

発表No.D-5

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

2022年7月29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（予定） : 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

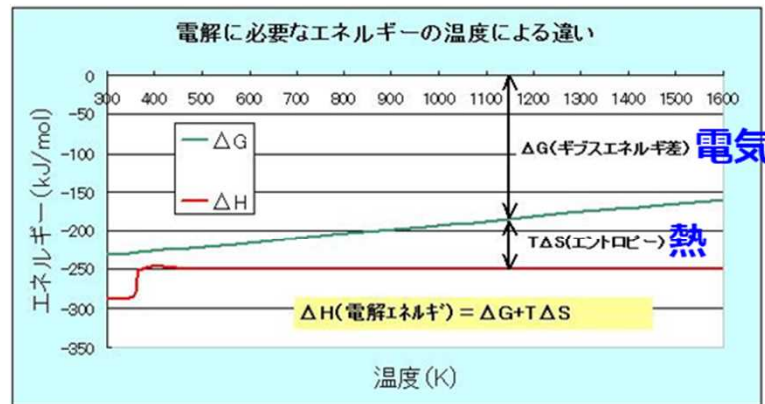
- ・ 高温モジュール構造材の酸化機構モデル化により材料劣化影響因子を特定
- ・ セパレータ被膜構造の適正化により、10年以上の耐久性に目途
- ・ 電解質との反応性、電極活性、熱物性評価から新規酸素極候補材を選定
- ・ スタック入口／出口ガス雰囲気、電流条件がSOECスタック劣化に及ぼす影響を把握
- ・ 標準化動向を調査、試験法規格の改良案を策定・評価可能な試験系を製作

1. 事業の位置付け・必要性

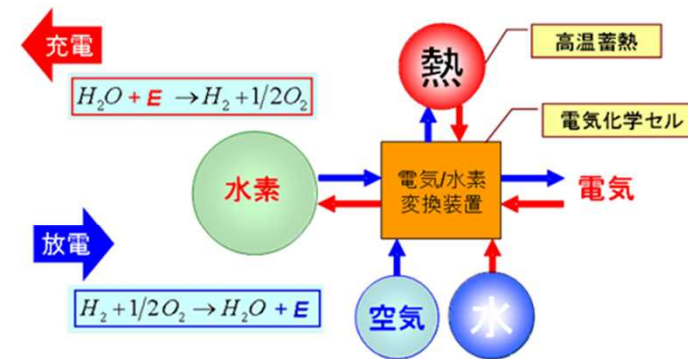
水素製造ではカーボンフリー水素の導入が、また、再生可能エネルギー発電の変動／余剰吸収を行う水素利用システムでは、より効率を重視した電力貯蔵システムの導入が求められると考えられる。こうしたニーズに対して、「高温水蒸気電解システム」は、重要なキー技術となる。

