

2019年度NEDO次世代電池・水素成果報告会

発表No.H1-2

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スセンター

2019年7月18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:045-510-5415

事業概要

1. 期間

開始 : 平成30年(2018年)7月

終了(予定): 令和4年(2023年)2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

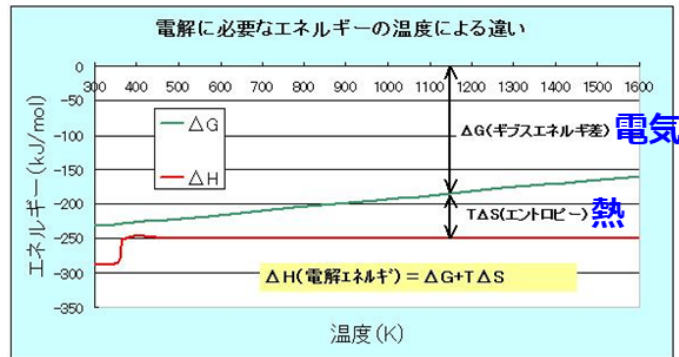
- ・SOECセル・スタックの劣化機構解明
- ・高耐久性SOECセル・スタックの設計指針策定
- ・SOEC評価技術・標準化調査

3. 成果・進捗概要

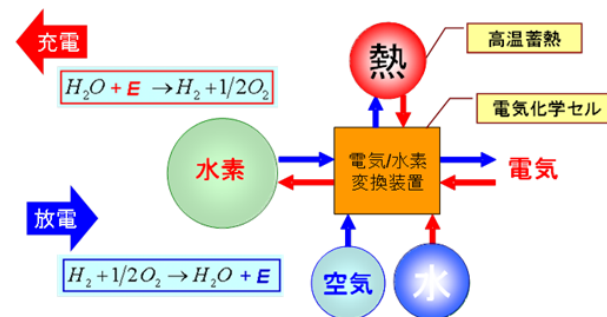
- ・SOECセルの水素極/酸素極/電解質部の劣化部位を抽出した
- ・SOEC作動条件下におけるスタック部材の劣化要因を抽出した
- ・新電極開発・設計に有効な電極/電解質界面抵抗評価手法を確立した
- ・再エネを想定した変動入力に対するセルスタック劣化抑制方式を立案
- ・システムを考慮した一定入力・変動入力試験パターンを策定
- ・SOEC標準化についての動向を調査し、SOEC評価法国際規格案の問題点を抽出した

