

**TOSHIBA**

SOFC/SOEC課題共有フォーラム

# SOECを用いた高効率 水素製造システムへ期待と課題

2022年3月23日

東芝エネルギーシステムズ株式会社

長田憲和

# 東芝でのSOEC関連技術開発経緯

2003年

2007年

2011年

2014年

2018年

現在

原子力排熱  
利用水素製造

再生可能エネルギー利用水素製造  
国プロ参画

2003年：原子力発電の電力と熱を利用した高効率水素製造技術開発としてスタート

2007年：再エネ利用水素製造技術の開発に着手

2013年：METI、未来開拓研究プロジェクト

「再生可能エネルギー貯蔵・輸送等技術開発」

2014年：SOECシステム開発の開始

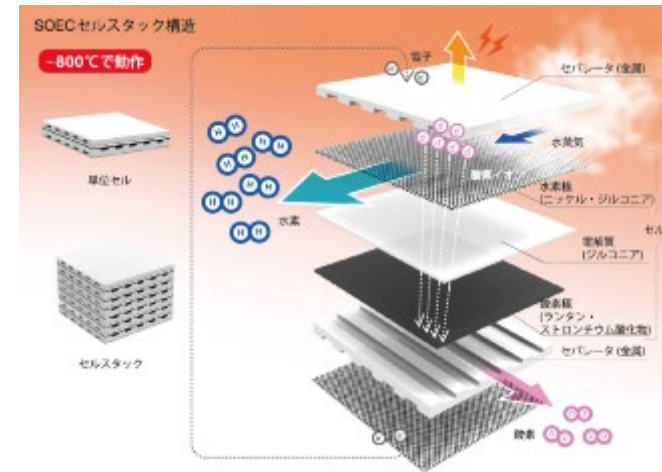
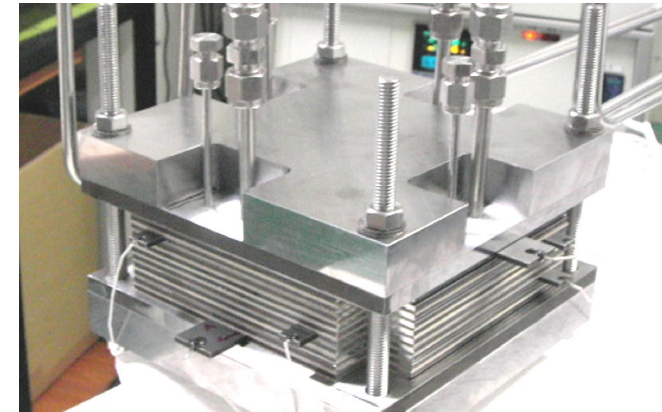
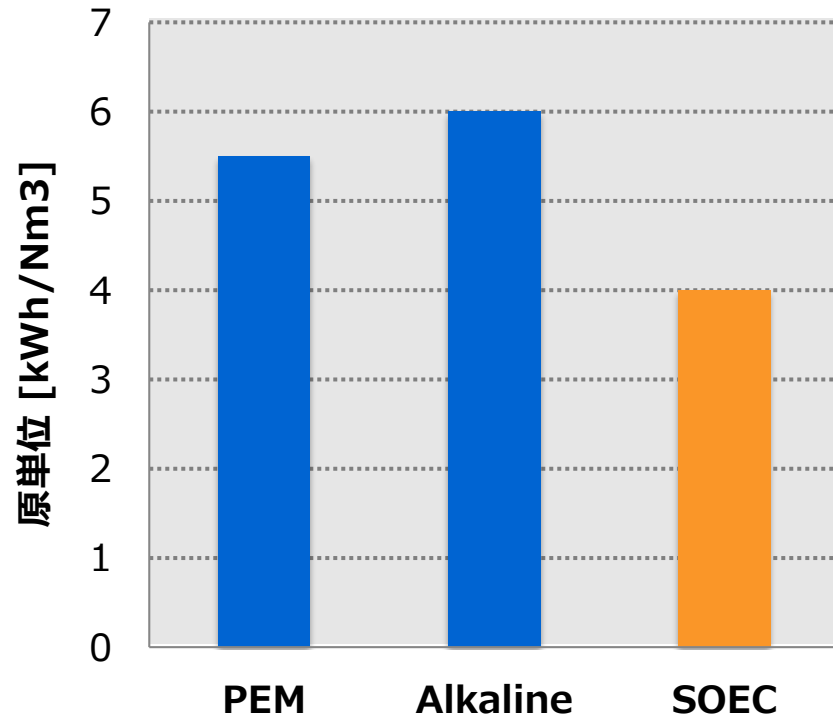
NEDO「水素利用等先導研究開発事業／高効率水素製造技術の研究／高温水蒸気電解システムの研究」

2018年：NEDO「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」

2020年：NEDO「次世代火力発電技術推進事業／カーボンリサイクル技術の共通基盤技術開発／CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O共電解技術の研究開発」



