

発表No.A1-13

水素利用等先導研究開発事業/
水電解水素製造技術高度化のための
基盤技術研究開発/
高温水蒸気電解技術の研究開発

長田憲和

東芝エネルギーシステムズ株式会社

(再委託): 国立研究開発法人 産業技術総合研究所

一般財団法人 ファインセラミックセンター

2023年7月13日

連絡先

東芝エネルギーシステムズ株式会社

E-mail: norikazu1.osada@toshiba.co.jp

TEL: 045-510-5413

事業概要

1. 期間

開始 : 2018年8月

終了 : 2023年3月

2. 最終目標

プラント引渡し価格30円／Nm³に資する電解性能、耐久特性、水素製造システムの開発に向けた指針原案の策定や性能等評価方法の確立

- ・ SOECセル・スタックの劣化機構解明
- ・ 高耐久性SOECセル・スタック（セル／スタック部材／高温モジュール構造材／運転条件）の設計指針策定
- ・ SOEC評価技術・標準化調査

3. 成果・進捗概要

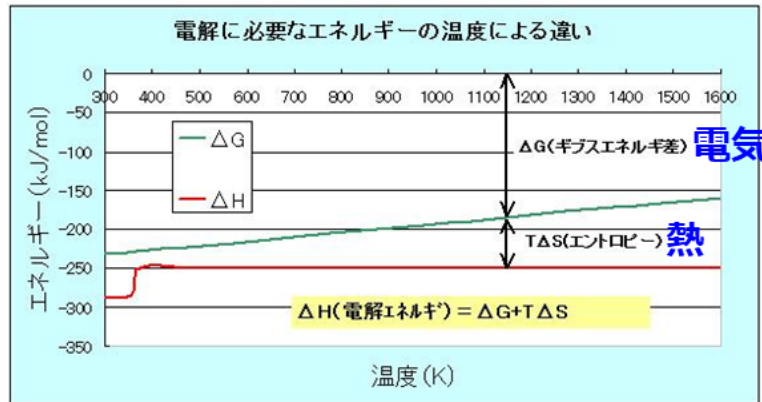
- ・ 高温モジュール構造材の酸化機構モデル化により材料劣化影響因子を特定
- ・ セパレータ被膜構造の適正化により、10年以上の耐久性に目途
- ・ 電解質との反応性、電極活性、熱物性評価から新規酸素極候補材を選定
- ・ スタック入口／出口ガス雰囲気、電流条件がSOECスタック劣化に及ぼす影響を把握
- ・ 標準化動向を調査、試験法規格の改良案を策定・評価可能な試験系を製作

1. 事業の位置付け・必要性

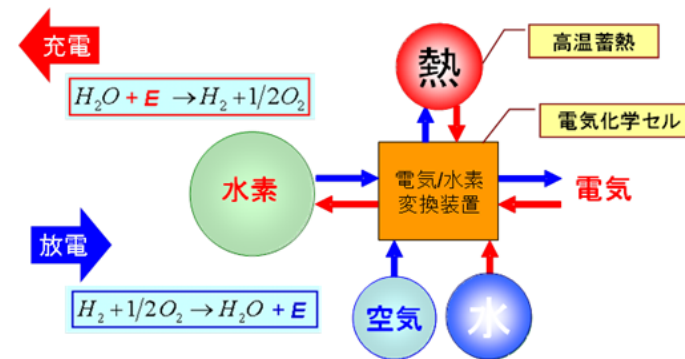
水素製造ではカーボンフリー水素の導入が、また、再生可能エネルギー発電の変動／余剰吸収を行う水素利用システムでは、より効率を重視した電力貯蔵システムの導入が求められると考えられる。こうしたニーズに対して、「高温水蒸気電解システム」は、重要なキー技術となる。

