

発表No.A-39

**「燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官
連携研究開発事業/水素利用等高度化先端技術開発/可逆動作
可能な固体酸化物燃料電池の開発とエネルギー貯蔵システム」**

発表者名 石原達己
国立大学法人九州大学
特殊技研金属株式会社
国立大学法人北海道大学

発表日2022年7月28日

連絡先：石原達己
国立大学法人九州大学
E-mail、ishihara@cstf.Kyushu-u.ac.jp
TEL 092-802-2868)

事業概要

1. 期間

開始 : (西暦) 2020年9月
終了 : (西暦) 2022年6月

2. 最終目標

作動温度600°Cにおいて、長さ50mmのセルで、セルホルダーを用いて、以下の事項を達成する。

- ・ SORC単セル発電性能：100mA/cm²時に0.8Vの端子電圧
- ・ SORC単セル水蒸気電解性能：1.3Vの電解電圧において、電流密度0.4A/cm²
- ・ SORC単セル発電耐久性：繰り返し100サイクルでの発電、電解性能の劣化率5%以下

3. 成果・進捗概要

- 1) 長さ50mmのセルの作製を行い、セルホルダーを用いて起電力1.05Vを達成。長さ50mmのセルでは0.8V時に80mA/cm², 1.3V時に100mA/cm²を達成した。
一方、長さ10mmのセルにおいて、Ni, Ceのインフィルトレーションを行うと、ほぼ理論起電力と0.8V時に400mA/cm², 1.3V時に350mA/cm²を達成した。
- 2) 50mmの中尺セルにて小型組セル基礎技術の確立として、Agペーストとガラスペーストを使用することでシールが出来る事を確認した。
- 3) 燃焼合成法にて空気極材料の合成に成功した。
- 4) 両設計に必須となる500~600°Cに作動する潜熱蓄熱マイクロカプセルの開発に成功した。
熔融塩、組み込み型における空気極・燃料極と、開発した蓄熱材の良好な熱・化学的安定性を確認した。

1. 事業の位置付け・必要性

本事業を実施する背景や目的

2050年を目指したカーボンニュートラル社会には、再生可能エネルギーに立脚した社会の構築は必要不可欠である。再生可能エネルギーは、エネルギー密度が低く、かつ変動が大きいので、需給のアンバランス解消と平準化を目的に蓄エネルギーを行う必要がある。本研究では再生可能エネルギーを蓄エネ・平準化することを目的に、中温水蒸気電解(SOEC)により水素を高効率に生成可能で、燃料電池発電(SOFC)により高効率に電力を再生可能な可逆動作型セルとこのための水素蓄圧機能を備えたシステムの試作を行う。一方で、熱の平準化も重要で、SOFC/SOECモードでの熱のマネージメントを行うための550°C前後での蓄熱システムの開発を行うことを目的とする。

本事業の位置づけや意義、必要性

従来、創エネルギーデバイスと考えられている固体酸化物型燃料電池(SOFC)を可逆的に動作させ、社会的に要望の高い蓄エネルギーデバイスへと展開するとともに、太陽電池で起動可能な1kW程度の小型の蓄エネルギー型電源への応用を視野に、水素で蓄エネルギーを行う新しい電源分野へのSOFCの応用を検討する。本研究で開発を目標とするSORCは、SOFCとSOECのいずれにも高効率なシステムのことを指し、可逆的に両モードを運転できるシステムを目指す意義は高い。

SOECとSOFCのいずれのモードでも稼働可能なSORCは、再生可能エネルギーを用いる場合に、水蒸気電解の装置の駆動率の低さを補うとともに、水素から効率よく、電気を回収可能な装置として多くの特長がある。その開発と社会実装はカーボンニュートラルという観点で重要な意義があるものの、現在までに、実証するシステムは無く、セルのみでなく、システムも含めて実証モデルを試作し、運転のノウハウや課題を明確にする必要がある。SORCでは電解と燃料電池モードで反応熱が逆になることから、一定温度で運転することが効率と繰り返し安定性の観点から重要である。そこで、550°C前後で高密度に蓄放熱可能な新しい蓄熱システムの導入が必要である。



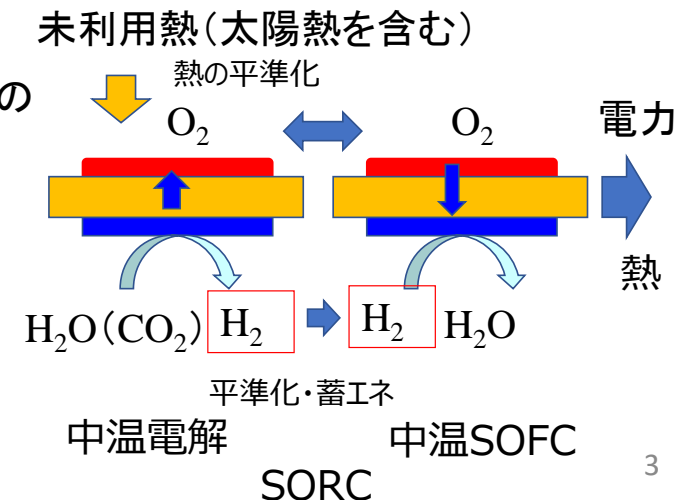
太陽電池



風力発電

余剰電力
(5~15%)
出力抑制の
発生

大規模な
蓄エネ
システムが
必要

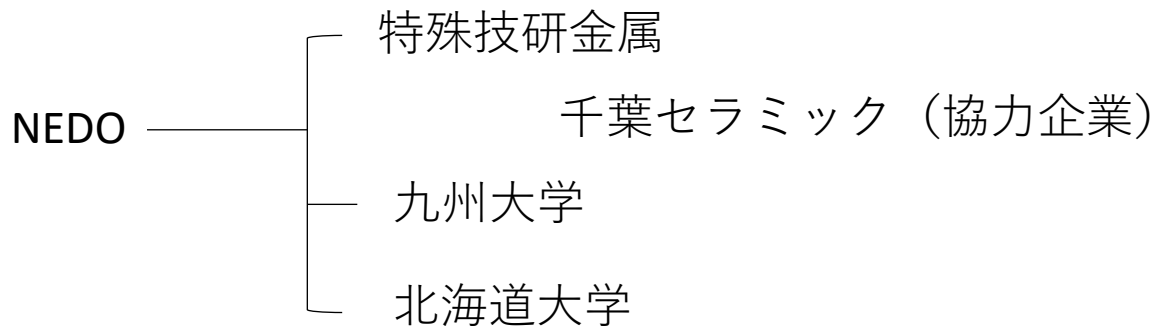


2. 研究開発マネジメントについて

● 現在の開発目標が設定された背景

現在、カーボンニュートラル化に対して、社会が大きく動こうとしており、グリーン水素を製造する観点で、効率に優れる高温水蒸気電解セルの開発が社会的に要望されている。このような背景から、本研究は予備的に円筒型セルの開発を行ってきており、従来の研究での有効長**10mm**のセルの開発に成功している。一方で、実際に可逆動作するセルについては、ほとんど検討がされていないことから、課題抽出を含めて小型組セルを開発し、その性能を評価する必要がある。最終的にはさらに長尺のセルが必要ではあるが、以上のような背景から、今回は目標としてセル長**50mm**の中尺セルにて、短尺セルとほぼ同じ性能を達成するとして目標を設定した。また、組セルとしての課題抽出やシステムの設計を実施し、部分的に試作し、可逆動作時の課題がどこにあるかを明確に示し、通常の**SOFC**との違いを明確にするために目標を設定した。