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



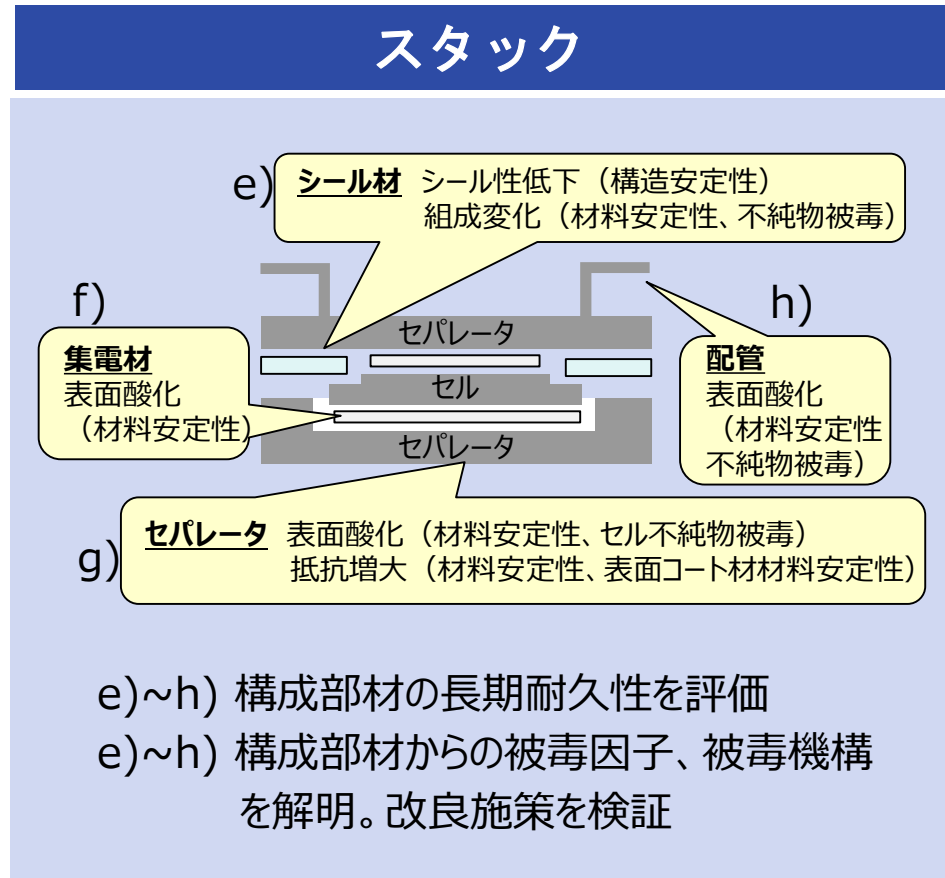
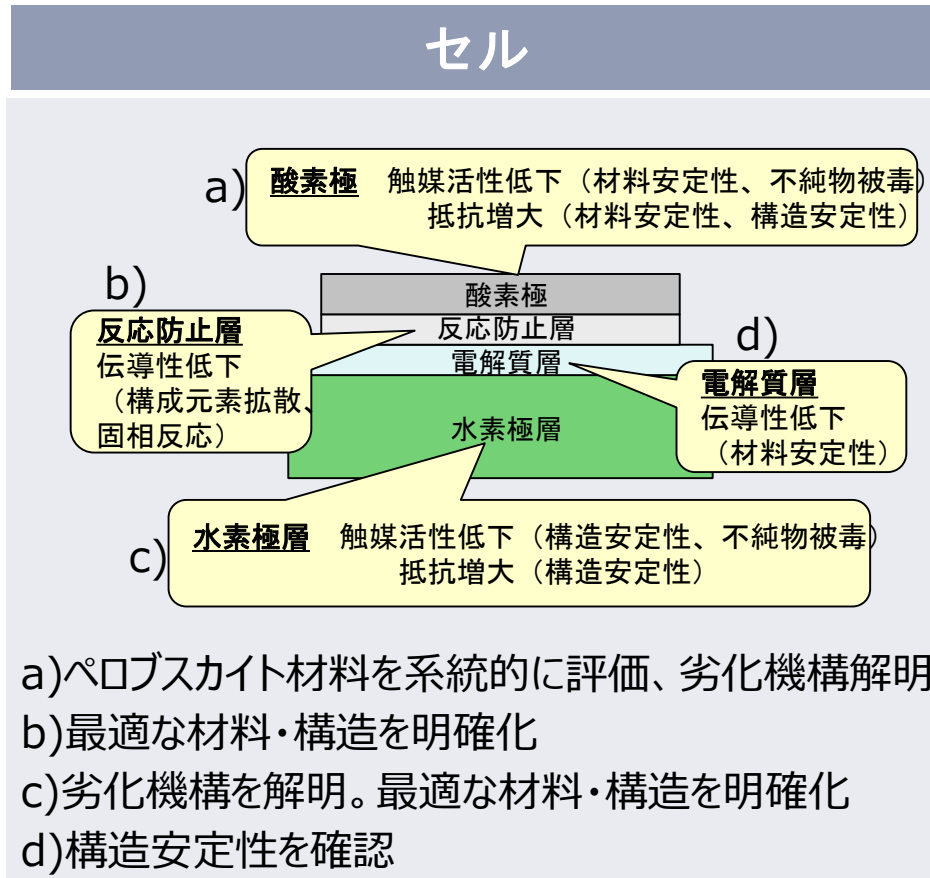
水電解の温度と必要エネルギー



