公開用

終了報告書

SIP(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」

研究題目「アンモニア分解ー燃料電池システムの要素技術開発と実証研究」

研究開発期間:平成26年7月1日~平成31年3月31日 研究担当者:江口 浩一 所属研究機関:京都大学 目次

 2.研究開発目標とマイルストーン ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	1. 本研究の目的 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
 3.研究開発実施内容 8 3-1.アンモニア接触分解触媒の開発・ 8 3-1-1.希土類酸化物担持 Ni 触媒 8 3-1-2.NiY203 触媒へのアルカリ土類成分添加効果・ 12 3-1-3. 複合酸化物担持 Ni 触媒の開発・ 3-1-4. 水蒸気存在下におけるアンモニア分解反応 16 3-2.アンモニアを燃料とした SOFC ボタンセルの性能評価・ 18 3-2-1.3 方式 (直接内部分解型、開接内部分解型、AP部分解型)における性能 評価・ 2-2-3. プロトン導電性電解質を用いたアンモニア燃料電池の低温作動化 20 3-3.直接内部分解型 SOFC 平板単セルの性能評価・ 21 3-4.アンモニア SOFC の熟流体シミュレーション 3-4.アンモニア内部分解型、SOFC マ板単セルの生能評価・ 23 3-4.アンモニア SOFC の熟流体シミュレーション 3-4-3.SOFC セルの熟流体シミュレーション 3-4-3.SOFC セルの熟流体シミュレーション 3-5-1.SOFC ショートスタック性能評価・ 3-5-3.Tンモニア内部分解型 SOFC の初期特性評価・ 3-5-4.1kW 級直接内部分解型 SOFC の初期特性評価・ 3-5-5.1000時間耐久試験・ 3-5-5.1000時間耐久試験・ 3-6-1.アルモニア分解触媒ーアニオン交換膜形燃料電池の開発・ 3-6-1.アルカリ条件下における Pt および Pd 電極上でのアンモニア酸化メカ 3-6-3.AEMFC 性能のアンモニア濃度依存性・ 3-6-3.AEMFC 性能のアンモニア濃度依存性・ 3-6-4.中温向けアニオン伝導型電解質材料の開発・ 4-4 4.外部発表実績 4-5 5.特許出酶実績 5.特許出酶実績 	2. 研究開発目標とマイルストーン ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
 ************************************	 3.研究開発実施内容 3-1.アンモニア接触分解触媒の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
 3-5. アンモニア内部分解型、および外部分解型 SOFC スタックの開発・・・29 3-5-1. SOFC ショートスタック性能評価・・・・・・・・29 3-5-2. 1kW 級直接内部分解型 SOFC の初期特性評価・・・・・・30 3-5-3. アンモニアによる金属部材の耐腐食性評価・・・・・・32 3-5-4. 1kW 級間接内部分解型 SOFC の初期特性評価・・・・・・33 3-5-5. 1000 時間耐久試験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	 響・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
 3-6. アンモニア分解触媒-アニオン交換膜形燃料電池の開発・・・・・・・38 3-6-1. アルカリ条件下における Pt および Pd 電極上でのアンモニア酸化メカ ニズムの解析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	 3-5. アンモニア内部分解型、および外部分解型 SOFC スタックの開発・・・29 3-5-1. SOFC ショートスタック性能評価・・・・・・・・・・29 3-5-2. 1kW 級直接内部分解型 SOFC の初期特性評価・・・・・・・・30 3-5-3. アンモニアによる金属部材の耐腐食性評価・・・・・・・・32 3-5-4. 1kW 級間接内部分解型 SOFC の初期特性評価・・・・・・・・35 3-5-5. 1000 時間耐久試験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
3-8. 今後の課題・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	 3-6. アンモニア分解触媒-アニオン交換膜形燃料電池の開発・・・・・・38 3-6-1. アルカリ条件下における Pt および Pd 電極上でのアンモニア酸化メカ ニズムの解析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
4. アロア元 ((ス)) 5. 特許出願実績・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	3-8. 今後の課題・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	4. 2r 即光衣夫頑5. 特許出願実績4. ************************************

6. 参考文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・51

図表一覧

図 1. 10wt.% Ni/MO_x 触媒(*M* = Al, Y, La, Ce, Sm, Gd)の 550 ℃ におけるアンモニア転化率の接触時間 依存性。

図 2.10wt.% Ni/MO_x 触媒(M=Al, Y, La, Ce, Sm, Gd)の 550 ℃ における反応速度の接触時間依存性。

図 3. 種々の 40wt.% Ni/Y2O3のアンモニア転化率。

図 4. 種々の方法で調製した Y₂O₃ 担体の XRD パターン。

図 5. 種々の Ni/Y₂O₃のアンモニア転化率。

図 6. NH₃-TPSR における 5wt.% MO-40wt.% Ni/Y₂O₃ (M = Ca, Sr, Ba)からの N₂ 脱離挙動。

図 7. 10wt.% Ni/Y₂O₃、40wt.% Ni/Y₂O₃、5wt.% SrO-40wt.% Ni/Y₂O₃ 触媒の 450℃ におけるアンモニア 転化率の接触時間依存性。

図 8. 種々の複合酸化物担持 Ni 触媒の 500、550℃ におけるアンモニア転化率(Ni 担持量: 40wt.%)。

図 9. 700°C、Ni-YSZ を用いたアンモニア分解反応におけるアンモニア転化率の経時変化。NH₃: 63.6 vol.%, H₂O: 0-12.7 vol.% (H₂O/NH₃ = 0-20 vol.%), Ar balance。

図 10.700℃、Ni-YSZ を用いたアンモニア分解反応における最初の乾燥条件(Dry_{1st})に対する加湿条件 (Wet)および乾燥条件(Dry_{1st})の相対転化率。NH₃: 63.6 vol.%, H₂O: 0–12.7 vol.% (H₂O/NH₃ = 0–20 vol.%), Ar balance。

図 11. 様々な温度での Ni-YSZ を用いたアンモニア分解反応におけるアンモニア転化率の経時変化。 NH₃: 63.6 vol.%, H₂O: 0, 12.7 vol.%, Ar balance。

図 12. 乾燥および加湿条件下での Ni-YSZ を用いたアンモニア分解反応におけるアンモニア転化率の 温度依存性、乾燥条件に対する加湿条件の相対転化率。NH₃: 63.6 vol.%, H₂O: 0, 12.7 vol.%, Ar balance。 図 13.700°C、Ni-YSZ を用いたアンモニア分解反応におけるアンモニア転化率の経時変化。NH₃: 63.6 vol.%, H₂O: 0, 12.7 vol.%, Ar balance。ガス置換条件: Ar または H₂ で 1 h。

図 14. 様々な Ni 触媒を用いたアンモニア分解反応における乾燥条件に対する加湿条件の相対転化率。 NH₃: 63.6 vol.%, H₂O: 0, 12.7 vol.%, Ar balance。

図 15. 直接内部分解型 SOFC ボタンセルの各運転温度における I-V 特性。

図 16. 間接内部分解型 SOFC ボタンセルの I–V 特性。運転温度: 700℃。

図 17. 外部分解型 SOFC ボタンセルの各 A/F 比における I-V 特性。運転温度: 700°C。

図 18. Ni-YSZ 燃料極支持型ボタンセルの各水蒸気濃度における I-V 特性。運転温度: 700℃。

図 19. 各燃料極材料におけるアンモニア転化率の温度依存性。

図 20. Ni-BCY 燃料極支持型ボタンセルの各運転温度における I-V 特性。

図 21. Ni-BZY20, Ni-BZY10, Ni-BCY10, Ni-BCS10, Ni-BCC10, Ni-YSZ のアンモニア転化率。

図 22. Ni-BZY20, Ni-BZY10, Ni-YSZ におけるアンモニア分解反応速度のアンモニア濃度依存性。反応温度: 500°C、反応ガス: 30% H₂-x% NH₃-(70-x)% Ar, (x = 15-30)、空間速度: 10,000 L kg⁻¹ h⁻¹。

図 23. Ni-BZY20, Ni-BZY10, Ni-YSZ におけるアンモニア分解反応速度の水素濃度依存性。反応温度: 500°C、反応ガス: x% H₂-30% NH₃-(70-x)% Ar, (x = 10-30)、空間速度: 10,000 L kg⁻¹ h⁻¹。

図 24. Ni-BZY20, Ni-YSZ におけるアンモニア転化率と水蒸気濃度の関係。反応温度: 600℃、反応ガス: 42.8% NH₃-x% H₂O-(57.2-x)% Ar, (x = 0, 5, 10, 15, 20)、空間速度: 28,000 L kg⁻¹ h⁻¹。

図 25. 燃料極支持型セル(Ni-BZY20|BZY20|Pt)の電流電圧特性。燃料極ガス: 66.7% NH₃-1.6% H₂O-31.7% Ar または 60.0% H₂-1.0% H₂O-39.0% Ar、空気極ガス: O₂。

- 図 26. 平板型 SOFC 単セルの構成部材。
- 図 27. 直接内部分解型 SOFC 平板セルの(a) I-V 特性および(b) インピーダンス測定結果。
- 図 28. 供給ガス組成とアンモニア分解量の関係。
- 図 29. 温度と反応速度定数の関係。
- 図 30. Ni-YSZ 多孔質電極の 3 次元微構造。
- 図 31. 熱画像取得のための実験装置。
- 図 32. Ni-YSZ 触媒上における温度降下。
- 図 33. 温度降下量の分布。(a)実験、(b)計算。
- 図 34. 計算領域の模式図。
- 図 35. 電流電圧特性。
- 図 36. 燃料極および燃料流路におけるガス濃度分布。
- 図 37. セル流れ方向の温度および電気化学反応量分布。
- 図 38. SOFC ショートスタック概略図。
- 図 39. 各方式の SOFC ショートスタック性能比較。
- 図 40. 直接内部分解型 SOFC ショートスタックの連続耐久における電圧および出力推移。
- 図 41. ノリタケ製 30 段スタックの概観。
- 図 42. スタック評価装置の外観。
- 図 43. 純アンモニアおよび分解ガスを供給した場合の電流電圧特性。
- 図 44. セル間の電圧のばらつき。
- 図 45. 電流 45 A における利用率特性。
- 図 46. 燃料利用率 80%における電圧と発電効率。
- 図 47. 金属腐食試験装置。
- 図 48. 金属試料の長さ方向における温度分布。
- 図 49. 各金属試料を 100h アンモニアに暴露した際に生成した窒化ニッケル厚みと温度の関係。
- 図 50. Inconel 600、Monel 400 に生成した窒化ニッケル厚みと温度の関係。
- 図 51. Inconel 600、Alloy 625 に生成した窒化ニッケル厚みと温度の関係。
- 図 52. 事前分解触媒を使用した際の電流電圧特性。
- 図 53. 電流 30 A における利用率特性。
- 図 54. 耐久試験における平均セル電圧の推移。
- 図 55.0.1 M NH₃-0.25 M KOH における Pt 電極のリニアスイープボルタモグラム及び同時に得られた IR スペクトル。電位掃引速度: 20 mV sec⁻¹。
- 図 56.0.1 M NH₃-0.25 M KOH における Pd 電極のリニアスイープボルタモグラム及び同時に得られた IR スペクトル。電位掃引速度: 20 mV sec⁻¹。
- 図 57. Pt および Pd 電極上におけるアンモニア酸化メカニズム。
- 図 58.1 M KOH-0.1 M NH₃ 中における各種 Pt 触媒のリニアスイープボルタモグラム。測定温度: 25℃。
- 図 59. AEMFC ボタンセル性能のアンモニア濃度依存性。運転温度: 50℃。
- 図 60. (Na,K)OH/MgO 複合体の昇温過程における導電率の温度依存性。
- 表 1. 10wt.% Ni/MO_x触媒(*M* = Al, Y, La, Ce, Sm, Gd)におけるアンモニア接触分解反応の反応次数、 Ni 表面積、450℃での転化率、TOF 値
- 表 2. 担体と 40wt.% Ni/Y₂O₃ 触媒の比表面積
- 表 3. Y₂O₃の調製条件、比表面積、結晶子径および NiO/Y₂O₃の比表面積、Y₂O₃結晶子径、NiO 結晶子 径

表 4. 10wt.% Ni/Y₂O₃、40wt.% Ni/Y₂O₃、5wt.% SrO-40wt.% Ni/Y₂O₃におけるアンモニア接触分解反応の反応次数

- 表 5. 金属腐食試験に使用した金属材料の組成
- 表 6. アンモニア SOFC スタック耐久試験の条件
- 表 7. 各 MgO の BET 表面積

1. 本研究の目的

CO2の排出量の大幅削減には、脱化石燃料や低炭素社会を進め、再生可能エネルギーの大規模利用 や水素社会の普及が必要とされる。しかし、水素は貯蔵や輸送に関して、技術的なハードルを多く抱 えており、純水素を使用したシステムの構築は困難をともなう。また、太陽光や風力などの再生可能 エネルギーは生産地が一般には都市部など消費地の遠隔にあり、さらに時間や季節、天候によって得 られるエネルギー量が大きく変動する。クリーンで、かつ量的なポテンシャルも備えている再生可能 エネルギーを大規模に利用するためには、エネルギー源となる水素を含む化学物質(エネルギーキャ リア)に変換し、これを消費地まで運搬して最適の形でエネルギーに戻すようなシステムの構築が必 要となる。アンモニアは、肥料原料や汎用化学品原料として大量に使用され、その製造は Haber-Bosch 法として確立されている。また、沸点が-33℃ であり、水素と比較して容易に液化され、その体積当 たりの水素貯蔵量は約 18wt%と水素吸蔵合金や高圧水素に比してはるかに高密度である。さらに液体 水素、有機ハイドライドに比しても水素貯蔵量は大きく、次世代の低炭素社会を担うエネルギーキャ リアとしての可能性を十分に秘めている。

水素の動力へのエネルギー変換システムとして内燃機関や燃料電池があるが、燃料電池の電気エネ ルギー変換効率(50-60%)は内燃機関(40%)に比べ高いために、クリーンで燃費に優れた電力への 高効率変換技術として実績を挙げつつあり、分散型、移動用、火力代替と様々な展開が考えられる。

本研究においては、燃料電池デバイスにアンモニアを直接または分解した後に導入して高効率な発 電を達成し、さらに発生した熱を有効にシステム内または外部で利用する技術を確立することを目的 とする。

まず、触媒による熱的なアンモニア接触分解は、現時点で最も実現性の高いアンモニアからの水素 製造法であり、触媒探索からモデル実験に至るまで幅広く検討する。また、アンモニア分解ガスを、 残存アンモニアに影響されにくい、固体酸化物形燃料電池(SOFC)及びアニオン交換膜形燃料電池

(AEMFC)に供給することを目的として触媒開発を行う。元素戦略の観点から、主に非貴金属群から 安価な材料候補を探索し、担体効果を最大限に利用した触媒系を開発する。燃料電池システムとして の適合性に重点を置くため、各触媒の速度パラメータを明確にして、反応器のモデリングによりシス テムとしての評価を行う。

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は発熱反応で運転温度領域が 700-900℃ と、アンモニア接触分解 反応温度に近く、両者を組み合わせることにより、高効率なアンモニア利用発電技術が構成できると 考えられる。両者の組み合わせには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 供給する外部分解方式、燃料電池の高温室内に分解反応器を設置する間接内部分解方式、さらに分解 反応器を使用せず電極上で直接分解と発電を行う直接内部分解型 SOFC が考えられるが、これら3種 の発電方式について、それぞれの特徴と最適な動作条件、劣化要因などについて早い段階で明確にし、 平成 30 年度末までに、1kW 級アンモニア SOFC システムの実証運転試験を行いアンモニア燃料 SOFC システムとしての有効性を明確にする。

また、アンモニア分解触媒-低温作動のアニオン交換膜形燃料電池(AEMFC)についても同様にボ タンセル、単セル、ショートスタックと材料開発だけでなくスケールアップの検討を進め、問題点や 特徴、効率を明確にする。このような性能に関するデータとモデリングを組み合わせることにより SOFC や PEMFC システムと比較が可能となるため、用途のすみわけや新たな展開領域が開拓できる ものと考えられる。

本研究開発テーマでは、アンモニア分解反応-燃料電池発電システムの基本的特性や最適材料の開 発など要素技術に関する検討を行うと共に、すでに実用化されている家庭用燃料電池に近い 1kW ク ラスのシステムで有効性を実証し、化石燃料とのエネルギー効率および環境負荷の比較、大型化に向 けた課題などを明確にする。

アンモニア接触分解触媒の開発

アンモニア分解技術として一般的な、熱触媒接触分解反応(クラッキング反応)は吸熱反応であり、 600°C 程度より高温で進行する。これまでに、分解触媒としては Ru を活性種とする担持触媒が高性能 であることが知られている。しかし、Ru は希少な資源であり、安価な触媒の開発が不可欠である。そ こで、本研究開発では、非 Ru 活性種である Ni や Fe 系触媒について、担持触媒における担体効果や 添加物効果を詳細に検討し、Ru 系触媒と比較しうる活性を有する触媒を開発する。また熱流動シミュ レーションによる分解反応器内の熱分布等を解析し、最適な運転条件を決定する。

内部分解方式(SOFC-アンモニア接触分解触媒反応器システム)