しかし、高温水蒸気電解システムのキーデバイスであるセル・スタックの寿命は十分でなく、劣化機構も十分に解明されていない。

⇒ 本事業ではSOECセル・スタックの劣化機構解明、長寿命化への設計指針を得る



水電解の温度と必要エネルギー

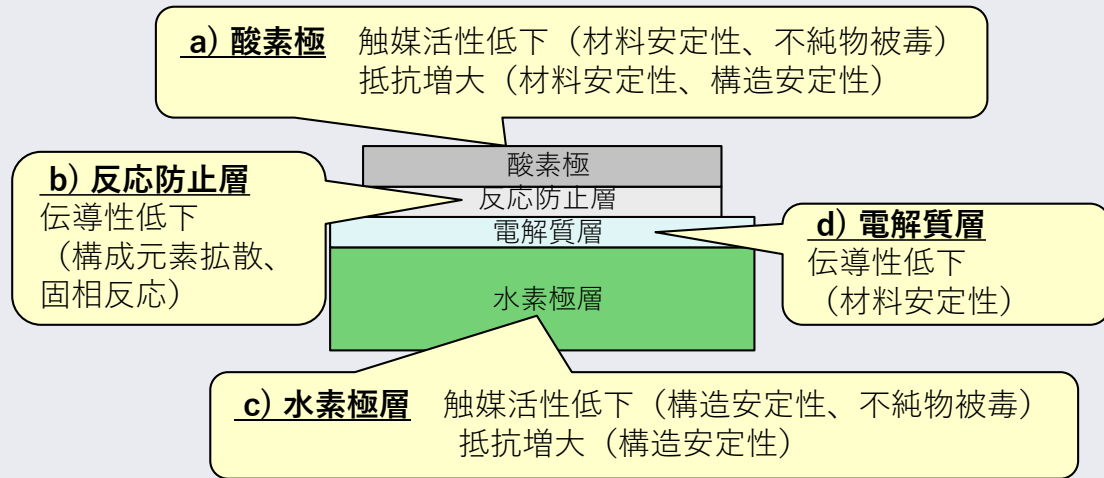


熱を循環利用する電力貯蔵システムの概念

- 電解反応に、電気に加え“熱”の併用が可能。
- 低温の電解法と比較して、原理的に水素製造効率が高い。
- “熱”の循環利用で、高効率な電力貯蔵システム成立の可能性。

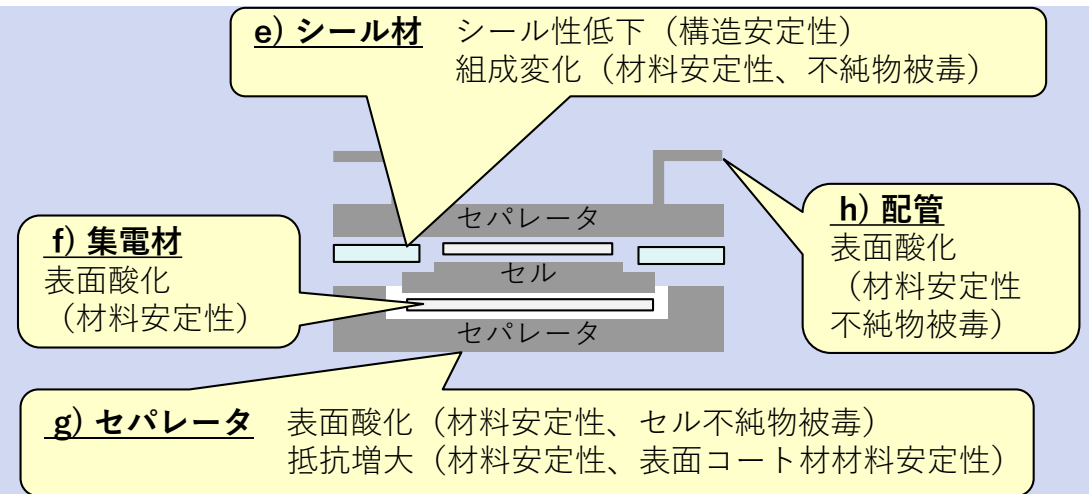
2. 研究開発マネジメントについて

セル



- a)ペロブスカイト材料を系統的に評価、劣化機構解明
- b)最適な材料・構造を明確化
- c)劣化機構を解明。最適な材料・構造を明確化
- d)構造安定性を確認