● 実施体制



● 開発スケジュール

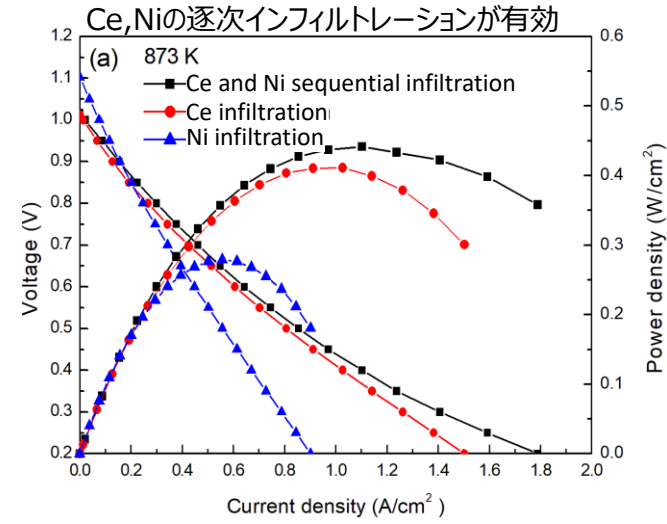
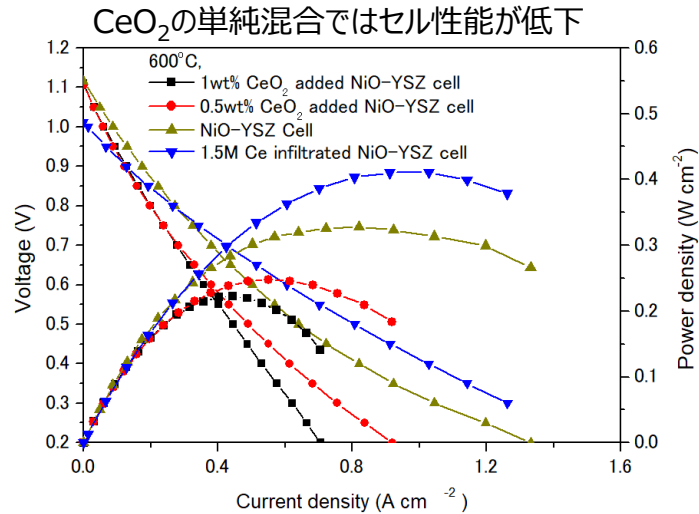
事業項目	2020年度			2021年度				2022年度
	第2 四 半 期	第3 四 半 期	第4 四 半 期	第1 四 半 期	第2 四 半 期	第3 四 半 期	第4 四 半 期	第1 四 半 期
①SOFC電極・電解質の研究開発		セルの性能向上と課題の明確化						
②小型セルの高性能化、組セル化		数本程度	の組セル化		組セルの構造試作			
③小型システムの試作と評価								
④連携会議(▲)および技術推進委員会(△)の開催								
			▲	▲	△	▲	▲	▲