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



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

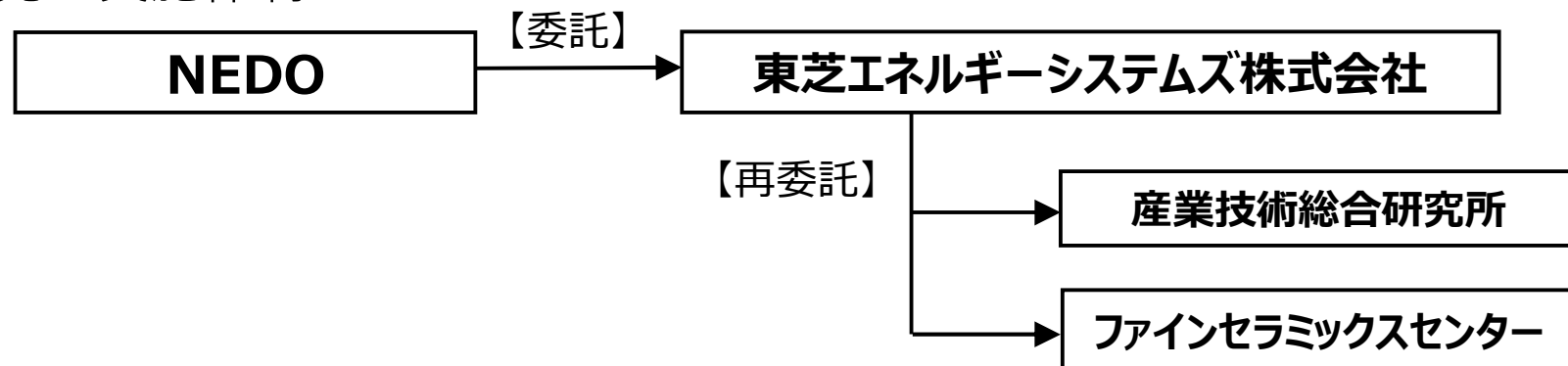
劣化機構の解明に基づき、改良施策を検証する。セル材料は新規を含め系統的に評価

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】	耐久性向上施策抽出	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	成果	今後の課題と解決方針
① SOECセル・スタックの劣化機構解明	SOECセル・スタック部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。	セル・スタック部材・高温モジュール構造材の設計指針策定に繋げる。
② SOECセル・スタック部材の設計指針策定	高耐久SOECセル・スタック部材の設計指針の素案を策定する	<ul style="list-style-type: none"> ・高耐久化可能なSOECセル構造を提案し、劣化率～0.3%を達成した。 ・Cr被毒抑制セパレータ被膜構造の一次改良案を策定し、その効果を検証。改良構造セパレータにおいて、寿命10年以上の見通しを得た。 ・汎用SUS材へ表面保護被膜を形成することで、高温モジュール構造材の腐食寿命の長期化に成功。 	明確化下劣化機構を踏まえた改良施策の検証を踏まえて、高耐久SOECセル・スタックの設計指針を策定する。
③ 新規SOEC電極の設計指針策定	新規SOEC酸素極の設計指針の素案を策定する	<ul style="list-style-type: none"> ・ペロブスカイト材料と電解質材料の材料両立性に注目し、酸素極として可能性のある材料系を選定した。 ・La(Sr)Co(Fe)O₃系材料へTiを添加することで高抵抗相生成による劣化を抑制 ・LaNi(Fe)O₃系材料とSDCのコンポジット化により酸素極性能の向上に成功 	電解質との低い反応性、電極触媒活性を両立する新規酸素極材料の設計指針を策定する。
④ SOECスタック運転条件検討	SOECスタック運転条件の設計指針を策定する	温度、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。劣化抑制可能な運転方法の素案を策定した。	再エネに対応したシステム全体構成や、制御方法、応答性などを加味した運転方案を策定する。
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調査、中間まとめを実施する	<ul style="list-style-type: none"> ・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、評価試験体系を構築した。 	標準化は改良案の更なる見直し、および引続き国内外の動向注視と働きかけが必要である。