## SOEC\*により水素製造の入力電力3割減



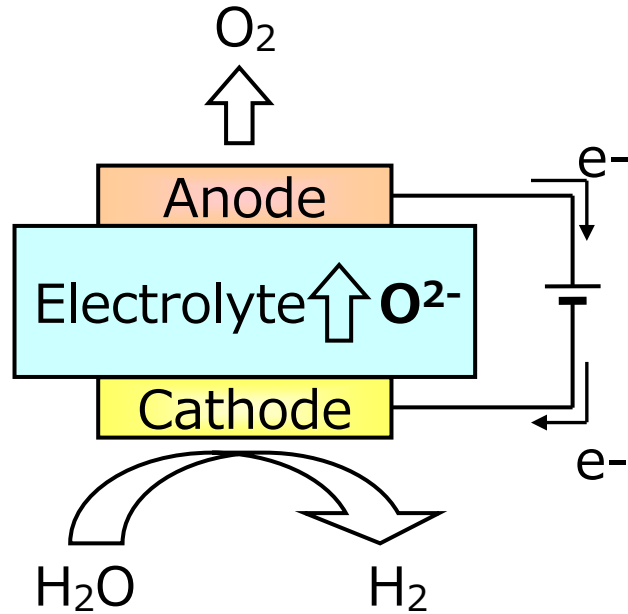
### 30%効率向上

セル材料～スタック～システムまで一貫して研究開発を実施

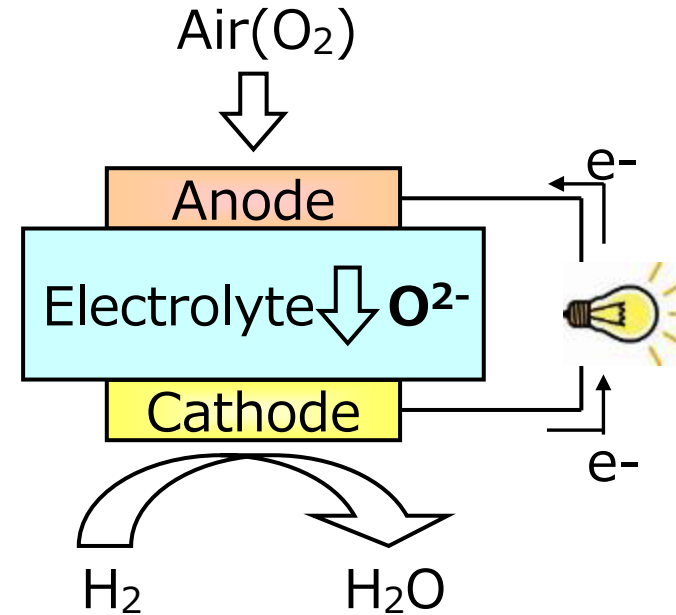
\*SOEC: 固体酸化物電解セル

# SOECの作動原理と特徴

SOEC : 高効率な大量水素製造システム

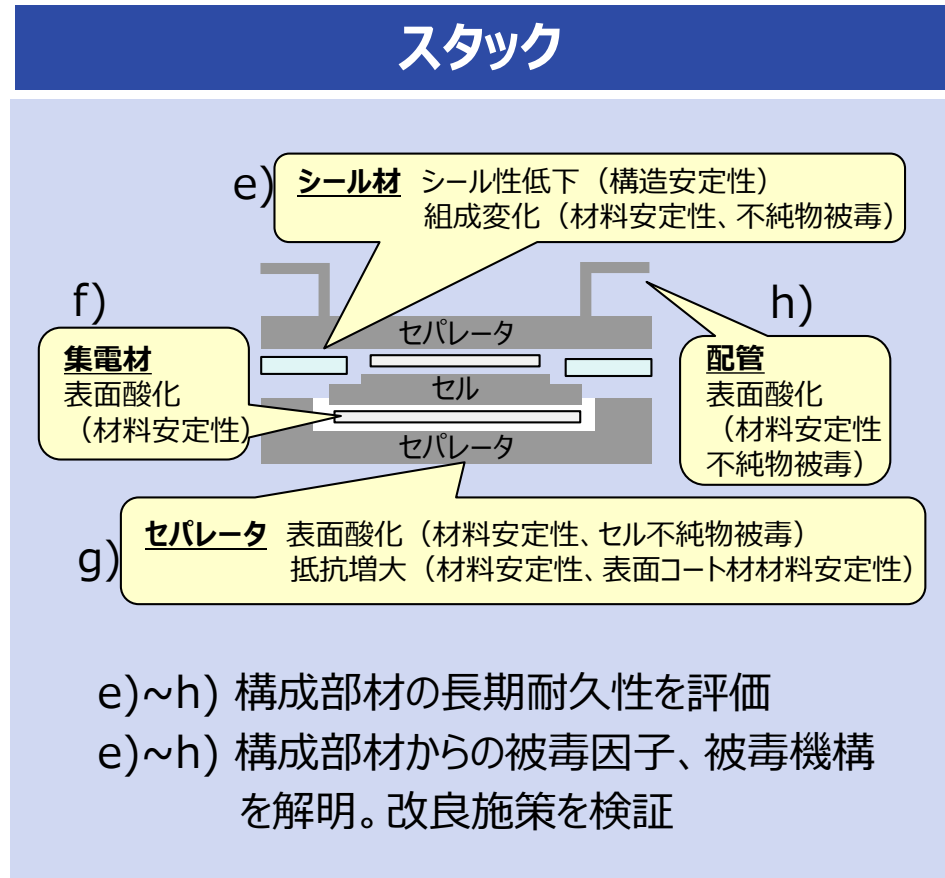
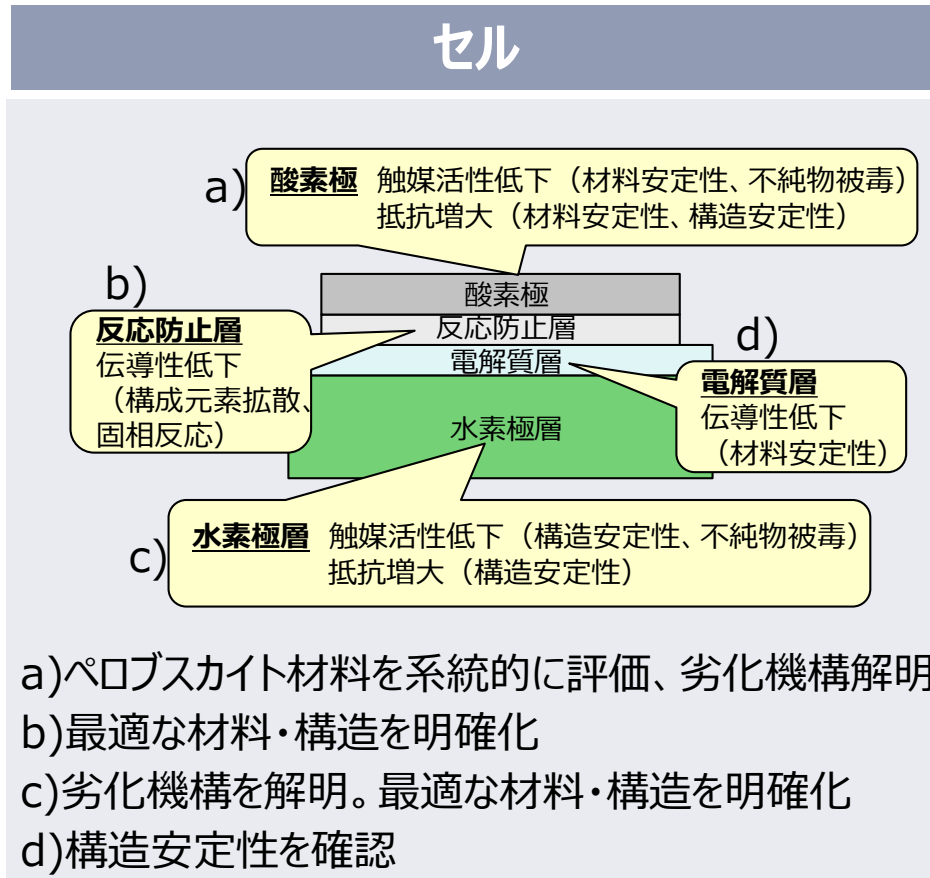


