

## 固体酸化物形燃料電池開発の将来展望

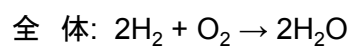
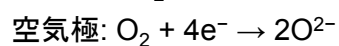
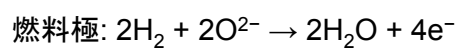
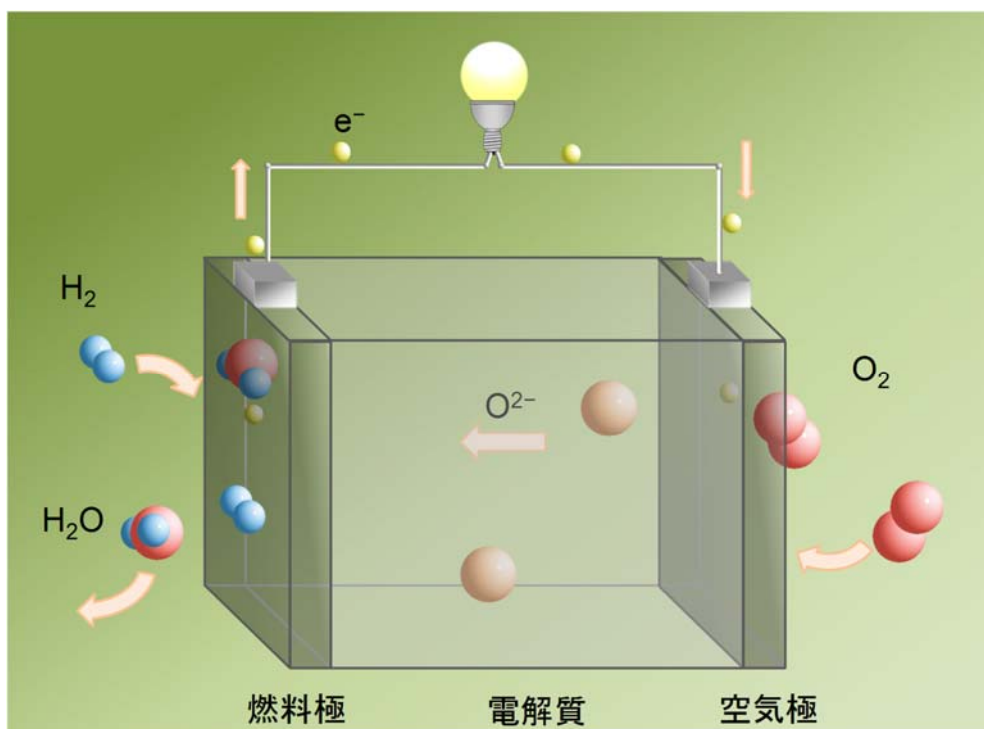
第5回SPring-8グリーンサステナブルケミストリー研究会  
2016. 12. 16

京都大学工学研究科

江口 浩一



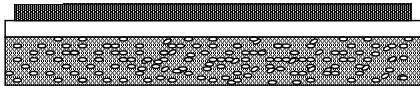
### 固体酸化物形燃料電池(SOFC)の発電原理



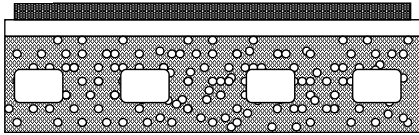
(a)



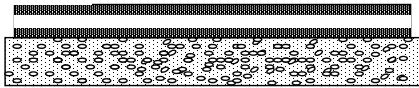
(b)



(c)



(d)



