TED Plaza

エネルギーキャリアとしてのアンモニア燃料の利用

岸本　将史

京都大学　准教授
大学院工学研究科　機械理工学専攻
kishimoto.masashi.3m@kyoto-u.ac.jp

１．　はじめに

二酸化炭素の排出を抑制し，脱炭素社会を実現することが目指されている．そのためには太陽光や風力などを利用した再生可能エネルギーの大量導入が必要であるが，自然現象に依存したものであるため，時間的，空間的に一様一定ではないという問題がある．これまで通りの生活を送るためには，変動する再生可能エネルギーを何らかの形で貯蔵・輸送する技術が必要となる．その際に候補となるものは，すでに利用されている揚水式発電や，様々な蓄電池の利用が考えられる．また，実証研究中のものには重力や慣性力を利用したものも存在する．しかし，揚水式発電は建設可能な場所が限られているためさらなる容量の増大は（少なくとも日本国内では）望みづらい．蓄電池やそのほかの蓄電装置も，重量エネルギー密度や体積エネルギー密度が低いという問題がある．そこで白羽の矢が立つのが，化学エネルギー，つまり燃料としてエネルギーを蓄える技術である．具体的には，再生可能エネルギーにより得られた電力を用いて水を電気分解し，得られる水素の形でエネルギーを貯蔵・輸送しようというものである．水素燃料は脱炭素社会に向けた鍵として位置づけられているため，水（水蒸気）電解技術や，水素を用いた発電技術が盛んに研究されている．

しかし，水素は一般的な炭化水素燃料などと比べていくつかの特異な性質を有しており，利用の際の障壁となっている．例えば以下のようなものが挙げられる．（1）沸点が極めて低いため，液化による高密度化が難しい．天然ガスの主成分であるメタンの沸点が-161.6°C であるのに対し，水素の沸点は-252.6°C である．（2）水素原子の大きさが極めて小さいため，金属素材内に容易に侵入，拡散してしまうことで，金属材料の強度を低下させる（水素脆化）．（3）点火エネルギーの低さ，可燃範囲の広さ，燃焼速度の速さなどから，漏洩時の引火・爆発の危険性が高い．（4）ジュールトムソン係数が常温付近において負であるため，圧縮水素を減圧すると温度が上昇するため冷却が必要となる．そこで，貯蔵・輸送の際には水素ではなく，いったん水素を含む化合物に変換し，取り扱いを容易にしようという試みが始まっている．エネルギーの貯蔵・輸送に用いるための水素化合物は，「水素キャリア」もしくは「エネルギーキャリア」と呼ばれる．

候補となる水素化合物として様々なものが検討されている．2014 年から 5 年間行われた，内閣府総合学術・イノベーション会議の戦略的イノベーション創造プログラム（SIP）「エネルギーキャリア」では，水素キャリアとしてアンモニアと有機ハイドライドに関する研究が行われた．まずアンモニアは常圧における沸点が-33.3°C 程度であり，常温でも 8.46 気圧程度で液化が可能であるため，エネルギー密度を高くできる．また，水素に戻すために分解する際に，窒素しか副生物が生じない．すでにハーバーボッシュ法により製法が確立されており，貯蔵・輸送のための技術やインフラも整備されていることも利点である．次に有機ハイドライドは，触媒反応を介して水素を可逆的に吸収・放出できる有機化合物であり，代表的なものにメチルシクロヘキサン（MCH）がある．メチルシクロヘキサンは脱水素化によりトルエンとなる．MCH，トルエン共に化学的に

安定であり，常温で液体であるため高密度で貯蔵・輸送が可能である．他にも，水素と二酸化炭素から合成メタンを生成することも検討されている．その際必要となる二酸化炭素については，火力発電所等で発生するものを分離・回収（Carbon Capture and Storage: CCS）して利用することで，二酸化炭素の排出の抑制に貢献することが可能である．2022 年から新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）のグリーンイノベーション基金の中でも研究が開始されている．表 1 に代表的なエネルギーキャリアの特性を示す．上述のエネルギーキャリアは，水素含有率の観点からは純水素には及ばないものの，液化することで高エネルギー密度化が可能であり，単位体積当たりの水素重量密度の観点では純水素を上回ることも可能である．また前述の通り，比較的容易に液化できることや，既存のインフラを使用できるメリットは大きい．