3. 研究開発成果について

① 高効率発電および水素製造を両立する小型円筒型SORCの研究 開発（セル性能・耐久性の向上）

九州大学の成果

燃料3vol% H_2O-H_2 (100ml/min)、酸化剤；空気



Ceのインフィльтраーション効果により出力向上
Ce, Niの逐次インフィльтраーションにより、出力はさらに向上
ナノCeO₂による活性向上効果

L=50mmのセル作製と評価

単位面積当たりの出力および電解電流が低下（集電長が長くなるため。）今後の課題

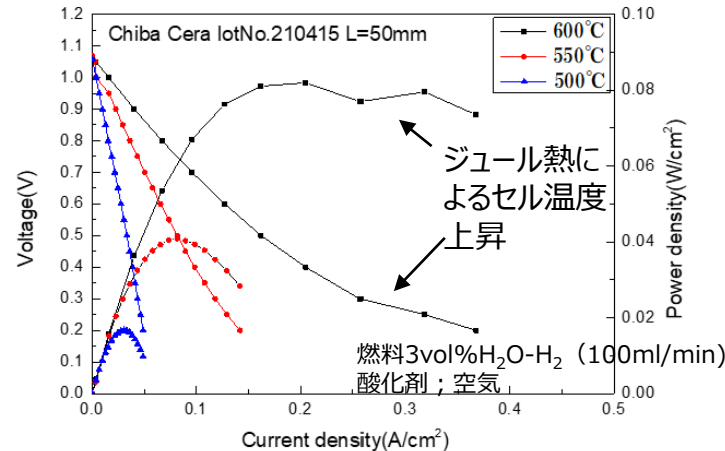


図2 lotNo.0415 NiO-YSZを用いたSOFCのI-V/I-P曲線

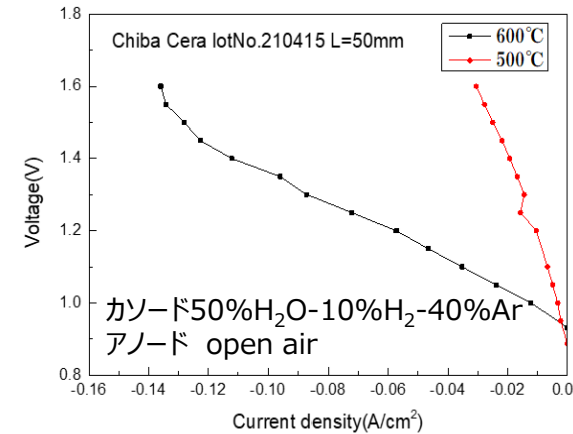


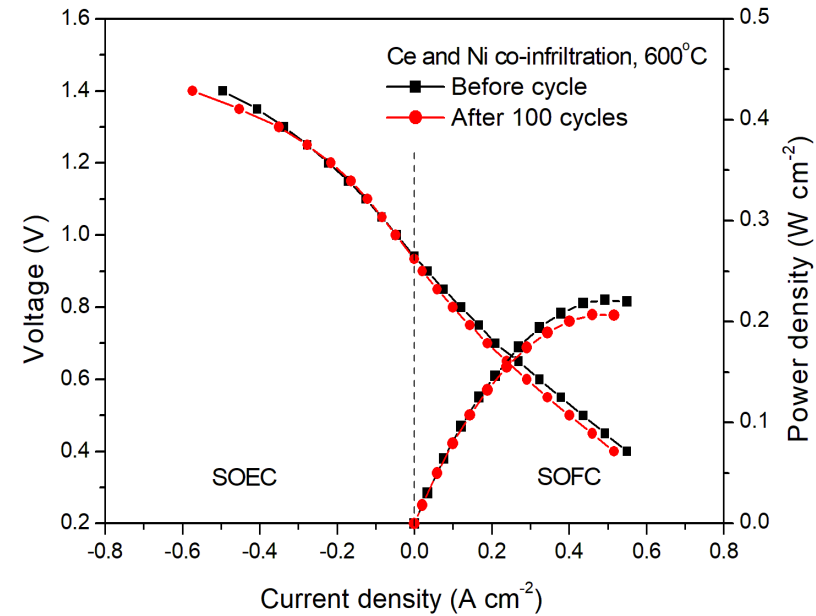
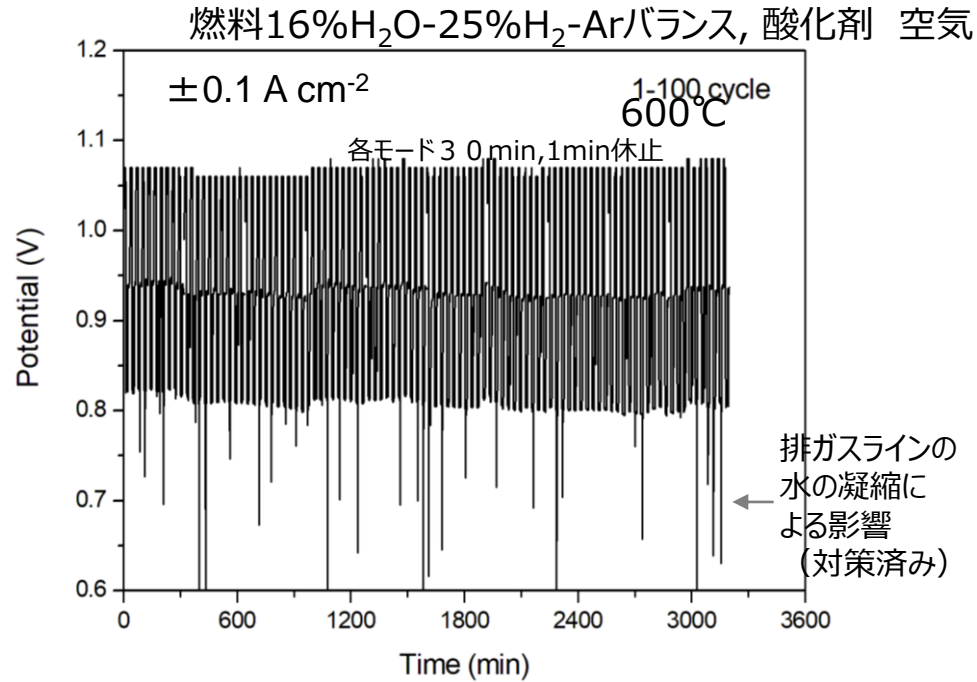
図3 水蒸気電解試験におけるI-V曲線

50mm長さのセルの作製に成功
今後性能向上を検討(500°Cで600°Cと同等の出力)

3. 研究開発成果について

②新規SORC用LaGaO₃電解質の湿式法による成膜と小型セルの高性能化、組セル化
(シール技術の開発)

九州大学の成果



セル長10mmのセルを用いてSOFC/SOECの繰り返し運転結果

	Ce-Ni co-infiltration	Ce infiltration
100サイクルの劣化率	SOFC 1.5%/100cycles ←	4.5%/100 cycles
	SOEC 0.5%/100cycles ←	3.5%/100cycles

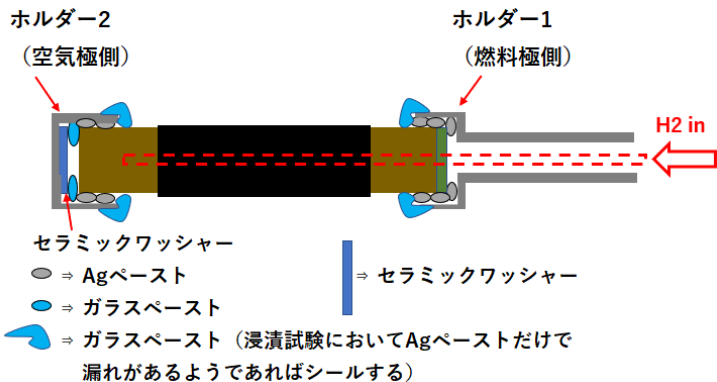
Ni, Ceの逐次インフィルトレーションにより、600°Cでは出力は向上し、SOFC/SOECの繰り返し安定性は飛躍的に向上した。

3. 研究開発成果について

円筒型セルの作製と小型組セル化 2

特殊技研金属の成果

50mmセルとホルダーのシール



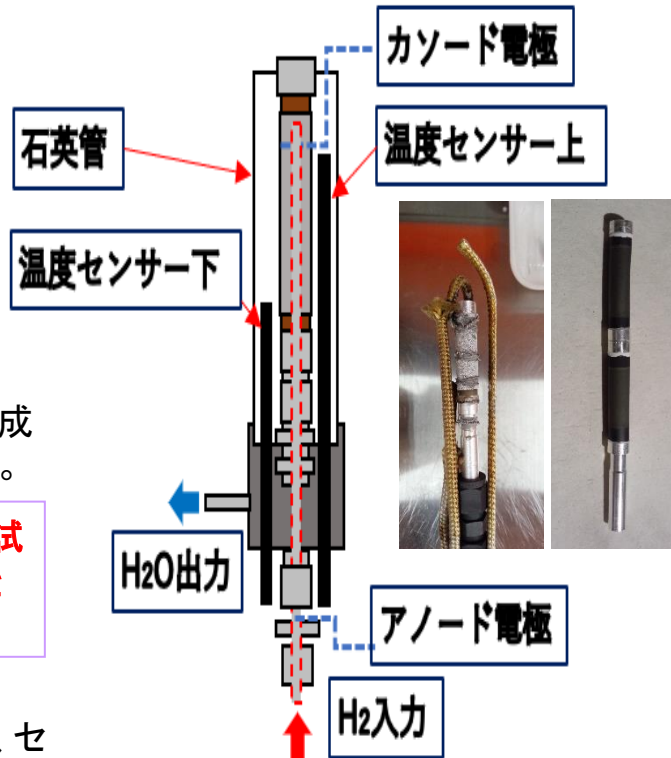
小型組セルのためのガスシール技術の開発に成功し、シール材に関してある程度の成果を得た。

