# 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「アンモニア燃料電池システムの技術開発」

研究開発期間: 平成 28 年 1 月 20 日~平成 31 年 3 月 31 日

研究担当者:藤森 俊郎 所属研究機関:株式会社 IHI

## 目次

1. 本研究の目的・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・1
2. 研究開発目標とマイルストーン・・・・・・・・・・・・・・・2
3. 研究開発実施内容・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・3 3-1. 1kW 級ホットモジュールの開発 3-2. 1kW 級直接アンモニア供給 SOFC システムの開発 3-3. まとめ 3-4. 今後の課題
4. 外部発表実績 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・20
5. 特許出願実績 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・20
6. 参考文献 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・20
図表一覧 図1. アンモニアを燃料とする燃料電池システムの概念図 図2. ホットモジュールの設計コンセプト 図3. ホットモジュールの基本構成 図4. 断熱材模式図 図5. 断熱材の熱伝導率比較 図6. 断熱材厚さと放熱量との関係 図7. 断熱材厚さと表面温度の関係(WDS) 図8. ホットモジュールの基本構造 図9. 3次元熱解析結果 図10. ホットモジュールの外観
図11. ホットモジュール発電試験結果 図12. システム系統図
図13. 筐体内機器配置 図14. 壁面温度分布 図15. 1kW 級システムの外観 図16. 発電試験時のトレンドデータ 図17. 熱自立移行時のトレンドデータ 図18. スタックの温度制御
図19. 連続発電試験時のトレンドグラフ 図20. 断面観察位置
図 2 1. アノード配管の断面写真 図 2 1. アノード熱交換器の断面写真

- 表1. 各エネルギーキャリアの比較
- 表2. ホットモジュールの発電性能
- 表3. システム仕様

#### 1. 本研究の目的

 $CO_2$  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、エネルギーを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。表 1. に示したように容易に液化でき、体積当たりの水素密度が他のエネルギーキャリアと比較して高く貯蔵性に優れている。また、アンモニア( $NH_3$ )は炭素を含まず、燃料として発電しても水と窒素しか排出しないことから、発電用燃料としての利用に期待が高まっている。

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は化石燃料を使う発電方法の中で最も高い発電効率が期待され、国内では小型家庭用コジェネ機が2011年に市販され、米国では数100kWのモノジェネレーションシステムが市場投入されている。SOFC の特徴として、高温作動であるために燃料適応性にも優れる点があげられる。水素やCO はもちろん炭化水素の混入も許容され、燃料極上で改質されて問題なく発電に利用することができる。アンモニアに対しても、問題なく燃料として使用できることがボタンセルレベルでは明らかにされている。燃料電池や熱機関におけるアンモニア燃料の使用はわずかな先行研究が報告されているのみで、効率や最適条件やシステムの選択などほとんど研究されていないのが現状である。したがって本研究では、アンモニアを燃料とするSOFCシステムの効率や燃料としての適応性、使用における問題点やSOFC発電システムとしての最適な構成などについて、1kW級のホットモジュールの発電試験および1kW級アンモニア SOFCシステムの実証運転試験から明確にして、大型装置を含めての将来の可能性と課題について明確にすることを目的とする。

表 1. 各エネルギーキャリアの比較[1]

	圧縮水素 (700気圧)	液化水素	有機 <b>ハイドライト</b> (メチルシクロヘキサン)	液化アンモニア
分子量	2.0	2.0	98.2	17.0
水素含有量 (重量%)	100	100	6.2	17.8
水素密度 (kg-H <sub>2</sub> /m <sub>3</sub> )	39.6	70.8	47.3	121
沸点 (℃)	-	-253	101	-33.4

#### 2. 研究開発目標とマイルストーン

1kW 級直接アンモニア供給 SOFC システム (図1.) の開発を実施する。1kW 級 SOFC スタックを効率よく断熱し、内部でスタック放熱を原料加熱に再利用する熱交換器を組み込んだホットモジュールの最適形状を CFD で解析する。得られた結果からホットモジュールを試作し、1kW 級スタックの熱自立性およびホットモジュールとしての性能を確認する。また、最適化したホットモジュールと原料および空気供給機器、排気処理装置を組み合わせた組み合わせ試験を実施することで、アンモニア利用 SOFC のシステム成立性を確認する。本結果を用いて、パッケージ化した 1kW 級システムの基本計画を行い、プロト機を製作する。プロト機の実証運転による課題抽出を行ない、アンモニアを燃料とした SOFC 発電システムの基本構成を完成させる。

