

令和 6 年 6 月 1 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18689

研究課題名（和文）アンモニア メタン混合燃料の直接内部改質SOFC

研究課題名（英文）Solid oxide fuel cells with direct internal reforming of ammonia-methane mixed fuel

研究代表者

岩井 裕（Iwai, Hiroshi）

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：00314229

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,700,000円

研究成果の概要（和文）：アンモニアとメタンの混合ガスを燃料として直接供給する、固体酸化物形燃料電池の新しい運転方法の実現可能性を実験的に明らかにした。発電時の排熱を有効利用するとともに、セルの新しい温度分布管理手法となる可能性がある。混合ガスではアンモニア分解反応がメタン水蒸気改質反応よりも優先的に進行し、生成された水素の酸化反応が電気化学反応の主反応として進行することが明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究を通じて、アンモニア-メタン混合燃料を用いることによる新たなセル温度制御手法の実現性を示すとともに、セル性能予測に必要な混合燃料供給時の起電力の簡易予測手法を確立した。さらに小型セルによる実験により、発電性能の基礎特性を取得することができた。アンモニアとメタンの組み合わせに限らず、広く混合ガス燃料を直接供給するSOFCの理解が進むことが期待される。

研究成果の概要（英文）：The feasibility of a new operation method for solid oxide fuel cells, in which a mixture of ammonia and methane gas is directly supplied as fuel, was experimentally clarified. This could be a new method to manage the temperature distribution in the cell as well as to make effective use of the excess heat generated from the electrochemical reactions. It was found that the ammonia decomposition reaction proceeds preferentially over the methane steam reforming reaction in the mixed gas, and the oxidation reaction of the produced hydrogen proceeds as the main reaction of the electrochemical reaction.

研究分野：熱工学

キーワード：改質 混合燃料 固体酸化物形燃料電池 燃料極 実験

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高効率な発電装置であり、国内では家庭用小型コージェネレーションとして広がりつつある固体酸化燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)は、都市ガスなどの炭化水素燃料を装置内の改質器で改質することで水素リッチな燃料を得て使用している。一般的な燃料極に含まれるニッケルは改質触媒としても機能するので、原理的にはシステムから改質器をなくして、炭化水素燃料を直接に SOFC に供給し燃料極上で改質を進行させることも可能である(直接内部改質)。発電反応による熱を有効利用することもできる魅力的な運転方法ではあるが、強い吸熱反応である改質反応が燃料流路入口で急激に進行することでセルに大きな温度勾配が生じて、最悪の場合はセルの破損につながる恐れもあり実現されていない。いっぽう我々は、ニッケル系触媒でのメタン水蒸気改質時にアンモニアを添加すると、アンモニア分解反応が優先的に進行することで、メタン水蒸気改質反応の開始点を下流にシフトさせられることを実験的に見出し報告した。SOFC の燃料極においても同様の現象が起こるのであれば、適切な混合比のアンモニア-メタン混合燃料を SOFC に直接供給することで、熱の有効利用とセル温度分布の適切な温度管理を両立できる新たな運転方法の確立につながる可能性がある。しかし、このような混合燃料を供給した場合に SOFC の挙動について報告された例はほとんど存在しない。

2. 研究の目的

本研究はアンモニア-メタン混合燃料を直接供給する場合の SOFC で起こる現象の観察とその説明、および燃料の改質・分解やセルの発電に関する基礎特性を主として実験的に明らかにし、SOFC の新たな作動方法の実現可能性を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

研究は大きくは 2 ステップで実施した。まず発電反応のない状態で、燃料極として一般的に使用される多孔質体を触媒として、アンモニア-メタン混合燃料の改質・分解特性を明らかにした。そのうえで、SOFC の小型セルに混合燃料を供給し、発電の基礎特性を明らかにした。以下、具体的な手法をまとめる。

(1) SOFC の燃料極として一般的な Ni-YSZ (イットリア安定化ジルコニア) および Ni-GDC (ガドリニア添加セリア) を材料としてそれぞれの触媒を作製した。材料粉末を燃料極と同等の混合比で混合してプレス加工を施した後に焼成し、得られた直径 2 cm 程度の多孔質体を粉砕、分級することで 250 ~ 500 ミクロンの粒子径の触媒を得た。またこれとは別に比較対象として、酸化物イオン伝導性をたないため燃料極としての使用はできないが、触媒担体として採用されることの多いアルミナを用いた Ni-アルミナ触媒、さらに Ni 単体(酸化物担体なし)の触媒も作製し実験に供した。担体の表面積当たりの水蒸気吸着性能を明らかにするために、Ni 単体も含めた 4 種の触媒について水蒸気吸着試験を行った。次に、現有の充填型触媒反応試験装置を用いて Ni-YSZ、Ni-GDC、Ni-アルミナの 3 種類の触媒に対して改質・分解反応実験を実施した。内径 7mm の石英管に各触媒を少量充填し、電気炉で加熱することで反応部の温度を 600 ~ 750°C の範囲で制御した。メタン、アンモニア、水蒸気の混合ガスを種々の混合比で供給した。その際、供給ガス中のメタンとアンモニアがすべて反応した場合に発生する水素の量が一定となるようにメタンとアンモニアの混合比を調整した。また炭素析出を防ぐためスチームカーボン比は 2 以上となるように設定した。さらに総流量を一定にするためアルゴンをバランスガスとして使用している。供給ガス組成と電気炉温度を変更して実験を行い、排出ガスの組成をガスクロマトグラフで測定した。