蓄熱材の有用性を試すために、小型組セルを試作し、効率的な電解特性の達成を検討するとともに、蓄熱材の導入効果を示す必要がある。

SOFC以上にSOECでは温度のむらが生じやすく、セルの劣化や性能の低下を生じやすいと考えられる。図は、SOFCモードでの5cm長さセルの上部と下部の温度の変化を示している。単セルでも10°C近い温度差がつくので、SOECではさらに大きくなると考えられる。

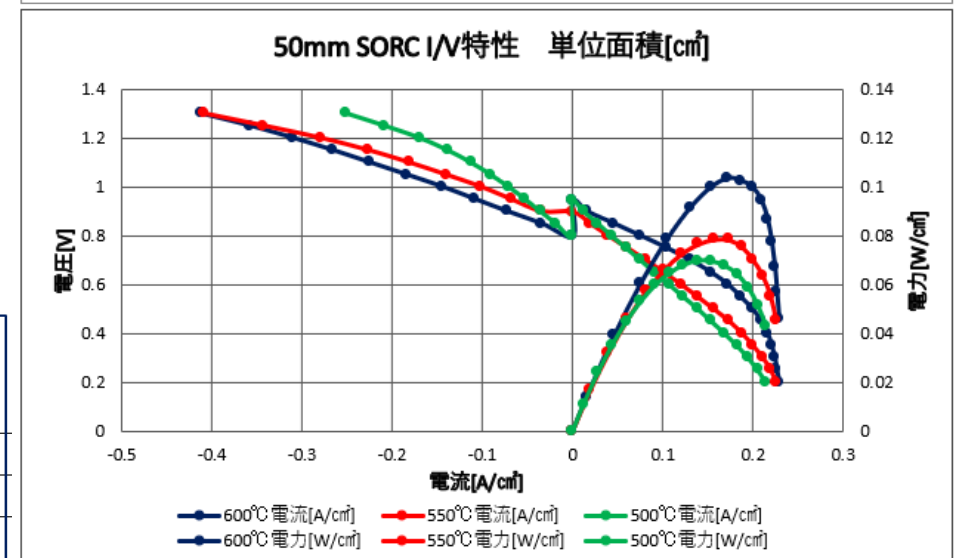
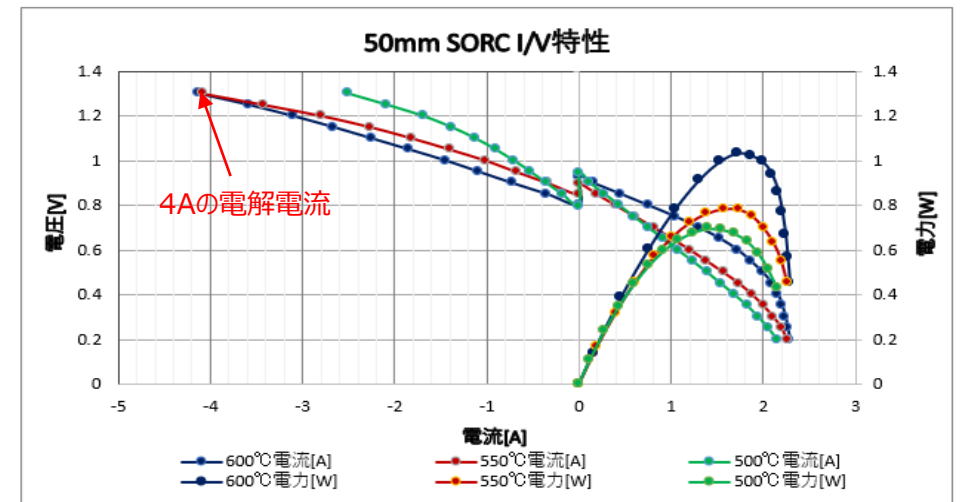
今後、ショートスタックを試作し、温度差や温度差に与える蓄熱材の効果の計測を計画に入れていこうと考えています。

50mmSORCのスタック化



温度測定 (H ₂ 流量100sccm)		
炉内温度	セル上:電流を流さない⇒発電	セル下:電流を流さない⇒発電
700°C	762.2°C⇒767.8°C	742.4°C⇒750.1°C
600°C	661.4°C⇒669.4°C	644.2°C⇒667.3°C
500°C	558.4°C⇒570.4°C	541.5°C⇒564.0°C