## SOFCの支持方式

(a) 電解質自己支持型

(b) 電極支持型

カソード支持

アノード支持 多数

(c) ガス流路付電極支持型

(d) 多孔質支持型

セラミックス多孔体

金属多孔体

3

## Analytical Instruments

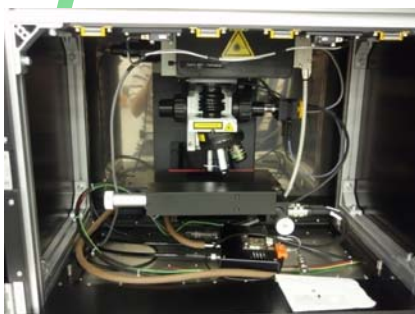
FIB-SEM



FE-TEM



MicroRaman

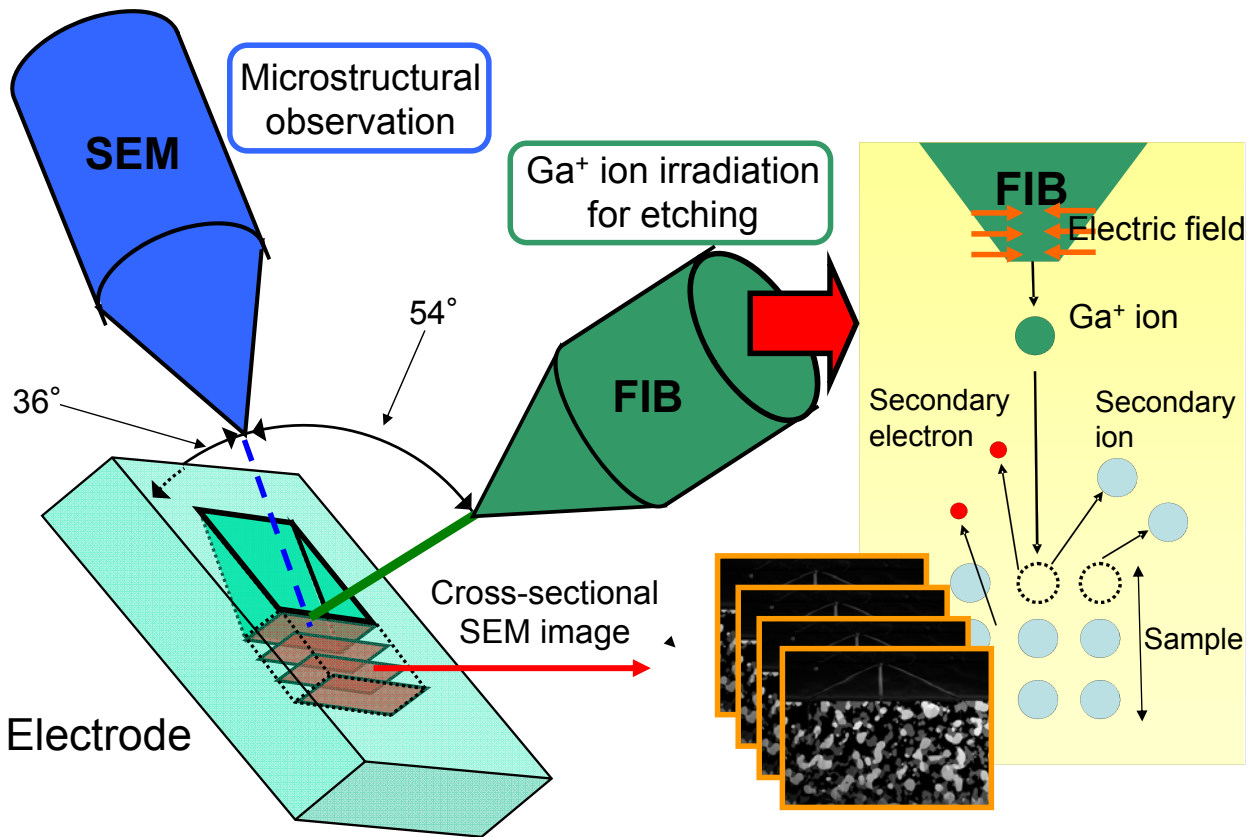


SPM

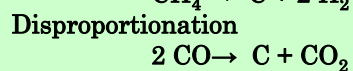
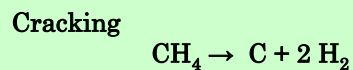
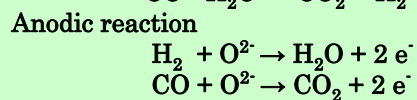
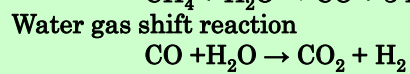
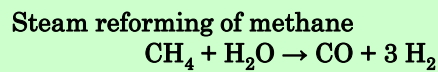
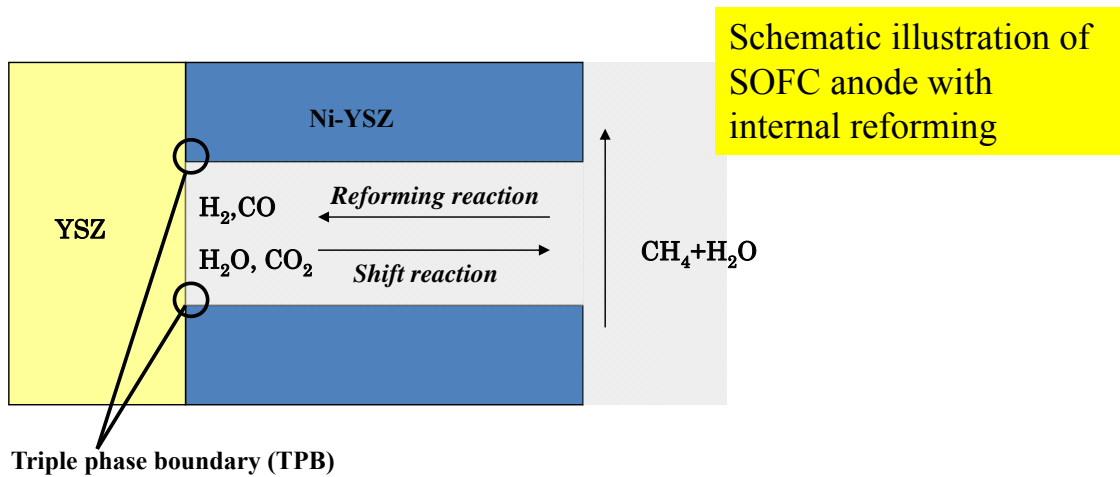


