

事業名： 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  
発表者名： 東芝エネルギーシステムズ株式会社（再委託） 産業技術総合研究所、ファインセラミックスセンター

○事業概要

● 期間：2018年8月～2023年2月（予定）

● 最終目標

プラント引渡し価格30円／Nm<sup>3</sup>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

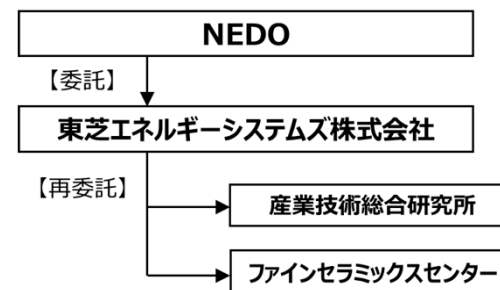
● 成果・進捗概要

- ・SOECセル・スタック部材の劣化部位を特定し、劣化機構を解明した
- ・高耐久化可能なSOECセル構造およびセパレータ被膜構造案を策定し、その効果を検証中
- ・新規酸素極として可能性のある材料系を選定した。
- ・再生可能エネルギー利用を想定し、変動入力条件下でのSOECスタック劣化要因を抽出した
- ・SOEC評価に必要な小流量水蒸気の長期安定供給技術を開発した。
- ・SOEC性能評価試験法IEC規格の改良案を作成した。

● 研究開発スケジュール

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			
(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】 【新規SOEC電極】	耐久性向上施策抽出 材料系の選定	素案▽ 試作・評価	改良後評価、劣化機構検証	設計指針▽ 設計指針検討
(3) SOEC評価技術／標準化調査			SOECスタック運転条件検討	中間まとめ▽ 調査	調査まとめ▽

● 研究開発体制



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

## ●研究開発進捗詳細

### ① SOECセル・スタックの劣化機構解明

#### ○セル劣化機構

- ・水素極/電解質間の**元素拡散により空隙が形成**し、界面でのイオン伝導性が低下
- ・水素極活性層の触媒凝集は**電極反応により促進**され、触媒活性が低下
- ・**電解質間の酸素ポテンシャル差**により、結晶構造が変化し、イオン伝導性が低下
- ・電極反応により**S濃縮**促進され、酸素極/反応防止層界面で $\text{SrSO}_4$ が形成
- ・電流集中により酸素極材料の焼結が進行し、触媒活性が低下

#### ○セル強度低下要因

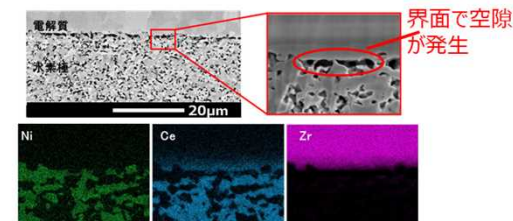
- ・水素極支持層中の気孔配列により、**見かけ上の大型欠陥**を形成し、強度が低下

#### ○スタック部材劣化機構

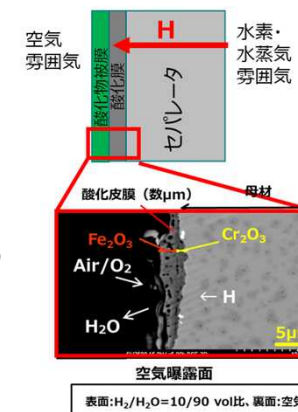
- ・水蒸気/水素雰囲気中の**水素がセパレータ金属内を拡散**して、酸素極側で水蒸気酸化が起こる  
⇒ 空気雰囲気の**約10倍の酸化被膜成長**
- ・ホウ素成分が蒸気化しガラスシール材の**多孔化**が起こる
- ・Cr飛散抑制被膜/セパレータ間での**金属イオンの外方拡散**により、**被膜中の気孔形成、および膜厚の増加**が起こる  
⇒ 酸化物イオンの内方拡散の劣化影響度は小さい