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は発熱反応で運転温度領域が 700-900℃ と、アンモニア接触分解 反応温度に近く、両者を組み合わせることにより、高効率なアンモニア利用発電技術が構成できると 考えられる。SOFC は天然ガスを燃料とする家庭用小型システムが近年市場投入され、他の方式の燃 料電池システムと比較して、その発電効率の高さが実証されている。しかも、低温燃料電池の大きな 障害となるアンモニア被毒も考慮する必要はないと期待され、純アンモニア燃料供給でも動作確認が されている[1,2]。両者の組み合わせには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 池に供給する外部分解方式、燃料電池の高温室内に分解反応器を設置する間接内部分解方式、さらに 分解反応器を使用せず電極上で直接分解と発電を行う直接内部分解型 SOFC が考えられる。後者ほど システムはシンプルになるが、材料・部品の選択やシステムとしての熱マネージメントが重要な技術 となる。また、事業化を想定した場合には、これら3つの方式はそれぞれの特徴により適応するケー スが異なってくると考えられる。本提案ではこれら3種の方式について、分解触媒および分解反応器、 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、それぞれの特徴と最適な動作条件、劣 化要因などについて早い段階で明確にする。さらに3種の燃料供給方式の特徴や効率についての知見 を集積し、それぞれの適性が発揮できる応用分野と将来像を明確にする。

外部分解方式(SOFC-オートサーマル分解触媒反応器システム)

アンモニア分解技術として、吸熱反応である接触分解反応の他に、酸素を併給し、サーモニュート ラル近傍で運転するオートサーマル接触分解にも着目する。この場合、酸素を供給するため、多少の 効率の低下は避けられないが、外部からの加熱が不要であるため、起動が容易であり、装置構造がシ ンプルとなる利点がある。また分解反応で発生した熱を、後段の SOFC スタックの加熱にも利用する ことができる。分解反応器と SOFC と組み合わせたシステムを運転し、本システムの優位性を検討す る。

1kW 級直接アンモニア供給 SOFC システムの開発

lkW 級アンモニア SOFC システムの実証運転試験を行い、アンモニア燃料 SOFC システムとしての 有効性を明確にする。高温運用する SOFC は熱のマネージメントが重要であり、放熱を低く抑え、排 熱をうまく供給側に再利用する必要がある。また、アンモニア直接利用を行う場合、SOFC 内部でア ンモニアの分解吸熱反応が起こり、電池の温度制御および発電性能のバランスを最適化する必要があ る。lkW 級システムを構成する SOFC、熱交換器、原料および空気供給機器、排気処理装置などの主 要機器の仕様を最適化し、基準運転条件や運転制御方式の検討によりシステム全体の効率を高め、熱 および温度バランスの最適化が課題となる。

アンモニア分解触媒-アニオン交換膜形燃料電池の開発

炭化水素系アニオン交換高分子膜(AEM)を用いた低温作動燃料電池と、アンモニア分解触媒反応 器を組み合わせたシステムについても有効性を検討し、高温作動燃料電池とは異なる市場の開拓を目 指す。AEM はプロトン交換膜とは異なり、NH3の混入による性能低下は大幅に軽減されることから、 NH3の完全な転化や除去が不要である。そこで、実際に反応器と燃料電池を組み合わせ、設定温度に よって変化する反応器出口(燃料電池入口)アンモニア濃度と燃料電池性能の相互関係を明確にする。 燃料電池の発電効率とシステム全体の熱効率を考慮して、最適な運転条件を決定し、システムの実現 可能性を明らかにする。

SOFC と AEMFC の中間の温度(100~250°C)で動作する中温作動燃料電池は、有機材料あるいは 有機・無機ハイブリッド材料でも手の届く温度領域で使えることもあり、魅力的な分野であるがこの 温度域で使用される電解質はいまだ研究開発の段階である。この温度域では触媒の被毒が抑制される ためアンモニアの分解が不要または不十分な分解が許容され、エネルギー効率の向上や、低コスト化 が期待される。電解質材料の候補としては、アニオン伝導性材料と有機・無機材料との複合体が挙げ られるが、幅広い材料群の検討を進める。 2. 研究開発目標とマイルストーン

各研究開発の目標とマイルストーンは以下の通りである。

アンモニア接触分解触媒の開発

触媒による熱的なアンモニア接触分解は、現時点で最も実現性の高いアンモニアからの水素製造法 であり、触媒探索からモデル実験、シミュレーションを経て反応器の設計に至るまで幅広く検討する。 また、アンモニア分解ガスを、残存アンモニアに影響されにくい、固体酸化物形燃料電池(SOFC)及 びアニオン交換膜形燃料電池(AEMFC)に供給することを目的として触媒材料、および触媒反応器の 開発を行う。元素戦略の観点から、主に非貴金属群から安価な材料候補を探索し、担体効果を最大限 に利用した触媒系を開発する。また触媒の寿命についても 1000 時間のレベルで測定する。これらの 研究開発は三井化学と連携して行う。京都大学では様々な金属酸化物担持 Ni 触媒を検討し、高活性 を有する触媒材料を開発する。また高活性の発現要因を解明し、得られた結果を触媒探索にフィード バックする。さらに SOFC 運転時の燃料極上でのアンモニア分解反応を想定し、その環境下での反応 の特性についても検討を行う。

<主なマイルストーンと研究開発目標>

・内部分解触媒の単体評価完了(平成27年度末)

内部分解方式(SOFC-アンモニア接触分解触媒反応器システム)

内部分解型 SOFC について検討する。作動温度の近いアンモニア分解触媒(吸熱反応)と酸化物イ オン伝導体を用いた燃料電池(発熱反応)を組み合わせた、エネルギー損失の少ない内部分解型燃料 電池システムの開発を目指す。ここで内部分解型と呼ぶのは、燃料であるアンモニアを直接 SOFC 燃 料極上に供給する直接型と、高温の燃料電池室内部にアンモニア分解反応器を設置し、発電部の発熱 を効果的に分解に利用する間接型である。

SOFC ボタンセルからショートスタック、1kW 級スタックへとスケールアップし、克服すべき課題の抽出や運転条件の提言を行う。アンモニアに燃料極の一部が直接接触するため、これに起因する劣化が進行しないか、1000時間のレベルで確認する。アンモニア燃料によって、セルだけでなく、インターコネクタおよび封止ガラスも劣化の懸念があり、これら部材の劣化状況も確認し、適切な組成を選択し、スタックの構造を決定する。さらに、吸熱、発熱が逐次進行するため温度分布についても明確にして、1kW ホットモジュールの設計に反映させる。ショートスタック試験の段階で直接内部分解SOFC 及び外部分解 SOFC との性能、効率や特徴を明確にし、ホットモジュール開発に進む方式を選択する。これらの研究開発はノリタケ、IHI、三井化学、トクヤマと連携して行う。京都大学では、内部分解型 SOFC について、ボタンセル、ショートスタック、1kW 級スタックの評価を実施する。ショートスタック評価結果から、外部分解型 SOFC を含めた3方式の中で1kW ホットモジュールへ採用する方式を決定する。また、モデル実験やシミュレーションの観点から直接内部分解型 SOFC の基本特性を解明する。さらに新しい直接内部分解方式として、プロトン伝導型 SOFC の可能性を検討する。

<主なマイルストーンと研究開発目標>

- ・アンモニア分解反応器-SOFC ボタンセルシステムにおいて 200 mW cm⁻²の出力密度の達成(平 成 26 年度末)
- ・直接アンモニア分解型 SOFC 単セル(電極面積:数 10 cm²)において 100 mW cm⁻²の出力密度の

達成(平成27年度末)

- ・アンモニア分解反応器-SOFC 単セル(数10 cm²)システムにおいて150 mW cm⁻²の出力密度の 達成(平成27 年度末)
- ・内部分解反応器からの分解ガスを用いたショートスタックによる発電の実施(平成27年度末)
- ・直接内部分解型 SOFC ショートスタックによる発電の実施(平成 27 年度末)
- ・SOFC スタックの 1,000h 耐久性評価(平成 27 年度末)
- ・3 方式の SOFC ショートスタック性能評価から、各システムの効率、性能、優位性の明確化。1kW ホットモジュール採用方式の絞り込み(平成 27 年度末)
- ・直接アンモニア分解型 SOFC 単セル(電極面積:数10 cm²)において 200 mW cm⁻²の出力密度の 達成(平成28 年度末)
- ・アンモニア分解反応器-SOFC 単セル(数 10 cm²)システムにおいて 250 mW cm⁻²の出力密度の 達成(平成 28 年度末)
- ・3 方式の SOFC ショートスタック性能評価から、各システムの効率、性能、優位性の明確化。1kW システム採用方式の追加試験。1kW スタックの発電確認(平成 28 年度末)
- ・アンモニア 1kW-SOFC スタックの発電試験 1000h 耐久確認 発電効率:エネファームと同等以上、耐久性 0.25%以下/1000h(平成 29 年度末)
- ・アンモニア 1kW-SOFC スタックの実証化検証・システムの最適化(平成 30 年度末)

<u>外部分解方式(SOFC-オートサーマル分解触媒反応器システム)</u>

触媒によるアンモニアからの水素の製造法の一つとして、酸素を併給し、サーモニュートラル近傍 で運転するオートサーマル接触分解触媒反応器が有効である。オートサーマル条件下での触媒の最適 化を行うとともに、反応速度式を求めることによって、シミュレーションによる反応解析を行い、最 適な改質装置の構造、運転条件、制御方法の基礎データを得る。分解反応器から供給する分解生成ガ ス組成による SOFC の発電効率などの基礎データを取得し、1kW 級 SOFC に最適な分解反応器の構 造、起動停止を含む運転条件、制御方法の基礎データを得る。1kW 発電に必要なアンモニア 1250 L/h 程度の処理能力を持つ触媒反応器を設計、製作する(SV=28000 h⁻¹ で 0.080 L-catalyst)。また、実証評 価を想定した分解触媒および分解反応器の 1000 時間レベルの耐久性についても評価を行う。さらに、 分解触媒反応器ーショートスタックの運転試験から本システムの優位性を明確にする。このショート スタック試験の段階で直接内部分解 SOFC 及び外部分解 SOFC との性能、効率や特徴を明確にし、ホ ットモジュール開発に進む方式を選択する。これらの研究開発は日本触媒、豊田自動織機、ノリタケ と連携して行う。京都大学では、外部分解型 SOFC について、ボタンセル、ショートスタック、1kW 級スタックの評価を実施する。3 方式の中から1 kW ホットモジュールへ採用する方式を決定する。

<主なマイルストーンと研究開発目標>

- ・アンモニア分解反応器-SOFC ボタンセルシステムにおいて 200 mW cm⁻²の出力密度の達成(平 成 26 年度末)
- ・アンモニア分解反応器-SOFC 単セル(数10 cm²)システムにおいて150 mW cm⁻²の出力密度の 達成(平成27 年度末)
- ・オートサーマル反応器からの分解ガスを用いたショートスタックによる発電の実施(平成 27 年 度末)
- ・3 方式の SOFC ショートスタック性能評価から、各システムの効率、性能、優位性の明確化。1kW

ホットモジュール採用方式の絞り込み(平成27年度末)

- ・アンモニア分解反応器-SOFC 単セル(数 10 cm²) システムにおいて 250 mW cm⁻²の出力密度の 達成(平成 28 年度末)
- ・3 方式の SOFC ショートスタック性能評価から、各システムの効率、性能、優位性の明確化。1kW システム採用方式の追加試験、最終絞り込み。1kW スタックの作製・発電確認(平成 28 年度末)
- ・数100W級規模のアンモニアを燃料としたSOFCスタックの開発・運転(平成29年度末)
- ・アンモニア 1kW-SOFC スタックの実証化検証・システムの最適化(平成 30 年度末)

アンモニア分解触媒ーアニオン交換膜形燃料電池の開発

数 100W 発電に必要なアンモニア 400 Lh の処理能力を持つ分解触媒反応器を設計、製作する (SV=5000 h⁻¹で 0.2 L-catalyst)。この反応器と、単セルまたはショートスタックと組み合わせること によって、アンモニア分解触媒-AEMFC システムの設計を行う。アンモニア分解触媒の活性、動作 温度により燃料電池に供給されるアンモニア濃度が変化する。また分解ガス中の残存アンモニア濃度 レベルによって AEMFC 性能は影響を受ける。ここでは、アンモニア供給濃度と動作性能の関係、許 容値などについて明確にし、このタイプの低温燃料電池の適用が展開できる使用分野を明確にする。 数 100 W 級の分解触媒反応器-AEMFC システム試作機を試験して、この有効性について明らかにす る。また、100°C~200°C の中温領域にて動作可能なアニオン伝導性材料を開発し、それを用いた燃料 電池に関する検討を行う。これらの研究開発は三井化学、トクヤマと連携して行う。京都大学では、 アンモニアの電気化学的酸化機構の解明および新規酸化触媒の開発を実施する。また、アンモニア分 解反応器からの排出が想定されるガスを AEMFC ボタンセルに供給し、発電特性を評価する。さらに 中温域(100°C~200°C)において高いアニオン伝導性を有する材料を探索する。

<主なマイルストーンと研究開発目標>

- ・アンモニア分解反応器-AEMFC ボタンセルシステムにおいて 200 mW cm⁻²の出力密度の達成(平 成 26 年度末)
- ・中温域(100°C~200°C)において、50 mS cm⁻¹の導電率を有する材料の開発(平成 26 年度末)

タイムスケジュール

	初年度 (H26.7~H27.3)	2年度 (H27.4~H28.3)	3年度 (H28.4~H29.3)	4年度 (H29.4~H30.3)	5年度 (H30.4~H31.3)
アンモニア接触分解触 媒の開発	非貴金属系触媒 接触分解反応器	オ料の探索・評価 参の作製と評価	マイルストーン		
内部分解方式(SOFC- アンモニア接触分解触 媒反応器システム)	直接内部分解型SOFCボタンセルの性能評価 間接内部分解型SOFCボタンセルの性能評価 内部分解型SOFCにおけ		マンモニフ 3方式の アンモニフ メ SOFCシス た テムの追加 試験 触媒材料および分解反応 器の性能・安定性の向上	う解ー1kW級SOFCスタックの 性評価	マイルス アンモニア分解-1kW 級SOFCスタックの実 証化検証・システムの
外部分解方式(SOFC- オートサーマル分解触 媒反応器システム)	外部分解型SOFCボタンセ ルの性能評価	 外部分解型SOFCショート スタックの性能評価 外部分解型SOFCにおける 熟流体シミュレーション システムの優位性の明確化 	マ アンモニアSOFCス 熱流体シミュレーシ ト レ	タックシステムにおける ヨン	最適化
アンモニア分解触媒- アニオン交換膜形燃料 電池	アンモニア分解反応器 – AEMFCボタンセルシステム の特性評価 中温域で使用可能なアニオ ン伝導体電解質の開発	マ アンモニア分解反応器-A 評価 ストー ン	EMFC単セルシステムの特性 一 触媒材料および分解反応 器の性能・安定性の向上	マ 教100W~数kW級規模のア 人 AEMFCスタックシステムの スト ー レ	→ シモニア分解反応器 – 検討 メストトトレン

3. 研究実施内容

- 3-1. アンモニア接触分解触媒の開発
- 3-1-1. 希土類酸化物担持 Ni 触媒

希土類酸化物担持 Ni 触媒が比較的高いアンモニア分解活性を有することがわかっている。そこで希 土類酸化物の担体効果を検討するために各触媒を用いて反応速度解析を行った。反応速度を求めるに あたり、*r*_{NH3}をアンモニア濃度 *C*_{NH3}、水素濃度 *C*_{H2}を用いて、式(1)で表せると仮定した。

$$r_{\rm NH3} = k C_{\rm NH3}{}^{\alpha} C_{\rm H2}{}^{\beta} \tag{1}$$

CNH3 または CH2を一定とし、反応速度 NH3 とそれぞれの濃度の関係を調べ、算出したアンモニア、水素 に対する反応次数 α、β を表 1 に示す。α 値について Ni/Al₂O₃ では 0.37 である一方で、希土類酸化物担 持触媒の値は0.74~1.00であった。α値が小さいことは窒素種が触媒上に強く吸着し、窒素脱離段階が速 度論的に遅いことを示唆している[3]。今回、希土類酸化物担持触媒の値は Ni/Al₂O₃の2倍以上であるこ とから、希土類酸化物は速やかな窒素の脱離に寄与していると考えられる。β 値について、いずれの触 媒においても負の値であったことから、生成した水素濃度の増加につれ反応速度が減少することが分か った。Ni/CeO₂を除いた希土類酸化物担持触媒の-β 値(0.45~0.66)は、Ni/Al₂O₃の-β 値(0.83)より小さい。 このことはこれらの希土類酸化物が、水素阻害の抑制に有効な担体であることを示している。一方で、 Ni/CeO₂の-β値(0.86)はNi/Al₂O₃と大きな違いがないことから、CeO₂は他の希土類酸化物に比べ、水素 阻害の抑制効果は小さいと考えられる。次に純アンモニアガス流通下における W/F(接触時間)依存性を 評価した。各触媒の W/F に対するアンモニア転化率を図 1 に、反応速度 r_{NH3} (mol kg_{sample}-1 s⁻¹)を図 2 に それぞれ示す。転化率の序列は W/F に依らず、Ni/Y2O3 > Ni/Gd2O3 > Ni/Sm2O3 > Ni/La2O3 > Ni/Al2O3 Ni/CeO2となった。いずれの触媒もW/Fの増加につれ、転化率は直線的に増加したが、活性の高い希土 類酸化物担持触媒に比べ、Ni/Al2O3 触媒の増加率は小さい。Ni/Al2O3 は水素阻害の影響を受けやすいこ とから、触媒とガスの接触時間が長くなる程、生成した水素によって反応の進行が妨げられたと考えら れる。各触媒の W/F = 1.2 g s cm⁻³における反応速度と金属 Ni 表面積から算出した TOF 値 を表1に示 す。希土類酸化物担持触媒の TOF 値はいずれも Ni/Al₂O₃の値より大きくなった。この理由の一つに、担 体効果による窒素種の速やかな脱離や水素阻害の抑制が考えられる。