スタック



- e)~h) 構成部材の長期耐久性を評価
- e)~h) 構成部材からの被毒因子、被毒機構を解明。改良施策を検証

運転条件

電圧/電流条件、および変動入力劣化に与える劣化影響を評価

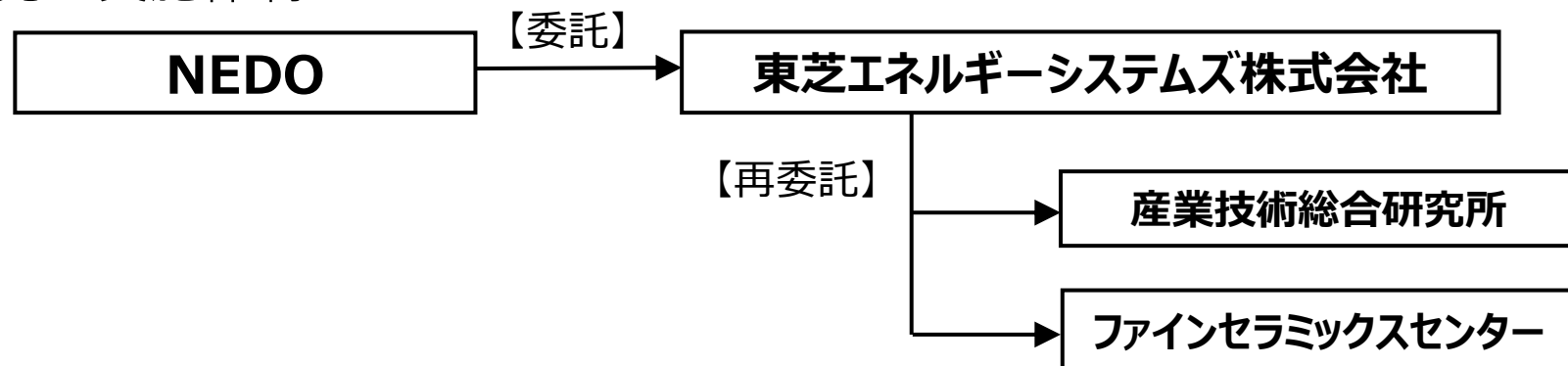
劣化機構の解明に基づき、改良施策を検証する。セル材料は新規を含め系統的に評価

2. 研究開発マネジメントについて

- 研究開発のスケジュール

開発項目	2018年度		2019年度		2020年度		2021年度		2022年度	
(1) SOECセル・スタックの劣化機構解明	劣化影響因子整理 影響度評価手法構築		セル・スタック劣化機構 ▽ 劣化因子・影響度評価試験 材料構造・組成分析、解析 高温モジュール構造材料劣化評価							
(2) 高耐久SOECセル・スタックの設計指針策定	【SOECセル・スタック部材】		耐久向上施策抽出		素案 ▽ 試作・評価		改良後評価、劣化機構検証		設計指針 ▽	
	【新規SOEC電極】		材料系の選定		試作・評価				設計指針検討	
					SOECスタック運転条件検討					
(3) SOEC評価技術／標準化調査					中間まとめ ▽				調査まとめ ▽	
					調査					

- 研究開発の実施体制



3. 研究開発成果について

開発項目	目標	達成状況
① SOECセル・スタックの劣化機構解明	SOECセル・スタック部材・高温モジュール構造材の劣化機構を解明する	SOECセルおよびスタック部材の劣化要因を抽出し、劣化機構を解明し高耐久化施策に繋がる世界初の知見を得た。高温モジュール構造材の劣化影響因子を抽出し、その影響度を明らかにした。 また電気化学反応、電場、熱流体を連成した解析モデルを構築し、実セルサイズセルでの解析。劣化要因となる各種パラメータの分布を定量評価した。
② SOECセル・スタック部材の設計指針策定	高耐久SOECセル・スタック部材の長寿命化施策を抽出、SOECセル・スタック・高温モジュール部材の設計指針を策定する	水素極/電解質および、酸素極電解質間の構造を制御することで、セル劣化率0.23%/khを達成（耐久性5年相当）。また、セパレータからのCr被毒抑制可能な被膜構造提案し、10年以上の耐久性に目途が立った。大面積化セパレータへの均一な被膜形成仕様および手法を確立した。また、高温モジュール構造材については汎用SUS材へのAl浸透処理により長寿命化可能であることを実証した。
③ 新規SOEC電極の設計指針策定	セル性能・耐久性に優れた新規SOEC酸素極材料の設計指針を策定する	ペロブスカイト構造酸素極材料と電解質材料の材料両立性に注目し、LaNi(Fe)系およびTi添加もしくはLa添加セリアと複合したLa(Sr)Co(Fe)酸化物が有望であることが判明した。LaNi(Fe)酸化物はSDCとのコンポジット化により、性能向上に成功。 La(Sr)Co(Fe)酸化物はTi量およびLa添加セリア複合化量の適正化およびにより電極性能と電解質反応性低減の両立に成功。
④ SOECスタック運転条件検討	SOECスタックの長寿命化が可能な運転条件の設計指針を策定する	一定/変動入力およびガス組成、運転温度、運転電流/電圧がセル・スタックの劣化に及ぼす影響を評価。電流OCV待機時間や変動速度を制御することで、劣化速度の低減が可能になった。また、複数台連結スタックの劣化傾向を確認し、単スタックと同様の方法で劣化抑制可能であることを確認した。
⑤ SOEC評価技術/標準化調査	SOEC試験方法、評価技術、標準化に関する動向を調査し開発へ反映する	SOEC性能評価試験法案を作成。作成した試験方法が実施可能な評価試験機を製作した。開発したセルスタック性能評価技術は、新たな国際規格へ反映。