マイルストーン、研究開発目標を以下のように設定する。

- ・直接内部分解型 1kW 級 SOFC スタックを用いたホットモジュールを設計、試作し、発電試験を実施(平成 28 年度末)
- ・直接内部分解型 1kW 級 SOFC システムの基本計画を行い、要素機器の検証試験、ホットモジュールと組み合わせた検証試験を実施(平成 28 年度末)
- ・ホットモジュールの改良およびパッケージ化を目指した直接内部分解型 1kW 級 SOFC システムのプロトタイプを製作し、運転制御特性および性能の検証(平成 29 年度末)
- ・1kW 級アンモニア利用 SOFC システムの特徴および適用条件を明らかにし、エネファームと同等程度の発電効率、耐久性を目標として運転検証(平成 30 年度末)

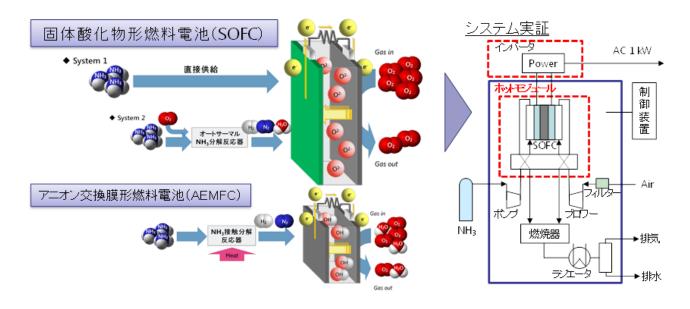


図1. アンモニアを燃料とする燃料電池システムの概念図[1]

#### 3. 研究実施内容

#### 3-1. 1kW級ホットモジュールの開発

ホットモジュールとは燃料電池スタック本体、熱交換器、およびそれらの支持構造体といった高温部を指す。1kW級システムを想定した小出力ホットモジュールであるため比表面積が大きいこと、アンモニア熱分解は吸熱反応であるため、その反応熱を供給する必要があることの2点から、熱自立をさせることが課題となる。さらにIHIでは改質器を用いず系統がシンプルであるというアンモニア直接供給型の特長を生かすため、残燃料の燃焼熱供給は行わない方針とした。これにより小出力規模ではさらに熱自立が厳しくなるが、ホットモジュールに残燃料を使用しないことで、将来的にコジェネレーションを採用する場合には給湯に割り当てることができる。図2.にホットモジュールの設計コンセプトを示す。

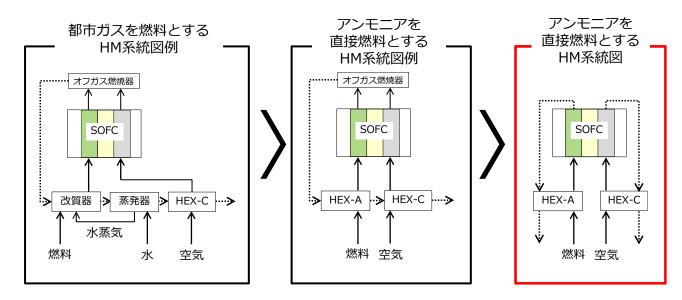


図2. ホットモジュールの設計コンセプト

#### (1) ホットモジュールの基本構成

ホットモジュールに求められる機能としては、スタックを適切な温度に維持する点が最も 重要である。今回、1KW級ホットモジュールを試作するにあたって、下記のような考えに 基づいて装置構成を決定した。

(a) 高温維持:ホットモジュールからの放熱を抑制して高温を維持するために、ホットモジュールを断熱材で囲う。ホットモジュールからの放熱は100Wを目標値とした。

#### (b) 熱回収:

- ・今回用いるスタックは、カソード空気がスタック側面からスタック外に排出される構造 となっている。カソード空気から熱回収するために、スタックを空気カバーで囲い、カソ ード空気を回収する。
- ・アノード系統、カソード系統のそれぞれに熱回収用熱交換器を設け、出口ガスで入口ガスを昇温する。

- (c) 温度制御:カソード空気供給量を調整することによってスタック温度を適切な温度に制御する。
- (d) 起動:将来的には燃焼ガスなどの外部熱源を使った起動ができるように、カソード供給空気をホットモジュールの外部に設置したヒータで加熱してホットモジュールに供給し、発電可能温度まで昇温する。
  - 図3. にホットモジュールの基本構成を示す。