Table 1　主なエネルギーキャリアの種類と特徴

	分子量	水素含有率 [wt.%]	水素密度 [kg-H_2/m^3]	沸点 [°C]
圧縮水素（700 気圧）	2.0	100	39.6	–
液化水素	2.0	100	70.8	-253
液化アンモニア	17.0	17.6	121	-33.4
メチルシクロヘキサン	98.2	6.2	47.3	101
液化メタン	16.0	25.0	104	-161.6

エネルギーキャリアに関する研究における主なトピックは，合成，利用，インフラ，安全性評価が挙げられる．合成については，再生可能エネルギーを用いた新規合成ルートの探索が行われている．例えばアンモニア合成においては，新規触媒の開発により，常温・常圧に近い条件での合成が検討されている．またメタンについては，水蒸気と二酸化炭素の共電解により合成ガスを製造し，メタネーション反応を介することで合成することが検討されている．利用については，既存の燃料に混合して燃焼する手法や，燃料電池に供給して発電を行うことが検討されている．また，エネルギーキャリアから水素を取り出すための触媒の開発も広く行われている．

本稿では，筆者がこれまでに研究対象としてきたアンモニアについて，筆者らのグループの研究成果を中心に紹介する．特に，固体酸化物形燃料電池（Solid Oxide Fuel Cell: SOFC）における利用を念頭に置いた，アンモニア分解触媒に関する研究，アンモニアを燃料とした SOFC による発電に関する研究，およびメタン―アンモニア混合燃料の特性に関する研究を取り上げる．

２．　アンモニア分解速度

エネルギーキャリアを用いて発電を行う際には，まずは脱水素化反応により水素を取り出すことが必要であり，その際には一般に触媒が用いられる．適切な反応器設計を行うためには，反応速度のガス分圧や温度への依存性を明らかにする必要がある．また，反応器内における輸送・反応連成現象を対象とした数値シミュレーションを行うためには，反応速度をガス分圧や温度の関数として定式化しておくことが望ましい．加えて，多孔質構造を持つ触媒を用いた場合には，反応速度はその微構造に依存することが考えらえる．そのため，反応速度を定式化する際には，触媒の微構造の情報を考慮することで，構造に依存しない普遍的なものとするべきである．触媒に関する研究の多くでは，反応速度は触媒の質量もしくは見かけの表面積で規格化され，触媒の内部構造については考慮されていない．そのため，測定に用いられた触媒とは異なる内部構造を持つ触媒を用いた場合には，同じ式が使用できないという問題がある．筆者らの研究グループは，集束イオンビームを備えた走査型電子顕微鏡（Focused ion beam & scanning electron microscope: FIB-SEM）を用いた多孔質構造の 3 次元詳細解析を得意としているため（Iwai, et al., 2011），触媒の構造を解析し，内部における活性反応サイト（アンモニア分解反応の場合は触媒―空隙接触面積）の面積を定量化している．それを用いて反応速度を規格化することで，構造に依存しない反応速度式を提案している（Kishimoto, et al., 2017）．

筆者らの研究では，SOFC におけるアンモニアの直接利用を念頭に置いて，SOFC 燃料極の材料でもある Ni-YSZ（ニッケルとイットリア安定化ジルコニアの混合多孔質）を触媒として用いている．その場合，反応サイトは Ni と空隙の接触面積である．一次粒子径が 0.5–1.0μm 程度の粉末を 250–500μm 程度に造粒したものを触媒として用い（図 1(a)），電気炉で維持された高温条件下にお

いてアンモニアを供給して分解反応を生じさせた．得られた反応ガスをガスクロマトグラフや流量計で計測することで，反応量を得た（図 1(b)）．また，使用した触媒を FIB-SEM を用いて観察し，反応サイト密度を定量化した（図 1(c)）．様々なガス分圧，温度条件下で測定を行い，反応速度の依存性を調べることで，下記のような反応速度式を定式化した．

$$R_{dec}^{\mathrm{Ni-Pore}} = 98.4 \exp\left(-\frac{1.20 \times 10^5}{RT}\right) P_{\mathrm{NH_3}}^{0.69} \left(P_{\mathrm{H_2}} + 750\right)^{-0.39} \tag{1}$$

ここで強調したいのは，上式の$R_{dec}^{\mathrm{Ni-Pore}}$の次元が mol m^{-2} s^{-1} であり，触媒内部における反応面積当たりの値になっていることである．使用する触媒における反応サイト密度を式(1)に乗じることで，どのような構造を持った触媒に対しても適用可能となるところに利点がある．