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

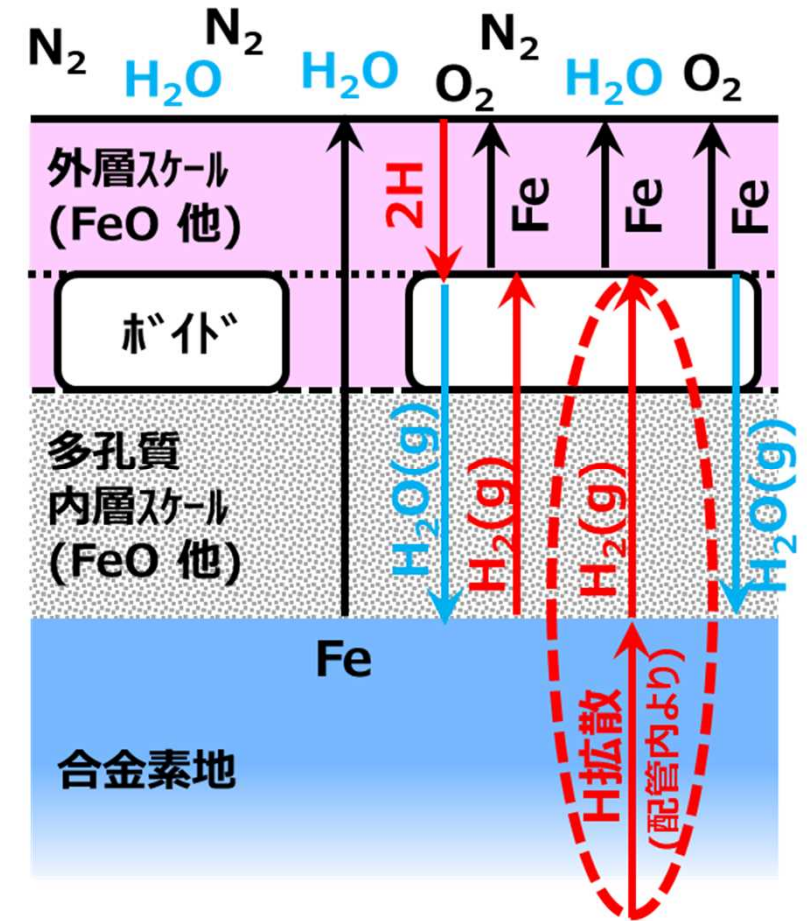
高温モジュール構造材の水蒸気+水素/空気の複合ガス環境下での腐食劣化に対し水素の挙動に着目した劣化影響因子を整理

○設計的劣化影響因子

- ・ 2相環境間の、水素と酸素それぞれの化学ポテンシャル差
- ・ 材質、材料の厚さ、表面性状、材料温度、曝露時間
- ・ 大気側の流速
- ・ 水素+水蒸気環境の組成と流速

○材料的劣化影響因子

- ・ 酸化皮膜の組成・形態と水素分子吸着解離の関係
- ・ 酸化皮膜の水素溶解度と拡散係数(水素透過係数)
- ・ 外層皮膜の微構造、塑性変形能、ボイド生成能
- ・ 内層皮膜の微構造、塑性変形能、分子拡散経路、水素分子と水蒸気分子それぞれの見掛けの易動度



