

令和元年6月11日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05958

研究課題名(和文) アンモニア燃料を用いる固体酸化物形燃料電池の低温作動化

研究課題名(英文) Development of Low-Temperature Ammonia-Fueled Solid Oxide Fuel Cells

研究代表者

稲葉 稔 (Inaba, Minoru)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：80243046

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：将来の水素エネルギー社会において重要な水素キャリアであるアンモニアを燃料とした固体電解質形燃料電池(SOFC)の開発を進めた。アンモニア燃料に活性の高いアノード触媒の開発を進め、Ni-Cr触媒がもっとも高いアンモニア酸化特性および優れた安定性を有することを見出した。また、さらなる低温作動化を目指して、電解質、カソード、アノードすべてにプロトン伝導性セラミックスを用いたオールプロトン伝導性SOFCセルを作製し、水素燃料を用いて発電試験を行った。その結果、500℃程度の低温でも高い発電特性(最大出力171 mW/cm<sup>2</sup>)が得られることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

風力や太陽光などの再生可能エネルギーに立脚した低炭素社会の構築に向けて、水素エネルギーの利用が期待されている。一方、水素は常温で気体であり、貯蔵・輸送が難しいという問題点があり、アンモニアに変換して水素キャリアーとして用いることが有望視されている。アンモニア燃料電池は大規模発電、コジェネレーション、燃料電池自動車などに応用することができ、本研究成果はアンモニアを水素キャリアーとする水素エネルギー社会に向けて大きな貢献となる。

研究成果の概要(英文)：Solid oxide fuel cells (SOFCs) using ammonia, which is a promising hydrogen carrier in the hydrogen energy society in the future, as a fuel were developed. Several highly active anode catalysts for ammonia oxidation were developed, and of these, Ni-Cr alloy catalyst showed the highest activity as well as good long-term stability. Furthermore, all proton conductive SOFCs were developed. The cell showed good performance using hydrogen as a fuel, and gave a high maximum output of 171 mW/cm<sup>2</sup> at 500°C.

研究分野：電気化学

キーワード：水素エネルギー アンモニア 固体酸化物形燃料電池 アノードサーメット ニッケル合金 高温プロトン伝導体

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

風力や太陽光などの再生可能エネルギーに立脚した低炭素社会の構築に向けて、水素エネルギーの利用が期待されている。風力や太陽光などの自然エネルギーから得た電気は出力の変動が大きいため、巨大蓄電池に蓄えるよりも、いったん水素に変換してエネルギーキャリアとして使う方がより現実的である。また、将来的には水力などの余剰電力を有する海外の地域で水素を作り、日本に輸入してエネルギー源として使うことが考えられている。

このように水素はエネルギーキャリアとして期待されているが、常温で気体であり、貯蔵・輸送が難しいという問題点がある。液体水素として貯蔵・輸送する方法もあるが、水素の液化により大きなエネルギーロスが発生するとともに、気化による水素の逸散（ボイルオフ）も問題となる。そこで、水素エネルギーの輸送・貯蔵媒体として水素を含む種々の化合物を用いる方法が提案されている。現在、日本ではメタン、アンモニア、メチルシクロヘキサシラン(MCH)が有力候補として開発が進められている。

提案されている水素エネルギーキャリアとして我々はアンモニアが将来的に最も有望と考えており、また将来の水素エネルギー社会構築のためにはアンモニア燃料+高効率な固体酸化燃料電池(SOFC)の組み合わせが、エネルギーの効率的利用法としてもっとも適していると考え、アンモニアを燃料とする SOFC の開発を進めてきた。SOFC は天然ガス（メタン）を燃料として用いることを前提として開発されてきており、アノード（燃料極）に用いられる Ni 触媒はアンモニアを燃料とした際には活性が十分でなく、また作動温度の低下とともにいっそう活性が低下するという問題がある。我々のグループでは、この燃料極触媒の課題に取り組み、ニッケル-鉄(Ni-Fe)、ニッケル-モリブデン(Ni-Mo)、ニッケル-タンタム(Ni-Ta)、ニッケル-タングステン(Ni-W)、ニッケル-タantal(Ni-Ta)合金触媒などの高活性触媒を開発し、これらのアノード触媒がアンモニア燃料に対して非常に高い活性を持つことを中低温領域(700°C~900°C)で実証した。