4

# Three dimensional microstructure by FIB-SEM

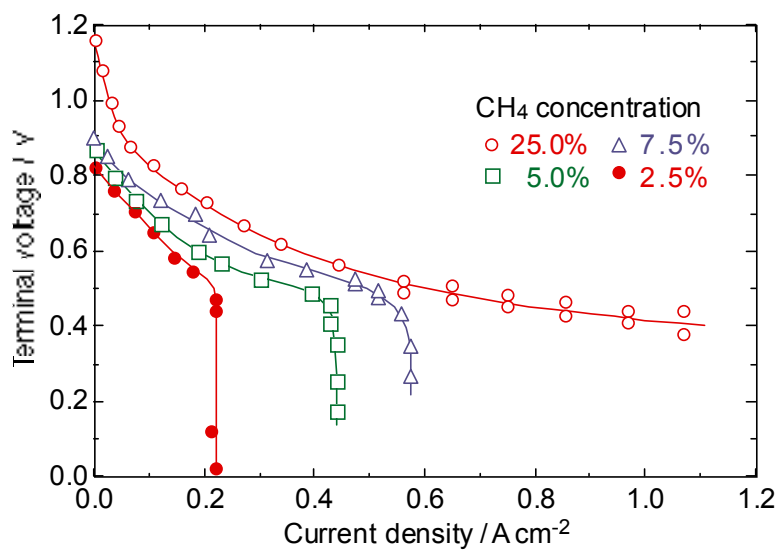


5

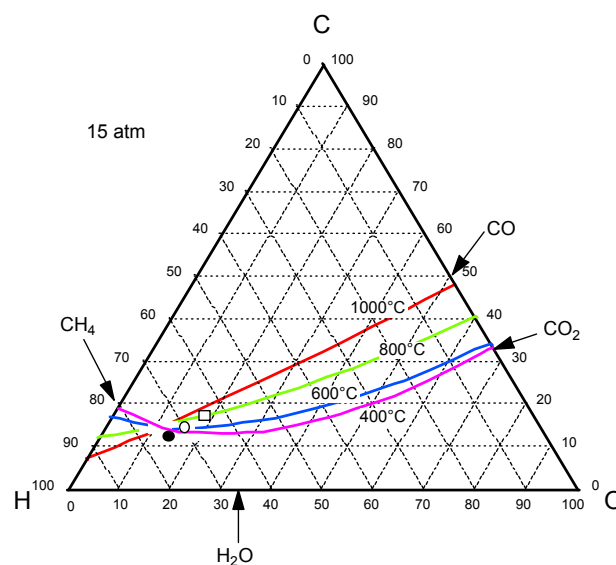
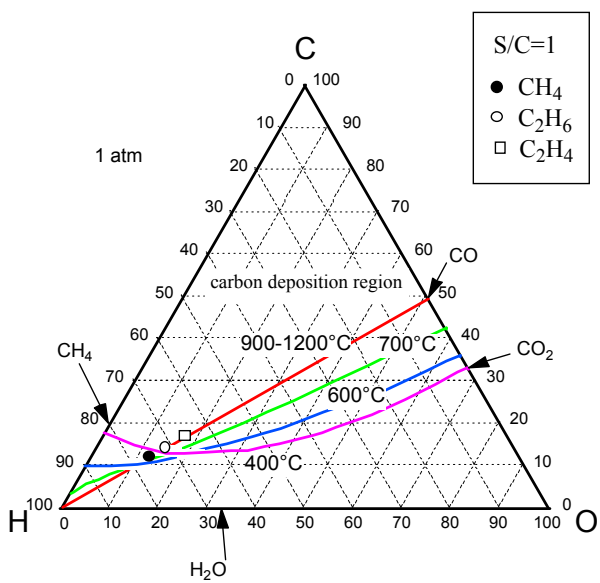


**Degradation by carbon deposition**

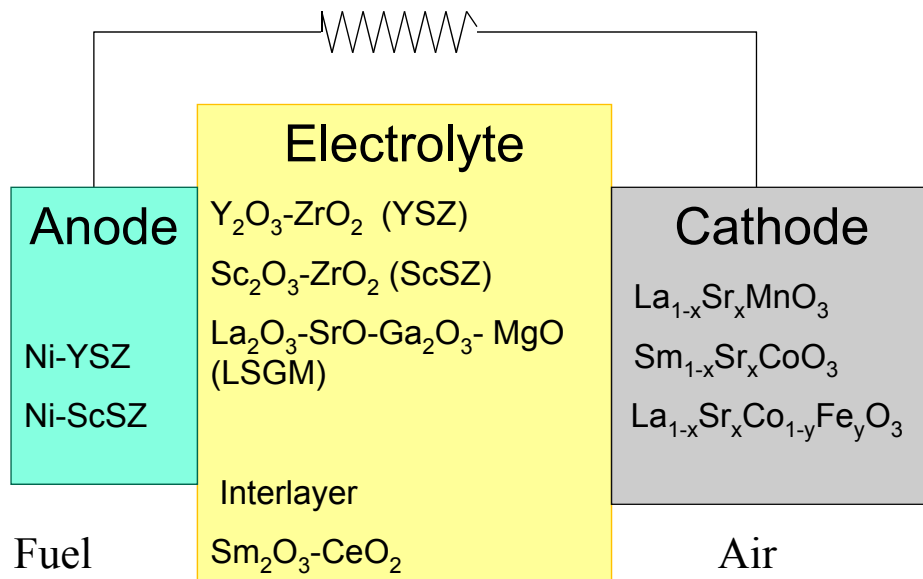
6



**Fig.** Influence of CH<sub>4</sub> concentration on I-V characteristics at 1000°C.  
 Cell: CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, Ni-YSZ / YSZ / La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub>, air  
 Flow rate of fuel gas: 200 ml min<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O concentration: 25%