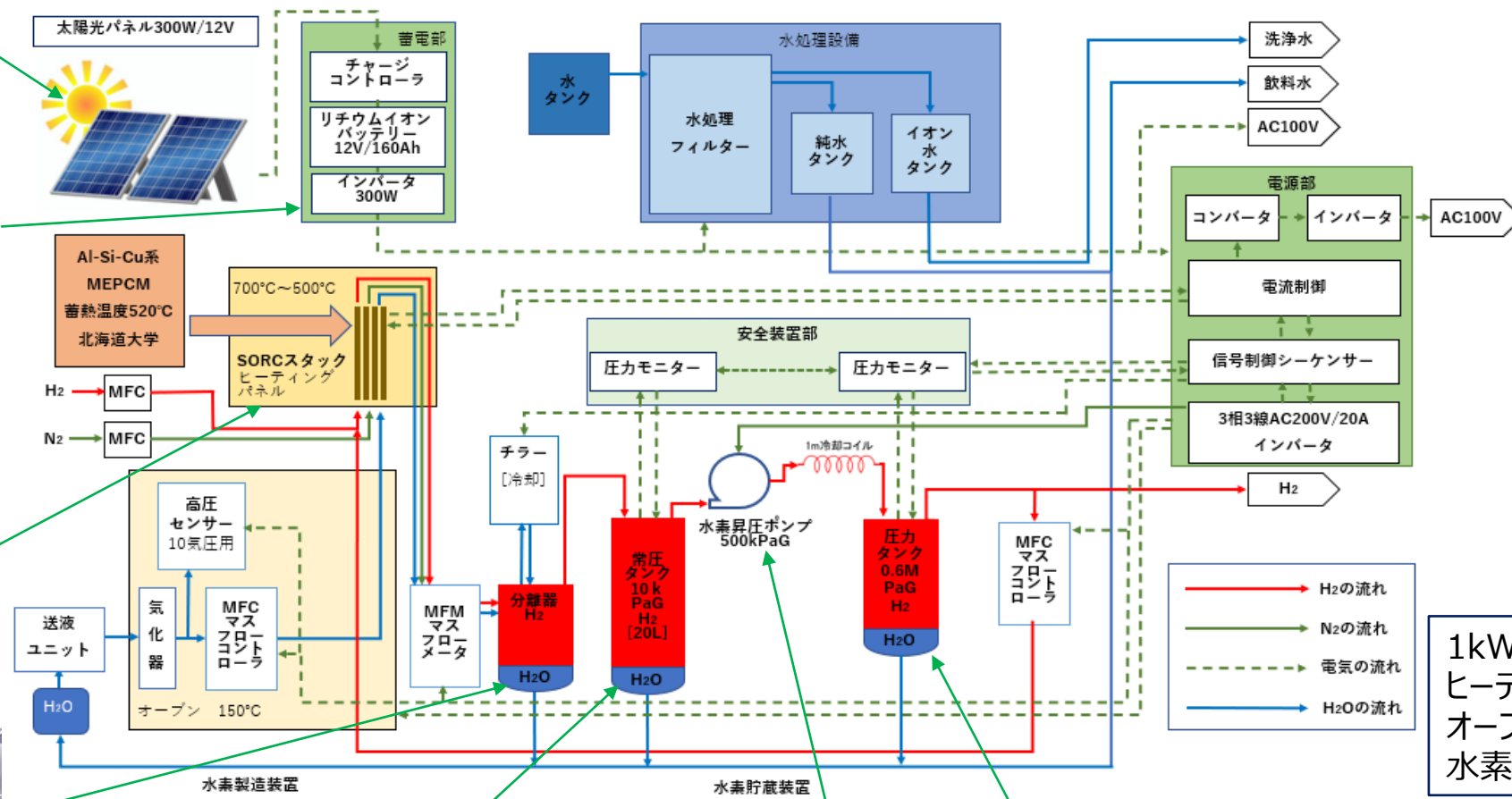
50mmSORCの発電・電解特性 電極面積：9.9852cm²



3. 研究開発成果について

エネルギー蓄積型システムの設計と試作

特殊技研金属の成果



1kWシステムに対して
 ヒーティングパネル：1kW
 オープン・気化器：0.6kW
 水素貯蔵装置：0.6kW

20Lタンク
 常用圧力：12kPaG以下
 計算圧力：100kPaG
 圧力センサー：-100~100kPaG[PT-A1]
 ブルドン管圧力計：0~20kPaG[PT-A1]

水素昇圧ポンプ
 昇圧ポンプ：水素ガスを昇圧
 常用圧力：500kPaG
 最大昇圧能力：580kPaG
 水素IN供給圧：10kPa以下

5L昇圧タンク
 常用圧力：500kPaG
 計算圧力：600kPaG
 圧力センサー：-0.1~1MPaG[PT-A2]
 ブルドン管圧力計：0~1MPaG[PT-A2]

装置のサイズ
 2000mm[幅]×800mm
 [奥行]×1600mm[高さ]
 重量：300kg程度

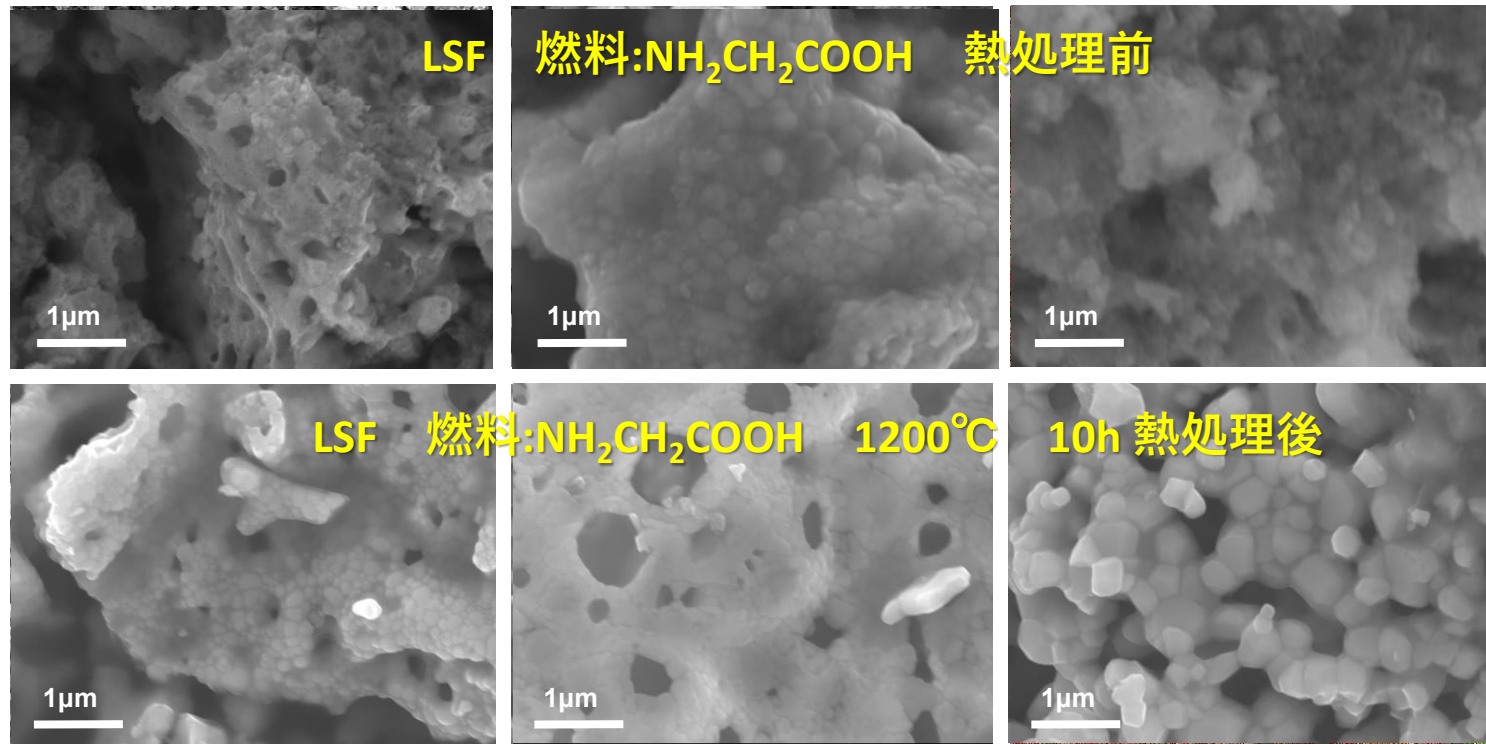
システムのスペックを決定し、システムを設計終了した。一部、試作を開始した。

3. 研究開発成果について

液相燃焼合成法を利用して、SORC電極材料の構造制御微粉化・高比表面積化を検討。

北海道大学の成果

燃料	燃料比(Φ)	比表面積(m^2/g)
グリシン	0.5	16.39
	1	7.869
	2	24.14
尿素	0.5	2.515
	1	4.598
	2	1.133