3. 研究開発成果について

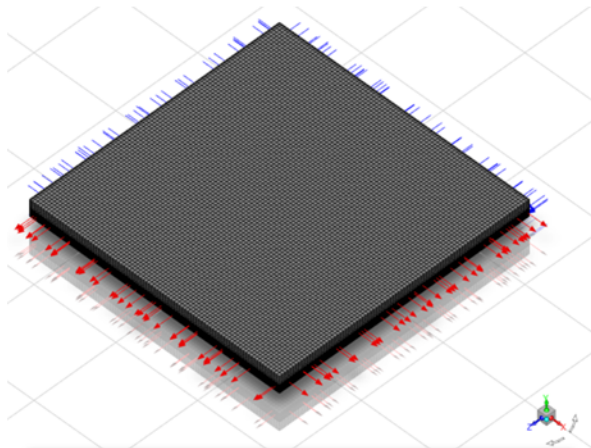
①SOECセル・スタックの劣化機構解明

電気化学反応、電場、熱流体を連成した解析モデルを構築

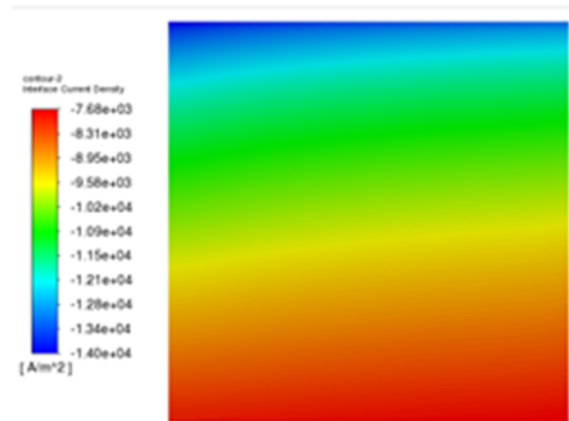
⇒ 小型セル試験のIV特性を誤差2%以内で再現

実セルサイズでの解析を実施し、下記パラメータ劣化に対する影響度を評価可能になった

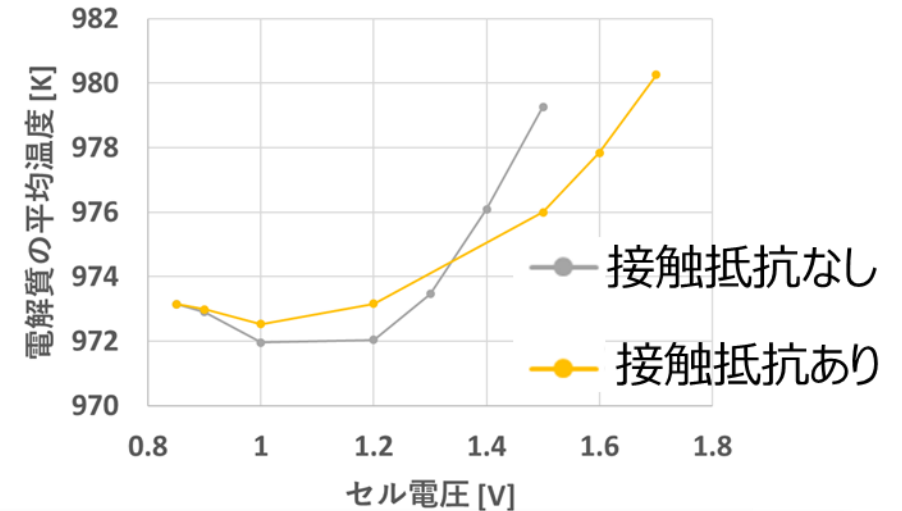
- 電流密度の上昇による吸熱・サーマルニュートラル・発熱領域の変化
- 電解質面内の電流密度の分布
- 接触抵抗のサーマルニュートラル電圧・IV特性への影響



