

公開用

# 終 了 報 告 書

S I P (戦略的イノベーション創造プログラム)

課題名「エネルギーキャリア」

研究開発テーマ名「アンモニア燃料電池」

H26 年度～H30 年度

研究責任者：京都大学  
教授 江口 浩一

## 目次

1. 本研究の目的	1
2. 研究実施体制	1
3. 研究成果	2
3-1. SOFC スタックの開発	
3-2. オートサーマル分解触媒反応器の開発	
3-3. アンモニア分解反応-SOFC システム 3 方式の性能比較	
3-4. SOFC スタックの性能・耐久性評価	
3-5. 1kW 級アンモニア供給 SOFC システムの開発	
3-6. アンモニア接触分解触媒反応器-アニオン交換膜形燃料電池	
3-7. まとめ	
3-8. 今後の課題	
4. 外部発表実績	4
5. 特許出願実績	4

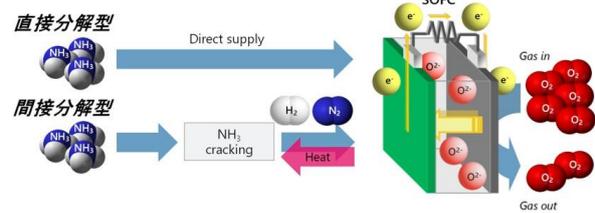
### 別添：各研究機関終了報告書

- ・ 国立大学法人京都大学
- ・ 株式会社ノリタケカンパニーリミテド
- ・ 株式会社日本触媒
- ・ 株式会社豊田自動織機
- ・ 三井化学株式会社
- ・ 株式会社トクヤマ
- ・ 株式会社 IHI

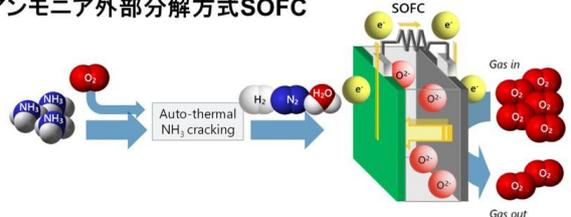
## 1. 本研究の目的

アンモニア分解反応器と固体酸化物形燃料電池（SOFC）、アニオン交換膜形燃料電池（AEMFC）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す。前段にアンモニア分解反応器を設置し、分解生成物を燃料電池に供給するシステム及び分解反応器を使用せず電極上で直接分解と発電を行うシステムを開発する。これらの方式について、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する。より具体的には、アンモニアを燃料とする燃料電池システムの効率や燃料としての適応性、劣化要因や最適な構成などについて、各構成材料の単体試験だけでなく数100W～1kW級スタック及びホットモジュールの発電試験、実証試験から明確にする。

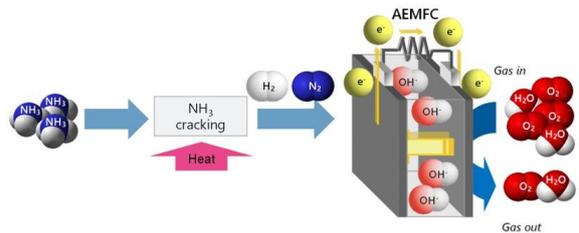
### ➤ アンモニア内部分解方式固体酸化物形燃料電池（SOFC）



### ➤ アンモニア外部分解方式SOFC



### ➤ アンモニア分解触媒ーアニオン交換膜形燃料電池（AEMFC）



## 2. 研究実施体制

### アンモニア燃料電池チーム 江口浩一（京都大学）

#### アンモニア接触分解触媒の開発

**京都大学:** 非貴金属系分解触媒の開発、速度論的解析とモデリング  
**三井化学:** 高効率・高耐久性触媒の開発

#### 内部分解方式（SOFCーアンモニア接触分解触媒反応器システム）

**京都大学:** 燃料電池発電実験、モデリング  
**IHI:** 直接アンモニア供給SOFCシステムの発電実験  
**ノリタケ:** SOFCセル・スタックの開発  
**三井化学:** SOFC燃料極触媒の開発  
**トクヤマ:** 燃料電池発電実験