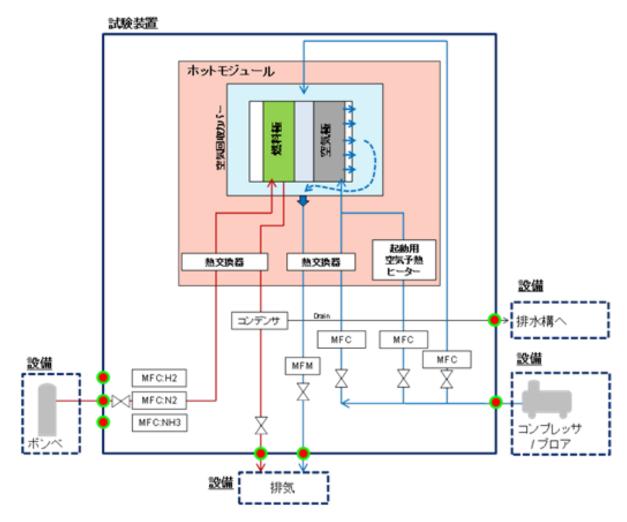


図3. ホットモジュールの基本構成

#### (2) 断熱方法検討

断熱材の種類および必要な厚さを検討した。断熱材の種類は、高温域で広く用いられているケイ酸カルシウムと、高性能断熱材であるユタカ産業株式会社 WDS を想定した。ホットモジュールの形状は、図4. に示すように内側外側ともに円筒形を仮定した。伝熱計算は、ホットモジュール内側温度を 850℃で一定とし、円筒一次元モデルで断熱材内部の温度分布を計算した。

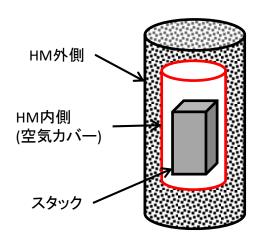


図4. 断熱材模式図

計算の想定値を以下にまとめる。

- ・環境温度:20℃
- ・ホットモジュール内側温度:850℃
- ・外表面での自然対流熱伝達係数:10W/(m<sup>2</sup> K)
- ・ホットモジュール内側サイズ:  $\phi$  260 x 476mm
- ・ケイ酸カルシウム熱伝導率[W/(m K)] = 0.0437 x exp(0.0019 x T[℃])
- ・WDS 熱伝導率[W/(m K)] = 0.02 x exp(0.001 x T[℃])

それぞれの断熱材の熱伝導率を図5. に示す。

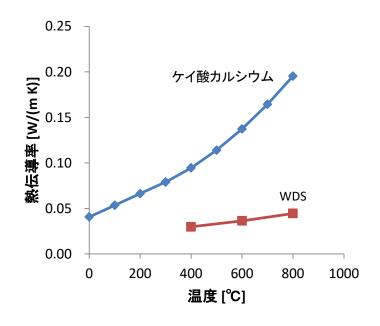


図5. 断熱材の熱伝導率比較

図 6. に計算結果を示す。ケイ酸カルシウムを用いた場合は放熱量を 100W に抑えることが難しいことが分かった。WDS を用いた場合は、断熱材の厚さを 170mm にすることで放熱量を 100W に抑えることができることが分かった。このときの HM 表面温度は図 7. のようになり、表面温度は 25  $\mathbb{C}$  となることが分かった。

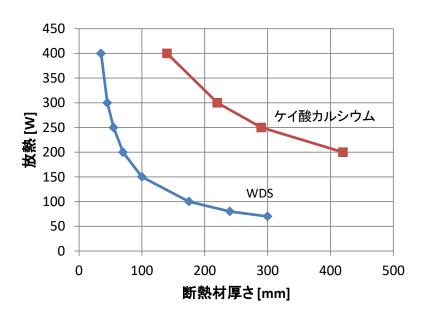


図6. 断熱材厚さと放熱量との関係

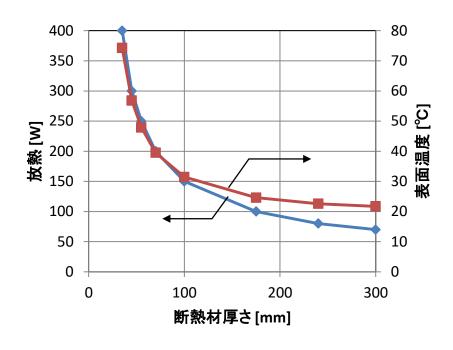


図7. 断熱材厚さと表面温度の関係(WDS)

#### (3) ホットモジュールの試作

ホットモジュールの設計では以下の点に留意し構造検討を行った。

- A) 可能な限り高温部をコンパクトにまとめ比表面積を小さくすること
- B) 高温部と外部との接続による熱ロスを可能な限り小さくすること

図8. にホットモジュールの基本構造を示す。SOFC スタックにはガスアダプターを介して下方からガスを供給する。スタックに空気カバーをかぶせ、その周りに断熱材を設置する。ホットモジュールの下部に熱交換器等を配置する構造とした。