### 2. 研究の目的

これまでの研究ではアンモニアを燃料とする大規模発電システムとしての利用を想定していたが、高活性触媒の開発により小型化・簡素化が容易であるという特徴を活かして、工場、事業所、家庭用の小規模コジェネレーションシステム、さらには自動車などの移動体への応用も視野に入ってきた。これらの用途への普及へ向けには、コスト低減および起動時間の短縮が必要であるが、その鍵となるのがさらなる低温作動化である。

本研究開発では、500°C~600°C程度でも十分活性の高い触媒の開発を目標として、Ni をベースとする新規合金燃料極触媒の探索を行った。また、実際に発電試験セルを作製し、アンモニア燃料を用いる SOFC の発電特性の評価および耐久性の評価を行った。さらに、低温でも高いイオン伝導性を有するプロトン伝導性セラミックスを電解質として用い、500°C~600°Cでも十分に高い発電特性を有する SOFC を開発した。以上の研究を通して、アンモニア直接利用 SOFC の低温動作化に向けた要素技術を開発できた。

### 3. 研究の方法

#### (1) 高性能燃料極材料の探索とそれを用いた SOFC の発電性能評価

これまでに我々により見いだされている Ni-Fe, Ni-Mo, Ni-W, Ni-Ta 合金以外にも枠を広げ、様々なアンモニア吸着能の高い（窒化物を形成しやすい）3d, 4d, 5d 遷移金属と窒素脱離能の高い Ni との合金触媒の探索と SOFC 発電評価を進めた。低温で酸化物イオン伝導性の高いランタンガレド系電解質(La<sub>0.90</sub>Sr<sub>0.10</sub>Ga<sub>0.80</sub>Mg<sub>0.20</sub>O<sub>2.85</sub>, LSGM)、および低温で酸素還元活性の高いサマリウムコバルタイト系カソード(Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>, SSC)を用いた電解質支持型セルを用いた。

発電特性として、電流-電位曲線、アノード分極曲線、インピーダンス解析などの手法を用い、総合的に発電性能を評価した。また、発電後の燃料極触媒の構造や組成、その分布を調べた。更に、燃料極と電解質との界面構造にも着目し、各部材同士の反応性など SOFC の燃料極触媒としての実用化に向けた課題に関しても明らかにした。

#### (2) 高温プロトン伝導性セラミックスを用いた発電試験セル構成方法の検討と発電特性評価

LSGM 電解質は 500~600°Cでの酸化物イオン伝導性が十分でなく、高電流密度運転が必要な自動車用などでは、実用的観点から電解質の酸化物イオン伝導性の向上が必要である。そこで近年低温でも高いイオン伝導性を有することが報告されている高温プロトン伝導性セラミックスを電解質、アノード、カソードすべてに用いたオールプロトン伝導性 SOFC を作製し、500~650°Cにおける発電特性を評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) 高性能燃料極材料の探索とそれを用いた SOFC の発電性能評価

これまで開発したニッケル-鉄(Ni-Fe)合金アノード触媒がアンモニアに対して中低温領域(700°C~900°C)で高い酸化活性を有する（引用文献①）ことから、図 1 に示すような燃料極触媒上でのアンモニア酸化反応メカニズムを考察し、それに基づき高活性触媒の設計指針を提案した（引用文献②）。すなわち、アンモニア酸化反応に対する燃料極触媒の高活性化条件として、合金触媒のアンモニア吸着能と窒素脱離能のバランスが重要であり、添加する金属の窒素吸着エネルギーが指標として用いることができる。また、この設計指針に基づき、ニッケル-モリ

ブデン(Ni-Mo)、ニッケルータングステン(Ni-W)、ニッケルータantal(Ni-Ta)合金触媒などの高活性触媒を開発した(引用文献③)。本研究では、さらに3d、4d、5d遷移金属から窒素吸着エネルギーの大きな金属(Cr, V, Nb, Ta)を選び、Ni<sub>97</sub>-M<sub>3</sub>合金(Mは添加する遷移金属)/20 mol% SmドープCeO<sub>2</sub>(SDC)サーメットアノードを作製し、ランタンガレド系電解質(La<sub>0.90</sub>Sr<sub>0.10</sub>Ga<sub>0.80</sub>Mg<sub>0.20</sub>O<sub>2.85</sub>, LSGM)およびサマリウムコバルタイト系空気極(Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>, SSC)を用いた電解質支持型SOFCセルを作製し、発電特性を評価した。