実セルサイズモデル



電解質面内の電流密度分布



セル電圧と電解質の温度の関係

3. 研究開発成果について

②SOECセル・スタック部材の設計指針策定

○Cr拡散抑制用セパレータ表面被膜

・ Co系およびCo-Ni系酸化物被膜がCr拡散抑制に効果的であることを確認

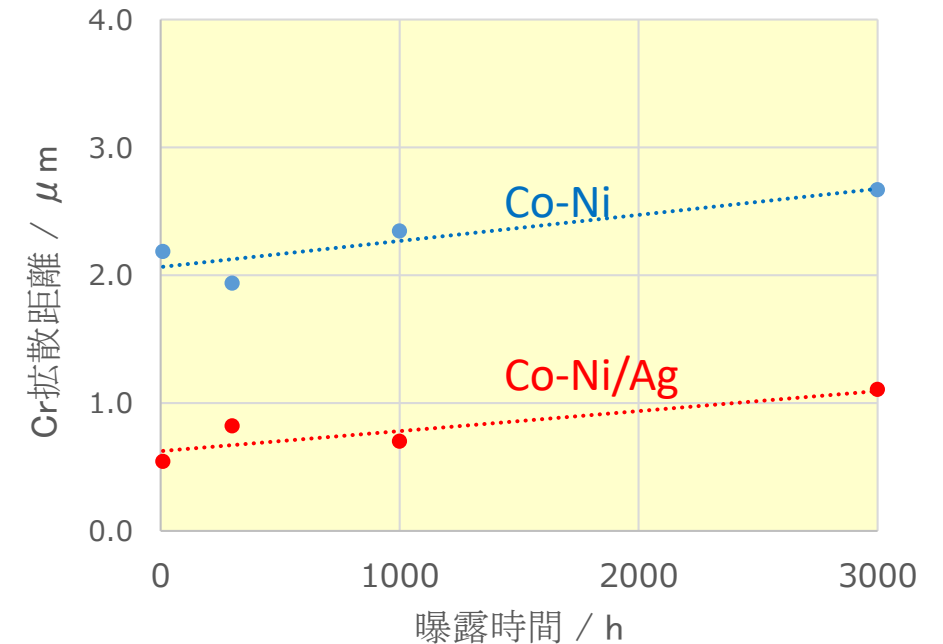
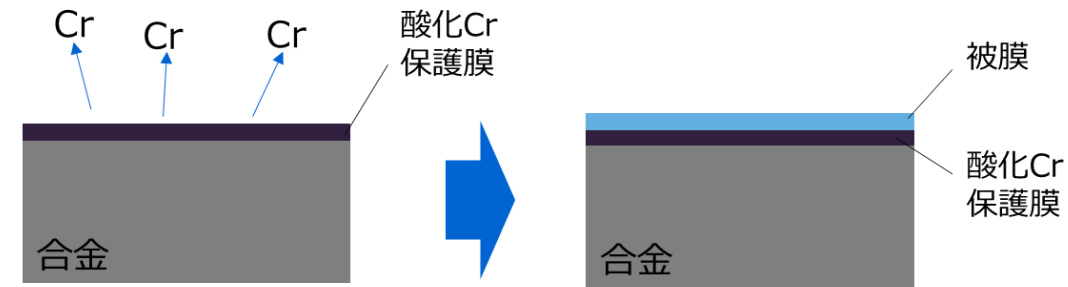
⇒ Co-Ni系酸化物 > Co系酸化物