酸化機構のモデル化により材料劣化影響因子を特定

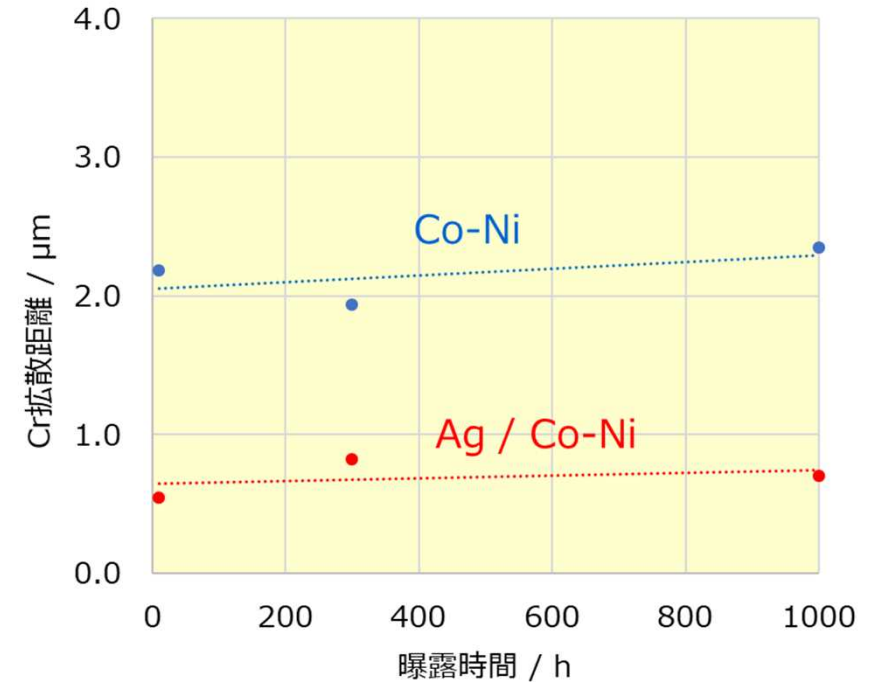
3. 研究開発成果について

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

初期劣化挙動から寿命を予測、耐久性10年に目途
100回の熱サイクル試験後にも剥離が無いことを確認



700°C大気曝露時間とCr拡散距離の関係

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

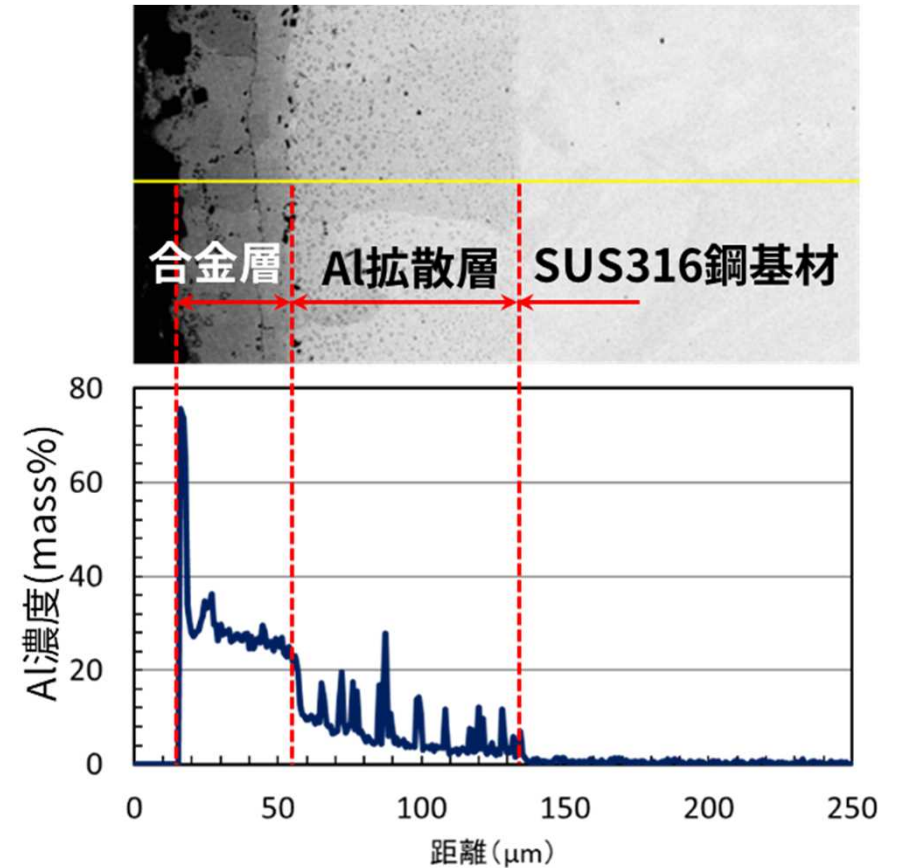
○高温モジュール構造材

- ・汎用SUS配管表面へのアルミニウム拡散浸透処理による酸化抑制効果を検討
(SUS表面へのAl高濃度層の形成効果)

⇒ Al拡散浸透処理を施すことによりSUS表面にAl高濃度層が形成
複合環境下の大気側酸化被膜成長量を大幅に抑制可能

Al拡散浸透処理無し：酸化被膜厚さ $155\ \mu\text{m}$

Al拡散浸透処理有り：酸化被膜厚さ $5\ \mu\text{m}$
(SUS316材、 800°C 、1000h暴露)



Al拡散浸透処理後の断面組織とAl濃度分布
(SUS316鋼への施工例)