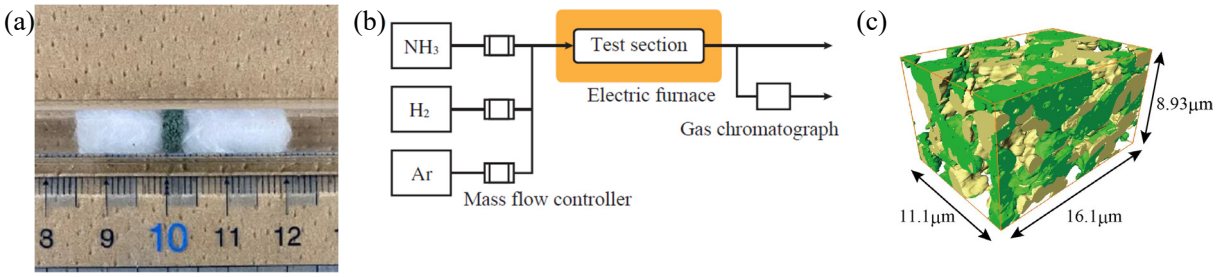

Fig. 1　(a) Ni-YSZ catalyst packed in a quartz tube, (b) schematic of catalyst evaluation system, and (c) catalyst microstructure reconstructed from FIB-SEM analysis (green: Ni, yellow: YSZ).

３．　アンモニア SOFC

SOFC はイオン伝導性のセラミックスを電解質に用いた燃料電池であり，700–1000°C の高温で作動する．高温であるため白金等の貴金属触媒を用いなくとも電極活性が高く，また，酸化物イオン伝導性セラミックスを用いる場合には，水素以外にも炭化水素系燃料を利用できるという利点がある．すでに家庭用の分散型発電システムとして実用化が始まっており，発電効率 55%，排熱利用も含めた総合エネルギー効率 87%が達成されている．現状では都市ガスを事前に改質することで水素を取り出し，燃料電池スタックに供給することで発電が行われているが，SOFC の作動温度が高いことと，燃料極側に改質触媒としても働く Ni が含まれることから，事前改質を経ることなく炭化水素燃料を直接 SOFC に供給して発電することも原理的には可能である．しかし，炭化水素系燃料は熱分解により電極触媒中に固体炭素を生成してしまうことや，改質反応が強い吸熱反応であることから，燃料極において大きな温度勾配を形成してセルに損傷を与えることなどが課題であり，いまだ実用化はされていない．

一方でアンモニア燃料は，高温条件下において比較的容易に熱分解することに加え，生成物が水素と窒素であるため，炭素析出のような問題は生じない．また，分解反応の吸熱は改質反応のものよりも小さいため，燃料極上に形成する温度勾配も比較的緩やかである．そのため SOFC におけるアンモニアの直接利用が考えられる．筆者らは前述の SIP の助成の元，京都大学において 1kW 級 SOFC スタックの発電性能評価試験を行った（Kishimoto, et al., 2020）．図 2 に使用した評価システムと，使用した平板型 30 段 SOFC スタック（ノリタケカンパニーリミテド社製）の外観を示す．電気炉によって温度を制御されたスタックに，アンモニアを含む燃料ガスと酸化剤としての空気を供給し，電子負荷装置を用いてスタックの電流―電圧特性を取得した．

図 3 にアンモニアを直接供給して運転した際のスタックの電流―電圧―出力特性，発電効率，および 1,000 時間の耐久試験の結果を示す．まず電流―電圧特性より，アンモニアを直接供給しても，水素－窒素混合気の場合と遜色ない性能が得られていることがわかる．また，最大出力は 1kW を超えており，これは 2023 年 2 月現在においても報告されているなかで最大規模の実証例である．また，スタック発電端における効率は 50%を超えており，これも水素燃料の場合と同等である．1,000 時間の耐久試験を行っても顕著な劣化は観察されず，アンモニアを直接燃料とする SOFC の運転が可能であることを示した．

ただ，アンモニアの利用に全く問題がなかったというわけではなかった．1,000 時間の耐久試験を行ったスタックを解体し，構成材料の分析を行ったところ，金属材料の窒化が疑われる結果が

得られた．図 4 に燃料極側のセパレータ表面付近の元素マッピングを示す．ここから，セパレータ表面に鉄が濃集した微粒子が観察されるとともに，セパレータ内部への窒素原子の侵入が確認された．このような構造や材質の変化は，1,000 時間の試験中においてはスタック性能に影響を及ぼすレベルではなかったが，SOFC システムに求められるような 10 万時間超の運転を行う場合には問題となる恐れがある．アンモニアを SOFC の燃料として用いる場合には，金属材料の窒化対策が重要であることが示唆された．