Catalysts	α	β	Ni surface area (m² g⁻¹)	NH ₃ conversion at 450°C (%)	TOF _{NH3} (s ⁻¹)
Ni/Al ₂ O ₃	0.37	-0.83	1.88	12.6	0.10
Ni/Y ₂ O ₃	0.77	-0.48	1.62	25.1	0.23
Ni/La ₂ O ₃	1.00	-0.45	0.42	18.0	0.62
Ni/CeO ₂	0.74	-0.86	0.18	4.09	0.33
Ni/Sm ₂ O ₃	0.98	-0.66	0.74	19.9	0.39
Ni/Gd ₂ O ₃	0.85	-0.46	1.06	22.8	0.31

表 1. 10wt.% Ni/MO_x 触媒(*M* = Al, Y, La, Ce, Sm, Gd)におけるアンモニア接触分解反応の反応次数、 Ni 表面積、450°Cでの転化率、TOF 値



図 1. 10wt.% Ni/MO_x 触媒 (*M* = Al, Y, La, Ce, Sm, Gd) の 550 ℃ におけるアンモニア転化率 の接触時間依存性。



図 2. 10wt.% Ni/MO_x触媒(*M* = Al, Y, La, Ce, Sm, Gd)の550℃における反応速度の接触時間依存性。

間接内部分解型 SOFC システムのアンモニア分解触媒として、Ni/Y₂O₃ 触媒に着目し、触媒メーカー に Ni/Y₂O₃の大量生産を依頼した。

図3に種々の40wt.%Ni/Y2O3 触媒のアンモニア転化率を、表2にY2O3 担体および40wt.%Ni/Y2O3 触

媒の比表面積を示す。Ni/Y₂O₃−1 は京都大学で、 Ni/Y₂O₃−2,3,4は触媒メーカーで調製した触媒である。 Ni/Y₂O₃−1 は炭酸イットリウム (Y₂(CO₃)₃)を450°C で 熱分解した後、硝酸ニッケル (Ni(NO₃)₂、A 社)を含 浸、600 °C で焼成したものである。Ni/Y₂O₃−2 は Ni/Y₂O₃−1 と同様の調製法であるが、Ni(NO₃)₂のメー カーが異なる (B 社)。Ni/Y₂O₃−3 は塩化イットリウム (YCl₃)の複分解により酸化物担体を調製後、同様に Ni(NO₃)₂ (B 社)を含浸・焼成して調製した。Ni/Y₂O₃−1 と 同じ Ni(NO₃)₂ (A 社)を含浸、600 °C で焼成したもの である。

Ni/Y₂O₃-1,2を比較すると、出発原料や調製法が同 じであるが、Ni(NO₃)₂のメーカーが異なるためか、活 性に大きな違いが認められ、Ni/Y₂O₃-2 では十分な活 性が得られなかった。また、Ni/Y₂O₃-2 の担体表面積 は、Ni/Y₂O₃-1 と比較して 1/3 程度であり、Ni/Y₂O₃-2 における Ni 表面積が低い可能性が示唆された。また 担体には炭酸塩が多く残存しており、450°C では完全 に分解できないことが分かった。そこで、担体表面積 の向上、残存炭酸塩量の低減を目的として、塩化イッ トリウム (YCl₃)を出発原料として、複分解により酸 化物担体を調製後、同様に Ni 成分を含浸・焼成して、



図3. 種々の40wt.%Ni/Y₂O₃のアンモニア転 化率。

表 2. 担体と 40wt.% Ni/Y2O3 触媒の比表面積

Sample	Specific surface	e area / m² g⁻¹
Sample	Y_2O_3 support	Ni/Y ₂ O ₃
Ni/Y ₂ O ₃ -1	38.0	42.2
Ni/Y ₂ O ₃ -2	13.5	_
Ni/Y ₂ O ₃ 3	40.0	13.9
Ni/Y ₂ O ₃ -4	28.0	33.3

触媒を調製した (Ni/Y₂O₃-3)。得られた担体の比表面積は Ni/Y₂O₃-1 のものと同程度であり、高い値で あった。また残存炭酸塩量も大きく減少した。しかし、Ni/Y₂O₃-3 のアンモニア分解活性は低かった。 そのため、Ni(NO₃)₂ のメーカーが Ni/Y₂O₃ の性能に影響を与える可能性が考えられた。また Ni/Y₂O₃-3 の比表面積は Ni/Y₂O₃-1 と比較して著しく小さく、Ni 表面積も小さいものと考えられる。そこで、出発 原料のメーカーや焼成温度に注目し、新たな Ni/Y₂O₃-4) を調製したところ、Ni/Y₂O₃-4 は比 較的近い性能を有した。Ni/Y₂O₃-4 の表面積も Ni/Y₂O₃-1 に近い値であった。

上述のように、Y₂O₃ 担体の調製法が Ni/Y₂O₃ の活性に強く影響を及ぼすことが明らかとなった。そこ で担体材料の調製法を検討した。調製法として熱分解法とアルカリ沈殿法を採用した。熱分解法 (Pyro) では、Y₂(CO₃)₃を空気中、所定温度(300–1100°C)で5時間焼成することで担体材料を調製した(以下 X°C 焼成試料を Pyro X と表記)。アルカリ沈殿法(AP)では、硝酸イットリウム(Y(NO₃)₃)水溶液に、 炭酸水素アンモニウムまたは炭酸水素ナトリウム水溶液を滴下し、得られた沈殿物を洗浄、乾燥した後、 700°C で5時間焼成し、担体材料を調製した(AP700)。これらの担体材料と市販の Y₂O₃(Commercial) およびこれまで高活性を示した試料(Y₂O₃–1:上記の検討と同一)について比較を行った。Ni 成分は含 浸・600°C 焼成により 40wt.%担持した。

図4に各Y₂O₃担体のXRDパターンを示す。Pyro300-450とY₂O₃-1では、明確な回折ピークが確認できなか った。これらの試料では、アモルファスな状態でイッ トリウム種が存在していると考えられる。一方、処理 温度が600°C以上の試料では、Y₂O₃相由来のピークの みが観察された。しかし炭酸イットリウムの完全な分 解には600°C-680°C以上の温度が必要であるため、低 温で調製した試料には炭酸塩が残存していると考え られる。

表 3 に Y₂O₃ 担体と NiO/Y₂O₃ 触媒の BET 表面積と 結晶子径を示す。Y₂O₃ 担体の場合、AP 法あるいは低 温で熱分解したサンプルが比較的大きな表面積を有 していた。一方、Ni 種を担持した場合は、Pyro900, Pyro1100, Commercial といった表面積の非常に小さい Y₂O₃ を担体に用いた触媒がより大きな表面積を有し ていた。これらの触媒の Y₂O₃ 結晶子径が、Ni 担持前 に比べ大幅に減少していたことから、含浸法による Ni の担持によって Y₂O₃ 担体構造が大きく変化した可能 性が考えられる。



図 4. 種々の方法で調製した Y₂O₃ 担体の XRD パターン。

表 3. Y₂O₃の調製条件、比表面積、結晶子径および NiO/Y₂O₃の比表面積、Y₂O₃結晶子径、NiO 結晶子径

	Starting material		Y ₂ (D ₃		NiO/Y ₂ O ₃		
Sample	of Y ₂ O ₃	Heat treatment	Surface area (m ² g ⁻¹)	Y ₂ O ₃ crystallite size (nm)	Surface area (m ² g ⁻¹)	Y ₂ O ₃ crystallite size (nm)	NiO crystallite size (nm)	
Pyro300-450	Y ₂ (CO ₃) ₃ ⋅3H ₂ O	300ºC, 3 h → 450ºC, 2 h	15	-	27	22.2	11.0	
Pyro600	Y ₂ (CO ₃) ₃ ·3H ₂ O	600ºC, 5 h	20	32.2	20	32.7	12.6	
Pyro700	Y ₂ (CO ₃) ₃ ·3H ₂ O	700⁰C, 5 h	17	35.7	26	28.9	11.9	
AP700	Y(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	700⁰C, 5 h	27	13.3	51	13.3	10.1	
Pyro900	Y ₂ (CO ₃) ₃ ⋅3H ₂ O	900ºC, 5 h	9	56.5	48	15.6	9.7	
Pyro1100	Y ₂ (CO ₃) ₃ ·3H ₂ O	1100⁰C, 5 h	8	65.1	55	14.2	9.0	
Commercial	Y_2O_3	-	7	22.2	48	15.4	10.9	
Y ₂ O ₃ -1	Y ₂ (CO ₃) ₃ ·3H ₂ O	450⁰C, 5 h	38	-	42	13.0	9.5	

図 5 に各触媒の 500°C, 550°C におけるアンモニア転 化率を示す。Pyro1100 や AP700 といった高温処理に より調製した担体を使用した触媒が非常に高い活性 を示し、また市販の Y_2O_3 を用いた触媒でも比較的高 い活性を得た。これらの触媒はいずれも表面積が大き く、 Y_2O_3 結晶子径の小さな試料であることから、 Y_2O_3 構造が活性に大きく影響していることが考えられる。 最終的な熱処理温度が 450°C である Pyro300-450 につ いては、上記と同様に、Ni/ Y_2O_3 -1 の再現性は取れず、 活性が全く異なった。 $Y_2(CO_3)_3$ 分解条件のわずかな違 いが担体の構造に影響している可能性が考えられる。



図 5. 種々の Ni/Y2O3 のアンモニア転化率。

3-1-2. Ni/Y₂O₃触媒へのアルカリ土類成分添加効果

Ni/Y₂O₃のアンモニア分解活性へのアルカリ土類金 属成分の添加効果を検討した。5wt.% MO-40wt.% Ni/Y₂O₃ (*M* = Mg, Ca, Sr, Ba)について、Mg, Ca を添加 すると活性は低下する一方で、Sr, Ba を添加すると活 性が向上した。これらの触媒について、NH3-TPSR (NH₃-temperature-programmed surface reaction)により添 加効果の違いを調べた。図 6 に 5wt.% MO-40wt.% Ni/Y₂O₃ (*M*=Ca, Sr, Ba)について、NH₃-TPSR 測定によ って得られた生成窒素の脱離挙動を示す。無添加の場 合、410℃と470℃付近に脱離ピークが確認され、600℃ 付近になっても脱離は完了しなかった。Ca を添加した 場合、脱離はより低温から開始したが、無添加時と同 様に 600℃ 付近でも脱離は完了しなかった。一方で、 Sr, Ba を添加した場合、400℃ 付近にピークが一つ確 認された。このピークは無添加、Ca 添加時に比べ、脱 離開始温度が高い。一般に Ru 触媒では窒素脱離開始 温度が低い触媒が高活性であると考えられているが、 今回の場合、脱離開始温度と活性の関係はその逆であ った。むしろ Sr, Ba 添加触媒では他の 2 つに比べ脱離 完了温度が低いことから、触媒と強く吸着する窒素量 を減少できることが、高い活性に寄与していることが 示唆された。

Sr 添加効果について反応速度の観点から考察した。 10wt.% Ni/Y2O3, 40wt.% Ni/Y2O3, 5wt.% SrO-40wt.% Ni/Y₂O₃について、式(1)を用いて、反応次数 α、β を算 出した (表 4)。10wt.% Ni/Y₂O₃、40wt.% Ni/Y₂O₃ で $-\beta$ 値を比較すると、40wt.% Ni/Y₂O₃の方が小さく、水素 阻害の影響が小さいことがわかった。一方、Sr を添加 すると-β値は大幅に増大した。この結果から、Sr種を 添加することで、水素阻害の影響が増大することが示 唆された。また α 値について Ni 担持量の増加によっ てわずかに減少した一方、Sr の添加により増大した。 上述したようにα値が小さい触媒は窒素脱離段階が速 度論的に遅くなると考えられている。このことから、 Srの添加によりNi/Y2O3上での窒素種脱離過程が促進 されることが示唆された。この結果は、生成窒素の脱 離挙動(図 6)に対応した。次に純アンモニアガス流 通下における W/F(接触時間)依存性を評価した。各 触媒の W/F に対するアンモニア転化率を図7に示す。 転化率の序列は W/F に依らず、5wt.% SrO-40wt.% $Ni/Y_2O_3 > 40wt.\% Ni/Y_2O_3 > 10wt.\% Ni/Y_2O_3$ であった。



図 6. NH₃-TPSR における 5wt.% MO-40wt.% Ni/Y₂O₃ (M = Ca, Sr, Ba)からの N₂ 脱離挙動。

表 4.10wt.% Ni/Y₂O₃、40wt.% Ni/Y₂O₃、5wt.% SrO-40wt.% Ni/Y₂O₃におけるアンモニア接触 分解反応の反応次数

Catalysts	α	β
10wt.% Ni/Y ₂ O ₃	0.77	-0.48
40wt.% Ni/Y ₂ O ₃	0.75	-0.36
5wt.% SrO-40wt.% Ni/Y ₂ O ₃	0.95	-0.79



図 7.10wt.% Ni/Y₂O₃、40wt.% Ni/Y₂O₃、5wt.% SrO-40wt.% Ni/Y₂O₃ 触媒の 450°C におけるア ンモニア転化率の接触時間依存性。

いずれの触媒でも W/F の増加につれ、転化率は増加したが、5wt.% SrO-40wt.% Ni/Y₂O₃の増加率は10wt.% Ni/Y₂O₃、40wt.% Ni/Y₂O₃に比べ小さかった。5wt.% SrO-40wt.% Ni/Y₂O₃では- β 値が大きいため、触媒と ガスの接触時間が長くなる程、生成した水素によって反応の進行が妨げられると考えられる。これは上 述した Ni/Al₂O₃ (- β =0.83), Ni/CeO₂ (- β =0.86)と同様の挙動であった。

3-1-3. 複合酸化物担持 Ni 触媒の開発

Ni/Y₂O₃触媒に Sr や Ba 種を添加すると NH₃ 分解活性が向上することが分かった。そこで、アルカリ 金属やアルカリ土類金属、希土類などの塩基性成分を含む複合酸化物を担体とした Ni 触媒を調製し、 分解活性を評価した。図 8 に種々の複合酸化物担持 Ni 触媒の 500、550℃ におけるアンモニア転化率を 示す。Ni 担持量は 40wt.%とした。

Ni/SrY₂O₄,Ni/BaY₂O₄触媒について、Ni/Y₂O₃触媒ほど高い転化率は得られなかった。これらの試料に ついて XRD 測定を行ったところ、担体はそれぞれの単一相から成ることが分かった。一方、Ni 担持・ 焼成後では、複合酸化物が完全に分解していた。これは、含浸時に硝酸ニッケル水溶液に複合酸化物を 浸漬させた際に分解したと考えられる。担体の分解が低活性の要因の一つである可能性が示唆された。

Ni/ZrO₂触媒の活性は非常に低く、複合酸化物を担体に用いた触媒の方が高い転化率を示した。各触媒の焼成後、還元処理後のXRD 測定において、Ni 種は全ての触媒で焼成後にNiO、還元処理後に金属 Ni として存在することが確認された。担体については、Ni/MgZrO₃触媒のみ目的の複合酸化物(MgZrO₃)の形成が確認できなかった。MgO 相のピークが認められることから、Ni/MgZrO₃触媒では Ni/ZrO₂ に MgO を添加した状態であると考えられる。

*M*TiO₃ (*M* = Ca, Sr, Ba)はNi 含浸後も安定に存在していた。またNi 種についてはNiO 相のみが観察された。Ni/SrTiO₃, Ni/BaTiO₃ 触媒が比較的高いアンモニア転化率を示した。Sr 種をドープした場合に、高い担体効果が発現することは、チタニア系とジルコニア系で共通しているが、その活性向上の程度はジルコニア系の方が大きかった。このことからアルカリ土類金属による活性向上は、B サイトの元素との相互作用も関係していることが示唆された。

Ni/MMnO₃ (*M*=Ca, Sr, Ba)触媒の焼成後の XRD パターンにおいて、いずれの触媒でも NiO 相と目的の ペロブスカイト相が観察された。550°C における活性の序列は Ni/CaMnO₃ > Ni/SrMnO₃ > Ni/BaMnO₃ と なった。Ni/MTiO₃, Ni/MZrO₃ (*M*はいずれもアルカリ土類金属) では、Sr または Ba を含む方が Ca を含 む場合よりも高い活性を示したが、Ni/MMnO₃ 触媒では逆の傾向となった。

Ni/MFeO₃ (M = Sr, Ba)触媒では Ni/SrFeO₃ がわずかながら Ni/BaFeO₃ より高い活性を示した。上述のペロブスカイト担持触媒と同様、Sr 系の方が Ba 系より高い活性を示す傾向であった。Ni/SrFeO₃, Ni/BaFeO₃ 触媒は焼成後には目的の複合酸化物相と NiO 相で構成されていたが、反応試験後にはペロブスカイト相に代わって Sr₃Fe₂O_{6.7} 相、Ba₂Fe₂O₅ 相が観察された。このことから還元雰囲気下においてペロブスカイト担体が分解することが分かった。