#### 外部分解方式（SOFCーオートサーマル分解触媒反応器システム）

**京都大学:** SOFCー分解触媒反応器システムの試験  
**ノリタケ:** SOFCセル・スタックの開発  
**日本触媒:** NH<sub>3</sub>分解触媒の開発、燃料電池発電  
**豊田自動織機:** NH<sub>3</sub>分解システムの設計・試作

#### 1kW級直接アンモニア供給SOFCシステムの開発

**京都大学:** 直接アンモニア供給SOFCの評価  
**IHI:** 直接アンモニア供給SOFCシステムの設計・開発  
**ノリタケ:** SOFCスタックの開発

#### アンモニア分解触媒ーアニオン交換膜形燃料電池

**京都大学:** 分解触媒との結合、中温作動燃料電池、モデリング  
**トクヤマ:** 燃料電池発電実験  
**三井化学:** アンモニア分解反応器の開発

### 3. 研究成果

#### 3-1. SOFC スタックの開発

アンモニア燃料に適用するための各種部材を選定し、アンモニア燃料専用の新規の SOFC スタックを開発した (図 1)。特に、アンモニア燃料をリークなく、封止できる特殊なガラスの開発に成功した。またスタックの性能安定性を向上させるために、セパレータに改良を施した。



図 1. 開発したアンモニア SOFC スタック

#### 3-2. オートサーマル分解触媒反応器の開発

SOFC へのアンモニア燃料供給方式の一つとして、SOFC の前段にオートサーマル (ATR) 分解反応器 (自己熱反応器) を設置したシステムの開発を行った。ATR 分解反応器 (図 2) には、アンモニアと空気の混合ガスを部分燃焼する触媒ハニカムを搭載した。起動用電気ヒーターで 200℃ まで升温し着火、130 秒後に出口ガス温度が 500℃ に達した。以降はアンモニア燃焼熱で自立してアンモニアを分解した。触媒の性能、耐久性を評価したところ、初期の転化率は 85.6%、1,000 h 後の転化率は 81.0% であり、劣化率は 5.4% であった。本技術は、将来、アンモニアを燃料とする SOFC の外部加熱によらない高速起動の可能性を実証した。

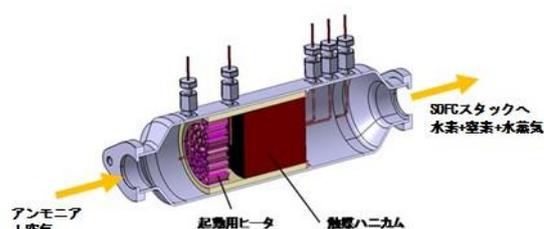


図 2. SOFC 用オートサーマル反応器

SOFC スタック評価時に、これまでは水素供給下で升温を行ってきた。そこで、SOFC システムをよりシンプルにするため、スタックの起動升温用の水素インフラの削減を目的として、スタック升温時における燃料極への流通ガスを水素から ATR 分解ガスに変えたときの SOFC スタックへの影響を確認した。その結果、ATR 分解ガスを供給して SOFC スタックの起動升温を行っても、水素供給下での起動升温の場合と同等の発電性能が得られ、水素インフラを必要としないシステム (図 3) を構築できる可能性が期待された。