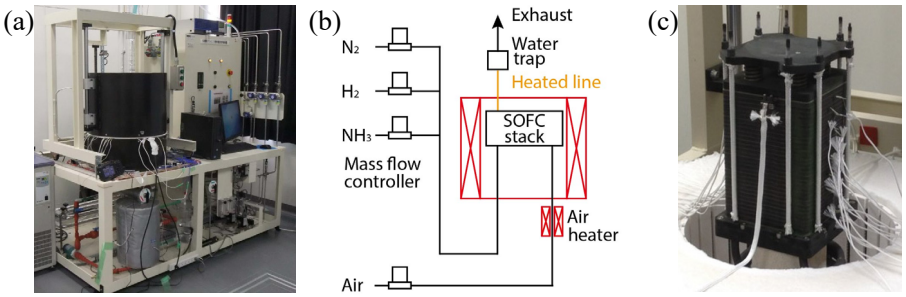

Fig. 2　(a) Photograph of stack evaluation system installed in Kyoto University for 1kW class SOFC stack, (b) schematic flow diagram of the evaluation system, and (c) 30-cell SOFC stack provided by Noritake Co. Ltd. Reproduced with permission (Kishimoto, et al., 2020).

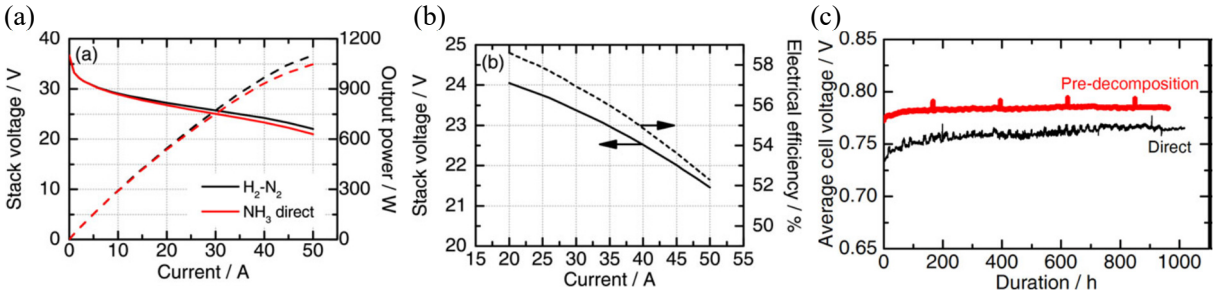

Fig. 3　Performance of 30-cell SOFC stack fueled with direct ammonia (a) current-voltage-power characteristics, (b) stack voltage and electrical efficiency, (c) 1,000h durability test. Reproduced with permission (Kishimoto, et al., 2020).

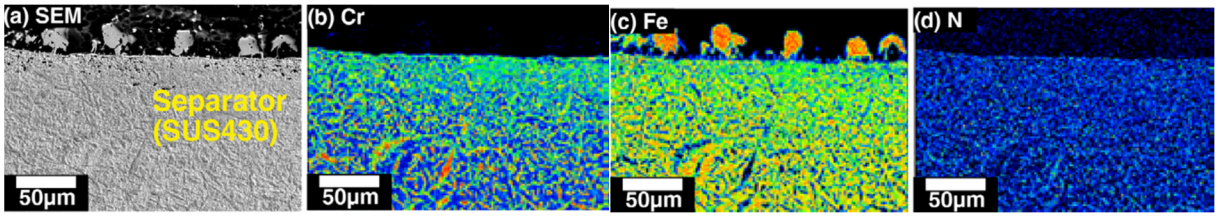

Fig. 4　Cross-sectional images of separator on anode side after 1,000h power generation test with direct ammonia fuel. (a) scanning electron microscopy image and elemental mapping of (b) Cr, (c) Fe, and (d) N obtained by EMPA analysis. Reproduced with permission by (Kishimoto, et al., 2020).