## Component materials for SOFC



9

## 各エネルギーキャリアの水素貯蔵密度、沸点

エネルギーキャリア	水素貯蔵密度(kg-H <sub>2</sub> / m <sup>3</sup> -liq.)		沸点 (°C)
	分子式中	反応により生成	
アンモニア, NH <sub>3</sub>	120	-	-33.3
2NH <sub>3</sub> → N <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub>	-	120	-
有機ハイドライド, C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	110.0	-	101
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> → C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> + 3H <sub>2</sub>	-	47	-
メタン, CH <sub>4</sub>	106	-	-162
CH <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O → CO <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub>	-	212	-
メタノール, CH <sub>3</sub> OH	99	-	64.7
CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O → CO <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub>	-	148	-
ジメチルエーテル(DME), CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	96	-	-24.8
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O + 3H <sub>2</sub> O → 2CO <sub>2</sub> + 6H <sub>2</sub>	-	192	-
液体水素	-	71	-252
圧縮水素 (70 MPa)	39 (kg / m <sup>3</sup> -gas)	-	-

10

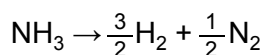
# Ammonia as Hydrogen Carrier

## Hydrogen

- ✓ Primary fuel source for fuel cell
- ✓ Low volume density
- ✓ Difficulty in storage and transportation

## Ammonia

- ✓ High H<sub>2</sub> density
- ✓ Carbon-free
- ✓ High boiling point
- ✓ Ease in liquefaction and transportation
- ✓ Hydrogen production via decomposition reaction



$$\Delta H^\circ = +46 \text{ kJ mol}^{-1}$$

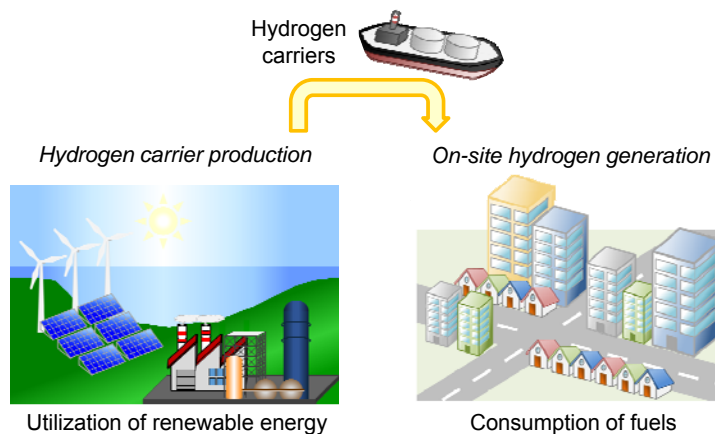
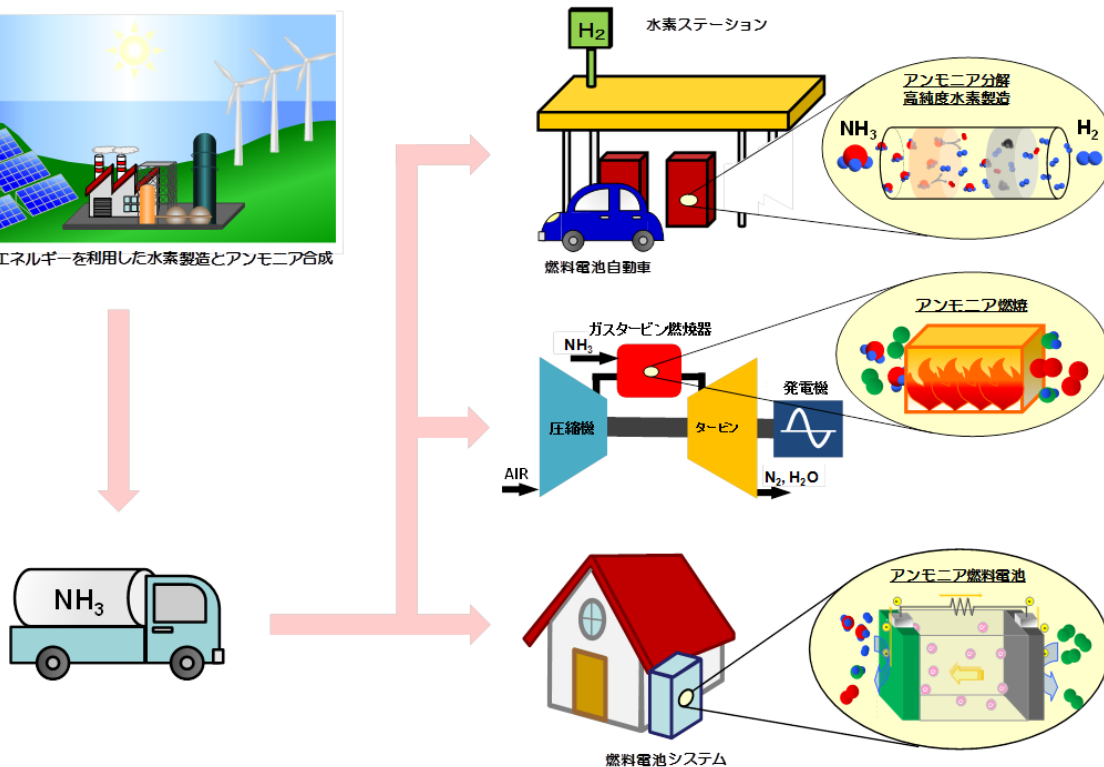


Table H<sub>2</sub> density and boiling point of liquid H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, and C<sub>7</sub>H<sub>14</sub> (Methylcyclohexane)

	H <sub>2</sub> density (kg-H <sub>2</sub> / m <sup>3</sup> -liq.)	Boiling point (°C)
Liquid H <sub>2</sub>	70.8	-252.6
NH <sub>3</sub>	120.3	-33.3
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> (Methylcyclohexane)	47.1	101.1