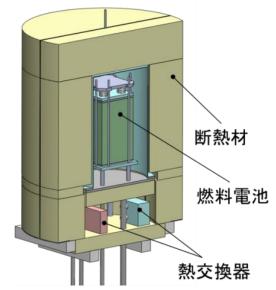


図8. ホットモジュールの基本構造

また、断熱材設置方法や配管の突出しが熱ロスに及ぼす影響は予測が難しく、断熱性能を確保するために熱流体解析ソフトを用いた3次元熱解析を行い(図9.)、設計に反映した。

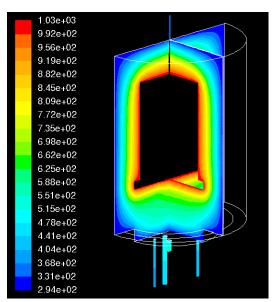


図9.3次元熱解析結果

試作したホットモジュールの外観を図10. に示す。



図10. ホットモジュールの外観

## (4) ホットモジュール評価試験

試作したホットモジュールを用いて発電試験を行ない、運転評価を実施した。図11. および表2. に試験結果を示す。ホットモジュールは外部に設置したヒータでカソード空気を加熱してホットモジュールに供給することによって昇温した。スタック温度が所定の温度に到達した時点で発電を開始し、アノードガスを水素からアンモニアに切り替え、ヒータを OFF にした。ヒータ OFF 後もスタック温度を維持して安定に発電できることを確認し、アンモニア燃料での熱自立運転を達成した。また、発電性能としては直流発電端出力: 1,340W、直流発電端効率: 54.4%が得られた。

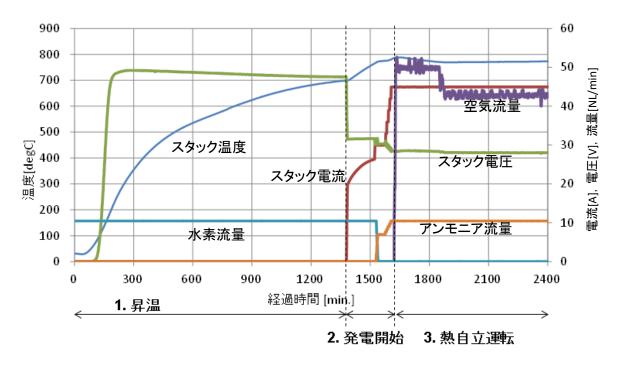


図11. ホットモジュール発電試験結果

表2. ホットモジュールの発電性能

項目	単位	試験結果
電流	[A]	45
電圧	[V]	29.8
直流発電端出力	[W]	1,340
直流発電端効率	[%]	54.4
アンモニア流量	[NL/min]	10.45
空気流量	[NL/min]	42.9

#### 3-2. 1kW 級直接アンモニア供給 SOFC システムの開発

#### (1) システム設計

ホットモジュールの検討結果を踏まえて、1kW級直接アンモニア供給SOFCシステム(以下システム)の設計を実施した。システムでは、ホットモジュールを安定的に運転・評価できるように以下の機器構成とした。

#### (機器構成)

- ・発電ユニットと制御ユニット、制御用 PC から構成する。
- ・発電ユニットは燃料電池、断熱容器、燃料供給、空気供給、補機類で構成する。
- ・制御ユニットは電子負荷処理装置、PLC制御盤で構成する。
- ・アンモニアはボンベから減圧し、マスフローコントローラで流量を調整し、ガスとして 供給する。
- ・起動時は昇温のため加熱器を利用する。加熱器には電気ヒータを用い、カソード空気の加熱によりスタック内部から加熱する。ホットモジュール本体からの放熱は250Wとする。表3. にシステム仕様を示す。

衣3. ノハノムは稼				
項目	仕様			
燃料組成/ 供給方法	定格発電時 アンモニア100% 直接供給型(改質器なし)			
温水出力	なし (モノジェネ)			
出力方式	DC (インバータなし)			
運転方法	自動制御			
起動方法	空気予熱ヒータを用いた力 ソードガスによる昇温			

表3.システム仕様

システム運転には前述したように、制御ユニット(PLC)および制御 PC によって運転操作を実施する。運転制御では、燃料ガスはボンベにより供給されるガスを所定のガス量となるようにマスフローコントローラにて制御を行う。また、空気はブロアを用いてブロアの回転数制御によって所定のガス流量となるように調整を行う。

昇温操作時のアノードガスは水素/窒素を用いる。昇温には空気加熱ヒータを用いることで加熱した空気により昇温を行う。空気加熱ヒータによる昇温でスタック温度が所定の温度に到達した時点で電子負荷装置により発電を開始し、発電による発熱反応を利用してさらに昇温を行う。その後、燃料をアンモニアに切り替え、空気加熱ヒータをOFFにすることで、アンモニアによる自立運転を行う。また、制御プログラムでは、これらの昇温作業~自立運転~降温作業までを自動ステップによる運転も実施可能である。図12.にシス