Ni/Nb₂O₅、Ni/*M*NbO₃ (*M* = Na, K, Rb)触媒の焼成後の XRD パターンにおいて、NiO 相と担体に用いた酸化物相に加え、Ni/Nb₂O₅ 触媒では NiNb₂O₆ 相が、Ni/RbNbO₃ 触媒では Rb₄Nb₆O₁₇ 相がそれぞれ観察された。Nb₂O₅ への Na や K のドープにより転化率は上昇したものの、他の触媒と比較すると、低活性であった。アルカリ土類金属(特に Sr, Ba)を含むペロブスカイト担体の方が、Ni 触媒の活性向上には好ましい可能性が考えられる。

Ni/RAIO₃ (*R* = Y, La, Sm, Gd)触媒は比較的高い活性を示した。焼成後の XRD パターンにおいて、 Ni/LaAIO₃, Ni/SmAIO₃, Ni/GdAIO₃ 触媒では NiO 相と目的のペロブスカイト相が観察された。一方、 Ni/YAIO₃ 触媒では NiO, YAIO₃ 相に加え、Y₃Al₅O₁₂相が確認された。

以上から、複合酸化物担持 Ni 触媒の活性はこれまで報告した Ni/Y₂O₃ 触媒や Sr, Ba 添加 Ni/Y₂O₃ 触媒 (550°C で約 99%)には及ばなかった。また調製時に複合酸化物が分解する場合も多く、担体材料の構 造が安定に維持できるように調製法を検討する必要がある。



図8. 種々の複合酸化物担持 Ni 触媒の 500、550°C におけるアンモニア転化率(Ni 担持量: 40wt.%)。

3-1-4. 水蒸気存在下におけるアンモニア分解反応

SOFC においてアンモニアを直接燃料として供給した場合、Niサーメット燃料極上でアンモニア分解反応が進行し、生成した水素が電気化学的に酸化される。この際、水蒸気は燃料極側で発生するため、加湿下におけるアンモニア分解反応を検討する必要がある。そこで、燃料極材料として広く使用されている、Ni-YSZ

(8 mol% Y₂O₃-ZrO₂)を中心とし、様々な反応条件下 におけるアンモニア分解反応への水蒸気の影響を考 察した。

700 ℃において、水蒸気の存在が Ni-YSZ のアンモ ニア分解活性に与える影響を検討した。図9には、加 湿条件時の H₂O/NH₃比を 0-20 vol.%の範囲で変化させ た場合の、アンモニア転化率時間依存性を示す。いず れの反応条件においても、水蒸気を供給した直後から 大幅に活性は低下し、その後、速やかに安定した。こ の挙動より、水蒸気の存在によって、アンモニア分解 反応が強く阻害されることが明らかとなった。また反 応系から水蒸気を取り除くことで、緩やかに活性は回 復し、約 120 min 後には反応初期と同程度の性能を示 した。

図 10 には H₂O/NH₃ 比を 0–20 vol.%の範囲で変化さ せたときの、最初の乾燥条件(Dry_{1st})に対する相対転化 率を示す。加湿下における相対転化率(Wet/Dry_{1st})は、 H₂O/NH₃ = 0–5 vol.%の場合、水蒸気量の増加につれ劇 的に低下した。一方、H₂O/NH₃ > 5 vol.%の場合、加湿 時の活性はほとんど変化しなかった。また 2 度目の乾 燥条件下の相対転化率(Dry_{2nd}/Dry_{1st})は、いずれの条件 でも 0.98 以上の値を示した。これより、水蒸気による 性能の変化が可逆的であることが示唆された。

続いて、反応温度が水蒸気阻害に与える影響を検討 した。700-800℃におけるアンモニア転化率の時間依 存性を図11に示す(H₂O/NH₃=20 vol.%)。また図12に は、乾燥および加湿条件下におけるアンモニア転化率 と、その相対転化率の温度依存性をそれぞれ示す。相 対転化率の挙動より、水蒸気阻害の程度が反応温度に 強く依存していることが示された。昇温に伴い、失活 の程度は小さくなり、800℃以上では水蒸気の影響を ほとんど無視できることが明らかになった。これはア ンモニア分解反応に対するターンオーバー頻度が高 温になるにつれ、劇的に増加したためだと考えられる。



図 9. 700℃、Ni-YSZ を用いたアンモニア 分解反応におけるアンモニア転化率の経時 変化。NH₃: 63.6 vol.%, H₂O: 0-12.7 vol.% (H₂O/NH₃ = 0-20 vol.%), Ar balance。



図 10.700°C、Ni-YSZ を用いたアンモニア分 解反応における最初の乾燥条件(Dry_{1st})に対 する加湿条件(Wet)および乾燥条件(Dry_{1st})の 相対転化率。NH₃: 63.6 vol.%, H₂O: 0-12.7 vol.% (H₂O/NH₃ = 0-20 vol.%), Ar balance。



図 11. 様々な温度での Ni-YSZ を用いたア ンモニア分解反応におけるアンモニア転化 率の経時変化。NH₃: 63.6 vol.%, H₂O: 0, 12.7 vol.%, Ar balance。

次に水蒸気阻害の原因を検討した。還元処理後、加 湿試験後、乾燥試験後の Ni-YSZ を用いて XRD 測定 を行い、その結晶構造を比較した。いずれのサンプル においても、Ni 相および YSZ 相に由来するピークの みが観察され、水蒸気による金属 Ni の酸化は認めら れなかった。Ni(111)ピークの半価幅を比較したところ、 値にほとんど違いはなく、Ni 結晶子径に顕著な差がな いことが示された。この結果は加湿条件下で Ni 粒子 の凝集がほとんど進行しなかったことを示唆してい る。また、加湿条件下におけるアンモニア分解反応の 生成種を調べたところ、乾燥条件と異なる生成種は確 認されなかった。

水蒸気による性能低下が生じる他の理由として、反応阻害種による活性サイトの被覆が挙げられる。先行研究では、Niに接触した水蒸気は速やかにOH基へと解離することが報告されている[4]。そこで加湿試験後にArおよびH2によるガス置換を行い、加湿時の残留基が活性に与える影響を検討した。図13にはアンモニア転化率の時間依存性を示す。ガス置換を行った場合、乾燥条件時の初期性能が向上することが明らかになった。これはガス置換中に、加湿条件下で生成した反応阻害種が脱離し、利用できる活性サイトの数が増加したためだと考えられる。以上の結果から、水蒸気解離によって生成するOH基が活性サイトを占有すること、またそれが水蒸気阻害の主要な原因の一つであることが示唆された。

また Ni-YSZ 以外の Ni 触媒でも水蒸気阻害の影響 を検討した。図 14 には含浸法で調製した 40 wt.% Ni/Al₂O₃、40 wt.% Ni/Y₂O₃、5 wt.% SrO-40 wt.% Ni/Y₂O₃ および機械混合により調製した 50 vol.% Ni-YSZ、50 vol.% Ni-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂₋₈ (GDC)における相対転化率の温 度依存性を示す。全体として、塩基性成分を含有する 触媒の方が、水蒸気阻害による失活の程度が大きくな る傾向が確認された。この理由の一つに、塩基性成分 が OH 基を容易に生成することが挙げられる。



図12. 乾燥および加湿条件下でのNi-YSZを 用いたアンモニア分解反応におけるアンモ ニア転化率の温度依存性、乾燥条件に対する 加湿条件の相対転化率。NH₃: 63.6 vol.%, H₂O: 0, 12.7 vol.%, Ar balance。



図 13.700°C、Ni-YSZ を用いたアンモニア分 解反応におけるアンモニア転化率の経時変 化。NH₃: 63.6 vol.%, H₂O: 0, 12.7 vol.%, Ar balance。ガス置換条件: Ar または H₂ で 1 h。



図 14. 様々な Ni 触媒を用いたアンモニア分 解反応における乾燥条件に対する加湿条件 の相対転化率。NH₃: 63.6 vol.%, H₂O: 0, 12.7 vol.%, Ar balance。

3-2. アンモニアを燃料とした SOFC ボタンセルの性能評価

3-2-1.3方式(直接内部分解型、間接内部分解型、外部分解型)における性能評価

燃料極を Ni-YSZ、空気極を(La,Sr)(Co,Fe)O₃ (LSCF) とした燃料極支持型 SOFC ボタンセルを用い、3 方式 (アンモニア直接内部分解型、間接内部分解型、外部 分解型)における電池性能評価を行った。

図 15 に、直接内部分解(ダイレクトアンモニア)型 SOFC ボタンセルの各温度における I-V 特性を示す。 いずれの運転温度においても、アンモニア供給時は、 水素供給時に比べて低い電池性能を示したが、600°C から 700°C への高温化に伴い、それらの差は縮まった。 これは、高温化に伴い、燃料極上におけるアンモニア 転化率が上昇したからであると考えられる。尚、700°C における電池の最大出力密度は、324 mW cm⁻²を示し、 H26 年度マイルストーン(200 mW cm⁻²以上)を達成 した。

間接内部分解型 SOFC ボタンセルシステムは、アン モニア分解触媒に5%SrO-40%Ni/Y2O3を用いた分解反 応器と、SOFC ボタンセルとを接続することにより構 築した。図 16 に、このシステムにより取得した 700°C における I-V 特性を示す。アンモニア接触分解ガスを 用いた電池性能は、水素供給時とほぼ同等であった。 また、700°C にて最大出力密度 435 mW cm⁻²を示し、 H26 年度マイルストーン(200 mW cm⁻²以上)を達成 した。

外部分解型 SOFC ボタンセルシステムは、日本触媒 と豊田自動織機が作製したアンモニア ATR 分解反応 器と、SOFC ボタンセルとを接続することにより構築 した。図 17 に、このシステムにより取得した 700°C に おける I–V 特性を示す。アンモニア ATR 分解ガスを 用いた電池性能は、いずれの A/F 比(空気-アンモニ ア比)においても水素供給時とほぼ同等であった。ま た、700°C にて最大出力密度 240 mW cm⁻²を示し、H26 年度マイルストーン(200 mW cm⁻²以上)を達成した。



図 15. 直接内部分解型 SOFC ボタンセルの 各運転温度における I-V 特性。



図 16. 間接内部分解型 SOFC ボタンセルの I-V 特性。運転温度: 700℃。



図 17. 外部分解型 SOFC ボタンセルの各 A/F 比における I-V 特性。運転温度: 700℃。

3-2-2. 燃料ガス中の水蒸気濃度が直接内部分解型 SOFC 性能に与える影響

アンモニアを直接燃料として SOFC へ供給する場合、 燃料極上でアンモニア分解反応が進行することから、 供給燃料の組成や条件が電池性能へ影響を与えると 予想されるが、その詳細について報告例は少ない。上 述したように、水蒸気存在下ではアンモニア分解活性 が低下する。本検討では、一般的な Ni-YSZ 燃料極を 用いて、アンモニアを燃料とした際の供給ガス中に含 まれる水蒸気濃度が発電特性に与える影響について 検討した。

図 18 に、燃料極を Ni-YSZ、空気極を LSCF とした 燃料極支持型ボタンセルを用い、アンモニア濃度を固 定し水蒸気濃度の異なる燃料ガスを供給した場合の 700°C における I-V 特性を示す。水蒸気分圧が高いほ ど、開回路電圧(OCV)は低い値を示した理由として は、水蒸気分圧増加によるネルンストロスだけではな く、水蒸気濃度増加に伴いアンモニア分解活性が低下 し、水素濃度が低下した可能性も考えられる。一方、 高電流密度領域においては、水蒸気濃度が高い方が良 好な性能を示した。この結果より、水蒸気の存在によ るアンモニア分解活性の低下よりも、水蒸気による電 気化学反応の促進の方が電池性能に強く影響を与え ることがわかった。



図 18. Ni-YSZ 燃料極支持型ボタンセルの各 水蒸気濃度における I-V 特性。運転温度: 700℃。

3-2-3. プロトン導電性電解質を用いたアンモニア燃料電池の低温作動化

直接内部分解型 SOFC の低温作動化に向けては、燃 料極材料のアンモニア分解活性を向上させる必要が ある。そこで、SOFC の一般的な Ni サーメット燃料極 材料のアンモニア分解活性を比較し、アンモニアを燃 料とする SOFC 燃料極材料への応用を試みた。ここで は酸化物材料として、酸化物イオン伝導体である YSZ と Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂₋₈ (GDC)、プロトン伝導体である BaCe0.75Y0.25O3-6 (BCY)を使用した。実験には固定床常 圧流通式反応装置を用い、Ni/酸化物(40:60 wt.%)にお けるアンモニア分解活性を評価した。図19に、各燃料 極材料におけるアンモニア転化率の温度依存性を示 す。プロトン導電型 SOFC の燃料極材料として期待さ れる Ni/BCY を触媒として用いたアンモニア分解反応 試験にでは、600℃ において NH3 転化率がほぼ 100% に達し、Ni/YSZ や Ni/GDC などに比べ非常に高いアン モニア分解活性を有することが明らかとなった。

図 20 に、燃料極に Ni/BCY、電解質に BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} (BCY10)を用いた燃料極支持型 SOFC ボタンセルを作 製し、アンモニアを燃料として発電試験を行った結果 を示す。650°C にて最大出力 230 mW cm⁻²を達成した。 Ni/YSZ を燃料極とした場合、650°C における最大出力 密度は 200 mW cm⁻² に達していない(図 15 参照)こ とから、BCY を SOFC 電極材料に適用することによ り、アンモニア燃料電池の低温作動化に成功したとい える。

プロトン伝導性を示す $BaCe_{0.75}Y_{0.25}O_{3-\delta}$ と Ni のサー メットが高いアンモニア分解活性を有し、アンモニア SOFC の燃料極として高い性能を示すことがわかった。



図 19. 各燃料極材料におけるアンモニア転 化率の温度依存性。



図 20.Ni-BCY 燃料極支持型ボタンセルの各 運転温度における I-V 特性。

そこで、様々なプロトン伝導体を担体とした Ni 触媒を調製し、高いアンモニア分解活性を示した触媒 を燃料極とするセルの発電実験を行った。プロトン伝導体として、BaZr_{1-x}Y_xO_{3-δ} ($x = 0.1, 0.2, \mathcal{E}$ れぞれ BZY10, BZY20 と表記)、BaCe_{0.9}M_{0.1}O_{3-δ} (M = Y, Sm, Ca, \mathcal{E} れぞれ BCY10, BCS10, BCC10 と表記)をクエ ン酸錯体法により調製した。アンモニア分解試験に使用した触媒は、調製したプロトン伝導体に Ni 成 分を含浸(Ni:酸化物 = 40:60 wt.%)、700°C で焼成することで得た。X 線回折より、調製したプロトン伝 導体はペロブスカイト型構造を有する BaZrO₃ あるいは BaCeO₃ を母体とする酸化物であることが確認 された。Ni 成分の含浸、焼成後、NiO や担体材料以外の結晶相が認められ、担体材料が含浸時に部分的 に分解していることが明らかとなった。また 600°C で 2 時間の還元処理により NiO は金属 Ni に変化し た。

調製した Ni 触媒のアンモニア分解活性試験結果を図 21 に示す。全ての触媒において転化率は温度上 昇に伴い、向上した。プロトン伝導体を担体とする触媒は 600℃ でほぼ 100%の転化率を示した。一方、 SOFC において一般的に使用される酸化物イオン伝導体である 8mol% Y₂O₃-ZrO₂ (YSZ)を担体とする Ni-YSZ の場合は 80%程度の転化率となり、プロトン伝導体の方がアンモニア分解触媒の担体として効 果的であった。プロトン伝導体の中で比較すると、 Ni-BZY を用いた場合、90%を超える転化率を示し、 様々な金属をドープした BaCeO₃ を担体とする Ni 触 媒より高い活性を示した。また、BaCeO₃は二酸化炭素 や水の存在下において分解すると報告されている [5,6]。以上の観点から、Ni-BZY は直接アンモニア SOFC の燃料極として有効であると考えられる。

アンモニアを供給した際、分解反応により水素分圧 が上昇し、アンモニアの吸着サイトを水素が占める可 能性が考えられる。このような事が起こるとアンモニ ア分解活性は低下するため、水素阻害に対する耐性が 大きいことが求められる。そこで、異なる水素分圧下 でのアンモニア分解活性を調べた。ここでは反応速度 を式(1)と定義した。図 22, 23 には、それぞれアンモ ニア分解速度の対数とアンモニア濃度または水素濃 度の対数との関係を示す。各触媒について良好な直線 関係が得られ、この近似直線から以下の速度式を算出 した。

> Ni-BZY20: $r_{\text{NH3}} = k C_{\text{NH3}}^{0.77} C_{\text{H2}}^{-0.08}$ Ni-BZY10: $r_{\text{NH3}} = k C_{\text{NH3}}^{0.51} C_{\text{H2}}^{-0.16}$ Ni-YSZ : $r_{\text{NH3}} = k C_{\text{NH3}}^{0.65} C_{\text{H2}}^{-0.44}$