アンモニアをエネルギーキャリアとする社会



京都大学、ノリタケ、三井化学、トクヤマ、日本触媒、豊田自動織機、IHI

## Hydrogen carrier & energy conversion technology

➤ Ammonia as a promising hydrogen carrier:

*High H<sub>2</sub> density, Carbon-free, Low production cost, High boiling point, Ease in liquefaction and transportation, etc.*

	H <sub>2</sub> density (kg-H <sub>2</sub> / m <sup>3</sup> -liq)	Boiling point (°C)	ΔH <sub>r</sub> (kJ/mol-H <sub>2</sub> )
Liquid H <sub>2</sub>	70.8	-252.6	-
NH <sub>3</sub>	120.3	-33.3	30.6 2NH <sub>3</sub> → N <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub>
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> (Methylcyclohexane)	47.1	101.1	80.0 C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> → C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> + 3H <sub>2</sub>

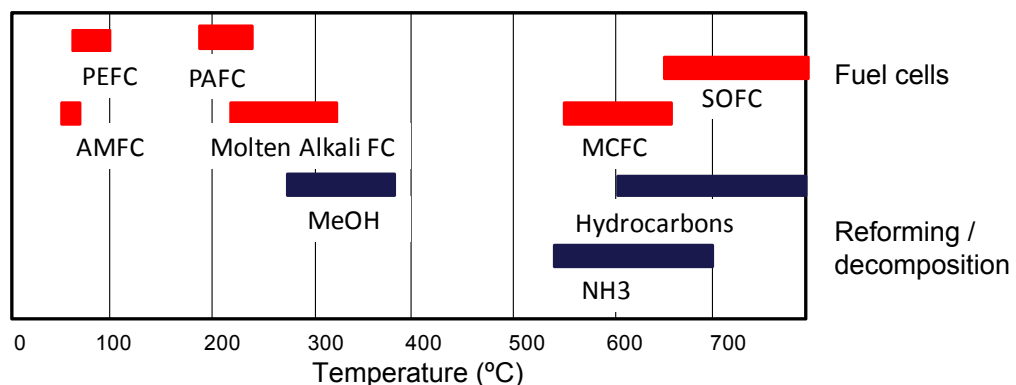
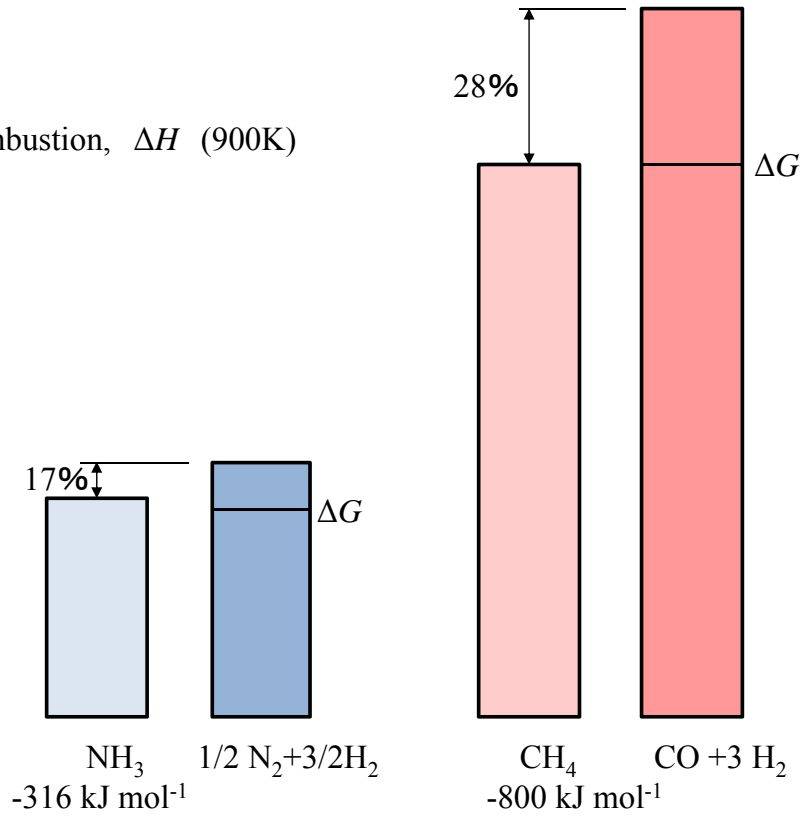


Fig. Operating temperature ranges of fuel cells and catalytic reformers



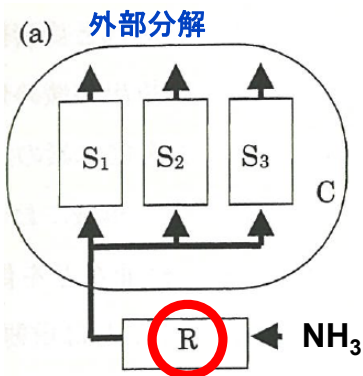
Enthalpy of Combustion,  $\Delta H$  (900K)



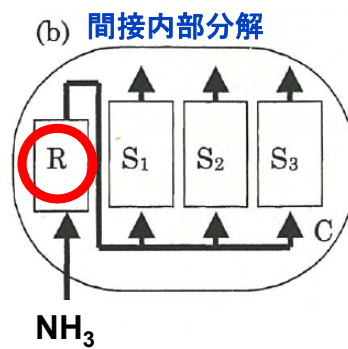
15

## アンモニア燃料電池の運転方式

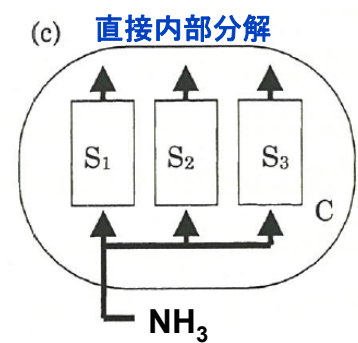
R: NH<sub>3</sub>分解反応器, C:燃料電池室, S:SOFCスタック