SOFC : 高効率な発電システム



	SOFC	SOEC
水素極側雰囲気	水蒸気濃度 最大80%程度 (出口側)	水蒸気濃度 最大90%程度 (入口側)
酸素極側雰囲気	酸素濃度 : 最大21% (大気)	酸素濃度 : 最大50%程度
電流の向き	酸素極→水素極	水素極→酸素極

# SOEC劣化想定部位



### 運転条件

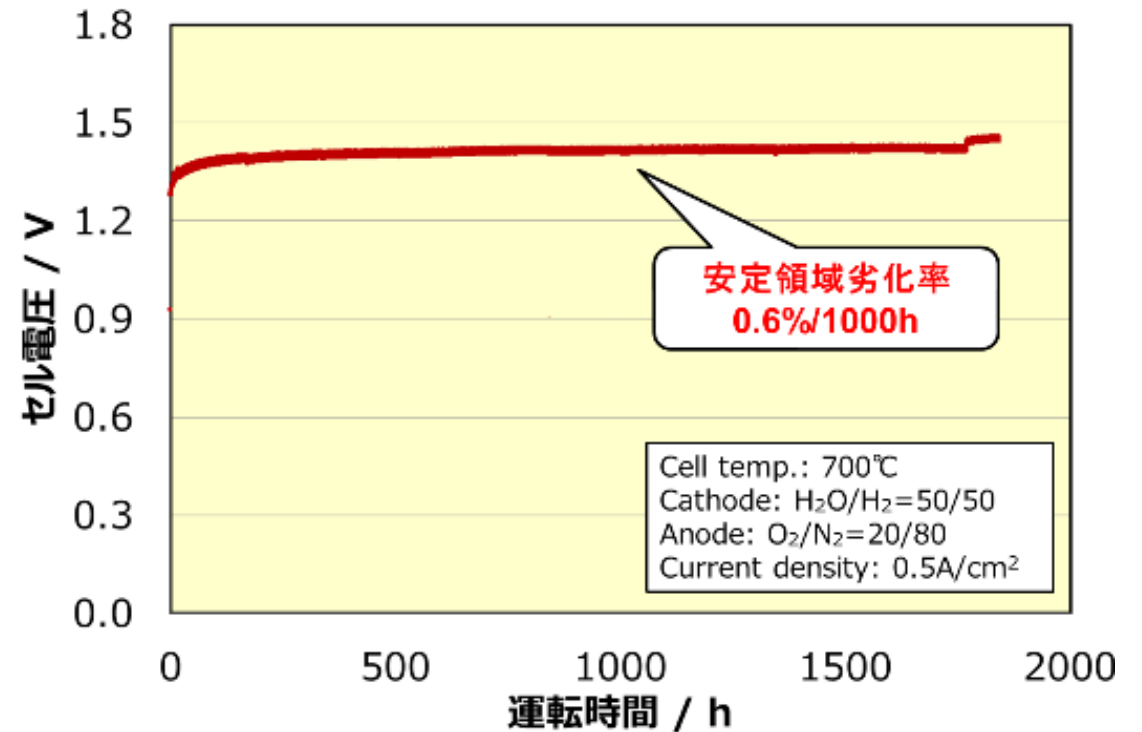
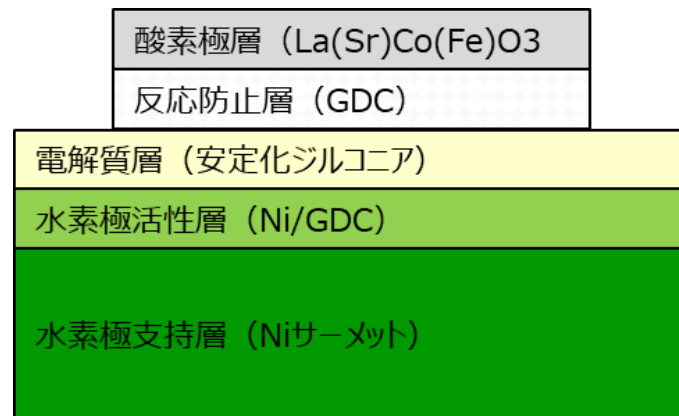
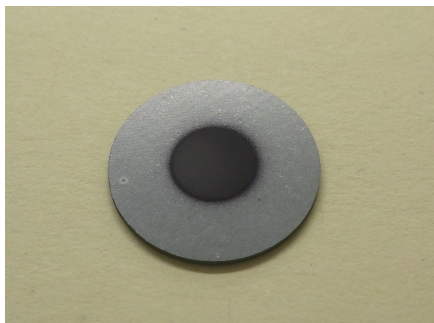
電圧/電流条件、および変動入力劣化に与える劣化影響を評価