(2) アンモニア-メタン混合燃料を供した時の SOFC の発電特性を明らかにするために、直径 2cm 程度の研究室実験用小型セルを作製し、セル起電力やセルの電気化学特性の測定・評価を実施した。まずメタン改質やアンモニア分解の活性が異なる燃料極を持つ 3 種類の実験セルを作製した。小型セル評価では一般的な二重管型の SOFC 発電評価装置を利用した。燃料流路の最下流にはガスクロマトグラフが設置されており、排出ガス組成を計測が可能である。実験は供給ガス組成と電気炉温度を変更して実施した。どの燃料ガス種の酸化反応が発電反応で支配的であるかを考察するために、開回路状態で排出ガス組成と開回路電圧(OCV) の測定を行った。さらに混合燃料供給時のセルの発電基礎性能を明らかにするために、電流-電圧特性計測のほか、EIS (Electrochemical Impedance spectroscopy) および DRT (Distribution of relaxation time) の分析を行った。

4. 研究成果

Ni-YSZ、Ni-GDC、Ni-アルミナ、Ni の 4 種類の多孔質触媒の 2 次元断面 SEM を取得した。輝度値により各相を分離したうえで、画像解析により体積分率、粒子径・空隙径、比表面積密度、接触面積密度等の構造特徴量を定量化した。改質・分解実験に供した Ni-YSZ、Ni-GDC、Ni-アルミナにおける、触媒 0.3g あたりの Ni-空隙接触面積はそれぞれ 0.263, 0.316, 0.373 m² であった。

これら4種の触媒について水蒸気吸着試験を行った(図1)。担体の有無や種類がNiへの水蒸気吸着に及ぼす影響が小さいと仮定して担体の表面積当たりの水蒸気吸着性能を評価すると、アルミナ、GDC、YSZの順に高いことを明らかにした。

充填型触媒反応試験装置を用いた反応実験を行った。まず加湿メタンを供給してメタン水蒸気改質反応特性を調べたところ、設定した条件範囲内では、担体の種類がメタン改質率に与える影響は小さいことを明らかにした。次に、アンモニア分解反応の実験を行った。ドライなアンモニアあるいはアンモニアと水蒸気の混合気を供給したところ、アンモニア分解反応特性は担体の種類が影響を与え、供給ガス組成と温度が同じ条件であれば、アルミナ、GDC、YSZの順に分解率が高いことを明らかにした。またいずれの条件でも、供給ガスに水蒸気が含まれると、それが含まれない場合に比してアンモニア分解率が低下することも明らかにした。

アンモニア-加湿メタン混合ガスを供給した場合、アンモニアによるメタン水蒸気改質反応の抑制は、全ての触媒において確認された。図2は電気炉温度650°Cにおけるメタン改質率である。図中には参考のため、供給ガスにアンモニアが含まれていない加湿メタンの場合の結果も×で示されている。供給ガスにアンモニアが含まれることで改質率が劇的に低下することがわかる。その抑制効果は触媒担体によって異なり、Ni-YSZ Ni-GDC Ni-アルミナの順に大きいことを明らかにした。上述の水蒸気吸着実験の結果は、アンモニアによるメタン水蒸気改質反応の抑制には触媒担体における水蒸気とアンモニアの競争吸着が関係しているという仮説と整合する結果である。本実験により、SOFCの燃料極として一般的なNi-YSZ、Ni-GDCいずれにおいても、アンモニアによるメタン水蒸気改質反応の抑制が確認されたことは、本研究が提案する新たなSOFCの作動方法の実現へ向けて積極的な結論と言える。

改質・分解の活性が異なる燃料極を持つ3種類のセルに、混合ガス組成が異なる燃料を供給しOCVと排出ガス組成測定を行った。混合ガスの改質・分解後ガス中には水素、メタン、アンモニア、一酸化炭素など複数の反応種が存在する。平衡組成に達していれば、いずれのガス種で計算しても起電力は一致する。しかし実測されたOCVや排出ガス組成からは、ガス組成が平衡状態には全く達していないことが明らかとなった。図3に700°Cにおいて供給した混合ガスの組成を変更した場合の、排出ガス組成中の各反応種から見積もったEMFと、測定されたOCVを示す。測定されたOCV