- NH<sub>3</sub>分解触媒反応器を流路上に別途設置
- 各反応器性能を最大限に引き出すことが可能
- エネルギーロスが大きい
- システムが大型化
- 定置用途



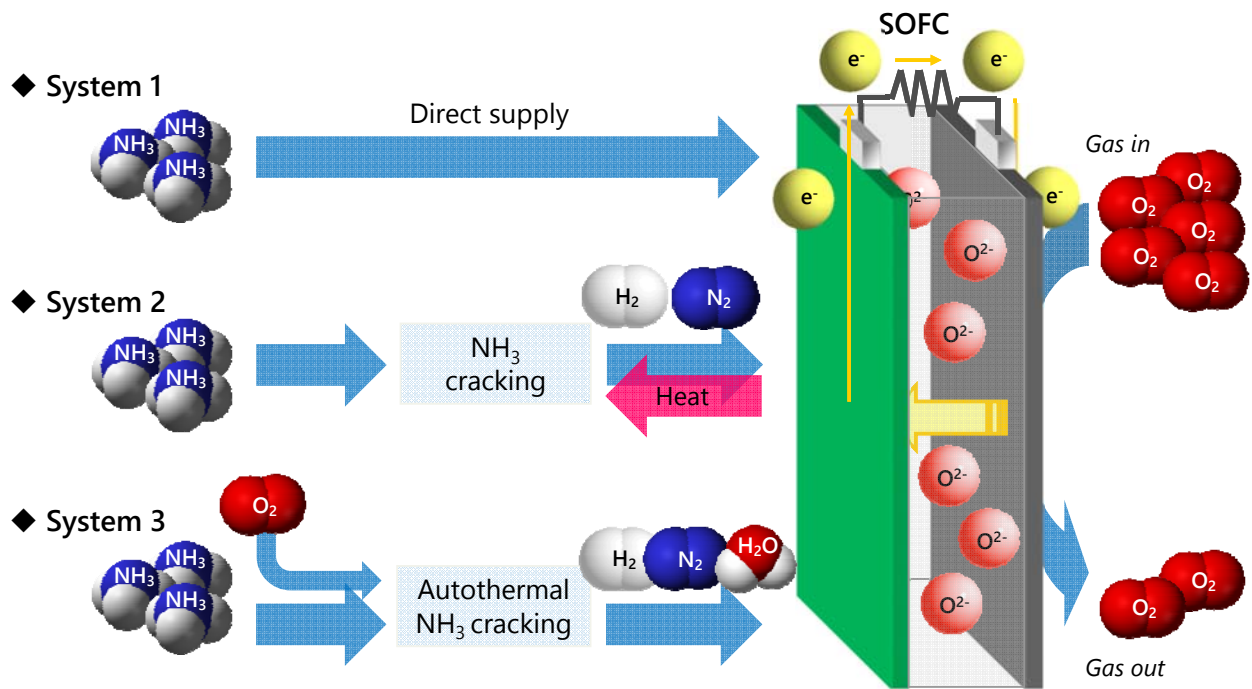
- 反応器をFC室内に設置
- 熱収支のバランスに優れたシステム設計が可能
- 定置・可搬用途



- NH<sub>3</sub>分解反応器の設置不要
- NH<sub>3</sub>分解と発電反応を電極上で同時に実現
- システムの簡素化が可能
- 多機能化電極の開発が必要
- 熱管理が重要
- 定置・可搬用途

16





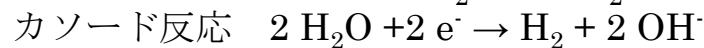
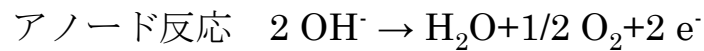
## 電気分解による水素製造

濃厚アルカリ水溶液電解質水電解

高濃度KOH水溶液

低炭素鋼、ニッケルなど金属電極

多孔質隔膜による気体分離 高電流密度でガス抵抗が



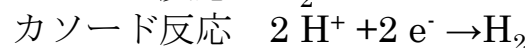
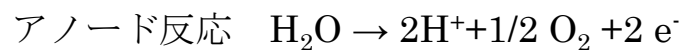
プロトン交換膜電解質水電解