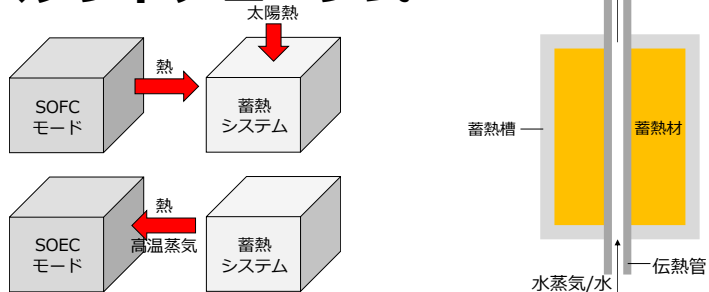


3. 研究開発成果について

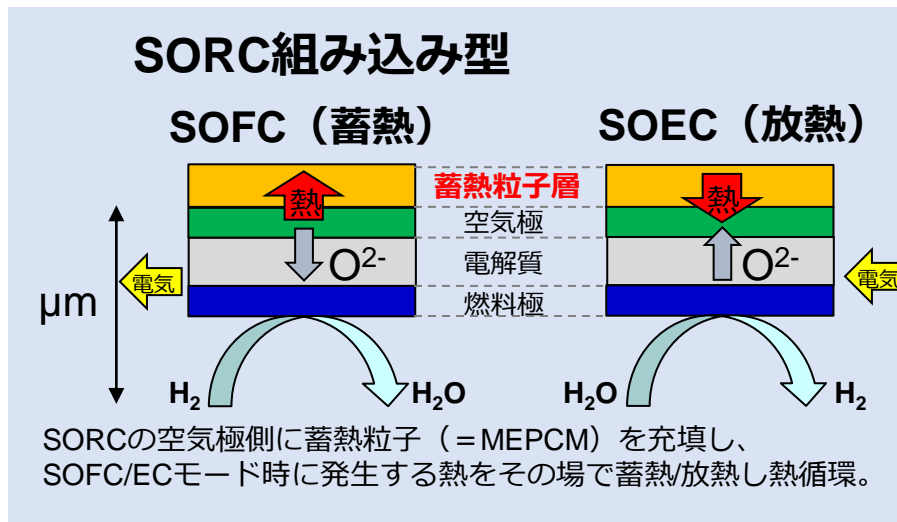
北海道大学の成果

蓄熱材の開発

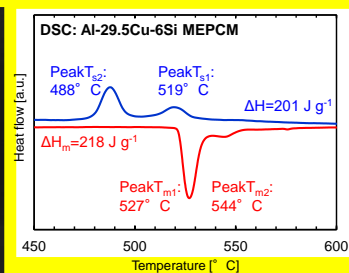
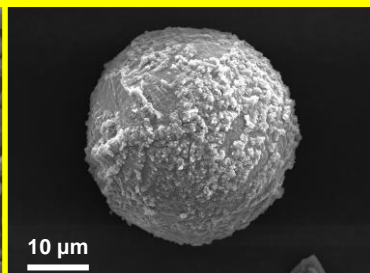
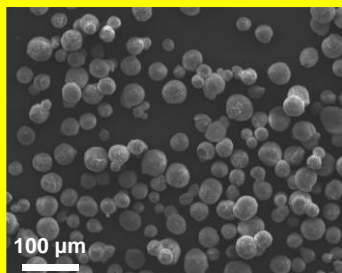
スタンドアローン式



SORCと蓄熱システムは互いに独立。蓄熱システムとして水蒸気生成に有利なシェル-チューブ式を検討。



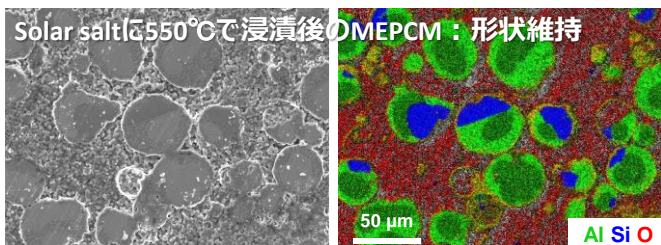
成果1 (共通) : 500-600°Cで作動し高蓄熱密度の潜熱蓄熱マイクロカプセル (MEPCM) を開発



特徴および獲得した機能

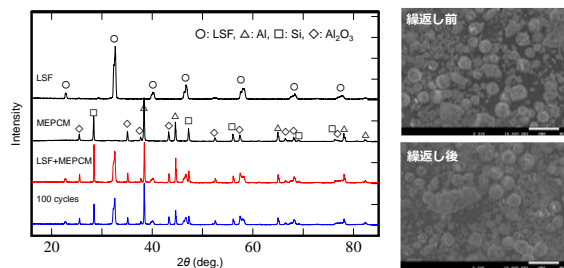
- ・コア-シェル型
- ・コア : Al-Cu-Si合金
- ・シェル : Al₂O₃
- ・粒子径 : 20~40μm
- ・作動温度 : 520-540°C
- ・蓄熱量 : 約220 J g⁻¹
- ・蓄熱密度 : 約0.8 GJ m⁻³
- ・500cyclesの耐久性確認