高温水蒸気電解(SOEC)技術の特徴

- ・ 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。



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

研究開発の意義

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。

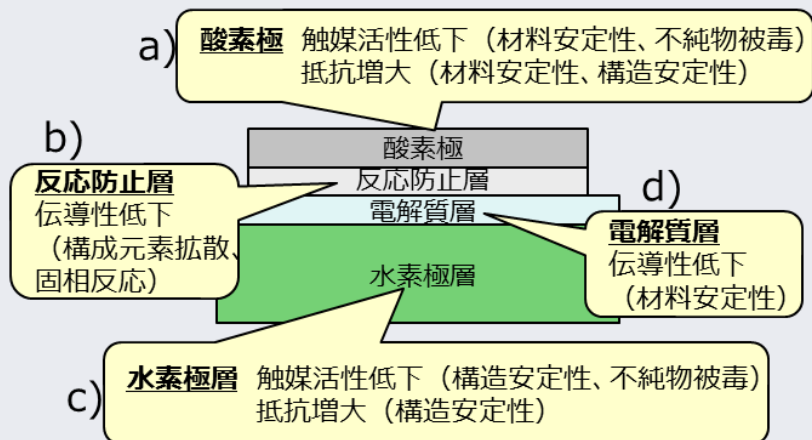
こうしたニーズに対して、「高温水蒸気電解システム」は、重要なキー技術となる。

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

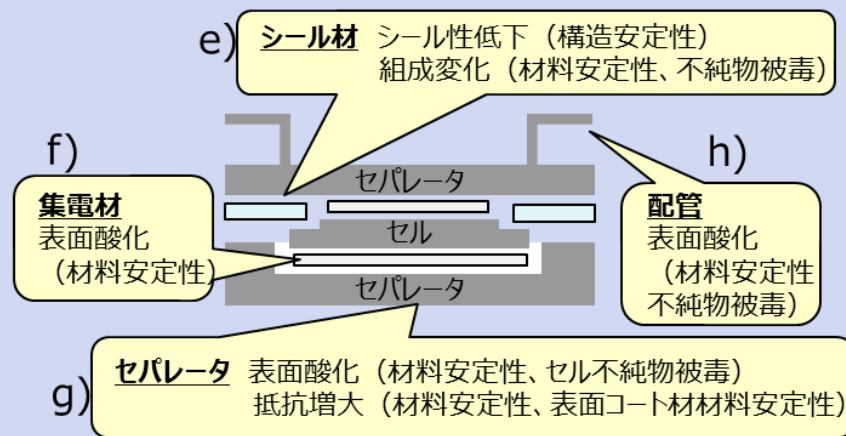
SOECセル・スタック劣化想定部材

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、および変動入力が劣化に与える影響を評価

劣化解明・改良を総合し、高耐久性セル・スタック設計指針を提示する

平成30年度の取り組み

初年度である平成30年度は、以下を実施

①SOECセル・スタック劣化機構解明

- ・前プロジェクトで改良したセル(劣化率0.3%/kh)の劣化分析を実施
- ・スタック部材劣化評価試験系の構築および劣化評価

②高耐久SOECセル・スタックの設計指針策定

- ・新設計電極の開発・指針策定に向け、電極／電解質界面抵抗評価手法の構築

③SOEC評価技術／標準化調査

- ・欧州／米国を中心としたSOECに関する技術動向調査

中間成果 (1)SOECセル・スタック劣化機構解明

耐久性試験前後でのセル劣化状態分析

・水素極(Ni-GDC系材料)

水素極／電解質界面の密着性 ⇒ 還元後・測定後により顕著

・酸素極(La(Sr)Co(Fe)O₃)

集電体直下部での酸素極微構造変化を確認

⇒ 電流集中による材料焼結

・電解質(YSZ)

SOEC測定後に電解質の結晶構造変化(立方晶⇒正方晶)を確認

⇒ 正方晶化により抵抗増大

・二次イオン質量分析計(SIMS)を用いた微量元素分析

⇒ 耐久試験前後で目立った変化は無い

中間成果 (1)SOECセル・スタック劣化機構解明

スタック部材の劣化評価

・セパレータ金属部材の酸化劣化

- ⇒ ・空気曝露面で、局所的に水素水蒸気曝露面の約10倍の酸化皮膜成長
- ・空気曝露面の酸化皮膜は Fe_2O_3 と Cr_2O_3 の2層構造
 - ・水素水蒸気曝露面はMn,Cr酸化物と Cr_2O_3 の2層構造

・セパレータ表面被覆材

- ⇒ 各種酸化物膜材についてSOEC酸素極入口／出口雰囲気（空気／高酸素分圧）の安定性評価

中間成果 (2)高耐久性SOECセル・スタックの設計指針策定

界面抵抗評価手法の構築

・電極／電解質界面模擬抵抗測定

⇒ 端子間距離に依存する／しない抵抗成分を分離可能
(粒界抵抗と界面抵抗の評価が可能)

スタック運転条件検討

・再生可能エネルギーを用いた変動入力対応

⇒ ・再エネの不規則な出力を蓄電池で受け、システムへの印加電流を制御し、セル・スタックの劣化を抑制する方式を立案
・システムを考慮して、入力一定運転、および入力変動運転条件を策定
パラメーター：印加電流強度、周波数、ガス供給量など

中間成果 (3)SOEC評価技術・標準化調査

標準化に関する動向調査 (ISO、IECを調査)

・IEC62282-7-2

概要：

Single cell and stack performance tests for SOFCsをエネルギー-貯蔵用 SOEC、Re-SOC用に拡張

Scope：

SOFCとSOECを組合せ、あるいはRe-SOCからなるエネルギー貯蔵システム用に用いられる単セル、スタックの性能、耐久性を評価するための試験方法

問題点：

- ・SOFCの規格をベースのため、電解動作の考慮が十分とはいえない
- ・性能試験はI-V characteristics試験、Effective reactant utilization 試験が中心。
- ・SOECの性能の指標となる水素製造量などが明確に規定されていない。
- ・加圧試験においてはガスリーク量の加圧、あるいは両極間差圧依存性などが考慮されていない。
- ・用語、インプットパラメータ、アウトプットパラメータの設定が一部不適切なものがある

(1)SOECセル・スタック劣化機構解明

- ・SOECセルの水素極/酸素極/電解質部の劣化部位を抽出
- ・SOEC作動条件下におけるスタック部材の劣化要因を抽出

(2)高耐久性SOECセル・スタックの設計指針策定

- ・新電極開発・設計に有効な電極/電解質界面抵抗評価手法を確立
- ・再エネを想定した変動入力に対するセルスタック劣化抑制方式を立案
- ・システムを考慮した一定入力・変動入力試験パターンを策定

(3) SOEC評価技術・標準化調査

- ・SOEC標準化についての動向を調査
- ・SOEC評価法国際規格案の問題点を抽出