水素の反応次数に着目すると、Ni-BZY では Ni-YSZ と比較して、水素によるアンモニア分解の阻害が小さ く、分解により多量の水素が生成した雰囲気において も高活性を維持できると言える。プロトン伝導体を担 体とすることで、Ni に吸着した水素がスピルオーバー し、アンモニアの吸着サイトを空けることが可能とな るためと考えられる。Ni-BZY の水素阻害耐性が大き いことが、高いアンモニア分解活性の一因であると言 える。

Ni-YSZ 燃料極と同様に、水蒸気存在下における Ni-BZY20 のアンモニア分解活性を評価した。異なる 水蒸気濃度におけるアンモニア転化率を図24に示す。 Ni-BZY20 では0-5%において転化率が大きく低下し、 その後は緩やかに減少した。しかし、Ni-BZY20 は水 蒸気共存下においても依然としてNi-YSZ より高い転 化率を維持するという結果が得られた。プロトン伝導 体 SOFC の燃料極における加湿は数%であるため、水 蒸気の影響は小さく、高いアンモニア分解活性を維持 することができる。一方、酸化物イオン伝導体 SOFC



図 21. Ni-BZY20, Ni-BZY10, Ni-BCY10, Ni-BCS10, Ni-BCC10, Ni-YSZ のアンモニア 転化率。



図 22. Ni-BZY20, Ni-BZY10, Ni-YSZ におけるアンモニア分解反応速度のアンモニア濃度依存性。反応温度: 500℃、反応ガス: 30%H₂-x% NH₃-(70-x)% Ar, (x = 15-30)、空間速度: 10,000 L kg⁻¹ h⁻¹。



図 23. Ni-BZY20, Ni-BZY10, Ni-YSZ におけるアンモニア分解反応速度の水素濃度依存性。反応温度: 500°C、反応ガス: x% H₂-30% NH₃-(70-x)% Ar, (x = 10-30)、空間速度: 10,000 L kg⁻¹ h⁻¹。

の燃料極では多量の水蒸気が生成することから、アン モニアの分解は大きく阻害されると考えられる。した がって、Ni-プロトン伝導体燃料極はアンモニア SOFC に有効であると期待される。

先行研究で、BaZrO3 において Y を 20%ドープした BZY20 が最も高いプロトン伝導率を示し[7,8]、Y 量が 多い方が焼成時に焼結しやすい[9]ということが報告 されている。また Ni-BZY20 が高いアンモニア分解活 性を示した。そこで、これらを電解質、燃料極に使用 した燃料極支持型セル(Ni-BZY20|BZY20|Pt)を作製し た。Ni-BZY20燃料極はNiOと調製したBZY20を40:60 wt.%となるように機械混合して調製した。このセルを 用いて 600-700℃ における電流-電圧特性測定を行っ た結果を図 25 に示す。水素燃料の組成はアンモニア 燃料中のアンモニアが完全に分解した際のものとし た。700℃における開回路電圧は、燃料としてアンモ ニア、水素を供給した場合で一致した。一方で、600、 650℃における開回路電圧はそれぞれ異なっており、 温度の低下に伴って両燃料間での開回路電圧の差が 増加した。したがって、燃料極上でのアンモニア分解 が開回路電圧に関与していると考えられる。また、作 動温度の低下に伴い、アンモニア供給時の開回路電圧 は水素供給時と同様に上昇している。これらの結果か ら、燃料極上でアンモニアが分解され、生成した水素 が電気化学的に酸化されるという二段階反応が進行 していると考えられる。各温度においてアンモニア及 び水素を燃料とした場合の性能差は小さく、 Ni-BZY20 が 600-700℃ で作動する直接アンモニア SOFC の燃料極材料に使用可能であることが示唆され た。



図 24. Ni-BZY20, Ni-YSZ におけるアンモニ ア転化率と水蒸気濃度の関係。反応温度: 600℃、反応ガス: 42.8% NH₃-x% H₂O-(57.2-x)% Ar, (x = 0, 5, 10, 15, 20)、空間 速度: 28,000 L kg⁻¹ h⁻¹。



図 25. 燃料極支持型セル (Ni-BZY20|BZY20|Pt)の電流電圧特性。燃料 極ガス: 66.7% NH₃-1.6% H₂O-31.7% Ar また は 60.0% H₂-1.0% H₂O-39.0% Ar、空気極ガ ス: O₂。

3-3. 直接内部分解型 SOFC 平板単セルの性能評価

アンモニアを燃料とする SOFC において高出力を得るためには、一定以上の電極面積を有するセルを積層 しスタック化する必要がある。

本検討では、スタック化する前に、まずは SOFC 平 板単セルを用いてアンモニアを燃料とする電池性能 を評価した。使用した単セルは、燃料極を Ni-YSZ、空 気極を LSCF とした燃料極支持型 SOFC 平板セル(ノ リタケ製、100 cm²)を用いた。

図 26 に単セル評価に用いたハウジングの構成部材 を示す。ガス流路を施した空気極、燃料極プレート、 および集電板にはフェライト系合金を用いた。また、 集電板と電極セルとの間には Pt メッシュを設けた。絶 縁、およびガスシールには半硬化マイカを用い、シー ル補助材料としてガラスペーストを電極周囲に塗布 した。

図 27 に直接内部分解(ダイレクトアンモニア)型 SOFC 平板セルの各温度における I-V 特性および開回 路電圧におけるインピーダンス測定結果を示す。運転 温度の上昇に伴い電池性能は向上し、900°C において 最大出力密度 0.22 W cm⁻²、最大出力 17.9 W を得た。 また、開回路電圧における平板セルのセル抵抗がボタ ンセルと比べて全体的に大きかった原因の一つとし ては、集電不良が考えられる。



図 26. 平板型 SOFC 単セルの構成部材。



図 27. 直接内部分解型 SOFC 平板セルの(a) I-V 特性および(b) インピーダンス測定結果。

3-4. アンモニア SOFC の熱流体シミュレーション

3-4-1. Ni-YSZ 上におけるアンモニア分解反応速度式の構築

まずアンモニア直接内部分解型 SOFC を念頭に置き、燃料極である Ni-YSZ 多孔質上におけるアンモ ニアの分解速度を定式化した。

SOFC 燃料極を模擬した Ni-YSZ 多孔質体を保持した石英ガラス管内にアンモニア、水素、アルゴン の混合ガスを供給し、排出されるガスの組成をガスクロマトグラフにより調べた。触媒温度は電気炉に より制御した。SOFC の運転条件を考慮して、ガス組成は高アンモニア分率、温度域は 550°C から 700°C とした。供給ガス中のアンモニアと水素の分圧や、触媒温度がアンモニア分解量におよぼす影響を調べ た。まず、アンモニア分圧が高いほどアンモニア分解量が増加することがわかったが、単純な1次反応 ではなかった(図 28a)。一方、水素分圧が高いほど分解量が顕著に減少することも明らかになった(図 28b)。また温度に対してはアレニウス型の依存性を示すことが確認された(図 29)。

実験結果を用いて、さまざまなガス分圧や温度条件においてアンモニア分解量を得るための分解速度 式を構築した。数値シミュレーションへの適用を念頭に置いているため、複雑な素反応は扱わず、総括 反応(NH₃→0.5N₂+1.5H₂)を仮定し、各分圧の影響は指数、温度の影響はアレニウス型で考慮した。さ らに、Ni-YSZ 多孔質体の 3 次元構造を集束イオンビームを備えた走査型電子顕微鏡(FIB-SEM)を用 いて解析し、アンモニア分解反応が生じている Ni 相と空隙相の接触面積を定量化した(図 30)。そして 以下のような単位 Ni-Pore 接触面積当たりの反応速度式を、温度、アンモニア分圧、水素分圧の関数で 定式化した。



図28.供給ガス組成とアンモニア分解量の関係。



図29. 温度と反応速度定数の関係。



図30. Ni-YSZ多孔質電極の3次元微構造。

3-4-2. アンモニア熱分解反応による Ni-YSZ 触媒上の温度降下の可視化

アンモニアの分解反応は吸熱反応であるため、触媒上で分解が活発に起こる領域では温度降下が生じ ることが予想される。そのような温度降下は触媒活性に影響をおよぼすだけでなく、局所的な熱応力を 発生させることで触媒に亀裂を発生させるなどして、機械的強度に悪影響をおよぼす恐れもある。そこ で、アンモニア分解反応が生じている際の Ni-YSZ 触媒の温度を、熱画像カメラを用いて可視化した。

図 31 に実験装置の概略を示す。触媒には一般的な SOFC 燃料極である Ni-YSZ 多孔質平板(流路方向 長さ×幅×厚さ=70mm×26mm×0.5mm)を用い、矩形流路部を持つ石英ガラス管内に保持した。触媒温度 は電気炉を用いて制御した。触媒表面の温度計測には赤外線(IR)カメラ(NEC Avio 赤外線テクノロジ 一株式会社、TVS-8500)を用いた。また、熱電対を用いた温度測定と比較することで、赤外線温度測定 に必要な Ni-YSZ 表面の放射率を取得した。

図 32 にアンモニアの熱分解反応が生じている際の Ni-YSZ 触媒上の温度分布を、窒素を供給した際の 温度分布からの差を取った温度降下量として示す。燃料は純アンモニア、電気炉温度は 700℃ である。 最大の温度降下量は触媒上流部付近において-5℃程度であった。

図 33(a)に、アンモニア流量を変化させたときの、流路幅方向の中央における温度降下量の流れ方向分 布を示す。アンモニア流量を増加させると温度降下量も増加したが、最大温度降下が生じる位置はどの 条件においてもほぼ等しいことがわかった。

また、実験系を模擬した系において1次元の数値計算を行った。Ni-YSZ 触媒、ガス流路、および石英 ガラス製の矩形流路壁をそれぞれ流れ方向の1次元要素とし、それぞれにおいて熱物質輸送方程式を解 くことで温度とガス分圧の分布を得た。また Ni-YSZ 触媒上のアンモニア分解速度には 3-4-1 項で定式 化したモデルを用いた。数値計算により得られた温度降下量の分布を図 33(b)に示す。温度降下量のプロ ファイル全体について実験結果と完全な一致は得られなかったが、最大温度降下が生じる位置やその降 下量についてはよい一致を得ることができた。



3-4-3. SOFC セルの熱流体シミュレーション

発電状態におけるスタック内部の現象を詳細に把握することは難しいため、数値シミュレーション を用いて予測することを試みた。図34のような、セル、流路、セパレータからなる単セルを計算系と し、熱流動および電気化学ポテンシャル場を解くことでセルの性能を予測するモデルを開発した。具 体的には、ガス流路においては連続の式、運動量保存式、化学種の保存式を考慮し、セル内では電荷 の保存式を考慮した。また、全領域でエネルギー保存式を考慮した。各保存式はセル内の電気化学反 応および燃料極内のアンモニア分解反応によって練成させた。アンモニア分解反応速度については、 式(2)を用いた。図35に700℃における電流電圧特性を示す。アンモニアを直接供給した場合と、アン モニアが完全に分解したことを想定した水素窒素混合気体を供給した場合を比較すると、アンモニア 燃料供給時の性能が水素燃料供給時と比べて遜色ない結果が得られ、図15において実験的に得られた 傾向を定性的に再現することに成功した。



図 36 に燃料極および燃料流路内部におけるガスの濃度分布を示す。供給されたアンモニアはセルの 上流部 40 mm 程度まででほとんど分解されていることがわかる。生成された水素は電気化学反応によ って消費されるため、水素のモル濃度分布にはピークが現れることもわかる。一方で分解ガスを供給し た場合は、水素は下流部に向かって単調に減少し、水蒸気は逆に単調に増加していることがわかる。

図 37 に端子電圧 0.75 V における燃料極電解質界面の温度および反応電流の1次元分布を示す。まず 分解ガス供給時には、上流部から11mm程度の位置に温度のピークが生じるが、セル内に顕著な温度差 は生じないことがわかる。これは上下のセパレータの外面の温度を一定温度としたためであると考えら れる。一方でアンモニアを直接供給した場合には、セル上流部でアンモニア分解反応が生じることによ り、最大で20℃程度の温度降下が生じていることがわかる。その後、セル内で生じる電気化学反応によ りセル下流部に向かうにつれて温度は回復し、下流部の温度は分解ガスを供給した場合よりもわずかに 高くなっていることもわかる。電流分布密度について見ると、分解ガスを供給した場合にはセル上流部 ほど反応が活発であり、下流に向かうにつれて反応量が単調に減少していることがわかる。これは、セ ル内の温度分布がほぼ一定であることから、図 36 に見られる水素濃度分布の減少傾向がそのまま反映 されたためであると考えられる。一方で直接アンモニアを供給した場合には、上流部において水素濃度 が低いことと、セル温度が低いことにより反応は低調であることがわかる。上流部から約 40 mm の位置 で反応量は最大値をとるが、これは水素濃度が最大値をとり、セル温度が 700℃ 程度まで回復した位置 とほぼ一致していることがわかる。

このように、本研究で構築したモデルを用いることで、直接アンモニア供給型 SOFC が持つ基本的な 特徴が明らかになった。



図 36. 燃料極および燃料流路におけるガス濃度分布。



図 37. セル流れ方向の温度および電気化学反応量分布。

3-5. アンモニア内部分解型、および外部分解型 SOFC スタックの開発

3-5-1. SOFC ショートスタック性能評価

燃料極支持型平板セル(95cm²)を10段積層した/ リタケ製 SOFC ショートスタック(図 38)を用い、3 方式(アンモニア直接内部分解型、間接内部分解型、 外部分解型)における電池性能評価を行った。尚、間 接内部分解触媒には押出成型された40wt.%Ni/Y₂O₃触 媒を用い、外部分解型に日本触媒と豊田自動織機が作 製したアンモニア ATR 分解反応器を用いた。評価は、 燃料ガス、空気ともに一定流量にて行い、最大燃料利 用率は62%、空気利用率は58%とした。各方式の性能 をより正確に比較するために、すべて同じスタックを 用いて評価を進めた。スタック温度は電気炉により制 御し、750°C 設定とした。

図 39 に、各方式の SOFC ショートスタックの I-V 特 性および出力を示す。また、比較データとして H₂/N₂ 混合ガス(H₂:N₂=3:1)を用いた結果を示す。いず れの発電方式も水素燃料に近い性能を示し、直接内部 分解方式、間接内部分解方式、外部分解方式、それぞ れ 232、250、234 W の最大出力が得られ、直接内部分 解方式、間接内部分解方式については H28 年度マイル ストーンを達成した。また、各発電方式の発電効率 (LHV)は、直接内部分解方式、間接内部分解方式、

外部分解方式、それぞれ 36.3、39.1、36.7% (SOFC 供 給燃料ベース) であり、水素での発電効率 (39.2%) に 近い性能を示した。

図 40 に直接内部分解型 SOFC ショートスタックの 1000 h 連続耐久における電圧および出力推移を示す。 また、比較データとして H₂ガスを用いた結果を示す。 直接内部分解型は、連続耐久において顕著な劣化なく ほぼ水素を用いた場合と同等の電圧低下率を示し、 1000 h 耐久後も 200 W 以上の出力を維持した。以上よ り、直接内部分解型 SOFC ショートスタック 1000 h 以 上安定して連続運転可能であるといえる(H27 年度マ イルストーンを達成)。

また、ホットモジュール化、およびシステム化に展 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 討することで決定した。また、間接内部分解反応器は、 AEMFC 用として検討を進めることとした。



図 38. SOFC ショートスタック概略図。



図 39. 各方式の SOFC ショートスタック性能 比較。



図 40. 直接内部分解型 SOFC ショートスタ ックの連続耐久における電圧および出力推 移。

3-5-2.1kW 級直接内部分解型 SOFC の初期特性評価

燃料極支持型平板セル(電極有効面積 95cm²)を 30 枚積層したノリタケ製 SOFC スタックを用いて、 アンモニア燃料を直接供給した場合の性能と耐久性を評価した。スタックの外観を図 41 に、評価装置 の外観を図 42 に示す。燃料ガスと空気ガスの流量は一定とし、燃料利用率と空気利用率がそれぞれ電 流 40A 発電時において 68%、22%となる条件において、電流電圧特性を測定した。その際のスタック温 度は電気炉により 750℃ に保持した。

図 43 に純アンモニア燃料をスタックに直接供給した場合と、同量のアンモニアが事前に分解したことを想定した水素窒素混合燃料を供給した場合の電流電圧特性を示す。アンモニア燃料を直接供給した際のスタック性能は、分解ガスを供給した際のものよりわずかに低いだけであり、スタック出力 1kW 超、および出力密度 294mW cm⁻²を達成した。水素燃料の場合と比べて性能が微減した理由としては、アンモニアがスタック内で分解する際の吸熱により、スタック温度が 10~20℃ 程度低下したことが原因と考えられる。

図 44 に電流電圧特性測定時の各セル電圧を示す(最上部シンボルが開回路状態、最下部シンボルが 40A 発電時)。開回路状態、発電状態ともにスタックを構成するセルの電圧にばらつきがほとんどなく、 セル自体の性能やスタック内の燃料流量配分がほぼ一様であることを確認した。



図41. ノリタケ製30段スタックの概観。



図42. スタック評価装置の外観。



図43. 純アンモニアおよび分解ガスを供給した 場合の電流電圧特性。



図44. セル間の電圧のばらつき。

図 45 に電流 45 A 発電時における、スタック電圧と効率の燃料利用率依存性を、図 46 に燃料利用率 80%におけるスタック電圧と発電効率の電流依存性を示す。燃料利用率 80%において、最大電流 50 A を 達成し、その状態において出力 1kW 超(1,073W)、発電効率 52.3%を達成した。また、燃料利用率 85% においても電流 45 A を達成し、その状態において出力 950W、発電効率 54.7%を達成した。