成果2 : Solar Salt/MEPCMの安定性を確認



蓄熱槽にMEPCMとSolar Salt (液相)を充填することで、伝熱特性の向上と高蓄熱密度化が可能。

成果3 : 電極材/MEPCMの安定性を確認



SORCへのMEPCM組み込みのため、電極材と粉末状態で圧粉接触させ、反応性を調査。蓄放熱前後で変化はなく提案コンセプトが実現できることを示した。

3. 研究開発成果について 中間目標の達成状況①

研究開発テーマ 研究機関	中間目標	達成度	成果・状況
<p>①高効率発電および水素製造を両立する小型円筒型SORCの研究開発（セル性能・耐久性の向上）</p> <p>九州大学</p>	<p>作動温度600°Cにおいて、長さ50mmのセルでセルホルダーを用いて</p> <ul style="list-style-type: none"> ・SORC単セル発電性能：100mA/cm²時に0.8Vの端子電圧の達成 ・SORC単セル水蒸気電解性能：1.3Vの電解電圧において、電流密度0.4A/cm²を達成 	○	<p>長さ50mmのセルの作製を行い、セルホルダーを用いて起電力1.05Vを達成。長さ50mmのセルでは0.8V時に80mA/cm²、1.3V時に100mA/cm²を達成した。</p> <p>一方、長さ10mmのセルにおいて、Ni, Ceのインフィルトレーションを行うと、ほぼ理論起電力と0.8V時に0.4A/cm²、1.3V時に0.35A/cm²を達成した。そこで、今後、50mmのセルにおいても、集電方法を工夫することで、ほぼ目的とした性能を達成できると考えている。</p>
<p>②新規SORC用LaGaO₃電解質の湿式法による成膜と小型セルの高性能化、組セル化（シール技術の開発）</p> <p>九州大学</p>	<p>作動温度600°Cにおいて、長さ50mmのセルで、セルホルダーを用いて</p> <ul style="list-style-type: none"> ・SORC単セル発電耐久性：繰り返し100サイクルでの発電、電解性能の劣化率5%以下 	◎	<p>長さ10mmのセルにおいて、Ni, Ceの逐次100サイクル後にSOEC 0.5%、SOFC1.5%の劣化率を達成。今後、50mmの長さのセルで同実験を行うことで、目的はほぼ達成できると考えられる。</p>

3. 研究開発成果について 中間目標の達成状況②

研究開発テーマ 研究機関	中間目標	達成度	成果・状況
<p>②新規SORC用LaGaO₃電解質の湿式法による成膜と小型セルの高性能化、組セル化（小型組セルの試作）</p> <p>特殊技研金属</p>	<p>作動温度600℃において、長さ50mmのセルで、セルホルダーを用いて</p> <ul style="list-style-type: none"> ・SORC単セル発電耐久性：繰り返し100cycleでの発電、電解性能の劣化率5%以下 	◎	<p>新規SORC用LaGaO₃電解質の成膜において性能の向上としてCeのインフィルトレーション、熱衝撃の向上として、NiFeの塗布、LSGM多孔質膜の塗布をセル作製プロセスに組み入れ確立した。</p> <p>50mmの中尺セルにてほぼ同じ性能を達成するとして、作動度700℃～500℃において、長さ50mmのセルで、セルホルダーを用いてのI/V特性の測定を行なった。</p> <p>また、30mmのセルにおいてCeインフィルトレーションを行い従来の物との発電特性の測定を行い、Ceインフィルトレーションが有効であることを実証した。</p> <p>SORC単セル発電耐久性：繰り返し100サイクルでの発電、電解性能の劣化率5%以下を達成。</p>
<p>③小型システムの試作と評価（水素貯蔵システム設計）</p> <p>特殊技研金属</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・小型組セルのための基礎技術の確立 ・低温作動SORCの安定作動に資する蓄熱システムの基礎設計の達成 	△	<p>50mmの中尺セルにて小型組セル基礎技術の確立として、Agペーストとガラスペーストを使用することでシールが出来る事を確認した。ただし2本の並列スタック化がやや遅れている。</p> <p>小型システムの試作と評価においては水素活性部・水素貯蔵部・再生可能エネルギーを利用した水生成部・セルの熱環境部には蓄熱材(MEPCM)を用いたシステム設計を行った。</p> <p>また、駆動中のセル内部の圧力を考慮し、水素貯蔵部の詳細仕様の設計を行なった。</p>

3. 研究開発成果について 中間目標の達成状況③

研究開発テーマ 研究機関	中間目標	達成度	成果・状況
<p>①高効率発電および水素製造を両立する小型円筒型SORCの研究開発（燃焼合成による電極作成）</p> <p>北海道大学</p>	<p>燃焼合成法による電極材料合成条件の目途付け。</p>	<p>○</p>	<ul style="list-style-type: none"> 燃焼合成法にて空気極材料の合成に成功。 燃焼合成条件、およびその後の熱処理条件の検討により、高比表面積化に目処がたった。
<p>③小型システムの試作と評価（蓄熱システム）</p> <p>北海道大学</p>	<ul style="list-style-type: none"> 低温作動SORCの安定作動に資する蓄熱システムの設計概念の明確化 低温作動SORCに適用可能な高密度潜熱蓄熱マイクロカプセルの開発 	<p>○</p>	<ul style="list-style-type: none"> スタンドアローン型、SORCスタックへの組み込み型の二つの設計概念を見出した。 両設計に必須となる500～600℃に作動する潜熱蓄熱マイクロカプセルの開発に成功した。 スタンドアローン型における溶融塩、組み込み型における空気極・燃料極と、開発した蓄熱材の良好な熱・化学的安定性を確認した。

論文発表 総数2件

- 1) Effect of Ni-based cathodic layer on intermediate temperature tubular electrolysis cell using LaGaO₃ based electrolyte thin film
Zhe Tan, Tatsumi Ishihara, J. Phys Energy, 2(2), 024004, DOI:10.1088/2515-7655/ab6f4b, (2020) [2020.02.26]
- 2) Infiltration of cerium into a NiO-YSZ tubular substrate for solid oxide reversible cells using a LSGM electrolyte film
Zhe Tan, Jun Tae Song, Atsushi Takagaki, Tatsumi Ishihara
Journal of Materials Chemistry A, 9(3), 1530-1540, DOI:10.1039/d0ta08564b, (2021.1) [2020.11.08]
Inside front cover

総説・著書 総数5件

- 1) 「高温・高密度・高熱伝導率を可能にする潜熱蓄熱技術の可能性」 能村貴宏
月刊省エネルギー Vol.73 No.12 2021
- 2) 「セラミックスをシェルとする中高温用相変化マイクロカプセルの開発」 能村貴宏
セラミックス 56 (2021) No. 12
- 3) 「固液相変化を伴う伝熱現象を利用した潜熱蓄熱技術」 能村貴宏
伝熱 Vol. 61, No. 254 2022 (In press)
- 4) 「金属系相変化マイクロカプセルの開発と蓄熱・熱輸送・熱制御技術への応用展望」 能村貴宏
FCレポート 2022 (In press)
- 5) 「カーボンニュートラルエネルギー社会の実現に向けた取り組みとCO₂ 利用に向けた高温電解技術」
石原達己、太陽エネルギー, 46巻、6号 15-20 (2021)