図2に種々のNi<sub>97</sub>M<sub>3</sub>/SDCサーメットアノードのアンモニア酸化分極特性を示す。新たに開発したNi<sub>97</sub>-Cr<sub>3</sub>合金触媒はこれまで開発した中で最も高活性であったNi<sub>97</sub>-Mo<sub>3</sub>合金触媒をさらに超える高活性が得られた。図3に合金触媒の活性向上因子と窒素吸着エネルギーとの関係を示す。前述のように高活性化条件として、合金触媒のアンモニア吸着能と窒素脱離能のバランスが重要であることを述べたが、窒素吸着エネルギーが-400 kJ/mol程度の金属(Cr)が最も好ましいバランスを与えることがわかった。

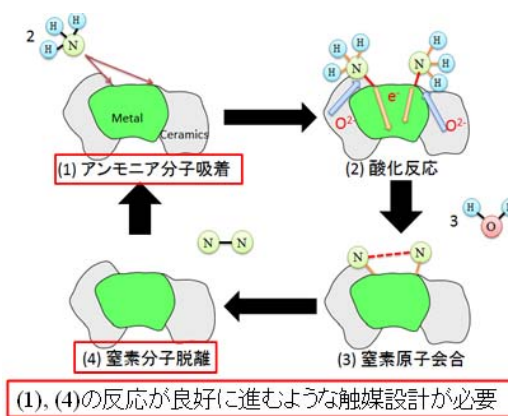


図1 SOFCアノード上でのアンモニア酸化機構と高活性化指針

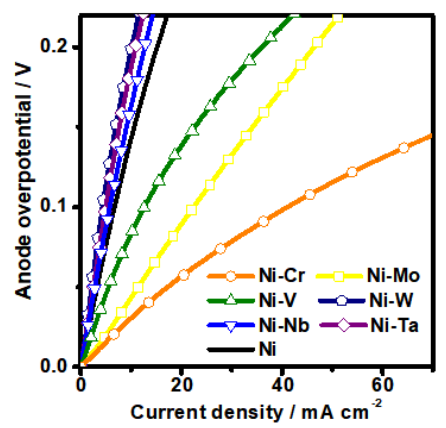


図2 種々のNi<sub>97</sub>M<sub>3</sub>/SDCサーメットアノードのアンモニア酸化分極特性。

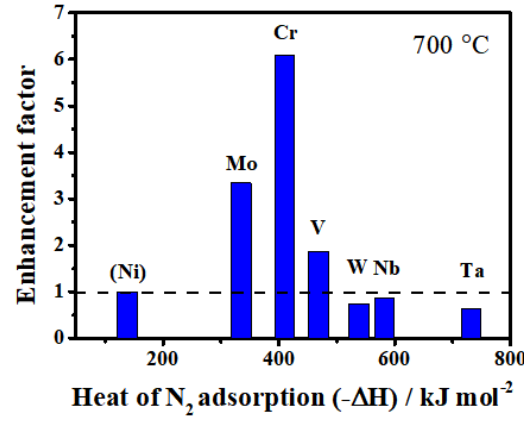


図3 種々のNi<sub>97</sub>M<sub>3</sub>/SDCのアンモニア酸化に対する活性向上因子と窒素吸着エネルギーとの関係。

アンモニア燃料を用いて、700°CでNi<sub>97</sub>-Cr<sub>3</sub>合金触媒およびNi触媒の耐久性を比較した(図4)。Ni/SDCアノードを用いたセルの特性は初期より低いが、30時間後にはかなり特性が劣化した。一方、Ni<sub>97</sub>-Cr<sub>3</sub>/SDCアノードを用いたセルでは30時間後もほとんど劣化は見られず、耐久性の観点からも優れた触媒であることがわかった。試験後の電極の表面および断面SEM写真を図5に示す。Ni<sub>97</sub>-Cr<sub>3</sub>/SDCアノードでは大きな変化は見られなかったが、Ni/SDCアノードではNiが凝集し、粒径が大きくなっていることがわかった。この原因として700°Cのアンモニア中ではNiが窒化/脱窒化反応を繰り返すためにNiが凝集を起こすためと考えている。