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

# SOECセル劣化要因

## 材料開発用試験セル

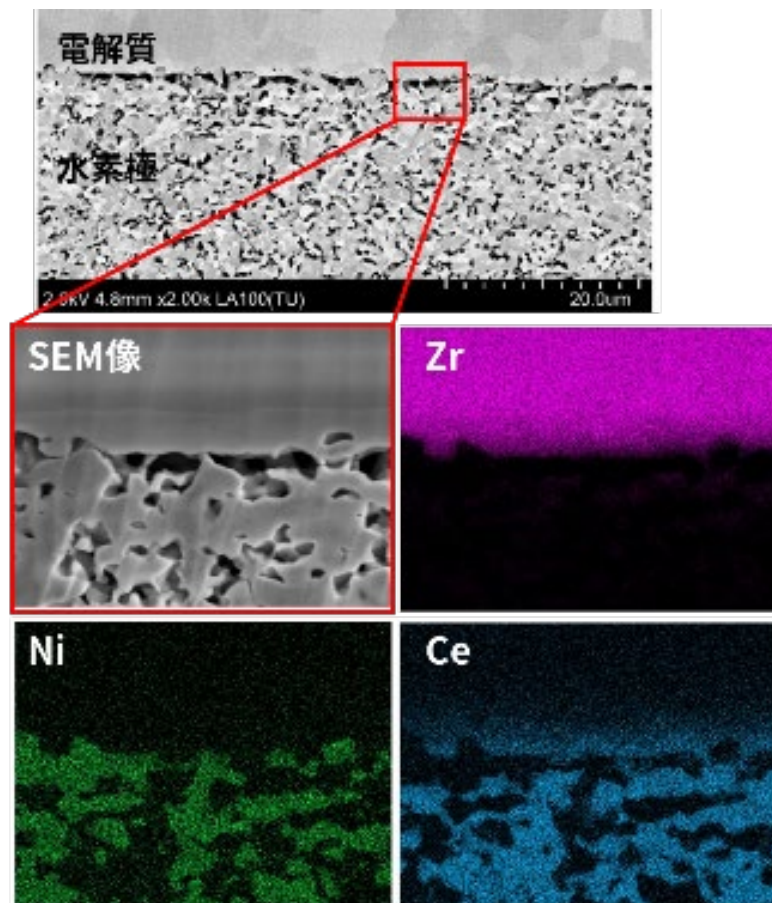
- セル形状: 水素極支持小型コインセル
- 水素極支持層: Ni-サーメット
- 水素極活性層: Ni/Gd<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>O<sub>2-δ</sub>, GDC
- 電解質: 安定化ジルコニア
- 反応防止層: GDC
- 酸素極層: La(Sr)Co(Fe)O<sub>3</sub>, LSCF