プロトン交換膜

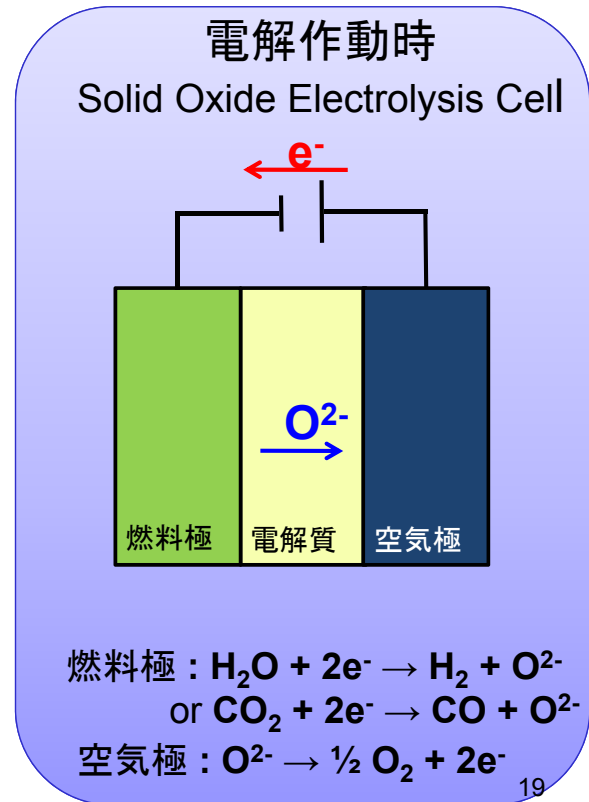
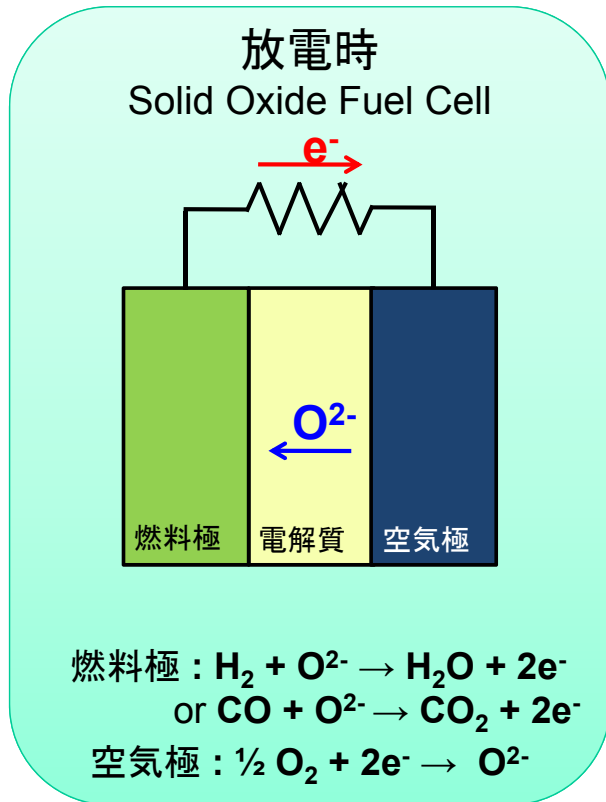
Ir基合金電極 (Pt電極では劣化)

膜による気体分離→99.999%以上の高純度水素

差圧式高圧水電解スタック



# Solid Oxide Regenerative Fuel Cell



## 酸化物イオン伝導体電解質水蒸気電解

安定化ジルコニア固体電解質を使用した固体酸化物電解セル (Solid Oxide Electrochemical Cell: SOEC)