・ Co-NiはCr拡散抑制に効果的であるものの長期運転時にはNiがセパレータ基材側へ拡散し基材との密着性が低下

⇒ 被膜/基材界面へのAg薄膜層形成および、被膜膜厚の適正化を行うことで、Cr拡散の大幅抑制および長寿命化に成功

3000hの初期劣化挙動から寿命を予測、耐久性10年に目途
実セルサイズセパレータにおいても検証を実施

100回の熱サイクル試験後にも剥離が無いことを確認



被膜/セパレータ界面へ第二層添加により10年の耐久性に目途

3. 研究開発成果について

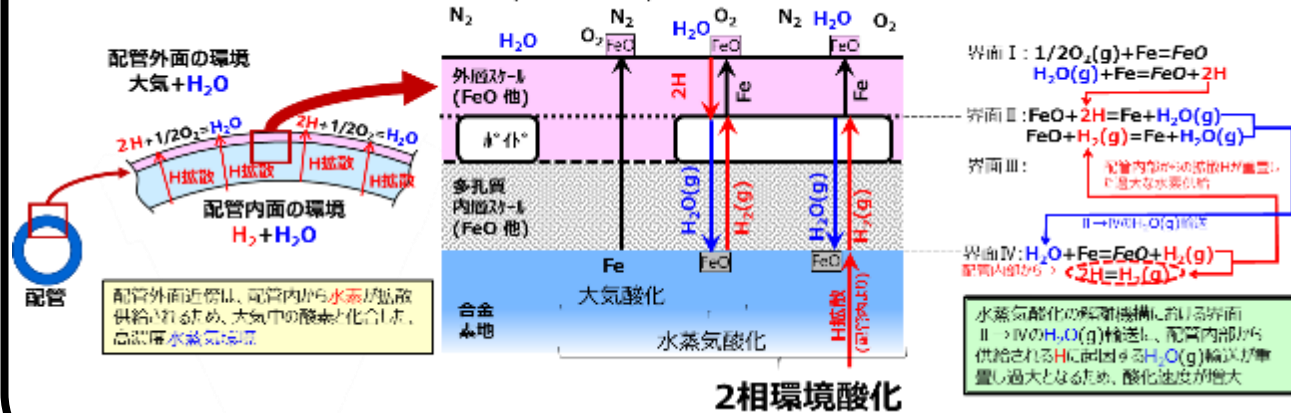
②SOECセル・スタック部材の設計指針策定

○高温モジュール構造材

1. 高温モジュール構造材料の劣化要因解明と耐環境評価技術

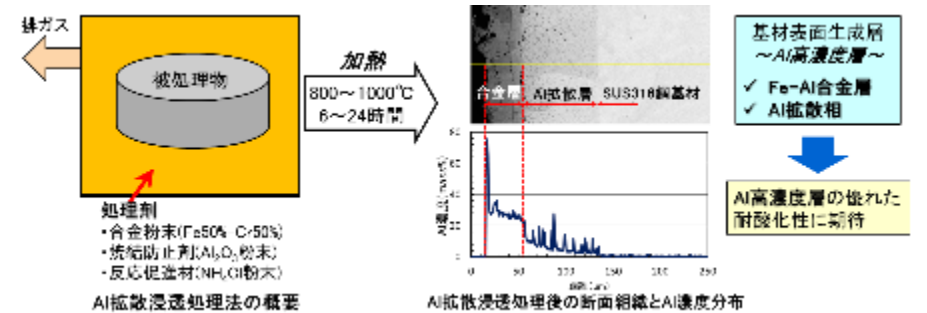
- ✓ 耐環境性評価技術を実現する試験装置開発と2相環境中材料試験の実施
⇒2相環の大気側で生じる顕著な材料劣化要因を水素の動的挙動に着目して解明

2相環境：水蒸気酸化機構の有力仮説(解離機構説)に、配管内部から供給される水素の影響を考慮



2. 高温モジュール構造材料の設計指針策定

- ✓ 設計指針原案①
腐食減肉量の外挿法(提案済)
- ✓ 設計指針原案②
腐食減肉を考慮した許容引張応力設定法(提案済)
- ✓ 設計指針原案③
腐食寿命延伸のための安価なアルミニウム拡散浸透法の提案と、寿命延伸機能設計法