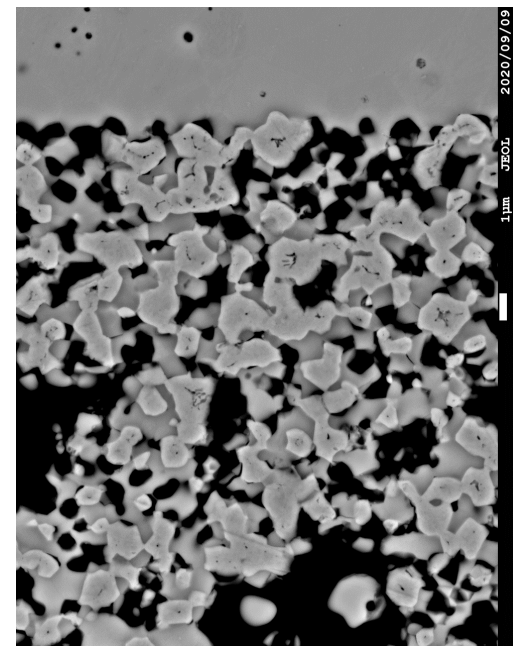
・実用化に向けて更なる劣化抑制が必要  
⇒ 劣化要因調査を実施

# SOECセル劣化要因～水素極～

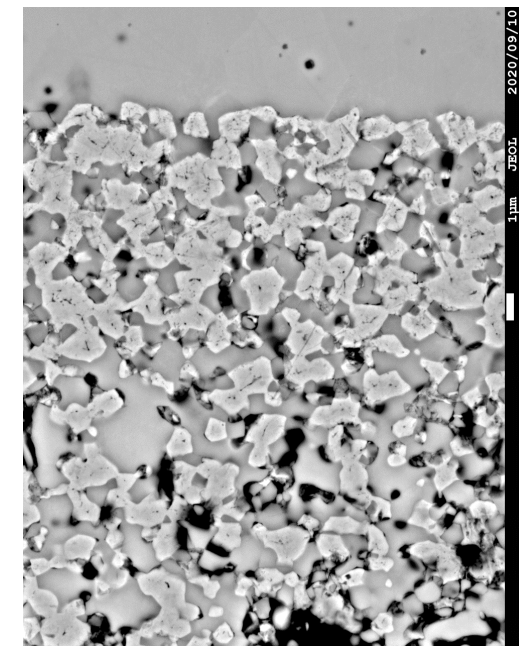
## セル劣化要因調査と劣化機構解明



水素極/電解質界面での空隙を確認



水素極上流部



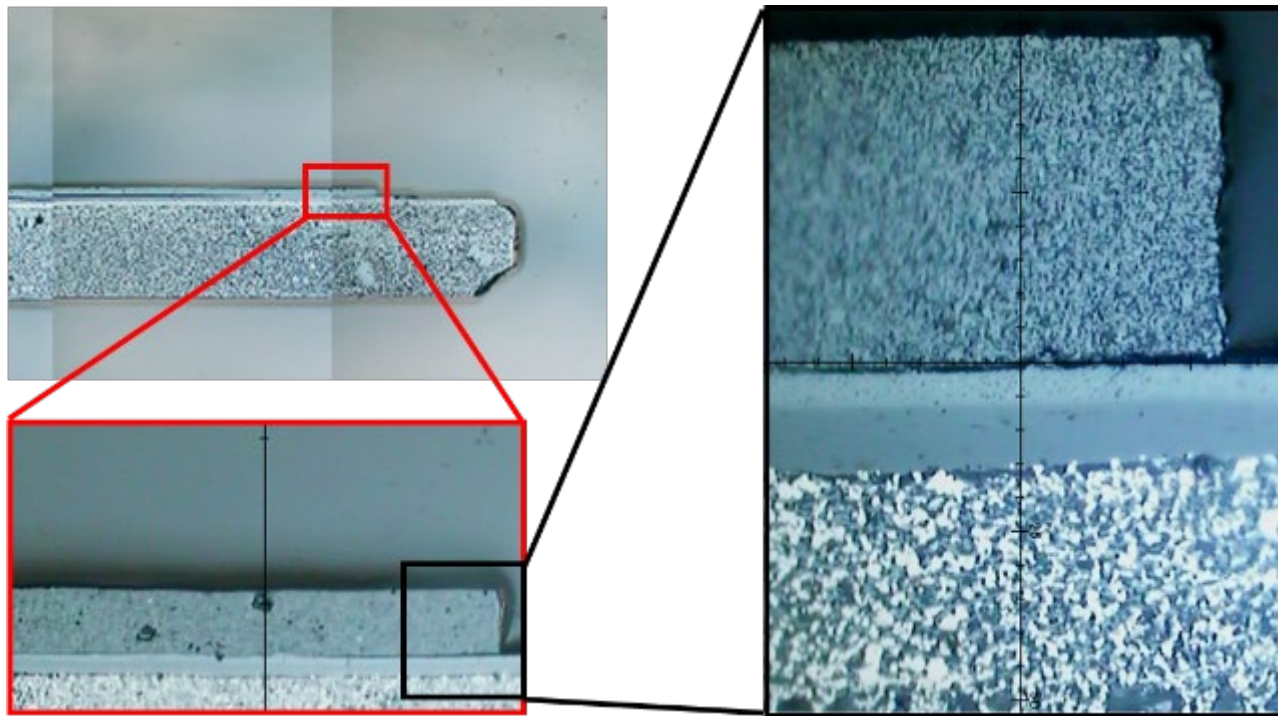
水素極下流部

水上流部でNi触媒の減少／下流部で堆積

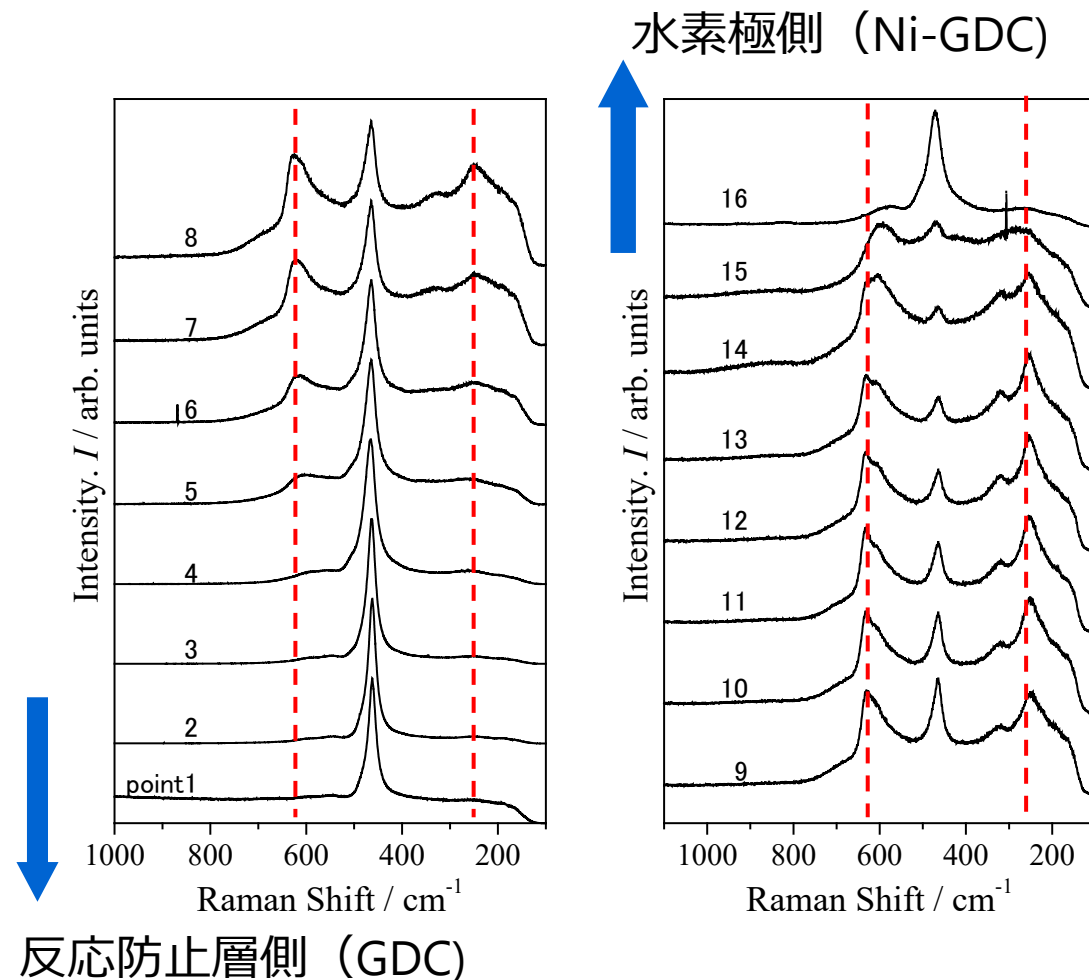
# SOECセル劣化要因～電解質～

## セル劣化要因調査と劣化機構解明

電解質部のラマン測定を実施



- 電解質の正方晶化を確認