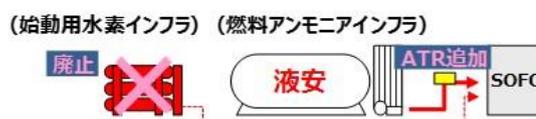


図 3. SOFC システムの起動用インフラの概略

#### 3-3. アンモニア分解反応-SOFC システム 3 方式の性能比較

SOFC 単セル 10 段を積層したスタックを用い、3 方式 (直接内部分解方式、間接内部分解方式、外部分解方式) 及び  $H_2/N_2$  混合ガス ( $H_2:N_2=3:1$ ) 供給下における電池性能を比較した (図 4)。間接内部分解方式では、アンモニアを供給すると前段に設置した触媒によりアンモニアの分解反応が進行するため、スタックの性能は、 $H_2/N_2$  混合ガスを供給した場合と同等であった。直接内部分解方式、間接内部分解方式、外部分解方式において、それぞれ 232、250、234 W の最大出力が得られた。発電性能とシステム構成を考慮して、SOFC スタックの耐久性評価には、直接内部分解方式

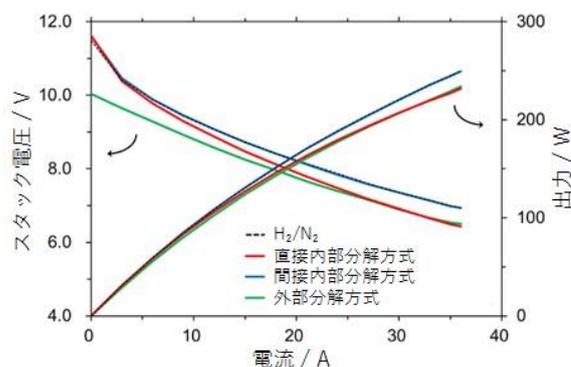


図 4. 各方式の SOFC スタックの電流-電圧及び電流-出力特性

と間接内部分解方式を採用した。また、ホットモジュール化、及びシステム化に展開する方式として直接内部分解方式を中心に推進し、外部分解方式はシステム起動用としての可能性を検討した。

### 3-4. SOFC スタックの性能・耐久性評価

SOFC 単セル 30 段を積層した SOFC スタックについて、アンモニア燃料を直接供給して発電を行ったところ、純水素と比較して、同等レベルの良好な発電特性が確認された (図 5)。出力は 1 kW 以上を達成し、より実用規模に近い出力が得られるスタックの開発に成功した。また SOFC の直流発電効率は 1 kW の規模ながら 50%を超える高い値が達成された。

直接内部分解方式 (10 段スタック) 及び間接内部分解方式 (30 段スタック) について、運転温度 750 °C、燃料利用率 80%の条件において、約 1,000 h の耐久試験を実施した (図 6)。開始 1 時間後の直流発電効率は直接内部分解方式で 53.9%、間接内部分解方式で 56.6%であった。各システムの劣化率はともに 0% kh<sup>-1</sup> であり、アンモニアを燃料とした高耐久性を有する SOFC スタックの開発に成功した。