3. 研究開発成果について

③新規SOEC電極の設計指針策定

ペロブスカイト材料を中心にYSZ電解質との材料両立性に注目

⇒ La(Sr)Co(Fe)O₃系、LaNi(Fe)O₃系材料がSOEC酸素極して適応可能

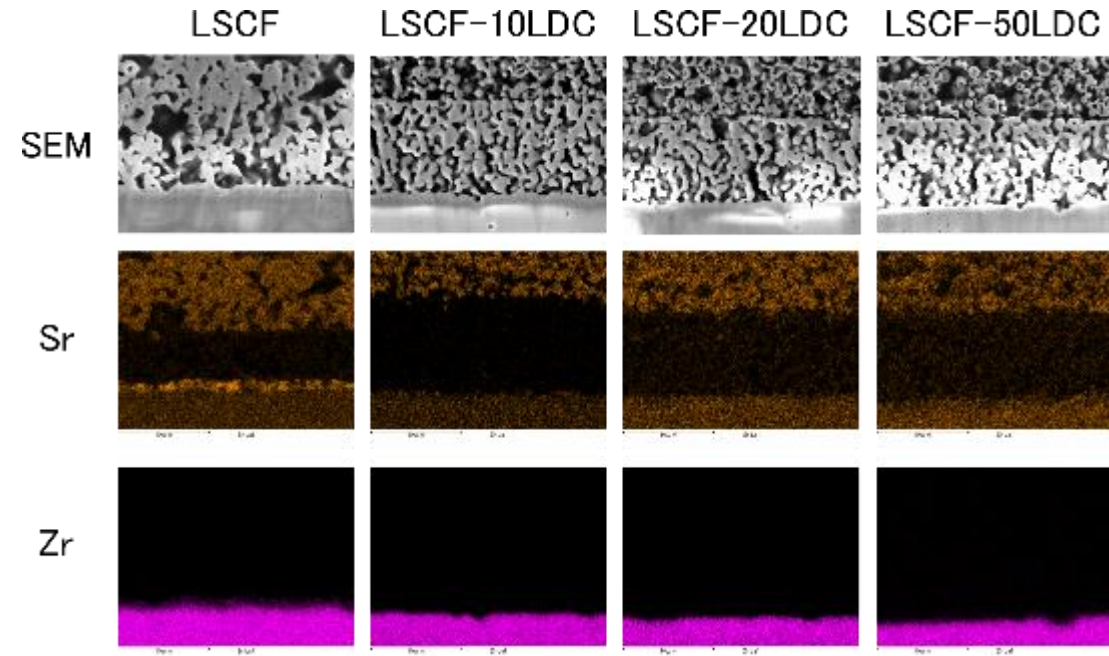
○La(Sr)Co(Fe)O₃材料の高性能化

- ・La(Sr)Co(Fe)O₃とLaドーパセリアの複合化
(LSCF-LDC)により酸素極/電解質界面での高抵抗相
(SrZrO₃) 形成を抑制

⇒ 10%のLDC添加量で、酸素極/電解質間に中間層を
設けなくても高抵抗相の生成を抑制可能

○LaNi(Fe)O₃材料の高性能化

- ・LaNi(Fe)O₃にSmドーパセリアの複合化(LNF-SDC)
により酸素極の高性能化に成功



- ・LSCF-LDC系酸素極材料を用いることで界面での高抵抗相を大幅に低減可能
- ・少量のSDCでコンポジット化したLNF複合材料の適応により、酸素極性能が向上

