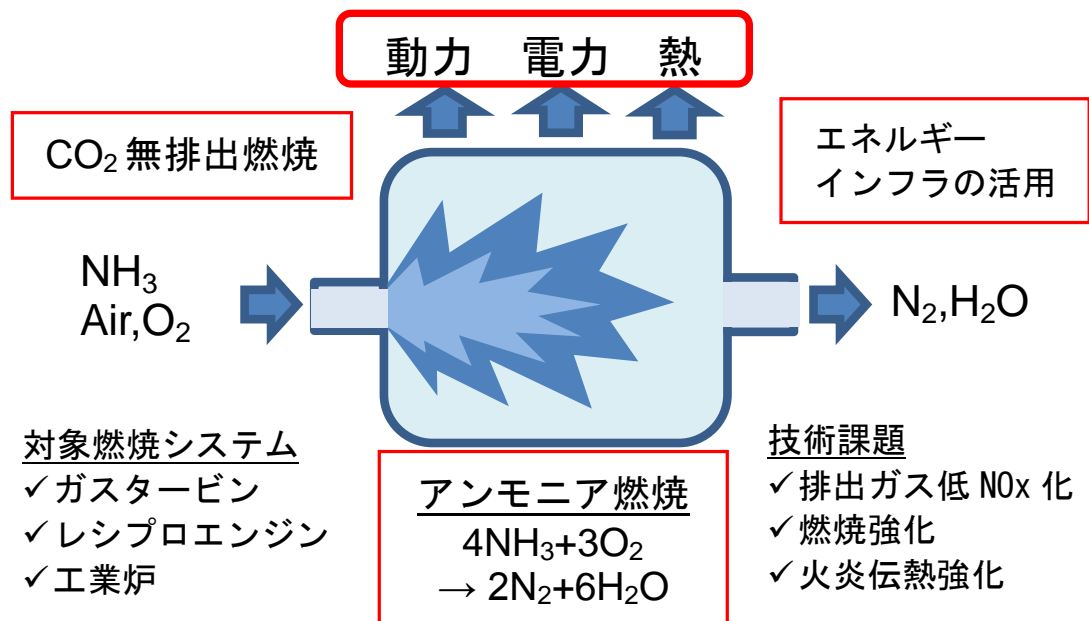
ガスタービン, レシプロエンジン, 工業炉

燃焼システム全体の70%程度に関する

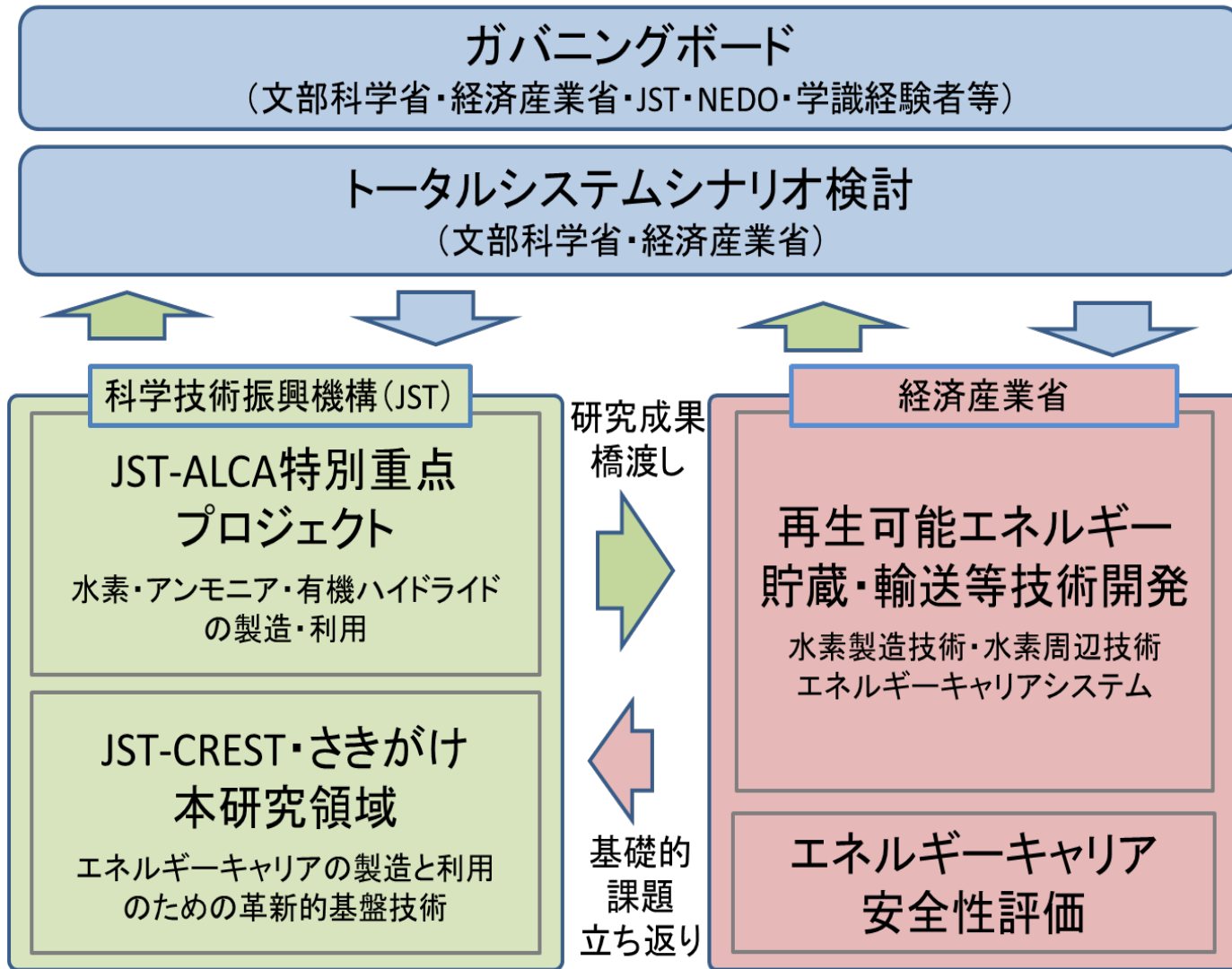
アンモニア直接燃焼グループの数値目標：プロジェクト終了時

- 分散型ガスタービンコージェネレーションの総合効率60%以上
- レシプロエンジンの燃焼効率98%以上
- 工業炉の加熱効率55%以上
- いずれも環境基準に適合する低NO_x燃焼