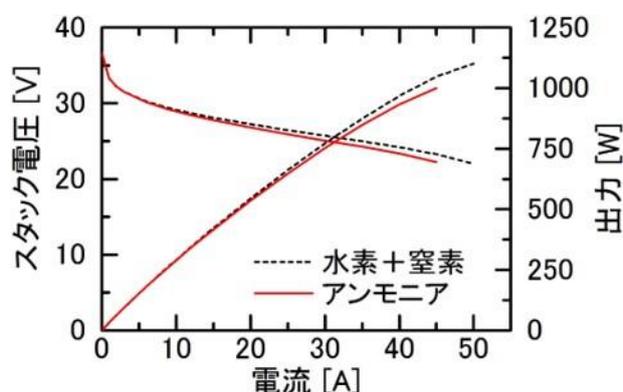


図 5. 水素及びアンモニア燃料供給下、SOFC スタックの電流-電圧及び電流-出力特性

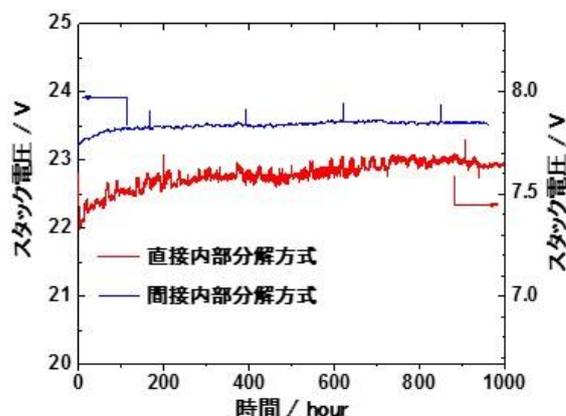


図 6. SOFC スタックの電圧の経時変化

### 3-5. 1kW 級アンモニア供給 SOFC システムの開発

まずホットモジュールの開発を実施した。スタックやホットモジュール支持構造、熱交換器や断熱材の配置を検討することで、試作したホットモジュールが熱自立運転できることを確認した。次に SOFC 発電システムの開発を行った。システムパッケージ内の熱流体解析をもとに、補器類の配置や換気風量などを検討した。完成したシステム (図 7) は自動制御により安定に運転 (昇温～定常発電運転～降温) することができた (図 8)。また熱自立運転が可能であり、直流発電効率 56.0%を達成した。



図 7. 完成した発電システム (上部パネルを外した状態)

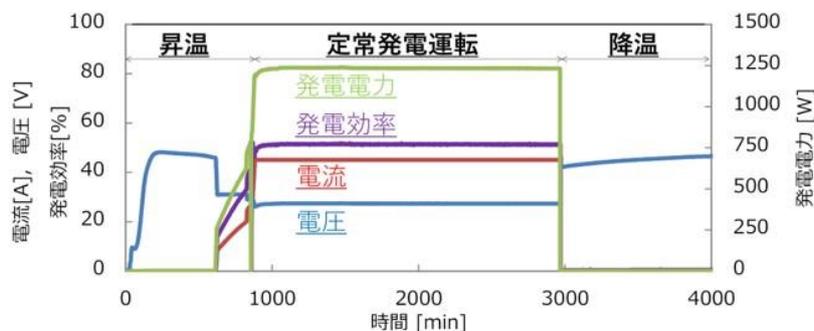


図 8. 1 kW 級アンモニア供給 SOFC の電流、電圧、発電電力、発電効率の経時変化

### 3-6. アンモニア接触分解触媒反応器—アニオン交換膜形燃料電池

アンモニアを利用した燃料電池システムの一つとして、接触分解反応器とアニオン交換膜形燃料電池 (AEMFC) を組み合わせた発電システムを検討した (図 9)。接触分解反応器には Ni 系触媒を搭載し、AEMFC スタック (10 セル) にアンモニアの分解により生成したガスを供給した。250 W の出力を達成し、分解ガスの組成を模擬したガス (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ガス) を供給した場合と、同等の性能が得られた。その結果、供給ガス中の残存 NH<sub>3</sub> の AEMFC の性能への影響は小さいことが明らかとなった。

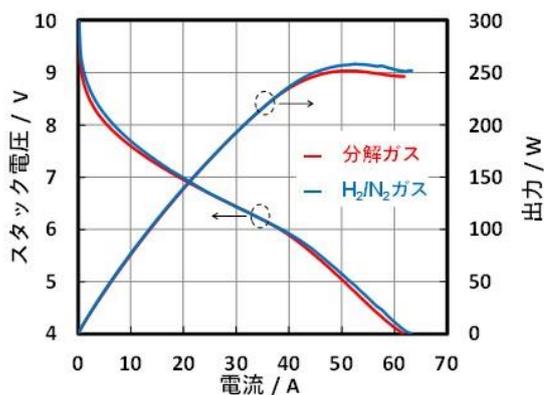


図 9. AEMFC スタックの電流—電圧及び電流—出力特性

また、新しく 20 セルを搭載した AEMFC スタックを開発した。水素を燃料として発電試験を行ったところ、550 W の出力が得られ、スケールアップが可能であることが示された。