口頭発表 総数18件

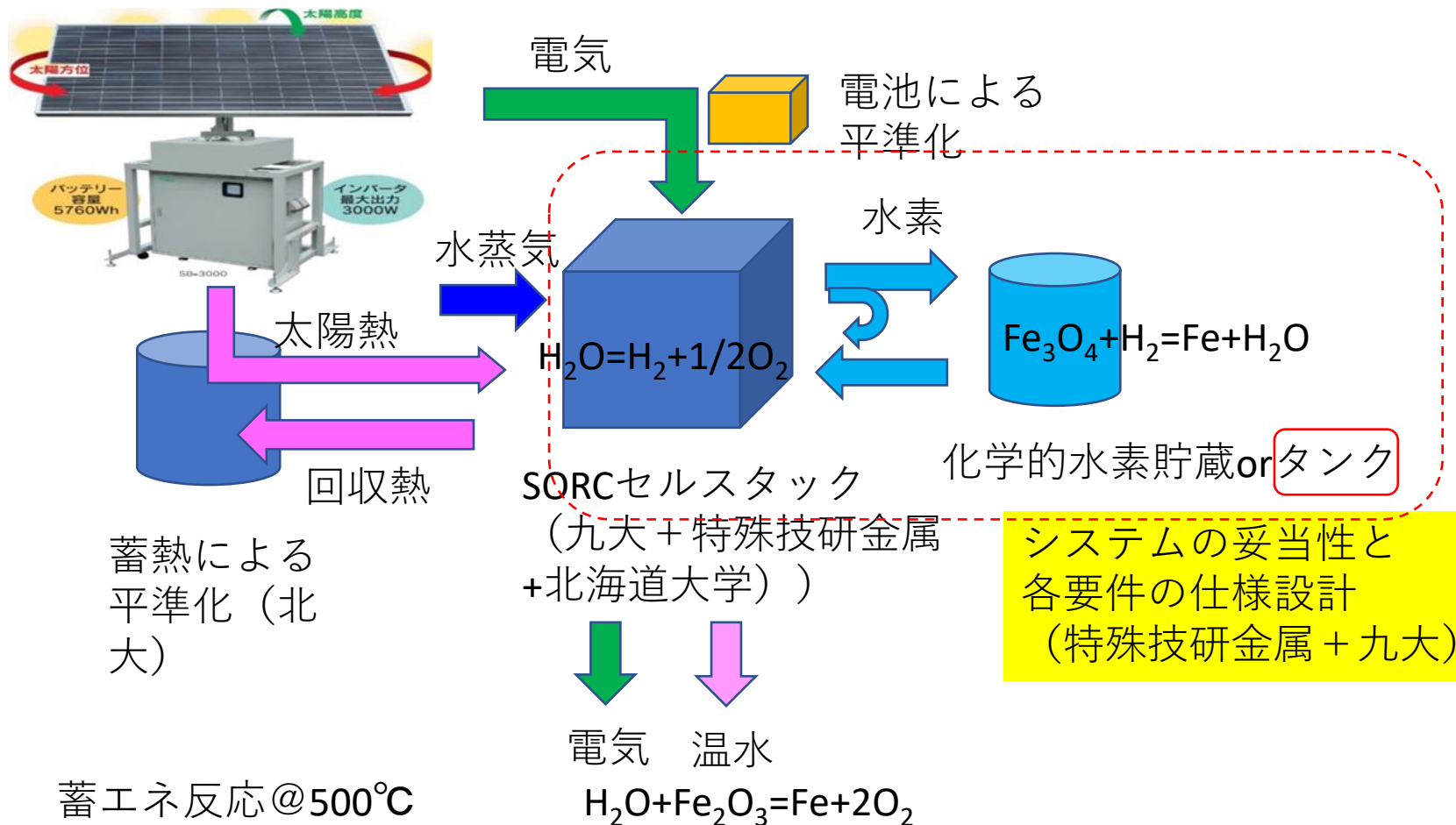
- 1) Tatsumi Ishihara, Tan Zhe, Tubular Type Solid Oxide Reversible Cell Using LaGaO₃ Electrolyte Film Prepared by Dip-coating Method, 7th International Symposium on Advanced Ceramics and Technology for Sustainable Energy Applications toward a Low Carbon Society (ACTSEA2021), November 15-17, 2021, Online, K_2, (Keynote) 11/17
- 2) 「潜熱蓄熱の新たな技術展開 (依頼講演)」 能村貴宏
化学工学会 第52回秋季大会 岡山 (オンライン) 2021.9.22 (口頭発表)

特許 0件 (現在、1件を準備中)

その他 0件

4. 今後の見通しについて

太陽光をエネルギー源として自立可能な蓄エネルギーシステム



災害用の可搬小型電源としての実用化を図る。通常のLi電池などの電池に比べると**熱電供給ができるシステムの優位性を示し、市町村を中心にある程度の市場の獲得**を行う。

このためにシステムメーカーとの協業を検討する。とくに、現在、興味を示してくれるシステムメーカーに対して、本装置の優位性を示すとともに、今後の研究期間で明らかにしたノウハウに基づいた装置の開発を行い、上市を目指す。

目標としている電解、発電性能は**いずれも世界トップクラス**であり、YSZを電解質としたセルでは到達が難しいレベルにあるので、本研究を実施する意義は高い。

4. 今後の見通しについて

• 実用化・事業化に対する今後の課題と対応方針

現在までにSORCシステムを用いる蓄エネデバイスの開発は行われていないことから、システムとしての課題が必ずしも明確ではない。そこで、本研究を通して、SORC蓄エネシステムとしての設計や試作による課題を明確にしたのち、効率やコストなどの課題を、ある程度、把握する。とくに、安定性と装置の稼働率などを考慮したコストや効率の試算は重要なので、早期に検討を開始したい。またコストや効率は、装置の市場獲得において重要な要素なので、スペックを明確にするとともに、繰り返し特性の向上などの課題の改善などを急いで行う必要がある。

• 顕著な経済・技術・社会的な効果、人材育成の取り組み等

日本企業は高騰するエネルギー価格のために国際的な競争力が低下している。エネルギーの有効な発生方法と蓄積デバイスの開発は緊急の課題である。このような観点で、現在、SOFCは高効率で、天然ガスやシェールガスから直接発電が可能なので、創エネルギーデバイスとして、普及が期待されるとともに、SOFCを製造するメーカーは海外への輸出を行うことで、大きなエネルギー産業になりえると期待される。一方、近年多発している自然災害に対しても、SOFCは比較的、信頼性のある発電装置として捉えられている。現在、日本を始め、世界中で環境への配慮から再生可能エネルギーの普及と省エネルギーの観点からスマート社会への移行が要求されており、これらに関与するデバイスの開発はものづくり日本の産業の復活へとつながる。

本研究成果は、日本におけるエネルギー、とくにグリーン電力の有効利用や、グリーン水素の安価な製造方法の開拓、燃焼器の効率アップによるCO₂排出量低減など、新しいエネルギー利用体系を構築し、日本の経済発展へ貢献ができると考えている。また雇用される若手研究者はこの分野を担う人材としての育成が期待できる。