(■)の値は、燃料中の水素を主反応物として推定したEMF(赤丸)の値と近い。また、排出ガス中の水素収量とOCVに正の相関があることも実験結果より明らかになった。アンモニア-メタン混合ガスにおける電気化学反応においては、改質・分解反応により生成された水素の酸化反応が主反応であることを示唆するものである。さらに改質・分解の反応進行度が異なる混合ガスを実験セルに供給し電気化学特性の測定を行った。混合ガスではアンモニア分解反応がメタン水蒸気改質反応よりも優先的に進行し、生成された水素の酸化反応が電気化学反応の主反応として進行することが明らかになった。

本研究を通じて、混合燃料を用いることによる新たなセル温度制御手法の実現性を示すとともに、セル性能予測に必用なOCVの予測手法を確立した。さらにボタンセルにより、発電性能の基礎特性を取得することができた。アンモニアとメタンの組み合わせに限らず、広く混合ガス燃料を直接供給するSOFCの理解が進むことが期待される。

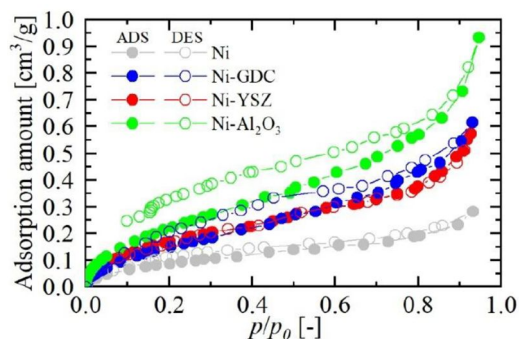


図1 水蒸気吸着実験結果。

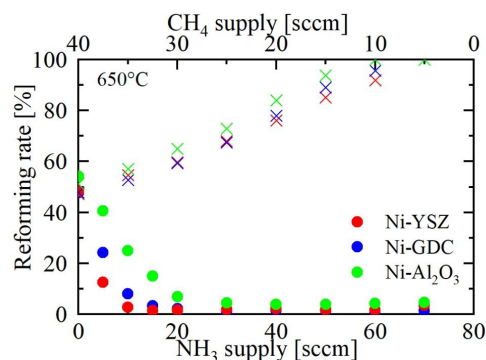


図2 混合ガスにおけるメタン改質率。

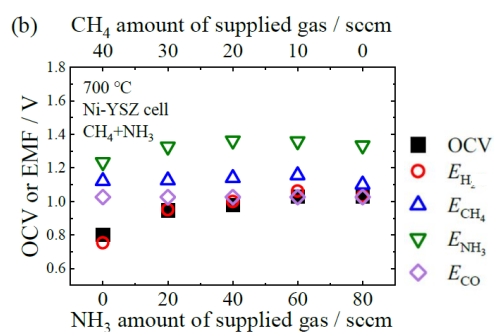


図3 混合燃料供給時のOCV。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Akihito Hosomizo, Sora Nozaki, Masashi Kishimoto, Hiroshi Iwai
2. 発表標題 Effect of Catalyst Support in Ni-Based Catalysts on Reaction Characteristics of Humidified Methane-Ammonia Mixed Gas
3. 学会等名 7th International Conference on Contemporary Problems of Thermal Engineering (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Sora Nozaki, Akihito Hosomizo, Masashi Kishimoto, Hiroshi Iwai
2. 発表標題 Reaction characteristics of methane-ammonia mixed gas on Ni-based catalysts: effects of catalyst support
3. 学会等名 22nd Tsinghua-Seoul National-Kyoto University Thermal Engineering Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Sora Nozaki, Masashi Kishimoto, Hiroshi Iwai
2. 発表標題 Reforming of Methane-Ammonia Mixed Fuel on Ni-based SOFC Anode: Effects of Oxide
3. 学会等名 The Second Asian Conference on Thermal Sciences (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroshi Iwai
2. 発表標題 Numerical approach to understanding the internal phenomena of solid oxide fuel cells
3. 学会等名 The 9th Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 細溝暉人, Guo Yuting, 岸本将史, 岩井裕
2. 発表標題 Ni-YSZ燃料極におけるメタン・アンモニア混合燃料の改質・分解特性とOCVの実験的考察
3. 学会等名 第32回SOFC研究発表会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小堀孝文, Guo Yuting, 岸本将史, 岩井裕
2. 発表標題 固体酸化物形燃料電池の燃料極内空隙における水素生成反応がガス輸送及び電極性能に与える影響
3. 学会等名 日本機械学会関西支部第99回定時総会・講演会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------