- 正方晶化によるイオン電導度の低下が劣化要因と推測





# SOECスタック劣化要因～セパレータ材料～

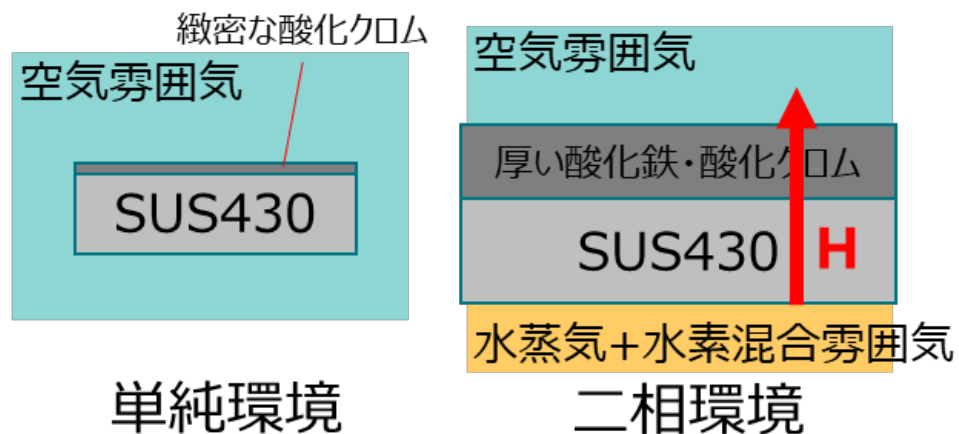
## セパレータ向け金属材

SOFC向け開発材	ZMG232G10、Crofer22APUなど
汎用材	SUS430など

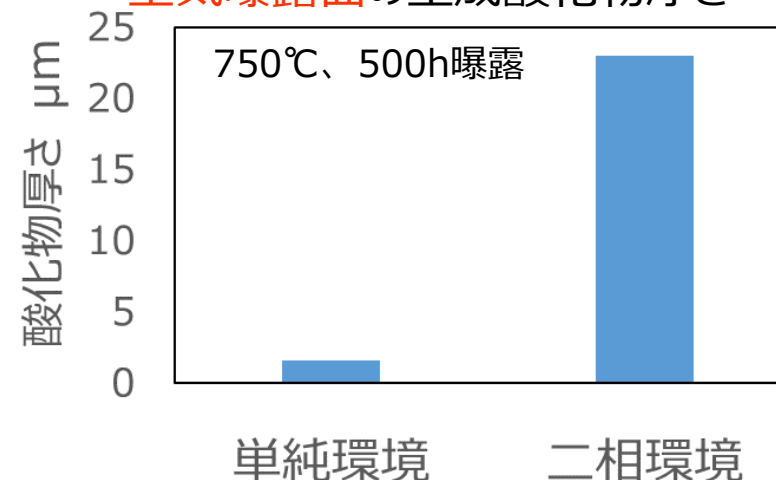
## セパレータ向け金属含有成分

	Fe	Cr	C	Mn	P	S	Ni	Si	Cu	Al	Ti	Nb	La	Zr	W
ZMG	72	24	0.02	0.3	-	-	-	0.1	1	0.1	-	-	0.1	0.3	2
SUS430	83	16	0.02	0.7	0.03	0.01	0.2	0.2	-	-	-	-	-	-	-