Al拡散浸透処理により2相環境大気側酸化被膜の大幅の抑制に成功

3. 研究開発成果について

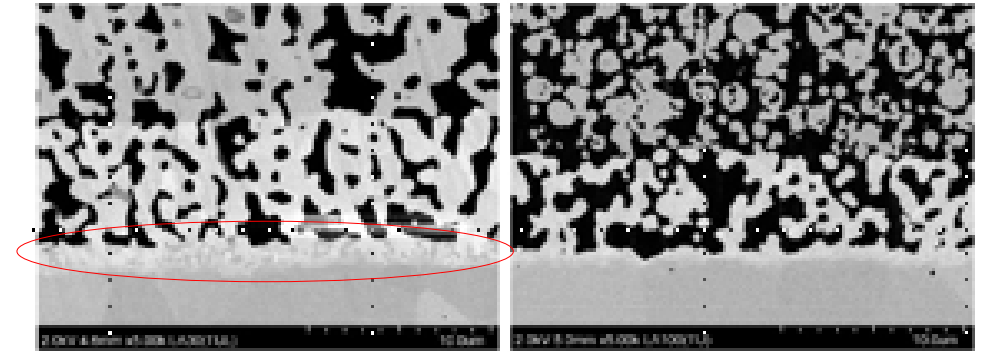
③新規SOEC電極の設計指針策定

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酸素極として適応可能

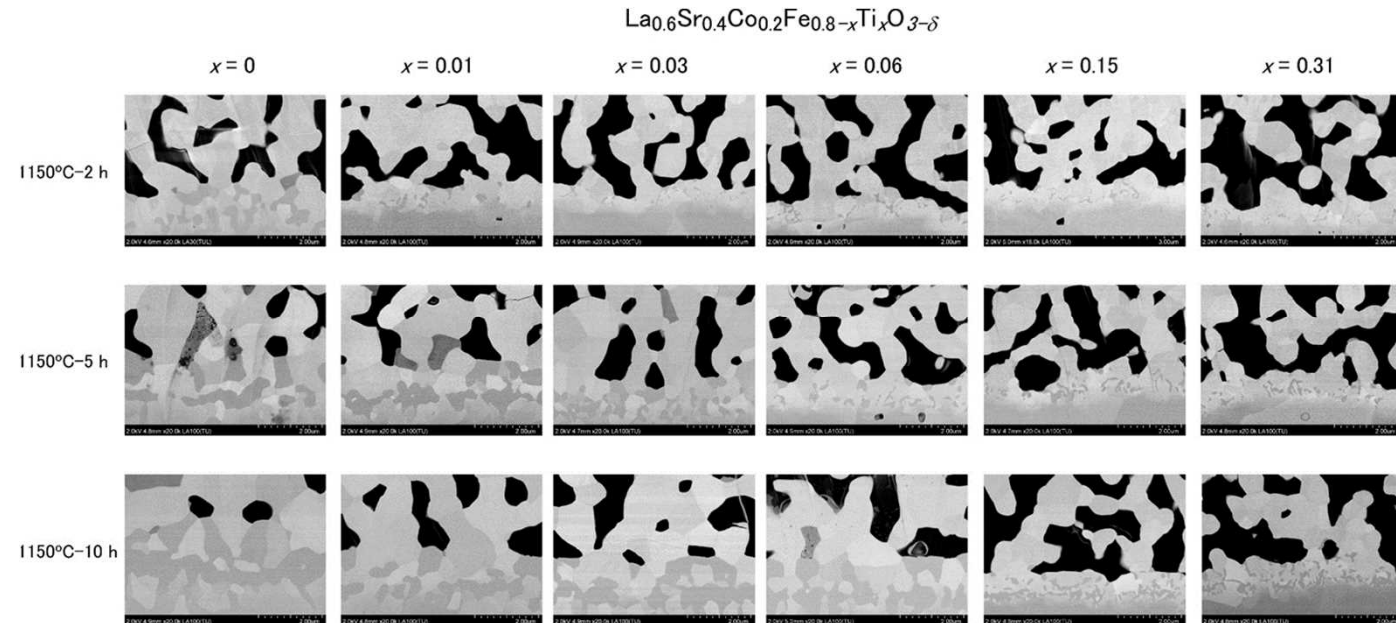
○La(Sr)Co(Fe)O₃への元素添加による構造安定化

- ・ La(Sr)Co(Fe)O₃/電解質界面での高抵抗相 (SrZrO₃) 形成を抑制可能な添加材としてTiを選定
- ⇒ Ti添加によりSrZrO₃形成の抑制に成功
- ・ Ti添加量と焼成条件が高抵抗相形成に及ぼす影響を調査
- ⇒ Ti添加量の増加によりSrZrO₃の形成を抑制可能