3. 研究開発成果について

④SOECスタック運転条件検討

電流密度、水蒸気利用率、供給ガス濃度、入力波形等がスタックの劣化に及ぼす影響を評価
⇒ ～500h程度の短期試験と、数千時間の長期試験で評価を実施

○電解電流密度による影響

水蒸気濃度に依らず、電流密度が大きいと劣化は小さい

○カソード入口水蒸気濃度による影響

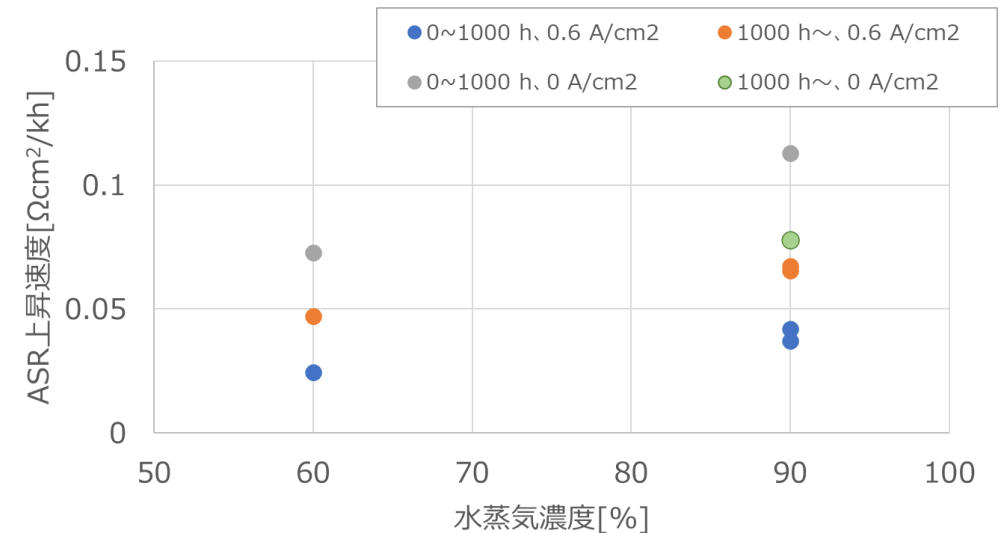
水蒸気濃度が低い／供給水素濃度が高いと劣化は小さい

○水蒸気利用率による影響

水蒸気利用率が低いほど劣化が大きい

○変動入力による影響

流力波形の違いによる劣化の影響は小さい



短期試験/長期試験とも：水蒸気濃度が、劣化に大きく寄与することを確認

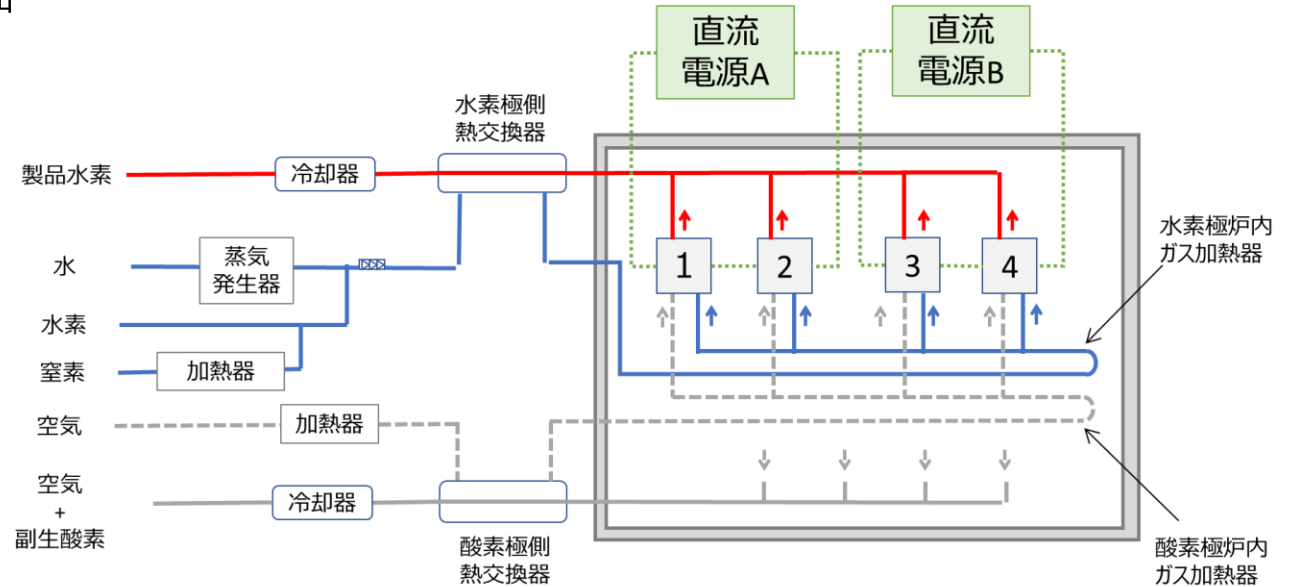
3. 研究開発成果について

④SOECスタック運転条件検討

10kW級複数台連結スタック評価装置を4台（2台×2系統）に異なる電流を供給可能に改造
複数台連結評価時のスタック劣化について評価



W:5m×D:3m×H:2.4m(制御盤含まず)



マルチスタック試験装置構成

ガスはスタックに並列、電力は2台のスタックに直列に供給

複数台連結スタック運転においても単スタック試験と同様の劣化傾向を確認
劣化抑制運転条件：①水蒸気濃度が低い、②電解を実施する

3. 研究開発成果について

⑤SOEC評価技術／標準化調査

- ・ ISO/TC197、IEC/TC105、IEA/Annex30を中心に標準化動向を調査
- ・ IEC 62282-8-101：SOCセルスタック性能試験方法の問題点を抽出
- ・ これを改良したSOECセルスタック試験法規格の素案を作成
- ・ 試験法規格素案を作製し、高精度水蒸気供給システム、その場校正システムなどを有するSOECセルスタック試験装置を試作



SOECセルスタック試験装置案

**標準化動向を調査、試験法規格の改良案を策定・評価可能な試験系を製作
⇒ 策定した試験法案の一部は、新たな国際規格へ反映**

4. 今後の見通しについて

○本開発で得られたSOEC高耐久化への材料および運転条件に関する知見を踏まえたSOECセル・スタックの製造技術を確立し、システム設計を並行して検証・実証機の製造・運転試験を行う。量産化技術およびシステム化技術を統合し、2020年代中のSOECシステム実用化を目指す。

○SOECを用いた水素製造システムの構築にはスケールアップ化技術が必要になる。本事業で得られたセル・スタック部材の知見を踏まえ、SOECシステムスケールアップ化技術の一部を、グリーンイノベーション基金事業／CO2等を用いた燃料製造技術開発プロジェクト／合成メタン製造に係る革新的技術開発／SOECメタネーション技術革新事業にて実施。数百kW～MW級SOECシステムの開発を目指す。

○SOECは、低温型水電解システムに比べて、水素製造効率を向上（原理的に30%程度効率向上）させられる可能性があるため、東芝エネルギーシステムズで進めている、各種の水素ソリューションの社会実装拡大に大きく寄与するコア技術となり得る。

○事業化においては、東芝グループが長年培ってきた燃料電池や発電システムに関する技術蓄積を活用し、システムの制御・設計技術、および運転マネジメント技術を併せた総合的な最適水電解ソリューション（システム／運用）を提供する計画である。