#### ○高温モジュール構造材

- ・水蒸気+水素/空気の複合ガス環境での劣化影響因子の抽出・整理  
⇒ 金属中の水素拡散による水蒸気酸化が主要因
- ・上記因子が評価可能な試験装置を製作・評価開始  
⇒ 複合ガス環境下の大気側で生成する酸化物量は単純水蒸気中での量に比べ多い
- ・複合ガス環境下での酸化被膜厚さを温度と時間から予測する実験式を立案  
⇒ 複合環境下の材料腐食寿命の定量化



長期運転後、水素極/電解質界面のSEM/EDX分析。



水蒸気酸化による酸化被膜の形態



複合ガス環境試験装置の外観

## ② SOECセル・スタック部材の設計指針策定

### ○SOECセル

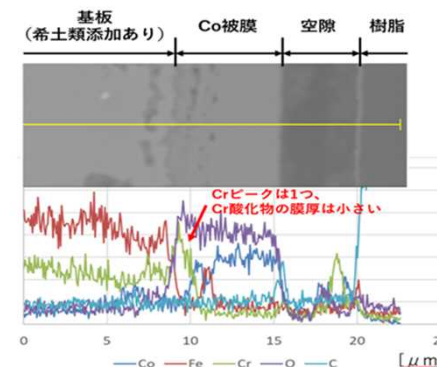
- ・水素極/電解質間および酸素極/中間層/電解質間の元素拡散抑制、YSZ電解質間の酸素ポテンシャル勾配が小さくなる構造を策定

⇒ セル劣化率を0.3%/kh以下に抑制可能／変動入力での劣化加速影響を抑制可能

### ○SOECスタック部材

- ・Cr飛散抑制被膜の内包気孔形成、および膜厚の増加を引き起こす金属イオンの外方拡散を抑制する構造を策定

⇒ セパレータへの希土類添加によりセパレータからの金属イオン外方拡散を抑制可能  
Co酸化物被膜でその効果を検証



希土類添加セパレータの元素拡散分析。

## ③ 新規SOEC電極の設計指針策定

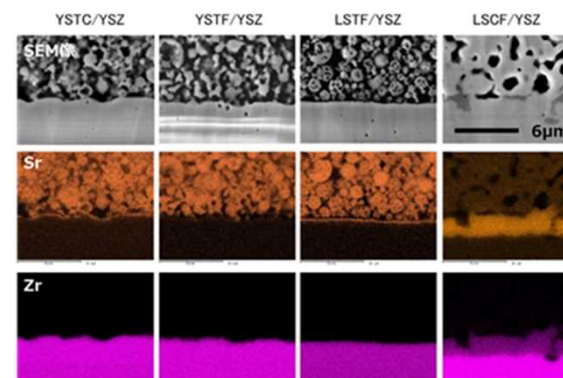
- ・ペロブスカイト材料のA/Bサイトカチオン種とYSZ電解質との反応性を検討

⇒ 反応の自由エネルギー計算からA/Bサイトカチオン候補元素を選定

La(Ca)Co(Fe)O<sub>3</sub>系、La/Y(Sr)Ti(Fe)O<sub>3</sub>系、LaNi(Fe)O<sub>3</sub>系を選定