電解質材料と反応した
LSCF酸素極

電解質材料と反応しにくい
Ti添加LSCF酸素極

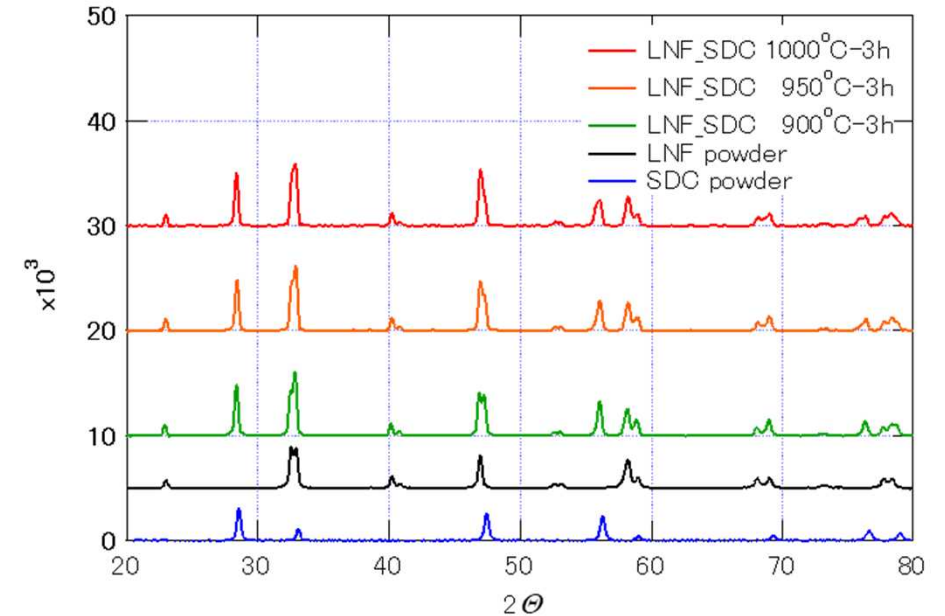


3. 研究開発成果について

③新規SOEC電極の設計指針策定

○コンポジット化によるLaNi(Fe)O₃材料の高性能化

- ・ LaNi(Fe)O₃と反応しないコンポジット材料としてセリア系材料 (SDC) を選定
- ・ LaNi(Fe)O₃表面へSDCコーティングすることでYSZ電解質の反応性低減に成功
- ・ コンポジット化が電極特性に与える影響を評価
⇒ SDCのコンポジット化は、電極反応への寄与よりも、電極内のオーミック抵抗低減に寄与することが判明
今後コンポジット材の添加量効果を検討する



LNFとコンポジット材の反応性

**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
新規SOEC電極の設計指針へ反映する**

3. 研究開発成果について

④SOECスタック運転条件検討

運転時の温度、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

⇒ 劣化の指標はASRの上昇速度

○電解電流密度による影響

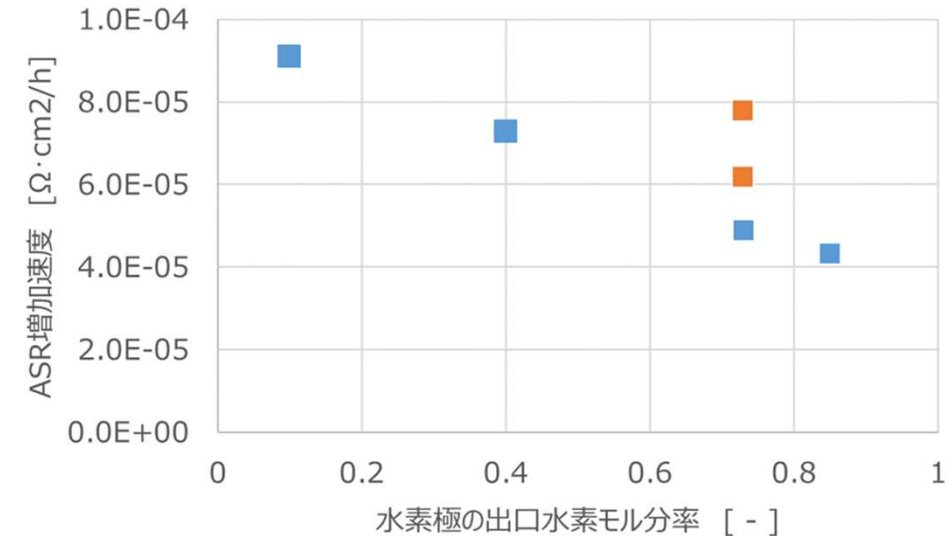
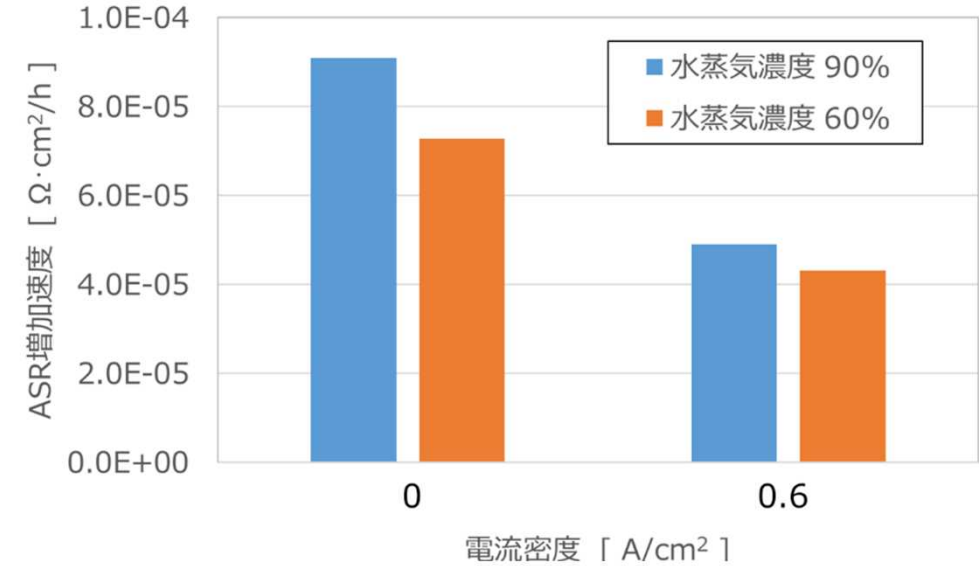
水蒸気濃度に依らず、電流密度が大きいと劣化は小さい