テム系統図を示す。

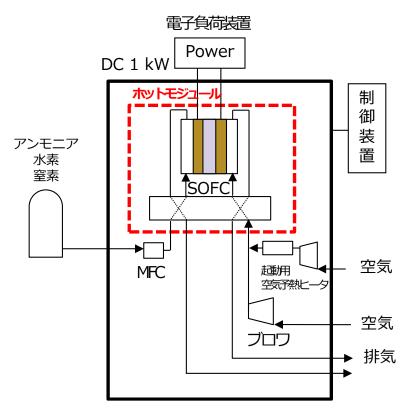


図12. システム系統図

1kW 級のシステムをパッケージ化する際、ホットモジュールや空気予熱ヒータからの放熱により、筐体内の電子機器類が高温化し、動作不良を起こすことが懸念される。そこで、システム筐体内を対象に熱流体解析を行ない、機器温度が許容値以下となる配置を検討した。

図13. にシステム筐体内の機器配置の概略を示す。主要機器はホットモジュール (HM)、空気予熱ヒータの他に、ブロワや流量計(FM)、電磁弁(EV)、マスフローコントローラ(MFC)である。筐体内換気のため、装置下部に設けた吸気口より流入した空気は、ホットモジュール周囲を通過後、天井に設けた排気ファン(排気流量:85 $Nm^3/hr$ )より排出される。筐体内が最も高温化するのは、予熱ヒータおよびブロワを最大出力で稼働させる、ホットモジュール熱自立直前と予想される。そこで本解析では、熱自立直前の運転条件を想定した主要機器の発熱量等を設定し、筐体内機器の温度評価を行なった。

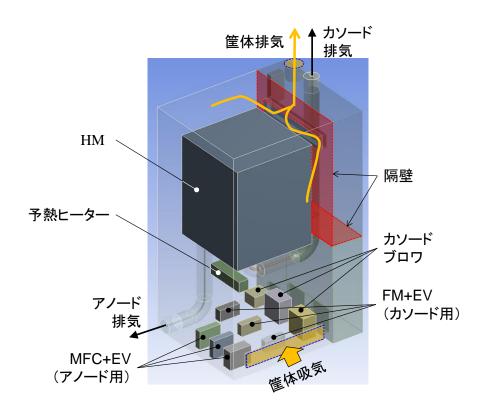


図13. 筐体内機器配置

解析ソフトには ANSYS Workbench 18.2(メッシュ生成)、および ANSYS Fluent 15.0(解析、ポスト処理)を使用し、また解析モデルには  $\mathbf{k}$ -  $\varepsilon$  モデル(乱流モデル)、DO 法(ふく射モデル)を用いた。各機器の材質については、ホットモジュールはロスリムボード®TOMBO No.4350[2]、カソードガスおよびアノードガス排気管を覆う保温筒は、汎用断熱材であるケイ酸カルシウム[3]、それ以外は全てスチールとした。また各機器の発熱量は、次のように決定した。

- ・空気予熱ヒータ:消費電力の実測値からガス昇温に必要なエンタルピを差し引いた。
- ・ブロワ:ブロワ効率を考慮し、消費電力からブロワの仕事量を差し引いた。
- ・流量計、電磁弁、マスフローコントローラ:機器のカタログ仕様とした。
- ・ホットモジュール:設計目標値 250W を与えた。

尚、解析モデルの簡易化のため、各機器は直方体形状とし、サイズの小さいカソードおよびアノードラインにおける、流量計や電磁弁は一つの構造体としている。

壁面温度分布を図14. に示す。ホットモジュール下部に設置した電子機器類の温度分布に着目すると、いずれも許容温度:60<sup>°</sup>C以下となった。また安全を考慮し、ホットモジュールからの放熱量を2.4 倍と極端に大きくしたケースで同様の解析を行なったところ、最大温度は62<sup>°</sup>Cに留まったことから、今回の機器配置で問題ないと考えられる。

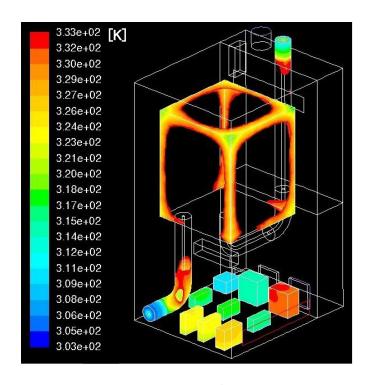


図14.壁面温度分布

(2) システム初期特性評価 試作したシステムの外観を図15. に示す。



図15. 1kW 級システムの外観

試作したシステムの発電試験を実施し、初期特性を評価した。発電時のトレンドを図16.に示す。ホットモジュール評価試験と同様に、アンモニア燃料での熱自立運転を達成した。また、装置の起動(昇温)~定常発電運転(熱自立)~停止 (降温)までを自動運転できることを確認した。初期特性として、直流発電端出力:1,372W、直流発電端効率:56%が得られ、エネファームと同程度の発電性能を確認した。