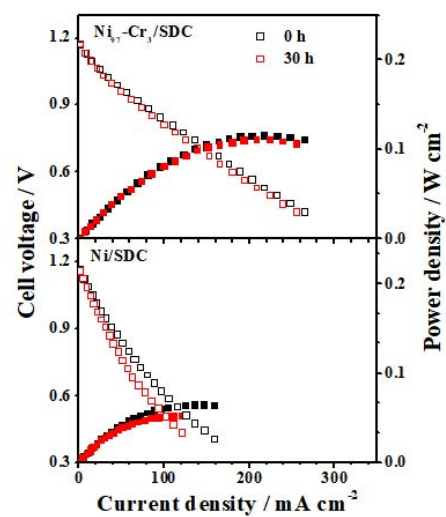


図4 Ni<sub>97</sub>-Cr<sub>3</sub>/SDCおよびNi/SDCの発電特性。(燃料:アンモニア、温度:700°C)

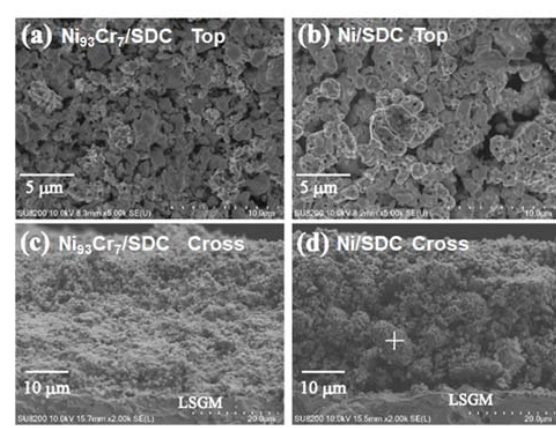


図5 Ni<sub>97</sub>-Cr<sub>3</sub>/SDCおよびNi/SDCの表面および断面SEM写真。(アンモニア中、700°C、30時間処理後)

(2) 高温プロトン伝導性セラミックスを用いた発電試験セル構成方法の検討と発電特性評価

当初計画では、SOFCの低温作動化のために500°C程度でも高い酸化物イオン伝導性を有する $\text{Sr}_{3-3x}\text{Na}_{3x}\text{Si}_3\text{O}_{9-1.5x}$  (SNS)を用いる予定であったが、焼結温度が低いためセル作製が難しい、酸化物イオンよりもナトリウムイオン伝導性の方が高いなどの問題点が見いだされた。そこで、同じく500°C程度でも高いイオン伝導性を有するペロブスカイト系高温プロトン伝導性セラミックスを用いたSOFCの開発を進めた。H29年度にはプロトン伝導性の $\text{BaZr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ を電解質として使い、酸化物イオン伝導性のNi/YSZアノード、SSCカソードと組み合わせたセルを作製し、発電評価を行ったが、十分な特性が得られなかった。これは電解質と電極でキャリアが異なるために、その界面でのインピーダンスが大きくなるためと推測された。

そこで、H30年度はオールプロトン伝導性のセルを作製し、発電特性を評価した。電解質に $\text{BaZr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BZYb)を使い、アノードにNi/BZYb、カソードにプロトン/ホール混合伝導性を有する $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (BCFZY)を用いて、図6に示すようなアノード支持型セルを作製した。水素燃料を用いて、650~500°Cの低温域で発電特性を評価した結果を図7に示す。低温でも非常に良好な特性が得られ、500°Cでも十分な発電特性(最大出力171 mW/cm<sup>2</sup>)が得られることがわかった。アンモニア燃料を用いた発電特性評価は未実施ではあるが、これまでに開発したNi<sub>97</sub>-Mo<sub>3</sub>合金触媒と組み合わせたオールプロトン伝導性SOFCとすることで高いアンモニア酸化特性が得られるものと考えられる。

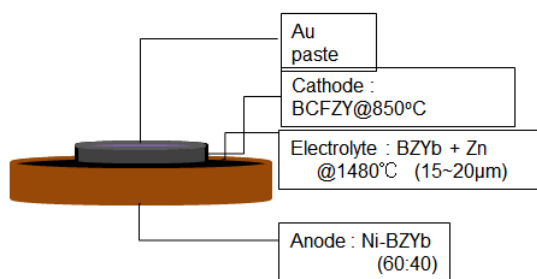


図6 オールプロトン伝導性アノード支持型セルの構成。

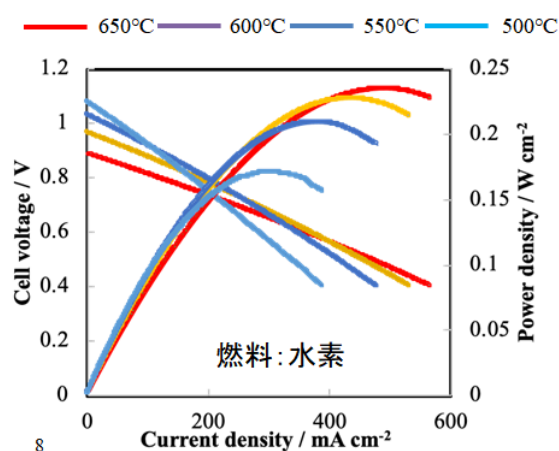


図7 Ni-BZYb / BZYb / BCFZYセルの発電特性。(燃料: 水素)