31

3-5-3. アンモニアによる金属部材の耐腐食性評価

アンモニアは高温において金属材料表面で分解反応を起こすとともに、金属材料を窒化させ、表面形 態や機械的強度を変化させる可能性がある。そこで、アンモニア燃料電池システムへの使用可能な金属 部材の選定のため、種々の金属材料のアンモニアに対する耐腐食性を評価した。図 47 に実験装置の概 略を示す。600°C に設定した電気炉内で金属試料をアンモニアに暴露し、試料断面を観察することによ り窒化ニッケル層の厚みを評価した。使用した金属材料の組成を表5に示す。また、あらかじめ金属試 料の長さ方向について温度分布を測定した(図 48)。





図47. 金属腐食試験装置。

図48. 金属試料の長さ方向における温度分布。

				4	X 3. 金/	鬼杨垠草	5家(二次	用 しに金	周内やい	作出办人						
\mathbf{Cr}		Ni	Мо	Si	Mn	С	Р	S	Cu	Co	Λ	W	Al	Ti	Nb+Ta	Fe
426		19–22	I	1.5	2	0.08	0.045	0.03	I	Ι	Ι	Ι	I	I	I	Bal.
-18		10–12	2–3	1	0.045	0.03	0.045	0.03	I	I	I	I	I	I	I	Bal.
)-2	4	24-26	5-7	-	7	0.08	0.045	0.03	I	I	Í	I	I	I	I	Bal.
)_2	ŝ	23–28	45	1	7	0.02	0.045	0.03	1–2	I	I	Ι	I	I	I	Bal.
5.6	22	57.5	16.08	0.063	0.5	0.01	0.02	0.001	0.014	0.12	0.19	3.64	I	Ι	Ι	5.98
4	27	4.5–6.5	2.9–3.9	~ 1.0	~1.5	0.012	0.024	0.0003	1.5–2.5	Ι	I	0.06	I	I	I	Bal.
<u> </u>	23	58	8-10	0.5	0.5	0.1	0.015	I	I	Ι	Ι	I	0.4	0.4	3.15-4.15	5
0.7	-	69	27	0.02	0.06	0.002	0.003	0.002	I	0.57	I	I	I	Ι	Ι	1.8
4	17	72	Ι	<0.05	$\overline{\vee}$	<0.15	Ι	<0.015	<0.5	I	Ι	Ι	Ι	Ι	I	Bal.
1		64	I	0.24	1.17	0.13	I	0.001	32.15	I	I	I	I	I	Ι	2.18

まく 全国庭舎試験には田1 た 全国材料の組成

ステンレスと合金試料について、アンモニア雰囲気 に 100 h 曝露した後の窒化物層の厚みと温度の関係を 図 49 に示す。試験した試料の中で、Hastelloy B2 と Alloy C276 においては窒化物層の生成はほとんど見ら れず、アンモニアに対する高い耐腐食性を有すること がわかった。一方、SUS310 では窒化物の生成が顕著 に認められた。Alloy255 と SUS836 では低温から窒化 物が生成したのに対し、SUS890 は 400℃ 以下におい て高い耐性を示した。

図 50 に Inconel 600 と Monel 400 の結果を示す。 Monel 400 は高い耐腐食性を示し、窒化物の生成は 150–500°C で検出されなかった。Inconel 600 では曝露 時間が長くなると、厚い窒化物層が生成することがわ かる。また、Inconel 600 と Alloy 625 を比較する(図 51) と、Alloy 625 の方がアンモニア雰囲気下における 安定性が高いことが確認された。

以上の検討より、Alloy 276 と Hastelloy B2 は広い温 度域において高いアンモニア腐食耐性を有すること が明らかとなった。そのため、アンモニアガス使用条 件下において、これらの材料が安全に利用可能と考え られる。



図 49. 各金属試料を 100 h アンモニアに暴露 した際に生成した窒化ニッケル厚みと温度 の関係。



図 **50.** Inconel 600、Monel 400 に生成した窒化 ニッケル厚みと温度の関係。



図 51. Inconel 600、Alloy 625 に生成した窒化 ニッケル厚みと温度の関係。

3-5-4.1kW 級間接内部分解型 SOFC の初期特性評価

アンモニア燃料による配管やセパレータの窒化を抑制するとともに、スタック内でアンモニアが分解 することによる温度低下を避けるため、アンモニア分解触媒を用いてアンモニアを分解してからスタッ クに供給する、間接内部分解方式による性能評価を行った。アンモニア分解触媒としては、三井化学株 式会社製の Ni 系打錠成型触媒 (BaO/Ni/Sm₂O₃/MgO)を用い、電気炉内部のガス供給管内部に 100mL 程 度充填した。

図 52 に電流電圧特性を示す。燃料および空気の流量条件は、30A 発電時において燃料利用率と空気 利用率がそれぞれ 80%、50%となるよう設定した。アンモニアを事前に分解してスタックに供給したた め、スタック内部で温度低下が生じず、水素窒素混合ガスを供給した場合と比べてほとんど性能に差は 生じなかった。

図 53 に電流 30A におけるスタック電圧と発電効率の燃料利用率依存性を示す。燃料利用率 80%において出力 700W、発電効率 56.8%を達成した。また、最高発電効率 57.4%を燃料利用率 83%の条件において達成した。その際の発電出力は 682W であった。



図52. 事前分解触媒を使用した際の電流電圧特性。

3-5-5. 1000 時間耐久試験

アンモニア燃料を用いて発電を行った際の、スタック性能の長期安定性について調べた。用いたスタ ックと発電条件を表6に示す。アンモニア事前分解の有無、および空気極側のクロム被毒対策としてセ パレータの表面処理の有無がある。Stack 1 と Stack 2 はともに直接供給、セパレータ表面処理無しであ るが、Stack 2 では燃料側のシール性が改善されている。Stack 4 は 10 段ショートスタックを用いて実施 した。

図 54 に各条件での SOFC スタック耐久試験における平均セル電圧の経時変化を示す。直接供給かつ 表面処理無しの場合(Stack 1, Stack 2) では、時間とともにセル電圧が低下する傾向が得られた。1000 時 間における劣化率は Stack 1 で 6.8%、Stack 2 で 5.2%であった。Stack 2 では燃料側のシール性を改善し たため、初期性能を向上することはできたが、耐久性の向上には十分な効果が見られなかった。

次に、アンモニア事前分解供給、表面処理無しの場合(Stack 3)では、アンモニア分解による温度低 下がスタック内で生じないことにより、初期性能が Stack 1,2 と比べて上昇することが確認された。し かし、1000時間における劣化率は 3.2%と、耐久性の向上には十分な効果が見られなかった。

続いて、空気極のクロム被毒対策としてセパレータに表面処理を施した場合(Stack 4)を検討した。 初期性能については直接供給時の Stack 2 と同様の性能であったため、表面処理による初期性能への悪 影響は見られないことを確認した。1000時間における性能の安定性については明らかな向上が見られ、 むしろ初期よりも性能が向上する傾向が見られた。このため、Stack 1~3 において見られたスタック性能 の劣化は、空気極のクロム被毒によるものが主であり、今回試験を行った 1000時間までの間では、アン モニア燃料由来の顕著な劣化要因は存在しないことが示唆された。

最後に、アンモニア事前分解供給および表面処理を施した場合(Stack 5)を検討した。上記のStack 3, 4 の結果から推測される通り、初期性能は直接供給をした場合よりも高く、さらに性能の安定性も極め て良く、1000時間までの間では性能低下は見られなかった。これにより、発電出力 700W、発電効率 57% の条件において 1000時間の安定発電を達成した。

		武 0. /	> L = / DOI (
	電流	燃料利用率	空気利用率	重前公鼦	セパレータ	備老
	[A]	[%]	[%]	爭則力胜	表面処理	加力
Stack 1	35	60	35	×	×	
Stack 2	35	60	35	×	X	シール性改善 500hまで
Stack 3	30	80	50	\bigcirc	×	地震による中断あり
Stack 4	30	80	50	×	\bigcirc	10段スタックで実施
Stack 5	30	80	50	\bigcirc	\bigcirc	

表 6. アンモニア SOFC スタック耐久試験の条件



図 54. 耐久試験における平均セル電圧の推移。

3-6. アンモニア分解触媒-アニオン交換膜形燃料電池の開発 3-6-1. アルカリ条件下における Pt および Pd 電極上でのアンモニア酸化メカニズム の解析

本研究では、アルカリ条件下における NH₃酸化メカ ニズムを詳細に調べるために、Pt、Pd 表面での電気化 学的 NH₃酸化反応中間体を *in-situ* 減衰全反射赤外分 光法(*in-situ* ATR-IR)を用いて観察し、それぞれの反 応挙動の比較解析を行った。

半球型 Si プリズム表面を 40% NH4F 溶液で処理し た後、1% HF-0.5 mM PdCl₂溶液に 5 分間浸漬した。そ の後、50℃に加熱した Pt もしくは Pd 無電解メッキ液 に Si プリズムを投入し、Pt もしくは Pd の薄膜を作製 した。これらの薄膜を作用極とし、対極に Pt 線、参照 極に Ag/AgCl 電極を用い(結果はすべて vs. RHE に換 算)、0.25 M KOH 溶液を用い、ブランク、もしくは燃 料種として NH3 を 0.1 M となるように加えた溶液に て、リニアスイープボルタンメトリー(LSV)測定と 同時に IR スペクトルを取得した。また、LSV の電流 密度はブランク溶液における水素吸脱着ピーク面積 で計算された電気化学的表面積(ECSA)を用いて算出 した。IR の参照スペクトルには、燃料種を含まないブ ランク溶液における+0.05 V のものを使用した。

図 55 に 0.25 M KOH 溶液中での Pt 薄膜電極のリニ アスイープボルタモグラム (LSV) 及びそれと同時に 得られた IR スペクトルを示す。LSV より 0.42–0.90 V にて NH₃ 由来の酸化電流が確認され、NH₃酸化がこの 電位領域で進行することが分かった。また、IR の測定 結果を見ると、1650 cm⁻¹ 付近に NH_x 種に帰属される 吸収が確認され[10]、その吸収強度が電位掃引と共に 減少傾向を示したことから NH₃ の脱水素反応の進行 が示唆された。一方、1250 cm⁻¹ 付近に NH_x の二量化に 由来する N₂H₄ 種に帰属される吸収が観測され[11]、そ の吸収強度が 0.1–0.4 V の間に増加し、0.4–0.5 V から



図 55.0.1 M NH₃-0.25 M KOH における Pt 電極のリニアスイープボルタモグラム及び同時に得られた IR スペクトル。電位掃引速度:20 mV sec⁻¹。

減少する傾向を示した。 N_2H_4 種が減少し始める電位はちょうど NH_3 酸化反応の反応開始電位(0.42 V) と一致しているため、 N_2H_4 種が Pt 表面での NH_3 酸化反応の主たる中間体であると考えられる。また、 高電位領域にて、1520 cm⁻¹付近に NO 種に帰属される吸収が観測され[12]、電位掃引とともに吸収強度 が増加する傾向を示した。以上より、Pt 表面では NH_3 が低電位領域で脱水素し NH_x 種を生成した後、 N_2H_4 種に二量化し、更なる脱水素過程を経て、最終酸化生成物 N_2 まで酸化される[13]。また、一部の NH_x 種は二量化が進行せずに酸化され、NO 種となる。

図 56 に示す Pd 薄膜電極の LSV より、0.37–0.60 V にて NH₃ に由来する酸化電流が確認され、その反応開始電位は Pt より 0.05 V 程度低い。一方、ピーク電流密度は Pt より遙かに小さい。また、IR 測定結果より、Pt と同様に 1660 cm⁻¹ 付近に NH_x種に帰属される吸収、1540 cm⁻¹ 付近に NO 種が観測された。

ー方、Ptの場合に 1250 cm⁻¹付近に確認された N_2H_4 種 の吸収が観測されなかったことから、Pdにおいて二量 化が進行せず、脱水素した NH_x 種は直接 NO 種まで酸 化されたと考えられる。

以上より、Pt、Pd 電極表面での電気化学的 NH₃酸化 挙動の違いを図 57 の様にまとめることができる。Pt 表面では、NH₃が脱水素され、NH_xが生成した後、NH_x の二量化が進み、N₂H₄種となる。一方、Pd 表面では、 NH_xの二量化が進行せず、NH_xは直接 NO まで酸化さ れる。このような反応進行メカニズムの違いが、Pt、 Pd の NH₃酸化活性が大きく異なる要因であることが 明らかとなった。



ニア酸化メカニズム。



図 56.0.1 M NH₃-0.25 M KOH における Pd 電極のリニアスイープボルタモグラム及び 同時に得られた IR スペクトル。電位掃引速 度: 20 mV sec⁻¹。

3-6-2. 希土類酸化物添加による白金触媒のアンモニア電極酸化活性向上の検討

アンモニアを燃料とする AEMFC の電極触媒として は、Pt が最も高活性であることが知られているが、そ の活性は十分ではなく、新規電極触媒の開発が望まれ る。本検討においては、アンモニアの電気化学的酸化 反応において活性種となる OH 吸着種(OH_{ad})に着目 し、Pt 触媒に OH_{ad} の吸着促進が期待できる希土類酸 化物を添加することによるアンモニア酸化活性の向 上を試みた。

図 58 に、1 M KOH-0.1 M NH₃中における各希土類 酸化物添加 Pt/PBI/MWNT 電極(PBI: ポリベンゾイミ ダゾール, MWNT: マルチウォールカーボンナノチュ



図 58.1 M KOH-0.1 M NH₃ 中における各種 Pt 触媒のリニアスイープボルタモグラム。測定 温度: 25℃。

ーブ)のボルタモグラムを示す。いずれの触媒も 0.5 V 付近よりアンモニア酸化電流が確認され、希土 類酸化物(CeO₂, Y₂O₃, Sm₂O₃, La₂O₃)添加触媒は、無添加の Pt 触媒に比べてピーク電流が増大した。特に、 CeO₂ 添加触媒がアンモニア電極酸化反応に最も効果的であることを見出した。 3-6-3. AEMFC 性能のアンモニア濃度依存性

AEMFC ボタンセルに 100%アンモニアを燃料とし て供給した場合、燃料極において Pt 触媒が窒素吸着種 により被毒され、電池性能の大幅な低下を引き起こす ことが明らかとなっている[14]。そこで本検討におい ては、燃料ガス中に含まれる NH₃ 濃度の電池性能への 影響を調べた。

図 59 に、AEMFC ボタンセルの燃料として(100-x)% H₂-x% NH₃ (x = 0, 0.5, 1, 7, 15, 100) (RH 100%)を使用し た時の I-V 特性を示す。100% H2を燃料としたときと 比較して 0.5% NH3 を含む条件では、高い性能が得ら れた。これはオーム抵抗の減少に起因すると考えられ る。アンモニアがアニオン交換膜中に溶解し、荷電種 である OH-の増加によりイオン伝導性が向上したと 推測される。さらに更なる NH3 濃度の上昇は性能低下 をもたらした。これは Pt 上での NH3 酸化に必要な過 電圧が高いこと、NH3よりも過電圧が低く、主燃料と なる H2 の割合が減少したことに起因すると考えられ る。しかし、NH3 濃度 0.5-7%の範囲においては 100% H₂を供給した時とほぼ同じ性能を示すことがわかっ た。100% NH3 を燃料ガスに使用すると開回路電圧は 大きく低下した。この要因としては Pt 上での NH₃の 酸化反応が H₂よりも遅いこと、アニオン交換膜中を NH₃が透過して空気極で酸化されることが考えられる。



図 **59.** AEMFC ボタンセル性能のアンモニア 濃度依存性。運転温度: **50℃**。

3-6-4. 中温向けアニオン伝導型電解質材料の開発

近年、NaOHとKOHから成る混合水酸化物を電解 質とした燃料電池が報告され、アンモニアを燃料とし て200 ℃~450 ℃において運転可能であることが示さ れた[15,16]。この温度域では水酸化物は溶融状態であ るため、電極反応や燃料電池構成材料の研究を展開す るうえで、ハンドリング性の向上が求められる。溶融 水酸化物を固体化する方法としては、固体粉末をマト リックスとした複合化が挙げられるが、報告例は非常 に少ない。そこで、本検討では、マトリックス材料に 金属酸化物を用いて溶融水酸化物複合体を作製し、そ の電気化学的特性を評価した。

図 60 に比表面積が異なる MgO を同じ体積比で複合 して作製した(Na,K)OH/MgO 複合体の昇温過程におけ る導電率の温度依存性を示す。また、表 7 に用いた各 MgO の BET 表面積を示す。最も低比表面積の MgO (4.2 m² g⁻¹)を適用した 55(Na, K)OH/45MgO(A)を用 いて、200 ℃ において導電率 71 mS cm⁻¹ が得られ、 H26 年度マイルストーン (50 mS cm⁻¹) を達成した。