- ・La(Sr)Ti(Fe)O<sub>3</sub>系、LaNi(Fe)O<sub>3</sub>系材料がSOEC酸素極として適応可能

⇒ コンポジット化による更なる高性能化を検討中



各種合成酸素極とYSZ電解質の反応性。

## ④ SOECスタック運転条件検討

- ・運転条件による劣化影響因子の抽出

⇒ 電流密度、水蒸気利用率、供給ガス濃度、入力波形など

- ・評価指標として、『ASR\*上昇速度』を適用

⇒ 運転条件と劣化速度の紐づけが可能

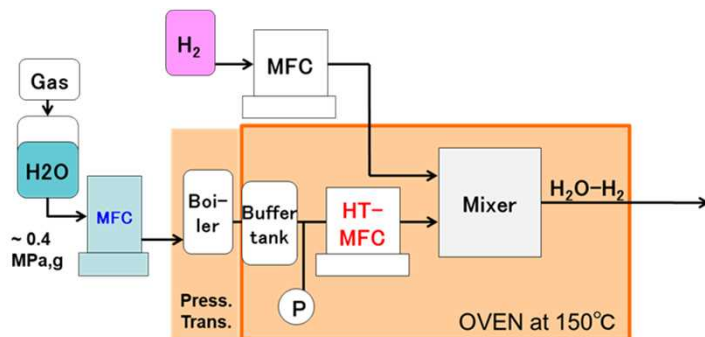
- ・抽出したパラメータによる劣化試験

【一定入力試験】：ASR上昇速度は、電流密度の大小による影響よりも水蒸気利用率による影響のほうが大きい

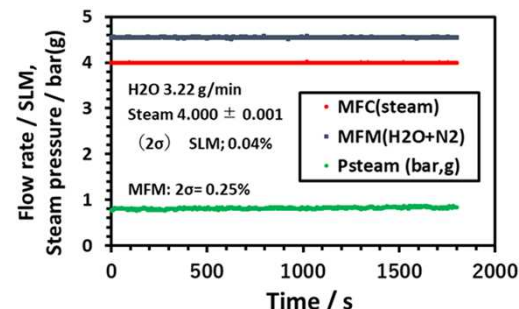
【変動入力試験】：待機時間が長いほうがASR上昇速度が大きい

### ⑤ SOEC評価技術／標準化調査

- SOECセル・スタック評価に必要な小流量の高濃度の水蒸気ガスを安定的に供給する手法を開発  
 ⇒ 装置構成／ボイラー等の改良により、1 SLM～8 SLMの幅広いレンジで水蒸気を安定供給可能  
 (現方法に比べ変動を約1/50)



水蒸気供給システムの構成



4 SLM水蒸気供給量の経時変化

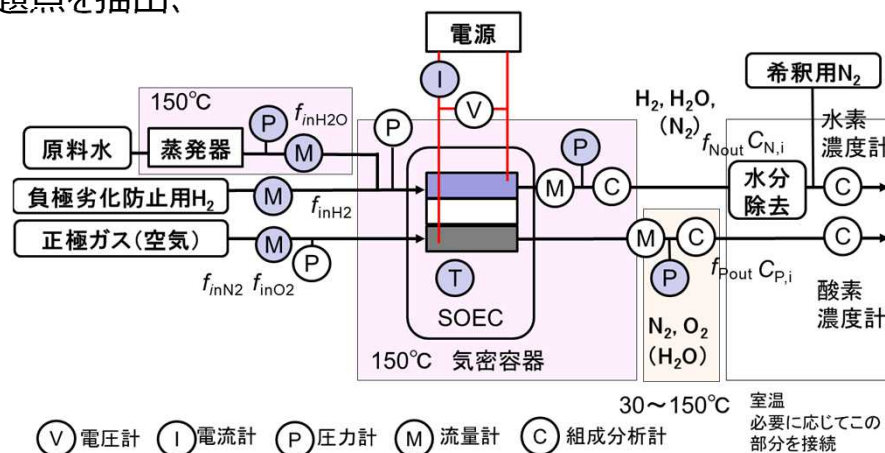
- ISO/TC197、IEC/TC105、IEA/Annex30を中心に標準化動向を調査
- IEC 62282-8-101 : SOECセルスタック性能試験方法の問題点を抽出、
- これを改良したSOECセルスタック試験法規格の素案を作成

- ①スタックユニットの構成、
- ②水素製造速度、電流－電圧特性
- ③長期耐久性
- ④サーマルサイクル耐久

⇒ 標準化への対応を想定

#### ●今後の見通し

～2020年度までの研究開発で明らかになった劣化機構をもとに、SOECセル・スタック部材、スタック運転条件の改良施策の実証を行い、長寿命化への設計指針を得る



30～150°C 室温  
 必要に応じてこの部分を接続

(V) 電圧計 (I) 電流計 (P) 圧力計 (M) 流量計 (C) 組成分析計