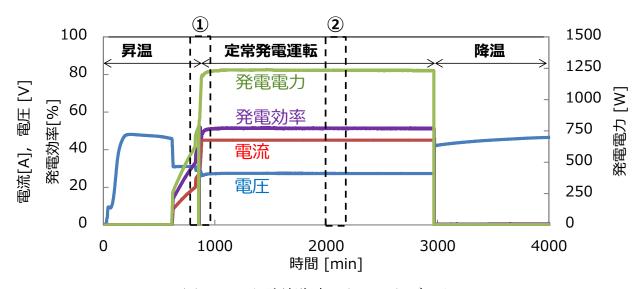


図16. 発電試験時のトレンドデータ

図17. に熱自立への移行時のトレンドを示す。昇温から熱自立運転への移行は、スタック温度が所定の値になったところで空気予熱ヒータ側の流量を落とし、同時に熱交換のある側の流量を増やして熱回収を行って熱自立へ移行している。

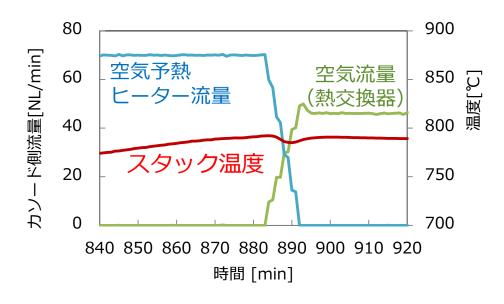


図17. 熱自立移行時のトレンドデータ

スタックの温度制御はカソードへ空気流量の増減によりコントロールしており、図18.

に示したようにスタック温度が一定に制御できることを確認した。

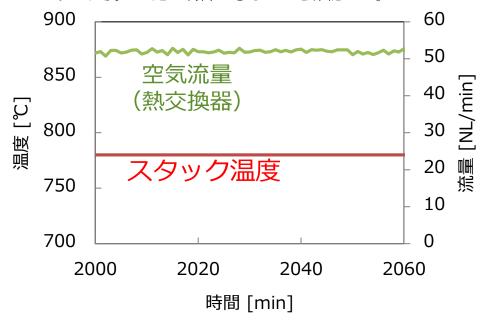


図18. スタックの温度制御

#### (3)システム耐久性評価

システムの安定性および耐久性を評価するために連続発電試験を実施した。発電試験は 2 回実施した。図19. に連続発電試験時のトレンドデータを示す。縦軸はそれぞれのスタックの初期電圧で規格化した値を示している。

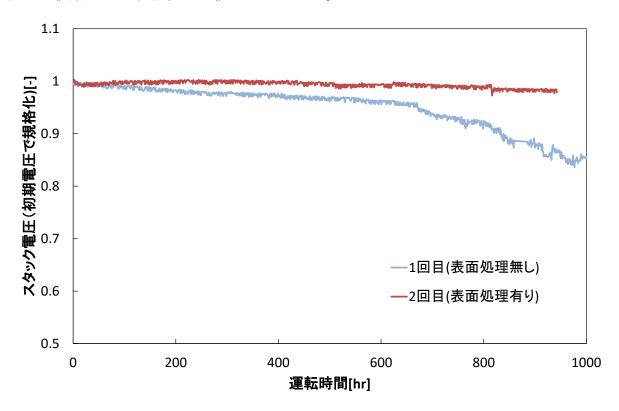


図19. 連続発電試験時のトレンドグラフ

1 回目の試験では、時間とともにスタック電圧が大きく低下したものの、システムとしては安定的に 1,000 時間運転を実施できた。このスタックの電圧低下は、セパレータからの Cr 被毒が主要因だと考えられ、その対策として 2 回目の試験にはセパレータに表面処理を施したスタックを用いた。2 回目の試験では 1 回目に見られたスタックの電圧低下はなく、940 時間でアンモニア供給装置トラブルにより試験を中止したものの、ほぼ初期の電圧を維持して安定的に発電することができた。

また、発電時のアノード排ガス中の残アンモニアの有無を確認するために、検知管を用いてガス分析を実施した。結果として、発電開始時から終了時までアノード排ガス中のアンモニアは検出下限値以下であることを確認した。