また、55(Na,K)OH/45MgO(A)複合体では140℃以下 で温度に対して導電率が大きく上昇するのに対して、 55(Na,K)OH/45MgO(B)複合体は90℃以下の温度域で 導電率が急激に上昇した。また、 55(Na,K)OH/45MgO(C)複合体では広い温度域で温度 に対して直線的に導電率が上昇している。これは、よ り比表面積の大きい MgOの複合化により、(Na,K)OH がより低温から融解したことに起因する。複合体中の (Na,K)OH 成分が全て融解したと考えられる170℃以 上の温度域において導電率を比較すると、複合体中の (Na,K)OH の割合が同じにも関わらず、表面積の大き な MgO と複合した試料ほど導電率が低い。これは、 MgO の表面構造が複雑になると、2 相の界面近傍では (Na,K)OH 中のイオン伝導が阻害されることが原因と 考えられる。



図 60. (Na,K)OH/MgO 複合体の昇温過程にお ける導電率の温度依存性。

表7.各 MgOのBET 表面積

Specific surface area / $m^2 g^{-1}$
4.2
20
2.5×10^{2}

3-7. まとめ

3-7-1. アンモニア接触分解触媒の開発

Ni/Y₂O₃ 触媒は高い水素阻害耐性を有し、速やかな窒素脱離を可能にするため、高いアンモニア分解 活性を示すことがわかった。本触媒の調製法を最適化することにより、同等の性能を有する試料の大量 合成に成功した。また種々の Ni 系触媒について、水蒸気存在下におけるアンモニア分解反応を評価し たところ、少量の水蒸気が共存した場合でさえも、性能は大きく低下した。しかし、この性能低下は可 逆的であり、乾燥条件で再度評価すると、活性は回復することが明らかとなった。

3-7-2. アンモニアを燃料とした SOFC ボタンセルの性能評価

3 方式(直接内部分解型、間接内部分解型、外部分解型) すべての SOFC ボタンセル性能評価において、200 mW cm⁻²以上の出力密度を達成した。特に、間接内部分解型では水素供給時とほぼ同等の性能が得られた。アンモニア燃料に含まれる水蒸気は、アンモニア分解反応を阻害する一方、SOFC における電気化学反応は促進することがわかった。

Ni-BaZrO₃系材料が新規なアンモニア分解触媒、直接内部分解型 SOFC 燃料極の候補になりうることを見出した。Ni-BaZr_{0.8}Y_{0.2}O₃₋₈を燃料極としたセルの直接内部分解型発電では、600°C の低温域においても水素燃料と同等の性能が得られた。

3-7-3. 直接内部分解型 SOFC 平板単セルの性能評価

直接内部分解型 SOFC 平板単セルを使用し、900°C において出力密度 220 mW cm⁻²を達成した。

3-7-4. アンモニア SOFC の熱流体シミュレーション

発電状態における SOFC スタック内部の現象を予測するため、スタックの数値モデルを構築した。電 流電圧特性の予測結果は、実験から得られた傾向を定性的に再現することができた。セル内部の物理量 の分布を調べた結果、供給したアンモニアはセル上流部においてほとんど分解され、それに伴う吸熱に よりセル上流部では温度が 20℃ 程度低下する可能性があることがわかった。また、上流部の温度低下 により、上流部における電気化学反応は低調であり、セル中央部においてもっとも電気化学反応が生じ ることが明らかとなった。

3-7-5. アンモニア内部分解型、および外部分解型 SOFC スタックの開発

直接内部分解型 SOFC スタックの初期性能として、750℃ において出力密度 294 mW cm⁻²を得た。ま た燃料利用率 80%の条件で、出力1 kW 超、発電効率 52.3%を達成した。間接内部分解型 SOFC スタッ クでは、事前にアンモニアが分解して生成したガスがスタックに供給されるため、スタック内部で温度 低下が起こらず、直接内部分解型よりも高い性能を示した。直接内部分解型および間接内部分解型につ いて 1000 時間耐久試験を行ったところ、アンモニア燃料由来の顕著な劣化要因は存在しないことが示 唆された。スタックの改良により、燃料利用率 80%の条件で 1000 時間の非常に安定した発電を実施す ることができた。

3-7-6. アンモニア分解触媒-アニオン交換膜形燃料電池の開発

アルカリ条件下における *in situ* ATR-IR 測定結果より、Pt 電極上では NH_x が会合して N₂H₄ が生成する 二量化反応が進行する一方、Pd 電極上では二量化反応が進行せず NO_x が主に生成することがわかった。 また、希土類酸化物を Pt 触媒に添加することにより、アンモニア電極酸化活性が向上することを見出し た。アンモニア燃料を用いた AEMFC は、NH₃ 濃度 0.5-7%の範囲においては 100% H₂ を供給した時とほ ぼ同じ性能を示すことがわかった。MgO をマトリックス材料とした(Na, K)OH 固体電解質が 200 ℃ において導電率 71 mS cm⁻¹を示した。

3-8. 今後の課題

3-8-1. アンモニア接触分解触媒の開発

本研究では、アンモニア間接内部部分解型 SOFC システムに使用可能な Ni 系触媒の開発に成功した。 今後は長時間運転時の性能変化を評価し、高耐久性を有する触媒系の開発を目指す必要がある。また、 本研究で高い活性を示した Ni 系触媒でさえも、Ru 系触媒の性能には及ばない。AEMFC と組み合わせ たシステムでは、効率を考慮すると、低温作動の触媒反応器が望ましく、より低温で高活性を有する触 媒の開発は重要である。

3-8-2. アンモニア内部分解型、および外部分解型 SOFC スタックの開発

本研究では、直接および間接内部分解型において、1000 時間の安定した発電を実施することができた。今後、アンモニア分解触媒やセル構成材料、スタック構成部材の変化を分析し、より長時間運転時の劣化の予測、劣化要因因子の特定が望まれる。また、アンモニア腐食耐性を有する金属材料はかなり限られることが明らかとなっており、システム化に向けては、金属部材の選択や運転条件の最適化が重要であると考えられる。

アンモニア SOFC の低温化の観点から、プロトン伝導型 SOFC の採用が有効であることが示唆された。 プロトン伝導型 SOFC を利用するためには、従来から指摘されている課題を克服するとともに、アンモ ニア燃料供給下における性能・安定性を詳細に検討する必要がある。

3-8-3. アンモニア分解触媒-アニオン交換膜形燃料電池の開発

本研究では、低濃度アンモニアを含有する水素燃料供給下では AEMFC を運転することは可能である ことが示された。より高濃度のアンモニアにも耐性を有する AEMFC を構築するために、耐アンモニア 被毒性を有する電極触媒の開発が期待される。またアンモニアを直接酸化可能な電極触媒、高温作動可 能な電解質の検討を進めることにより、AEMFC システムの利用範囲は飛躍的に拡大すると考えられる。 4. 外部発表実績

(1) 論文発表

- <査読付き> 23件
- J. Yang, T. Akagi, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, Catalytic influence of oxide component in Ni-based cermet anodes for ammonia-fueled solid oxide fuel cells, Fuel Cells, 15, 390 (2015).
- [2] J. Yang, A.F.S. Molouk, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, Electrochemical and catalytic properties of Ni/BaCe_{0.75}Y_{0.25}O_{3-δ} anode for direct ammonia-fueled solid oxide fuel cells, ACS Appl. Mater. Interfaces, 7, 7406 (2015).
- [3] Y. Katayama, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, Electrochemical oxidation of ammonia over rare earth oxide modified platinum catalysts, J. Phys. Chem. C, 119, 9134 (2015).
- [4] T. Okanishi, Y. Katayama, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, SnO₂-modified Pt electrocatalysts for ammonia-fueled anion exchange membrane fuel cells, Electrochim. Acta, 173, 364 (2015).
- [5] K. Okura, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, Promotion effect of rare-earth elements on the catalytic decomposition of ammonia over Ni/Al₂O₃ catalyst, Appl. Catal. A: Gen., 505, 77 (2015).
- [6] T. Matsui, S. Suzuki, Y. Katayama, K. Yamauchi, T. Okanishi, H. Muroyama, K. Eguchi, In Situ Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy on Electrochemical Ammonia Oxidation over Pt electrode in Alkaline Aqueous Solutions, Langmuir, 31, 11717 (2015).
- [7] A.F.S. Molouk, J. Yang, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, Electrochemical and Catalytic Behaviors of Ni-YSZ Anode for the Direct Utilization of Ammonia Fuel in Solid Oxide Fuel Cells, J. Electrochem. Soc., 162, F1268 (2015).
- [8] J. Yang, A.F.S. Molouk, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, A Stability Study of Ni/Yttria-Stabilized Zirconia Anode for Direct Ammonia Solid Oxide Fuel Cells, ACS Appl. Mater. Interfaces, 7, 28701 (2015).
- [9] A.F.S. Molouk, J. Yang, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, Comparative study on ammonia oxidation over Ni-based cermet anodes for solid oxide fuel cells, J. Power Sources, 305, 72 (2016).
- [10] S. Suzuki, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, Effect of carbonate ion species on direct ammonia fuel cell employing anion exchange membrane, J. Electrochem. Soc., 163, F336 (2016).
- [11] K. Okura, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, Ammonia Decomposition over Nickel Catalysts Supported on Rare-Earth Oxides for the On-Site Generation of Hydrogen, ChemCatChem, 8, 2988 (2016).
- [12] K. Okura, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, Additive effect of alkaline earth metals on ammonia decomposition reaction over Ni/Y₂O₃ catalysts, RSC Adv., 6, 85142 (2016).
- [13] A. Srifa, K. Okura, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, CO_x-free hydrogen production via ammonia decomposition over molybdenum nitride-based catalysts, Catal. Sci. Tech., 6, 7495 (2016).
- [14] Y. Katayama, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, Enhancement of ammonia oxidation activity over Y₂O₃-modified platinum surface: Promotion of NH₂,ad dimerization process, J. Catal., 344, 496 (2016).
- [15] M. Kishimoto, N. Furukawa, T. Kume, H. Iwai, H. Yoshida, Formulation of ammonia decomposition rate in Ni-YSZ anode of solid oxide fuel cells, Int. J. Hydrogen Energy, 42, 2370 (2017).
- [16] T. Okanishi, K. Okura, A. Srifa, H. Muroyama, T. Matsui, M. Kishimoto, M. Saito, H. Iwai, H. Yoshida, M. Saito, T. Koide, H. Iwai, S. Suzuki, Y. Takahashi, T. Horiuchi, H. Yamasaki, S. Matsumoto, S. Yumoto, H. Kubo, J. Kawahara, A. Okabe, Y. Kikkawa, T. Isomura, K. Eguchi, Comparative Study of Ammonia-fueled Solid Oxide Fuel Cell Systems, Fuel Cells, 17, 383 (2017).

- [17] A. Srifa, K. Okura, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, Hydrogen production by ammonia decomposition over Cs-modified Co₃Mo₃N catalysts, Appl. Catal. B: Environ., 218, 1 (2017).
- [18] V. Singh, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, Influence of cell design on the performance of direct ammoniafueled solid oxide fuel cell: Anode- vs. electrolyte-supported cell, ECS Trans., 78, 2527 (2017).
- [19] E. Satomi, H. Iwai, S. Suzuki, T. Koide, Y. Takahashi, K. Eguchi, Development of ammonia-fueled SOFC, ECS Trans., 78, 2537 (2017).
- [20] M. Kishimoto, T. Kume, H. Iwai, H. Yoshida, Numerical analysis of ammonia-fueled planar solid oxide fuel cells, ECS Trans., 78, 2845 (2017).
- [21] K. Miyazaki, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, Development of Ni-Ba(Zr,Y)O₃ cermet anodes for direct ammonia-fueled solid oxide fuel cells, J. Power Sources, 365, 148 (2017).
- [22] Y. Katayama, K. Yamauchi, K. Hayashi, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, Y. Kikkawa, T. Negishi, S. Watanabe, T. Isomura, K. Eguchi, Anion-exchange Membrane Fuel Cells with Improved CO₂-tolerance: Impact of Chemically Induced Bicarbonate Ion Consumption, ACS Appl. Mater. Interfaces, 9, 28650 (2017).
- [23] W. C. Tan, H. Iwai, M. Kishimoto, G. Brus, J. S. Szmyd, H. Yoshida, Numerical analysis on effect of aspect ratio of planar solid oxide fuel cell fueled with decomposed ammonia, J. Power Sources, 384, 367 (2018).

<査読なし(総説等含む)> 5件

- [1] 江口浩一, エネルギー媒体としての水素キャリアの現状, 触媒, 57(1), 2 (2015).
- [2] 江口浩一, アンモニア燃料電池の可能性, ケミカルエンジニヤリング, 60(3) 194 (2015).
- [3] K. Eguchi, Concept of Energy Carrier, Candidate Materials, and Reactions, Energy Technology Roadmaps of Japan, 167 (2016).
- [4] 室山広樹、松井敏明、江口浩一、アンモニアを燃料とした固体酸化物形燃料電池、触媒、58(6)、320 (2016).
- [5] 室山広樹、松井敏明、江口浩一、アンモニアを直接燃料とする固体酸化物形燃料電池の開発、ケミ カルエンジニヤリング, 63(9) 632 (2018).
- (2) 学会、展示会等発表
- <招待講演> 国内3件、海外3件

国内

- [1] 江口浩一(京都大学)、水素キャリアの利用技術と触媒の役割、Cat-on-Cat シンポジウム 2014、じば さんビル、2014.12.13
- [2] 江口浩一 (京都大学)、アンモニア燃料電池研究の現状と展望、第 115 回触媒討論会 特別シン ポジウム、成蹊大学、2015.3.24
- [3] 松井敏明(京都大学)、アンモニアを直接燃料とする燃料電池の開発、日本化学会 第98回春季年 会、日本大学、2018.3.21

海外

- T. Matsui (Kyoto University), Direct Ammonia-fueled Solid Oxide Fuel Cells Employing Ni-based Cermet Anodes, Rare Earths 2016, Sapporo, 2016.6.6
- K. Eguchi (Kyoto University), Ammonia as an energy carrier and related catalysis, Pre-symposium of 16th International Congress on Catalysis, Sapporo, 2016.6.30

[3] H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi (Kyoto University), Utilization of ammonia as hydrogen carrier, 2018 KSIEC Fall Meeting, Jeju, Koria, 2018.11.1

<口頭発表> 国内 23 件、海外 18 件

国内

- [1] 岡西岳太、片山祐、室山広樹、松井敏明、江口浩一(京都大学)、酸化スズ担持白金触媒を用いたアンモニア電極酸化、2014年電気化学秋季大会、北海道大学、2014.9.27
- [2] 片山祐、岡西岳太、室山広樹、松井敏明、江口浩一(京都大学)、希土類酸化物添加 Pt 電極触媒 におけるアンモニア酸化挙動、2014 年電気化学秋季大会、北海道大学、2014.9.27
- [3] 大藏要、岡西岳太、室山広樹、松井敏明、江口浩一(京都大学)、アンモニア分解用 Ni 触媒への 第2族元素添加効果、第114回触媒討論会、広島大学、2014.9.27
- [4] 片山祐、岡西岳太、室山広樹、松井敏明、江口浩一(京都大学)、酸化物添加 Pt 電極触媒における アンモニア酸化挙動、第 55 回電池討論会、京都国際会館、2014.11.19
- [5] Jun Yang, Ahmed Fathi Salem Molouk, Takeou Okanishi, Hiroki Muroyama, Toshiaki Matsui, Koichi Eguchi (Kyoto University), Study of Ni/BaCe_{0.75}Y_{0.25}O_{3-δ} anode for direct ammonia-fueled solid oxide fuel cells, 第 23 回 SOFC 研究発表会、科学技術館、2014.12.16
- [6] 片山祐、岡西岳太、室山広樹、松井敏明、江口浩一(京都大学)、希土類酸化物添加 Pt 電極触媒に おけるアンモニア酸化挙動、電気化学第82回大会、横浜国立大学、2015.3.17
- [7] 片山祐、岡西岳太、室山広樹、松井敏明、江口浩一(京都大学)、In situ ATR-FTIRS による Pt 電極 上でのアンモニア酸化挙動解析、2015 年電気化学会秋季大会、埼玉工業大学、2015.9.11
- [8] 宮崎一成、岡西岳太、室山広樹、松井敏明、江口浩一(京都大学)、直接アンモニア燃料電池における Ni-プロトン伝導体アノードの電気化学的特性、2015 年電気化学会秋季大会、埼玉工業大学、2015.9.12
- [9] 竹内亮、岡西岳太、室山広樹、松井敏明、江口浩一(京都大学)、Pd 触媒を用いた触媒燃焼におけ る還元前処理の影響、第116回触媒討論会、三重大学、2015.9.17
- [10] 片山祐、岡西岳太、室山広樹、松井敏明、江口浩一(京都大学)、In situ ATR-FTIRS による Pt 電極 上でのアンモニア酸化挙動解析、第56回電池討論会、ウインクあいち、2015.11.12
- [11] 大藏要、岡西岳太、室山広樹、松井敏明、江口浩一(京都大学)、種々の担持 Ni 触媒を用いたアン モニア分解反応、第 117 回触媒討論会、大阪府立大学、2016.3.22
- [12] 大藏要、岡西岳太、室山広樹、松井敏明、江口浩一(京都大学)、ペロブスカイト型酸化物担持 Ni 触媒を用いたアンモニア分解反応、第118 回触媒討論会、岩手大学、2016.9.22
- [13] 宮崎一成、室山広樹、松井敏明、江口浩一(京都大学)、アンモニア燃料供給下における Ni-Ba(Ce,Zr,Y)O₃アノードの特性評価、電気化学会第84回大会、首都大学東京、2017.3.25
- [14] 宮崎一成、室山広樹、松井敏明、江口浩一(京都大学)、直接アンモニア燃料電池の発電特性に燃料 組成が及ぼす影響、2017年電気化学会秋季大会、長崎大学、2017.9.10
- [15] 八木啓介、室山広樹、松井敏明、江口浩一(京都大学)、担持 Pd 触媒を用いたアンモニア低温燃焼 反応における窒素酸化物生成の抑制、第120 回触媒討論会、愛媛大学、2017.9.13
- [16] 近藤拓也、室山広樹、松井敏明、江口浩一(京都大学)、ゼオライト担持 Ru 系触媒におけるアンモニア吸着脱離と分解反応、第120回触媒討論会、愛媛大学、2017.9.14
- [17] 髙橋尚也、岡部晃博(三井化学)、室山広樹、松井敏明、江口浩一(京都大学)、MgO を複合化した 希土類酸化物 Ni 触媒を用いたアンモニア分解反応、第 120 回触媒討論会、愛媛大学、2017.9.14