<引用文献>

- ① W. Akimoto, T. Fujimoto, M. Saito, M. Inaba, H. Yoshida, T. Inagaki, Solid State Ionics, 256, 1-4 (2014).
- ② W. Akimoto, M. Saito, M. Inaba, H. Yoshida, T. Inagaki, ECS Trans., 57 (1), 1639-1645 (2013).
- ③ M. Hashinokuchi, R. Yokochi, W. Akimoto, T. Doi, M. Inaba, J. Kugai, Solid State Ionics, 285 (1), 222-226 (2016). DOI: 10.1016/j.ssi.2015.07.021

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

- ① M. Hashinokuchi, M. Zhang, T. Doi, and M. Inaba, Enhancement of Anode Activity and Stability by Cr addition at Ni/Sm-doped CeO<sub>2</sub> Cermet Anodes in NH<sub>3</sub>-fueled Solid Oxide Fuel Cells, Solid State Ionics, 319, 180-185 (2018). DIO: 10.1016/j.ssi.2018.02.015
- ② M. Zhang, M. Hashinokuchi, R. Yokochi, T. Doi, M. Inaba, Effect of Infiltrated Transition Metals in Ni/Sm-doped CeO<sub>2</sub> Cermets Anode in Direct NH<sub>3</sub>-fueled SOFCs, ECS Trans., 78 (1), 1517-1522 (2017). DOI: 10.1149/07801.1517ecst
- ③ M. Hashinokuchi, M. Zhang, R. Yokochi, T. Doi, M. Inaba, Enhanced Activity and Stability of Ni-based Binary Anode in Direct NH<sub>3</sub>-fueled SOFCs, ECS Trans., 78 (1), 1495-1500 (2017). DOI: 10.1149/07801.1495ecst

[学会発表] (計6件)

- ① M. Hashinokuchi, M. Zhang, T. Mizutani, R. Yokochi, T. Doi, M. Inaba, Advanced Anode Catalysis for Direct Ammonia-fueled SOFCs, The 9th Asian Conference on Electrochemical Power Sources (ACEPS9), Gyeongju, Korea (2017). (Keynote Lecture)
- ② M. Hashinokuchi, M. Zhang, R. Yokochi, T. Doi, M. Inaba, Enhanced Activity and Stability of Ni-based Binary Anode in Direct NH<sub>3</sub>-fueled SOFCs, 15th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XV), Hollywood, FL, USA (2017).
- ③ M. Zhang, M. Hashinokuchi, R. Yokochi, T. Doi, M. Inaba, Effect of Transition Metal Infiltration into

Ni/Sm-doped CeO<sub>2</sub> Cermets Anode in Direct NH<sub>3</sub>-fueled SOFCs, 15th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-XV), Hollywood, FL, USA (2017).

- ④ M. Hashinokuchi, M. Zhang, R. Yokochi, T. Doi, M. Inaba, Novel Anode Catalysis for Ammonia Solid Oxide Fuel Cell, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science 2016 (PRiME2016), Honolulu, HI, USA (2016).
- ⑤ 張 夢嘉、橋之口 道宏、土井 貴之、稲葉 稔、アンモニア SOFC における Ni/Ce<sub>0.2</sub>Sm<sub>0.8</sub>O<sub>2-δ</sub> 燃料極への Cr の添加効果、第 42 回固体イオニクス討論会、名古屋(2016).
- ⑥ 張 夢嘉、橋之口 道宏、土井 貴之、稲葉 稔、アンモニア SOFC における Ni/Ce<sub>0.2</sub>Sm<sub>0.8</sub>O<sub>2-δ</sub> 燃料極への Cr の添加効果、第 3 回関西電気化学研究会、大阪(2016).

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：橋之口 道宏

ローマ字氏名：(HASHIOKUCHI, michihiro)

所属研究機関名：同志社大学

部局名：研究開発推進機構

職名：准教授

研究者番号 (8 桁)：60377801

### (2) 研究協力者

なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。