wt%



二相環境におけるSUS430の空気曝露面の生成酸化物厚さ

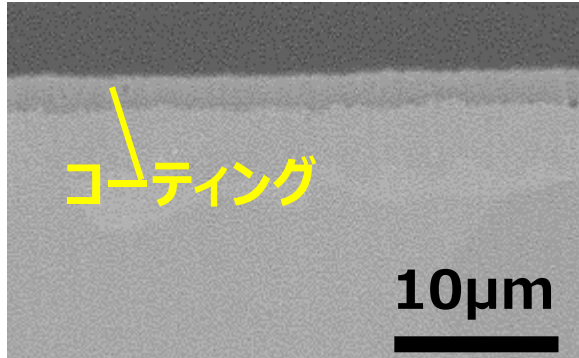


汎用材であるSUSでは、空気雰囲気側での酸化促進がある  
⇒セパレータ表面への被膜形成により抑制

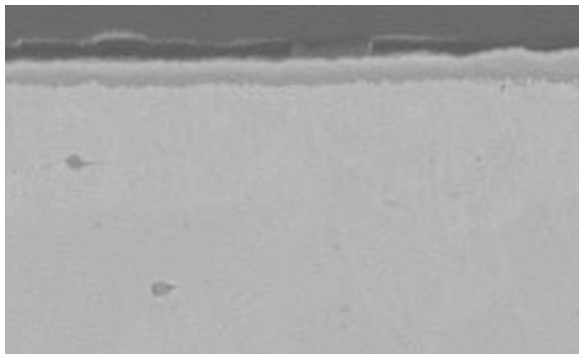
# SOECスタック劣化要因～セパレータ材料～

## 単純環境

ZMG + コーティング

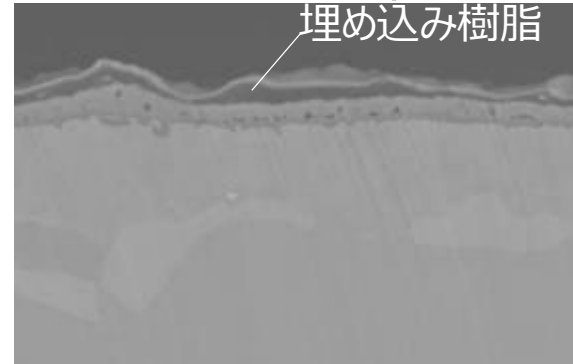


SUS430 + コーティング

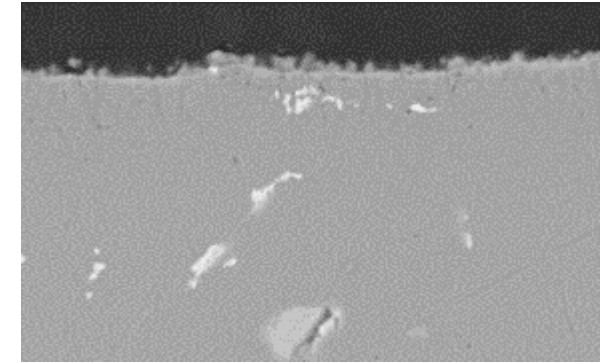


## 二相環境

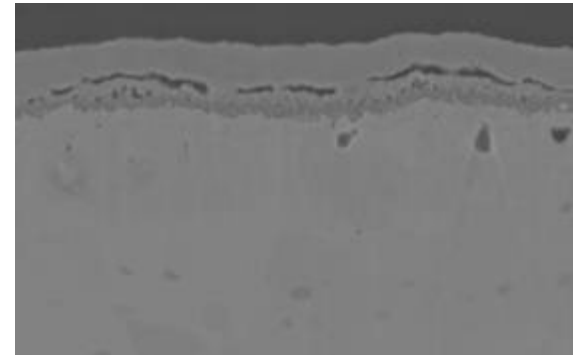
ZMG + コーティング



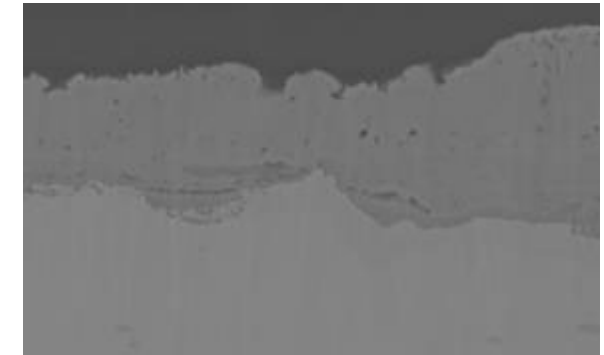
参考：ZMGのみ



SUS430 + コーティング



参考：SUS430のみ



被膜形成によりSUS材でも基材の酸化抑制が可能

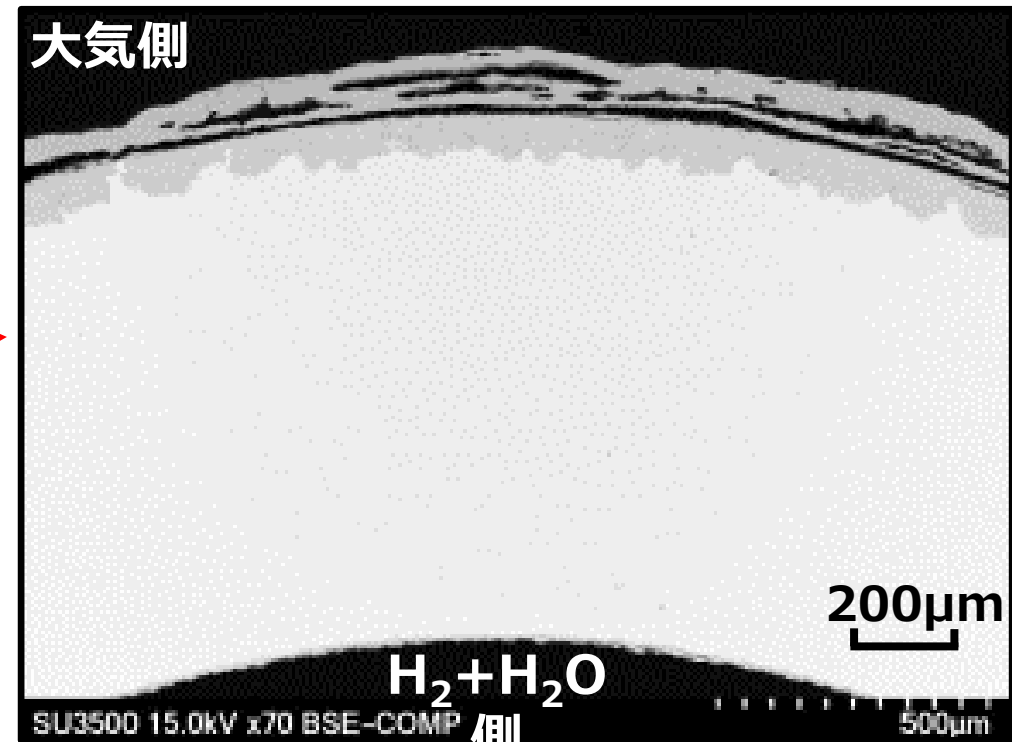
# SOECスタック劣化要因～配管材料～

**H<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>混合ガス給・排出配管の酸化状況（750℃・約1000hr運転後）**

配管仕様;SUS316鋼-BA管、 直径6.35mm 肉厚1mm



運転試験後のスタック導入・排出配管外観

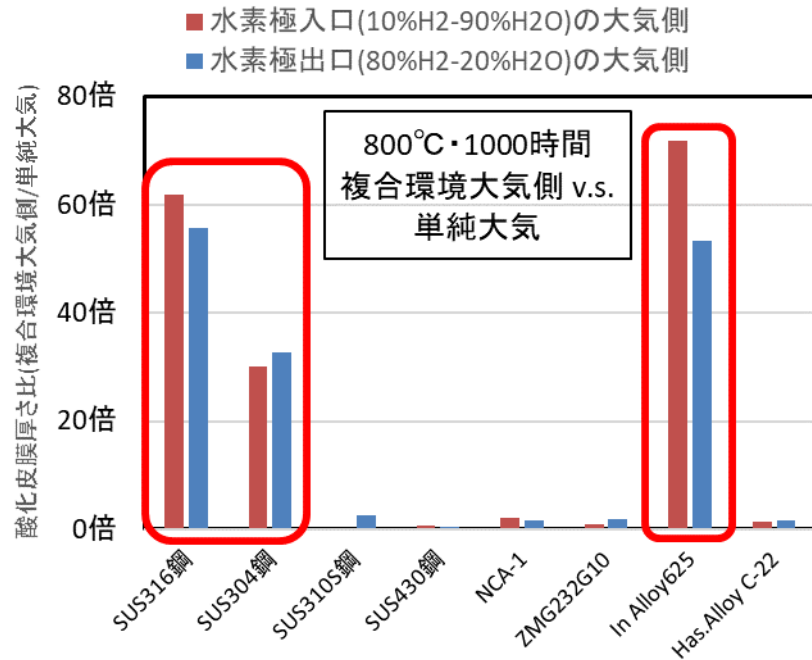


排出配管断面

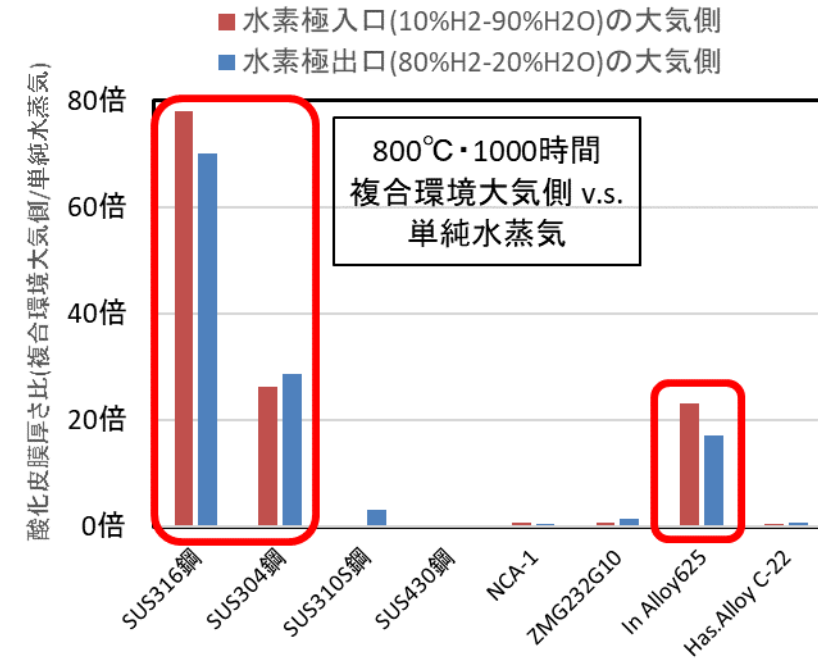
**大気側の酸化被膜は2層構造、外層はボイドが影響したと思われる剥離発生**

# SOECスタック劣化要因～配管材料～

複合環境大気側に生成する酸化皮膜厚さと、大気 or 水蒸気単純環境で生成する皮膜厚さを比較



複合環境大気側に生成する酸化皮膜厚さに対する単純大気中環境で生成する皮膜厚さの比



複合環境大気側に生成する酸化皮膜厚さに対する単純水蒸気中環境で生成する皮膜厚さの比

・複合環境の大気側では、単純環境に対し1～2桁も過酷な酸化減肉が生じる

# SOECシステム開発

## 水素製造検証

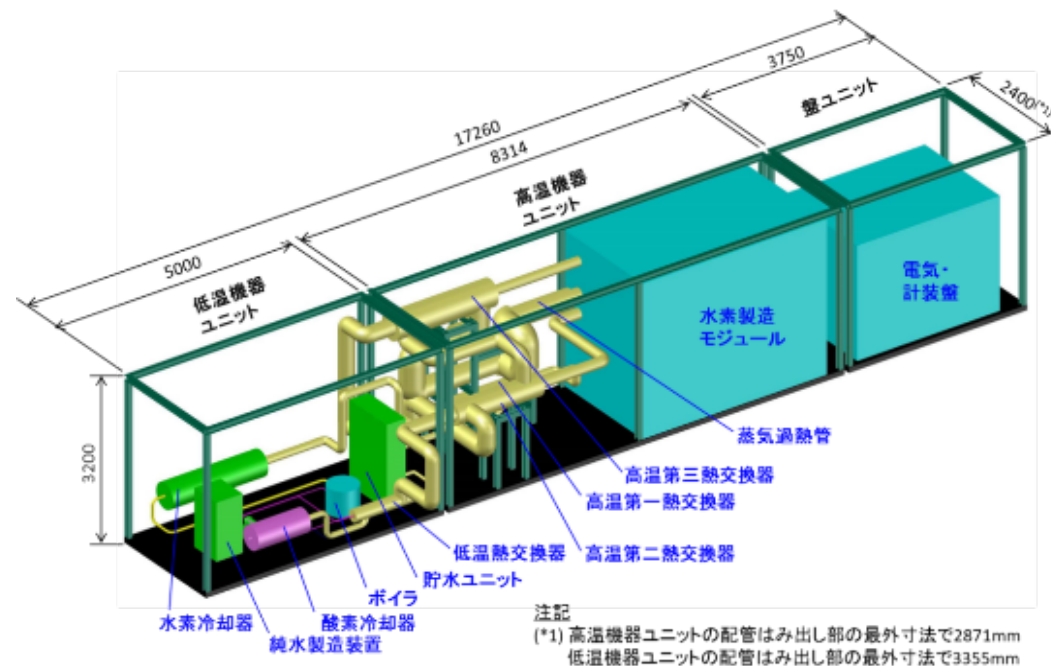
複数スタックを集積したモジュールにおいて、  