4．　メタン―アンモニア混合燃料

最後に筆者ら研究グループで行っている，少しユニークな検討について紹介する．アンモニア燃料をメタン燃料に混合して用いるというものである．従来，燃料電池等で用いるための水素は，メタン等の炭化水素系燃料を改質することで得られている．特に以下の式で表されるような水蒸気を用いた改質が広く採用されている．

$$\mathrm{CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2} \quad \Delta H = 206\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} \tag{2}$$

この水蒸気改質反応は触媒上で生じるが，大きな吸熱を伴うため触媒上に大きな温度勾配が生じる恐れがある．また，下のようなメタンの分解反応や一酸化炭素の不均化反応が生じると，触媒上に固体炭素が析出して触媒活性が低下するため，それを防ぐために過剰量の水蒸気を導入する必要がある．

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 \tag{3}$$
$$2CO \rightarrow C + CO_2 \tag{4}$$

一方でアンモニアは，前述のように分解時の吸熱量が小さく，かつ生成するのが水素と窒素のみであるため，炭素析出のような問題も生じない．

$$NH_3 \rightarrow 0.5N_2 + 1.5H_2 \quad \Delta H = 46\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} \tag{5}$$

吸熱量が小さいことは，触媒上で急激な温度勾配が生じることを防げるという点では利点であるが，一般に SOFC では電気化学反応にともなう不可逆損失に起因する発熱が存在するため，発熱過多である．そのため，メタン水蒸気改質反応の方がその熱をより多く有効利用できるため，一概に吸熱量が大きいことが欠点というわけではない．

そこで著者らのグループは，メタン燃料とアンモニア燃料の長所を組み合わせるという発想の元，両者の混合燃料を用いることを提案している（Teramoto, et al., 2020）．メタン―アンモニア混合燃料を図 1 と同様の触媒試験装置を用いて反応させ，得られるガスの組成を分析した．図 5 に加湿メタンにアンモニアを混合した混合燃料中のアンモニア分率を変化させた際のメタンとアンモニアの反応率を示す. 横軸の原点は, アンモニア燃料を含まないメタン燃料であることを表す. 図 5(a)より，メタンにアンモニアを加えると，メタンの改質は大幅に抑制されることがわかる．一方でアンモニアは，分圧が低い条件においてはメタンによって分解率が抑制されることはあるものの，基本的にはメタンが存在しない場合と同等の分解が生じることがわかる．

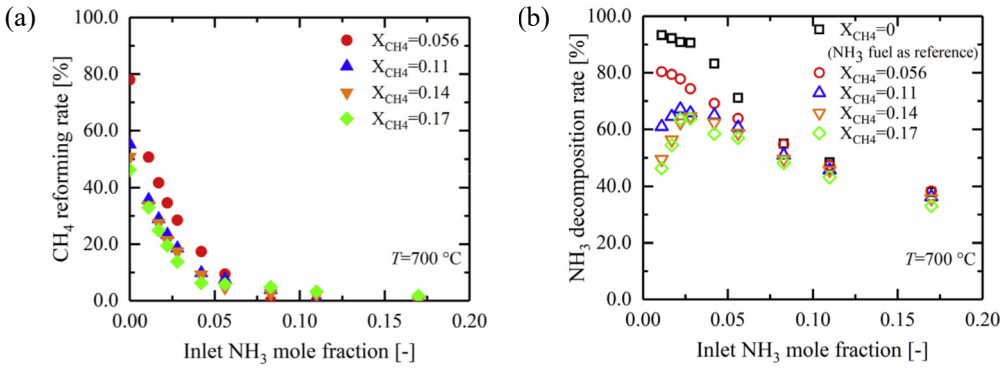

Fig. 5　Effect of mixture composition on (a) methane reforming rate and (b) ammonia decomposition rate. Reproduced with permission (Teramoto, et al., 2020).

図 6(a)に，触媒で反応が生じている際の温度降下量の流れ方向分布を示す．これは赤外線サーモグラフィーを用いて反応前と反応中の触媒温度を測定し，その差を取ることで得ている．図より，アンモニアが含まれないメタン燃料の場合は，触媒上流部において大きな温度降下が生じていることがわかる．しかしアンモニアを加えるにつれて温度降下量が小さくなり，極小をとる位置も下流側に移動していくことがわかる．アンモニアの量がさらに増えると，触媒上流部には小さな極小値が生じることもわかる．これはアンモニア分解時の吸熱によるものである．図 5 の結果もあわせて考えると，触媒上においてアンモニアはメタンに先んじて反応して分解されることがわかる．アンモニア分解が進行するにつれて徐々にメタン改質が遅れて生じるため，触媒温度の非一様性が緩和されると考えられる．図 6(b)に，アンモニアの混合割合に対する吸熱量および触媒上の最低，最高，平均温度を示す．ここからも，アンモニア混合により触媒上における最低温度と最高温度の差が小さくなり，温度の非一様性が緩和されていることがわかる．吸熱の総量は減少するため，アンモニアをたくさん加えればそれでよいということにはならないが，アンモニア混合量を制御することで触媒上の温度差や温度勾配を許容範囲内に留めるという，能動的な温度制御が可能になるため，有用であると考えている．