次に、アンモニアの配管材料等への影響を調べるために、1,000 時間運転後のアノード配管および熱交換器を解体し、光学顕微鏡による断面観察を実施した。図 20. に観察位置を示す。アノード配管の観察は熱交換器上流側(HE-1)と下流側(HE-5、HE-6)を、熱交換器の観察は上流部(HE-2)、中央部(HE-3)、下流部(HE-4)の計 6 か所についてそれぞれ行った。

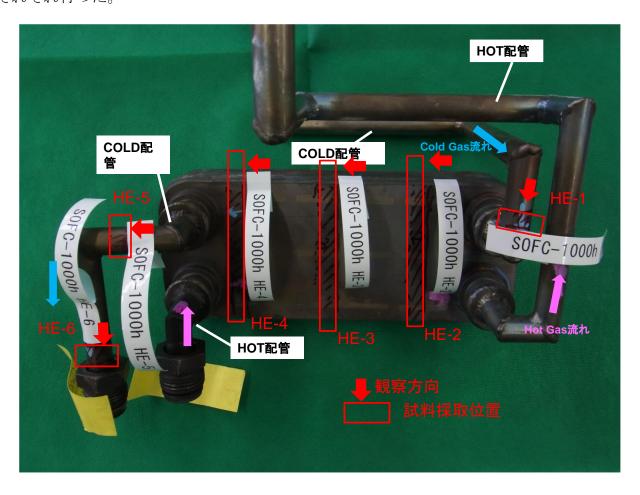


図20. 断面観察位置

図 2 1. にアノード配管の断面写真を、図 2 2. に熱交換器の断面写真をそれぞれ示す。 アノード配管の熱交換器上流側 (HE-1) 以外のサンプルで、数十 $\mu$  m 程度の変質層が確認 された。この変質層は EPMA による元素分析によりアンモニアによる窒化層だと確認された。この窒化層は運転時間とともに材料深部へ進行し、材料脆化の原因となるため、接ガス部の窒化対策が必要となることがわかった。

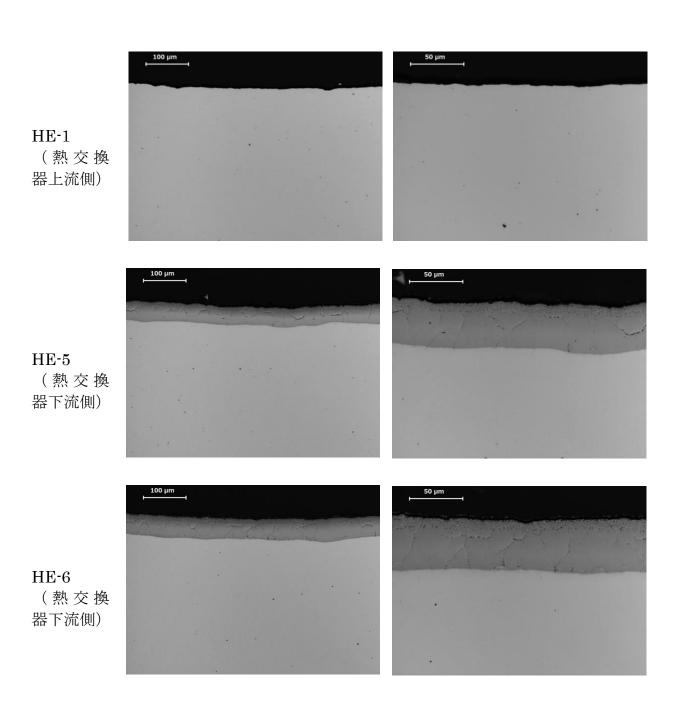


図21. アノード配管の断面写真

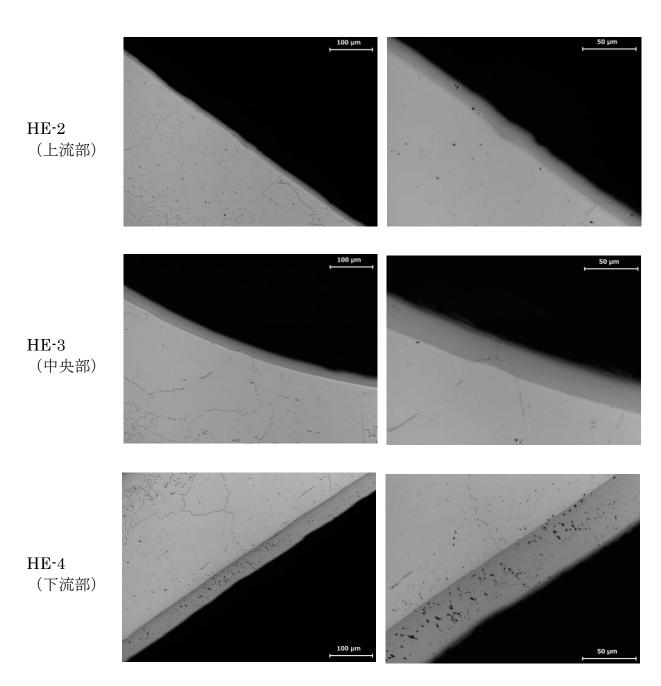


図21. アノード熱交換器の断面写真

#### 3 - 3. $\pm 2 \%$

本研究開発テーマにおいては、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、発電機器として最も高い変換効率が期待される固体酸化物形燃料電池 (SOFC) による発電システムに適応し、その有効性について明確にすることを目的として 1kW 級直接アンモニア供給 SOFC システムの開発を実施した。得られた結果は以下のとおり。