- [18] 室山広樹、竹内亮、松井敏明、江口浩一(京都大学)、アンモニア低温燃焼のためのゼオライト担持 Pd 触媒における金属成分添加効果、第47回石油・石油化学討論会、鳥取市民会館、2017.11.16
- [19] 髙橋尚也、岡部晃博(三井化学)、室山広樹、松井敏明、江口浩一(京都大学)、MgO を複合化した 希土類酸化物 Ni 触媒を用いたアンモニア分解反応、第 47 回石油・石油化学討論会、鳥取市民会館、 2017.11.17
- [20] 宮崎一成、室山広樹、松井敏明、江口浩一(京都大学)、直接アンモニア SOFC における燃料供給条件と発電特性の相関、第26回 SOFC 研究発表会、科学技術館、2017.12.15
- [21] 八木啓介、室山広樹、松井敏明、江口浩一(京都大学)、Cu 添加ゼオライト Pd 担持触媒を用いたア ンモニア燃焼反応、石油学会第 67 回研究発表会、タワーホール船堀、2018.5.23
- [22] 中野雅央、室山広樹、松井敏明、江口浩一(京都大学)、アンモニア分解反応における金属酸化物 担持 Co 触媒の開発、第122 回触媒討論会、北海道教育大学函館校、2018.9.27
- [23] 八木啓介、室山広樹、松井敏明、江口浩一(京都大学)、Cu 添加ゼオライト担持 Pd 触媒を用いたアンモニア燃焼における窒素酸化物の抑制、第122 回触媒討論会、北海道教育大学函館校、2018.9.28

海外

- K. Okura, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi (Kyoto University), Catalytic ammonia decomposition over Ni catalysts supported on rare-earth oxide, TOCAT7 Kyoto 2014, Kyoto, 2014.6.2
- [2] H. Muroyama, J. Yang, K. Okura, T. Okanishi, T. Matsui, M. Saito, H. Iwai, H. Yoshida, K. Eguchi (Kyoto University), Research and development of NH₃-fueled solid-state fuel cell systems, 11th Annual NH₃ Fuel Conference, Des Moines, USA, 2014.9.21
- [3] T. Kume, H. Iwai, N. Furukawa, M. Saito, H. Yoshida (Kyoto University), Decomposition Rate of Ammonia Based on Microstructure of Ni-YSZ Anode in Solid Oxide Fuel Cell, 25th International Symposium on Transport Phenomena, Klavye, Thailand, 2014.11.5
- [4] Y. Katayama, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, and K. Eguchi (Kyoto University), Electrochemical Oxidation of Ammonia over Rare Earth Oxide Modified Platinum Catalysts, ECS Conference on Electrochemical Energy Conversion & Storage with SOFC-XIV, Glasgow, Scotland, 2015.7.30
- [5] T. Okanishi, K. Okura, J. Yang, H. Muroyama, T. Matsui, M. Kishimoto, M. Saito, H. Iwai, H. Yoshida, K. Eguchi (Kyoto University), H. Iwai, K. Inaoka, S. Suzuki, Y. Takahashi (Noritake Co., Ltd.), T. Horiuchi, H. Yamasaki (Noritake Co., Ltd.), S. Matsumoto, H. Kubo (Toyota Industries Corporation), J. Kawahara, A. Okabe (Mitsui Chemicals, Inc.), Y. Kikkawa, T. Negishi, S. Watanabe (Tokuyama Corporation), Current progress in development of NH₃-fueled solid-state fuel cell systems, 2015 NH₃ Fuel Conference, Chicago, USA, 2015.9.21
- [6] A. Srifa, K. Okura, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi (Kyoto University), CO_x-free hydrogen production via ammonia decomposition over molybdenum nitride-based catalysts, Pre-symposium of 16th International Congress on Catalysis, Sapporo, 2016.6.30
- [7] M. Kishimoto, Y. Matsui, H. Iwai, M. Saito, H. Yoshida (Kyoto University), 1D numerical modeling of direct ammonia solid oxide fuel cells, 12th European SOFC & SOE Forum, Luzern, Switzerland, 2016.7.7
- [8] K. Eguchi, A. Srifa, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, M. Kishimoto, M. Saito, H. Iwai, H. Yoshida (Kyoto University), M. Saito, T. Koide, H. Iwai, S. Suzuki, Y. Takahashi (Noritake Co., Ltd.), T. Horiuchi, H. Yamasaki (Nippon Shokubai Co., Ltd.), S. Matsumoto, S. Yumoto, H. Kubo (Toyota Industries Corporation), J. Kawahara, A. Okabe (Mitsui Chemicals, Inc.), Y. Kikkawa, T. Isomura (Tokuyama Corporation), Research and Development of Ammonia-fueled SOFC Systems, 2016 NH₃ Fuel Conference, Los Angeles, USA, 2016.9.19

- [9] H. Muroyama, A. Srifa, T. Okanishi, T. Matsui, M. Kishimoto, M. Saito, H. Iwai, H. Yoshida, K. Eguchi (Kyoto University), M. Saito, T. Koide, H. Iwai, S. Suzuki, Y. Takahashi (Noritake Co., Ltd.), T. Horiuchi, H. Yamasaki (Nippon Shokubai Co., Ltd.), S. Matsumoto, S. Yumoto, H. Kubo (Toyota Industries Corporation), J. Kawahara, A. Okabe (Mitsui Chemicals, Inc.), Y. Kikkawa, T. Isomura (Tokuyama Corporation), Research and Development of Ammonia-fueled SOFC Systems, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science, Honolulu, USA, 2016.10.3
- [10] K. Miyazaki, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi (Kyoto University), Electrochemical Property of Ni-Ba(Zr,Y)O₃ Anode for Direct Ammonia-Fueled SOFCs, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science, Honolulu, USA, 2016.10.3
- [11] Y. Katayama, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi (Kyoto University), Mechanism of the Electrochemical Oxidation of Ammonia over Platinum: An in Situ attenuated Total Reflection Infrared Study, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science, Honolulu, USA, 2016.10.3
- [12] H. Muroyama, K. Okura, T. Okanishi T. Matsui, K. Eguchi (Kyoto University), Ammonia Decomposition over Ni Catalysts Supported on Rare-earth Oxides, The 5th Asian Conference on Innovative Energy & Environmental Chemical Engineering, Yokohama, 2016.11.16
- [13] K. Miyazaki, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi (Kyoto University), Development of Ni-Ba(Ce,Zr,Y)O₃ cermet anode for direct ammonia-fueled SOFCs, 21st International conference on Solid State Ionics, Italy, 2017.6.18
- [14] K. Eguchi (Kyoto University), Y. Takahashi (Noritake Co., Ltd.), H. Yamasaki (Nippon Shokubai Co., Ltd.), H. Kubo (Toyota Industries Corporation), A. Okabe (Mitsui Chemicals, Inc.), T. Isomura (Tokuyama Corporation), T. Matsuo (IHI Corporation), SIP energy carriers - research and development of ammonia-fueled solid oxide fuel cell systems, 7th World Hydrogen Technology Convention, Czech, 2017.7.11
- [15] E. Satomi, H. Iwai, S. Suzuki, T. Koide, Y. Takahashi (Noritake), K. Eguchi (Kyoto University), Development of ammonia-fueled SOFC, 15th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XV), USA, 2017.7.25
- [16] V. Singh, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi (Kyoto University), Influence of cell design on the performance of direct ammonia-fueled solid oxide fuel cell: anode- vs. electrolyte-supported cell, 15th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XV), USA, 2017.7.26
- [17] K. Eguchi (Kyoto University), Y. Takahashi (Noritake Co., Ltd.), H. Yamasaki (Nippon Shokubai Co., Ltd.),
 H. Kubo (Toyota Industries Corporation), A. Okabe (Mitsui Chemicals, Inc.), T. Isomura (Tokuyama Corporation), T. Matsuo (IHI Corporation), Development of Materials and Systems for Ammonia-Fueled Solid Oxide Fuel Cells, 2017 NH₃ Fuel Conference, Minneapolis, USA, 2017.11.1
- [18] K. Eguchi (Kyoto University), Y. Takahashi (Noritake Co., Ltd.), T. Matsuo (IHI Corporation), H. Yamasaki (Nippon Shokubai Co., Ltd.), H. Kubo (Toyota Industries Corporation), A. Okabe (Mitsui Chemicals, Inc.), T. Isomura (Tokuyama Corporation), Development of Catalytic Reactors and Solid Oxide Fuel Cells Systems for Utilization of Ammonia, 2018 NH₃ Fuel Conference, Pittsburgh, USA, 2018.10.31

<ポスター発表> 国内8件、海外6件

国内

[1] 大藏要、岡西岳太、室山広樹、松井敏明、江口浩一(京都大学)、希土類酸化物担持 Ni 触媒を用いた NH₃分解による水素製造、Cat-on-Cat シンポジウム 2014、じばさんビル、2014.12.13

- [2] 大藏要、岡西岳太、室山広樹、松井敏明、江口浩一(京都大学)、担持 Ni 触媒を用いたアンモニ ア分解反応の速度論解析、第115 回触媒討論会、成蹊大学、2015.3.24
- [3] 竹内亮、岡西岳太、室山広樹、松井敏明、江口浩一(京都大学)、種々の金属酸化物を担体とした Pd 触媒のアンモニア低温燃焼活性、第115 回触媒討論会、成蹊大学、2015.3.24
- [4] 竹内亮、岡西岳太、室山広樹、松井敏明、江口浩一(京都大学)、ゼオライト担持 Pd 触媒の酸性質 とアンモニア低温燃焼活性、第117回触媒討論会、大阪府立大学、2016.3.21
- [5] 宮崎一成、室山広樹、松井敏明、江口浩一(京都大学)、Ni-Ba(Ce,Zr,Y)O₃ サーメットのアンモニア 燃料適応性、第 25 回 SOFC 研究発表会、科学技術館、2016.12.15
- [6] 大藏要、室山広樹、松井敏明、江口浩一(京都大学)、Ni-YSZ 触媒を用いたアンモニア分解反応に おける水蒸気の影響、第119 回触媒討論会、首都大学東京、2017.3.21
- [7] 近藤拓也、室山広樹、松井敏明、江口浩一(京都大学)、Ru/zeolite 触媒におけるアンモニア吸着と 分解反応、石油学会第 22 回 JPIJS ポスターセッション、タワーホール船堀、2017.5.23
- [8] 八木啓介、室山広樹、松井敏明、江口浩一(京都大学)、担持 Pd 触媒を用いたアンモニア低温燃焼 反応における NO_x 生成の抑制、石油学会第 22 回 JPIJS ポスターセッション、タワーホール船堀、 2017.5.23

海外

- T. Okanishi, Y. Katayama, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi (Kyoto University), SnO₂-modified Pt electrocatalysts for ammonia–fueled anion exchange membrane fuel cells, 5th European PEFC & H₂ Forum 2015, Lucerne, Switzerland, 2015.7.1
- [2] A.F.S. Molouk, J. Yang, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi (Kyoto University), Electrochemical and Catalytic Behavior of Ni-Based Cermet Anode for Ammonia-Fueled SOFCs, ECS Conference on Electrochemical Energy Conversion & Storage with SOFC-XIV, Glasgow, Scotland, 2015.7.28
- [3] Y. Katayama, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi (Kyoto University), Electrochemical Oxidation of Ammonia over Rare Earth Oxide Modified Platinum Catalysts, 7th International Fuel Cell Workshop 2015 -PEFCs: from Basic Science to Applications-, Yamanashi, 2015.8.28
- [4] T. Okanishi, Y. Katayama, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi (Kyoto University), Tin Oxide Modified Platinum Electrocatalysts For Ammonia–Fueled Anion Exchange Membrane Fuel Cells, 7th International Fuel Cell Workshop 2015 -PEFCs: from Basic Science to Applications-, Yamanashi, 2015.8.28
- [5] K. Okura, T. Okanishi, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi (Kyoto University), Development of Ni Catalysts Supported on Rare-Earth Oxides for Hydrogen Production via Ammonia Decomposition, 2015 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, 2015.12.3
- [6] H. Muroyama, K. Miyazaki, T. Okanishi, T. Matsui, K. Eguchi (Kyoto University), Electrochemical property of Ni–Ba(Zr,Y)O₃ cermet anode for ammonia-fueled SOFC, Solid State Protonic Conductors 18, Oslo, Norway, 2016.9.22

<展示会、ワークショップ、シンポジウム等> 国内0件、海外1件 海外

[1] ECS conference on Electrochemical Energy Conversion & Storage with SOFC XIV

(3) プレス発表

- [1] 2015.7.22、京都大学、ノリタケカンパニーリミテド、三井化学、トクヤマ アンモニアを直接燃料とした固体酸化物形燃料電池で、世界最大規模(200W クラス)の発電に成 功した。
- [2] 2017.7.3、京都大学、科学技術振興機構(JST)
 アンモニアを直接燃料とした燃料電池による1キロワットの発電に成功した。
 https://www.jst.go.jp/pr/announce/20170703-2/index.html

(4) マスメディア等取材による公表

- [1] 2016.7.22 Chem-net Tokyo, プレス発表[1]に対応した掲載
- [2] 2016.7.23 京都新聞, 25 面, プレス発表[1]に対応した掲載
- [3] 2016.7.23 中日新聞, 3 面, プレス発表[1]に対応した掲載
- [4] 2016.7.24 スマートジャパン, プレス発表[1]に対応した掲載
- [5] 2016.7.27 日本経済新聞, 13 面, プレス発表[1]に対応した掲載
- [6] 日本経済新聞、2016.7.4、アンモニア、発電燃料に 東北大・京大など技術開発
- [7] NHK サイエンス ZERO 「CO₂削減の切り札!アンモニア研究最前線」
 5/31 取材, 6/25 23:30-24:00 放送

	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	2014.9.16	国立大学法人京都大学
		用触媒		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	2014.9.26	国立大学法人京都大学
		用いた燃料電池		株式会社トクヤマ
3	特願2015-084327	水素の製造方法および水素製造	2015.4.16	国立大学法人京都大学
		用触媒		三井化学株式会社
4	特願2015-173229	燃料極材料、固体酸化物形燃料	2015.9.2	国立大学法人京都大学
		電池用セル、水素製造用触媒及		三井化学株式会社
		び水素製造方法		
5	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
6	特願2017-127385	水素の製造方法及び水素製造用	2017.6.29	国立大学法人京都大学
		触媒		三井化学株式会社

5. 特許出願実績

- 6. 参考文献
- [1] A. Wojcik, H. Middleton, I. Damopoulos, J. V. herle, J. Power Sources, 118, 342 (2003).
- [2] N. J. J. Dekker, G. Rietvelt, J. Fuel Cell Sci. Tech., 3, 499 (2006).
- [3] F. Hayashi, Y. Toda, Y. Kanie, M. Kitano, Y. Inoue, T. Yokoyama, M. Hara, H. Hosono, Chem. Sci., 4, 3124 (2013).
- [4] J. Sehested, J. A. P. Gelten, S. Helveg, Appl. Catal. A: Gen., 309, 237 (2006).

- [5] N. Zakowsky, S. Williamson, J. T. Irvine, Solid State Ionics, 176, 3019 (2005).
- [6] C. W. Tanner, A. V. Virkar, J. Electrochem. Soc., 143, 1386 (1996).
- [7] E. Fabbri, D. Pergolesi, S. Licoccia, E. Traversa, Solid State Ionics, 181, 1043 (2010).
- [8] Z. Sun, E. Fabbri, L. Bi, E. Traversa, Phys. Chem. Chem. Phys., 13, 7692 (2011).
- [9] S. Nikodemski, J. Tong, R. O'Hayre, Solid State Ionics, 253, 201 (2013).
- [10] A. J. J. Jebaraj, D. R. M. de Godoi, D. Scherson, Catal. Today, 202, 44 (2013).
- [11] A. C. A. de Vooys, M. T. M. Koper, R. A. van Santen, J. A. R. van Veen, J. Electroanal. Chem., 506, 127 (2001).
- [12] 日本化学会編, 化学便覧 基礎編 改訂 4 版, 丸善, II-592, II-598 (1993).
- [13] G. Ramis, L. Yi, G. Busca, Catal. Today, 28, 373 (1996).
- [14] H. Gerischer, A. Mauerer, J. Electroanal. Chem., 25, 421 (1970).
- [15] J. C. Ganley, J. Power Sources, 178, 44 (2008).
- [16] J. Yang, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi, J. Power Sources, 245, 277 (2014).