これらは現在の炭化水素高性能燃焼システムの性能基準に概ね等しい



国内におけるエネルギーキャリア研究開発体制



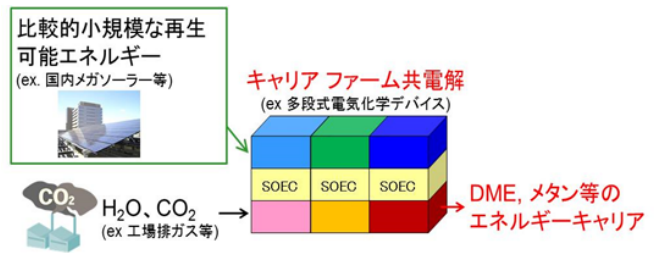
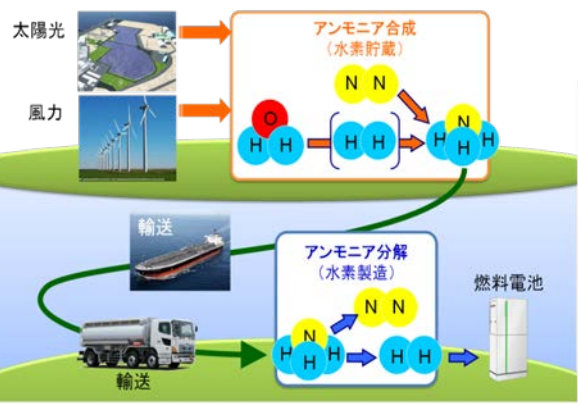
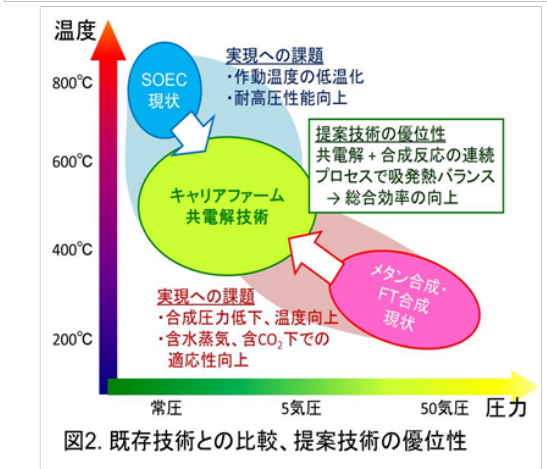


図1. キャリアファーム共電解技術の概念図

表1. エネルギーキャリア (DME) 合成システム効率試算

	前段	後段	総合効率
既存プロセス	CH ₄ 改質 / 80%	DME合成 / 85%	68%
アルカリ水電解	水電解 / 73%	DME合成 / 71%	51%
本提案	共電解 / 83%	DME合成 / 85%	71%



ギ酸からの高圧・高品質な水素の連続供給システムの開発

触媒技術 **ギ酸 (HCO₂H)** **高圧技術**

- ・高エネルギー効率
 - ・COフリー
 - ・水中反応
 - ・高圧水素供給
 - ・完全分解
- ・高圧プロセス技術による水素ガスの濃縮・精製技術



例: 8 M(35%)ギ酸水溶液、
反応温度 80 °C
イリジウム1 g, 1時間あたり、1 MPaの水素の供給量 **4.2 m³**

他の化学系液体燃料からでは得られない優れた特性を持つ水素供給

25年度CREST採択テーマ

平成25年度戦略的創造研究推進事業(CREST・さきがけ)新規採択課題

再生可能エネルギーからのエネルギーキャリアの製造とその利用のための革新的基盤技術の創出

1.CREST

氏名	機関名	所属部署名	役職名	研究課題名
永岡勝俊	大分大学	工学部	准教授	エネルギーキャリアとしてのアンモニアを合成・分解するための特殊反応場の構築に関する基盤技術の創成
姫田雄一郎	産業技術総合研究所	エネルギー技術研究部門	主任研究員	ギ酸の脱水素化反応による高圧水素の高効率製造技術の開発
藤代芳伸	産業技術総合研究所	先進製品プロセス研究部門	研究グループ長	新規固体酸化物形共電解反応セルを用いた革新的エネルギーキャリア合成技術(キャリアファーム共電解技術)の開発

2.さきがけ

氏名	機関名	所属部署名	役職名	研究課題名
青木芳尚	北海道大学	大学院工学研究院	准教授	中温領域で作動する直接アンモニア形水素膜燃料電池の創製
大木靖弘	名古屋大学	大学院理学研究科	准教授	鉄クラスター担持触媒による革新的アンモニア合成法の開発
中村寿	東北大学	流体科学研究所	助教	低エクセルギー損失・CO ₂ 無排出燃焼の実現に向けたアンモニア燃焼化学反応機構の解明
日隈聡士	京都大学	学際融合教育研究推進センター	特定助教	ゼロエミッションを実現するアンモニア燃焼触媒の物質設計と応用