- ・ホットモジュールの開発では、アンモニア直接供給型の特長を生かすためにシンプルな系統、シンプルな制御を設計コンセプトとして開発を実施した。試作したホットモジュールの評価試験ではアンモニア燃料での熱自立運転を達成し、直流発電端出力: 1,340W、直流発電端効率: 54.4%の発電性能が得られた。
- ・ホットモジュール評価試験で得られた結果を基に、1kW 級直接アンモニア供給 SOFC システムの開発を実施した。試作したシステムの初期特性評価では、直流発電端出力: 1,372W、直流発電端効率:56%が得られ、エネファームと同程度の発電性能を確認した。システムの連続発電試験では、システムとしては安定的に 1,000 時間の発電試験を実施することができた。

### 3-4. 今後の課題

- ・業務・産業用途に向けたシステムの大型化
- ・発電効率の向上
- ・アンモニア燃料での長時間耐久性評価(アンモニア特有の劣化要因の確認)
- ・アンモニアによる金属材料の窒化対策
- ・アンモニアのみによる起動・停止条件の確立
- ・アンモニア供給設備の設置コスト低減
- ・CO。フリーアンモニアの調達

#### 4. 外部発表実績

#### (1) 論文発表

<査読なし(総説等含む)> 1件

松尾貴寛、「IHI におけるカーボンフリーエネルギーの実現に向けた取組み」、日本機械学会 熱工学部門 ニュースレター、 $2018 \pm 12$ 月 1 日

#### (2) 学会、展示会等発表

<口頭発表> 国内2件

- ・上口 聡、「アンモニア SOFC システムの開発」、第 2 5 回 燃料電池シンポジウム、タワーホール船堀、2018 年 5 月 17 日
- ・松尾貴寛、「水素・アンモニアバリューチェーン実現に向けた技術開発」、堺市水素エネルギー社会推進協議会 平成30年度第1回協議会、2018年6月5日

#### (3) プレス発表

2018年5月16日、株式会社 IHI ホームページ

http://www.ihi.co.jp/ihi/all\_news/2018/technology/2018-5-16/index.html

「アンモニアを燃料とした燃料電池システムによる 1kW の発電に成功  $\sim CO_2$ フリーの クリーンな燃料電池 低炭素社会の実現に寄与 $\sim$ 」

#### (4) マスメディア等取材による公表

- ・電気新聞、2018年5月17日、「IHI アンモニアで直接発電 SOFC 1キロワット級、 CO2出さず」
- ・日刊工業新聞、2018 年 5 月 17 日、「燃料にアンモニア使用 SOFC システム IHI が開発」
- ・化学工業日報、2018 年 5 月 17 日、「アンモニア燃料 SOFC 1 キロワット級発電に成功 IHI」
- ・日経産業新聞、2018年5月22日、「アンモニアで燃料電池 発電に成功 IHI、開発加速」
- ・新エネルギー新聞、2018 年 5 月 28 日、「アンモニア SOFC で発電成功 IHI 1キロワット、産業用途で実用化目指す」

#### 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	2018-215472	燃料電池システム	平成30年11月16日	株式会社IHI
2	2018-215473	燃料電池システム	平成30年11月16日	株式会社IHI
3	2018-235764	燃料電池システムおよび燃	平成30年12月17日	株式会社IHI
		料電池システムの運転方法		
4	2018-235532	燃料電池システムおよび燃	平成30年12月17日	株式会社IHI
		料電池システムの運転方法		
5	2019-017176	燃料電池システムおよび燃	平成31年2月1日	株式会社IHI
		料電池システムの運転方法		

## 6. 参考文献

[1] 内閣府 SIP「エネルギーキャリア」リーフレット

 $https://www. jst. \, go. \, jp/sip/pdf/SIP\_energy carriers 2016. \, pdf$ 

[2] ニチアス断熱材カタログ

https://www.nichias.co.jp/products/download/PDF/I20.PDF

[3] 株式会社エーアンドエーマテリアル

http://www2.aa-material.co.jp/asahikeisan/keisan.html