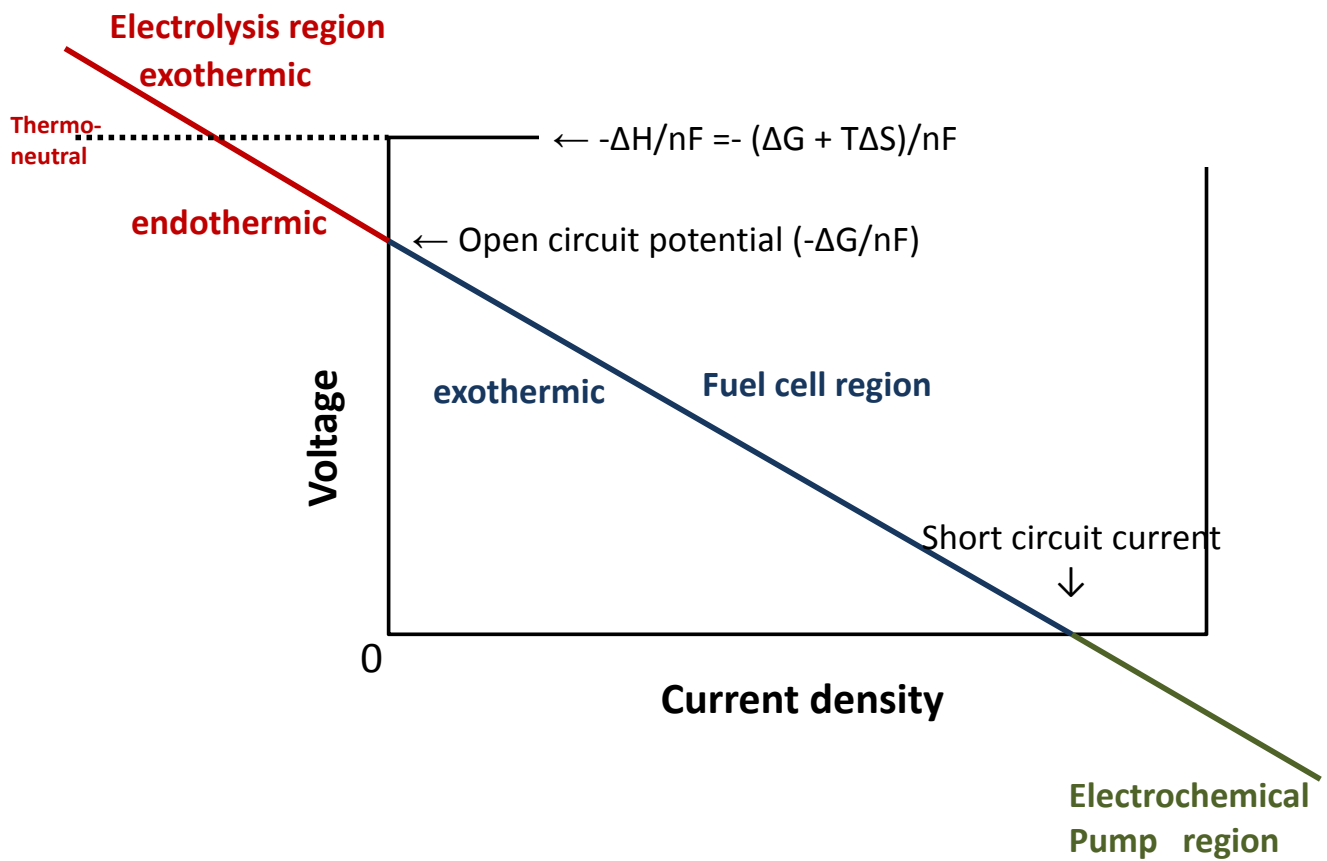
動作温度 : 800-900°C

水の理論分解電圧,  $E^0$ : 高温ほど減少

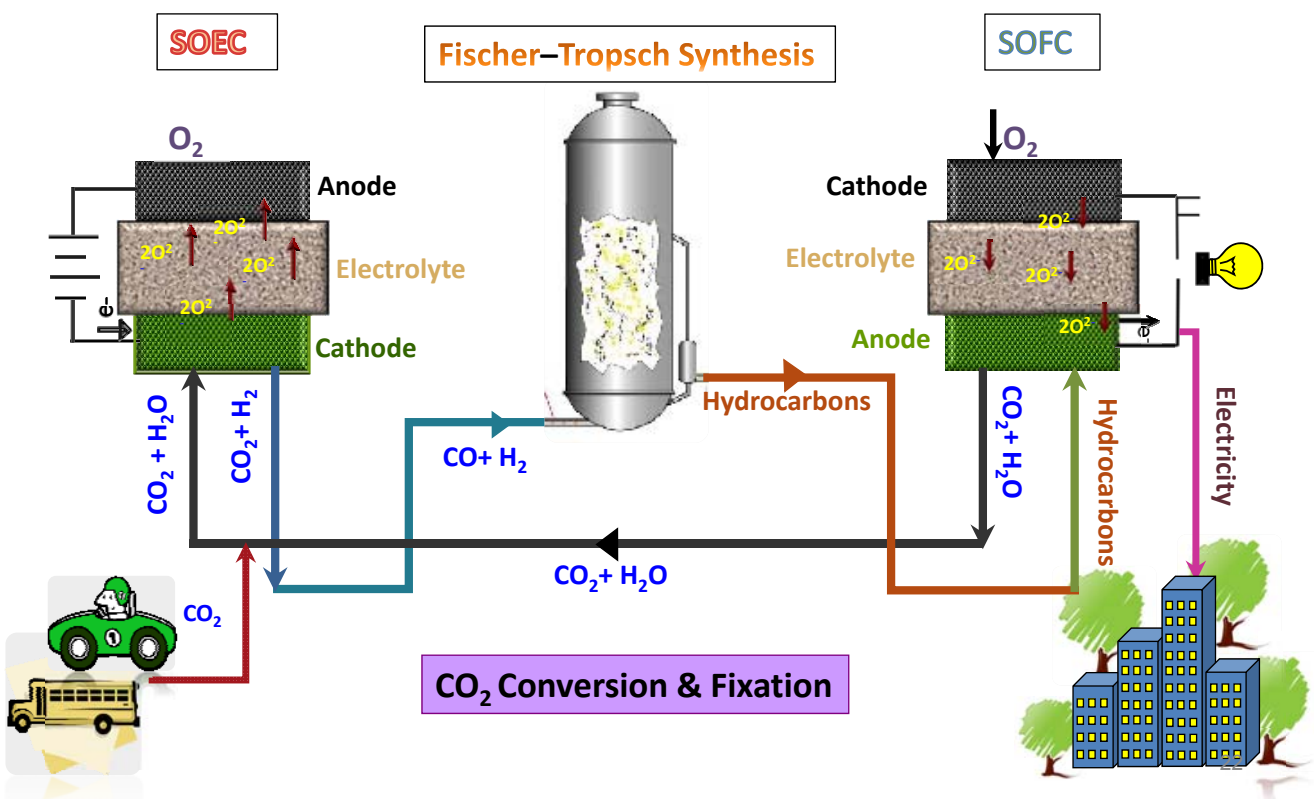
SOECの逆動作の固体酸化物形燃料電池と組み合わせ  
可逆的な動作(蓄熱体と組み合わせ) : Regenerative cell

アノード反応  $\text{O}^{2-} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^-$

カソード反応  $\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$



I-V Characteristics of electrochemical cell



## 固体酸化物形燃料電池の開発と燃料適応性

1. SOFCの利用分野と開発
  - 家庭用燃料電池
  - 業務用燃料電池
  - ハイブリッドシステム
  - 移動用
2. SOFCの劣化対策
  - 燃料極の劣化にともなう微構造変化
  - 燃料極の酸素ポテンシャル
3. SOFCの燃料適応性
  - 燃料適応性と炭素析出
4. 水素キャリアとしてのアンモニアの利用
  - アンモニアSOFCの発電特性
5. 固体酸化物形電解セル
  - $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  共電解