3.5Nm<sup>3</sup>/h@700°C・1.3Vの水素製造を確認



W:5m×D:3m×H:2.4m(制御盤含まず)

## システム検討

- ・システムのH&MB解析を行い、水素製造原単位4kW/Nm<sup>3</sup>達成見込み
- ・数百kWクラスシステムの設計／実証を計画



## システム高効率化に向けた機器検討が必要

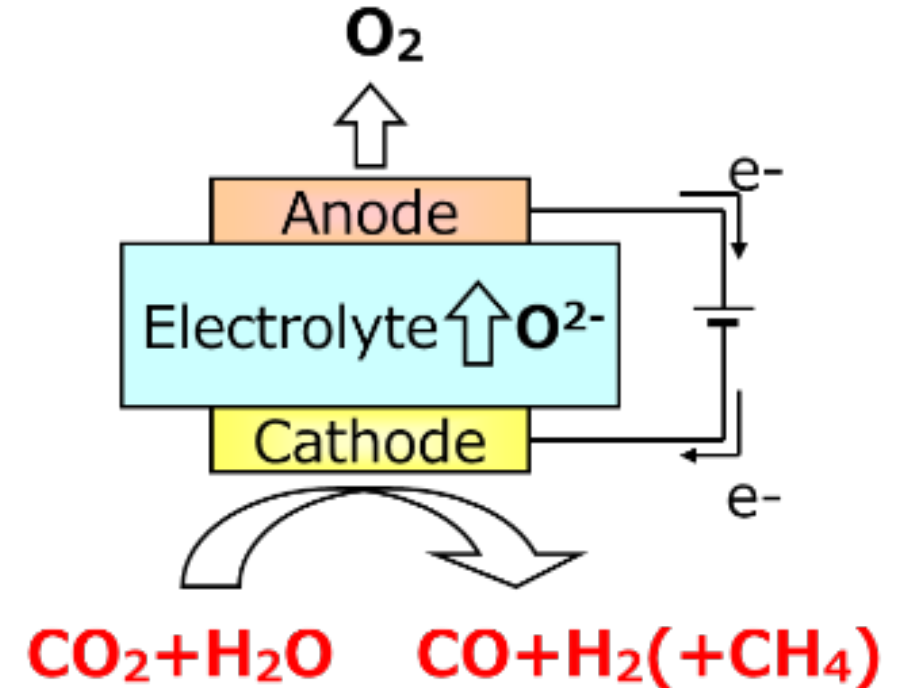
# CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O共電解技術への応用

セル・スタック開発：CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>Oの同時分解

- ・高効率電解にはSOEC(H<sub>2</sub>O分解)用  
カソードに比べ、より高い触媒活性が必要  
⇒ オリジナル材料による高活性化
- ・更なる高効率化  
⇒ 運転条件制御による副反応抑制

システム開発

- ・システム効率・運用方法検討・低コスト化が必要  
⇒ SOECシステムの開発で培った技術の応用
- ・高温H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>による金属材料腐食



**SOECの課題に加え、電極反応の制御やCO<sub>2</sub>腐食への対策も必要**

# 今後の課題

## ○本格的商用化に向けた低コスト化技術

- ・ セル： 高性能・長寿命化技術  
材料使用量の多い基材材料開発  
大型化製造技術
- ・ スタック： 低コスト金属材料の適応技術  
広範システムへの適応技術
- ・ 高温モジュール構造材： 材料技術、コーティング技術
- ・ システム： 高効率化技術

## ○応用技術

- ・ CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O共電解技術
- ・ SOEC/FCリバーシブル (r-SOC) 技術

## 謝辞

本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）からの委託業務「水素利用等先導研究開発事業／高効率水素製造技術の研究／高温水蒸気電解システムの研究」（2014～2017年度）および「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」（2018年度～）で実施しました。