また，メタン―アンモニア混合燃料を SOFC に直接供給した場合，アンモニアが先行して分解し，電気化学反応に用いることができるため，そこから生じた水蒸気をメタンの水蒸気改質に用いることが可能である．つまり，最初から混合する水蒸気量を減らすことができるため，水蒸気の生成に必要なエネルギーの低減，ひいてはシステム効率の向上に資すると期待している．

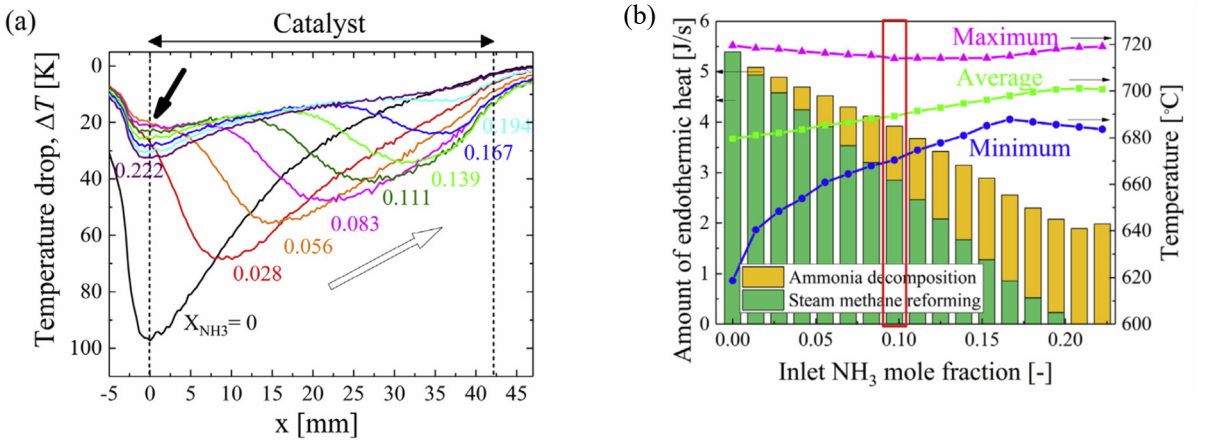

Fig. 6 (a) Temperature distribution on Ni-YSZ catalyst supplied with methane-ammonia mixed fuel and (b) Amount of endothermic heat and catalyst temperatures.

５． おわりに

エネルギーキャリアのひとつとして注目されているアンモニアを題材とした研究の中で，筆者らのグループで行っている取り組みについて紹介した．アンモニアは比較的容易に分解して水素を生成することが可能であり，かつ炭化水素燃料の時のような炭素析出の問題が生じないため，燃料電池で用いる際には都合の良い燃料であると言える．ただし，SOFC のような高温型の燃料電池で用いる場合は，金属材料の窒化が問題となるため，対策が必要である．また，既存の燃料にアンモニアを添加することで，反応の競合や反応領域の移動といった興味深い現象が生じるため，適切に用いることで反応器中の反応の能動的な制御が可能であることが示唆された．今後もアンモニアの上手な利用法について研究を進めていきたいと考えている．

謝　辞

本稿の 2，3 章に記載の内容は，内閣府総合学術・イノベーション会議の戦略的イノベーション創造プログラム（SIP）「エネルギーキャリア」（管理法人：JST）の助成により実施された．4 章の内容は，JSPS 科研費 JP21K18689 の助成により実施された．

文献

Iwai, H., et al., Quantification of SOFC anode microstructure based on dual beam FIB-SEM technique, Journal of Power Sources, Vol. 195 (2011) pp. 955-961.

Kishimoto, M., et al., Formulation of ammonia decomposition rate in Ni-YSZ anode of solid oxide fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 42 (2017) pp. 2370-2380.

Kishimoto, M., et al., Development of 1 kW class ammonia fueled solid oxide fuel cell stack, Fuel Cells, Vol. 20 (2020) pp. 80-88.

Teramoto, K. et al., Direct reforming of Methane–ammonia mixed fuel on Ni–YSZ anode of solid oxide fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 45 (2020) pp. 8965-8974.