### 3-7. まとめ

アンモニア燃料に対応可能な 1 kW 級 SOFC スタックの開発に成功した。直接内部分解型及び間接内部分解型において、高い効率を安定に 1,000 h 維持した発電が可能であることが示された。本スタックを搭載したホットモジュール及びシステムを開発し、安定な自動制御運転を実証した。また ATR 反応器を開発し、SOFC の外部加熱によらない高速起動の可能性を示した。

アンモニア接触分解反応器—AEMFC システムで出力 250 W を達成した。AEMFC への供給ガス中に残存する NH<sub>3</sub> の発電性能への影響は小さいことを明らかにした。

### 3-8. 今後の課題

開発したアンモニア SOFC システムの長期運転時の安定性や負荷変動に対する応答性など、より実用的な運転での評価を実施する。スタックだけでなく、使用部材のアンモニア耐性を確認し、最適なシステム構成、運転方法を明らかにする。また起動や停止の際に排出ガスに含まれるアンモニアの処理方法も重要な課題となる。今後、引き続き参画機関で連携して開発を推進する予定である。

## 4. 外部発表実績

(単位：件数)

学会発表	講演	査読付論文	査読なし論文	取材	合計
65	8	23	8	14	118

## 5. 特許出願実績

	出願番号	発明の名称	出願年月日	出願人
1	特願2014-188291	水素の製造方法および水素製造用触媒	2014.9.16	国立大学法人京都大学 三井化学株式会社
2	特願2014-196630	酸化触媒組成物、およびこれを用	2014.9.26	国立大学法人京都大学

		いた燃料電池		株式会社トクヤマ
3	特願2014-199741 PCT/JP2015/077572	アニオン膜型燃料電池用の燃料ガス用付臭剤、燃料ガス及びアニオン膜型燃料電池を用いた発電システム	2014.9.30	株式会社トクヤマ
4	特願2015-003899	アンモニアを燃料とする発電装置および該発電装置を用いた発電方法	2015.1.13	株式会社日本触媒 株式会社豊田自動織機
5	特願2015-007971	燃料電池システム	2015.1.19	株式会社日本触媒 株式会社豊田自動織機
6	特願2015-021679	燃料電池システム	2015.2.6	株式会社トクヤマ
7	特願2015-039597	陰イオン交換膜型燃料電池の運転方法及び燃料電池システム	2015.2.27	株式会社トクヤマ
8	特願2015-084327	水素の製造方法および水素製造用触媒	2015.4.16	国立大学法人京都大学 三井化学株式会社
9	特願2015-173229	燃料極材料、固体酸化物形燃料電池用セル、水素製造用触媒及び水素製造方法	2015.9.2	国立大学法人京都大学 三井化学株式会社
10	PCT/JP2016/50358	燃料電池システム、発電方法、及び発電装置	2016.1.7	株式会社日本触媒 株式会社豊田自動織機
11	特願2016-078687	アンモニア燃焼触媒	2016.4.11	国立大学法人京都大学
12	特願2016-161923	アンモニア分解用触媒およびこの触媒を用いた水素含有ガスの製造方法	2016.7.1	株式会社日本触媒
13	特願2016-220843	水素生成装置	2016.11.11	株式会社豊田自動織機
14	特願2017-094844	金属インターコネクタとこれを備えた固体酸化物形燃料電池スタック	2017.5.11	株式会社ノリタケカンパニーリミテド
15	特願2017-127385	水素の製造方法及び水素製造用触媒	2017.6.29	国立大学法人京都大学 三井化学株式会社
16	特願2017-175880	燃料電池システム	2017.9.13	株式会社豊田自動織機
17	特願2018-120113	水素製造装置	2018.6.25	株式会社豊田自動織機
18		燃料電池システムおよび燃料電池システムの運転方法		株式会社IHI
19		燃料電池システムおよび燃料電池システムの運転方法		株式会社IHI