○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

○カソード出口水素濃度による影響

水素濃度が高い（供給水素濃度が高い／水蒸気利用率が
高い）と劣化は小さい



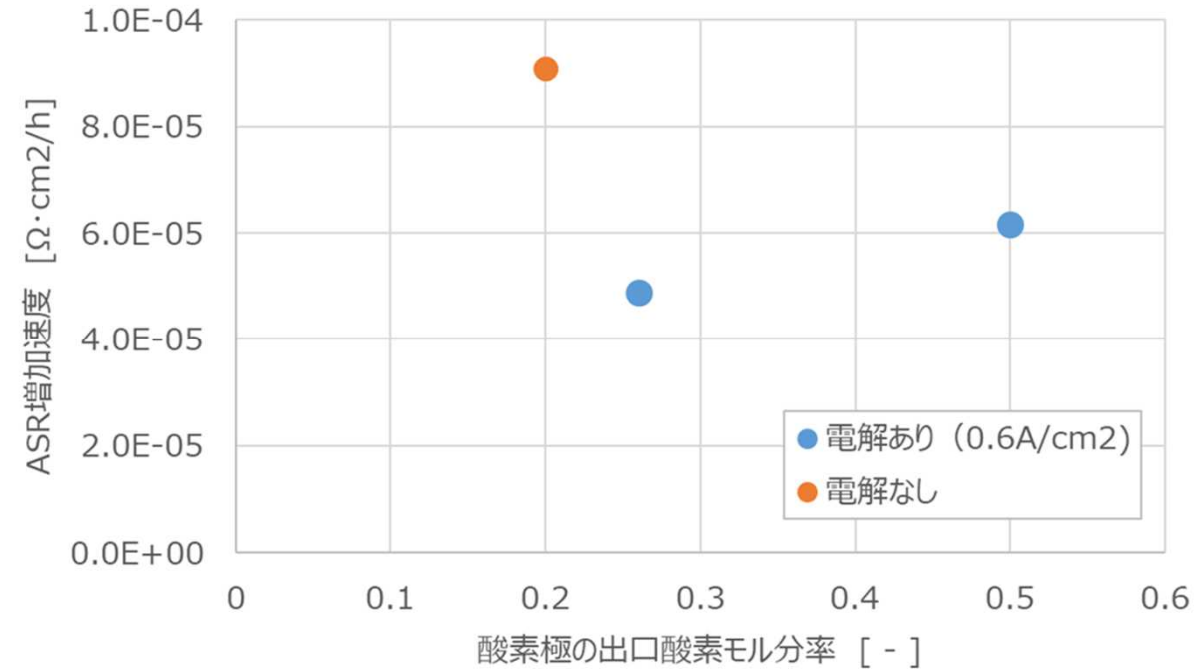
3. 研究開発成果について

④SOECスタック運転条件検討

○アノード出口酸素濃度の影響

供給ガス濃度、流量、電流密度を同一にした条件
／アノード空気流量のみをパラメータにした条件
にて比較検討を実施

アノード酸素濃度が低い方が劣化速度は小さい
電解運転を行うことで劣化速度は低減
スタック劣化影響度は
アノード雰囲気<カソード雰囲気



アノード出口酸素濃度と劣化速度の関係

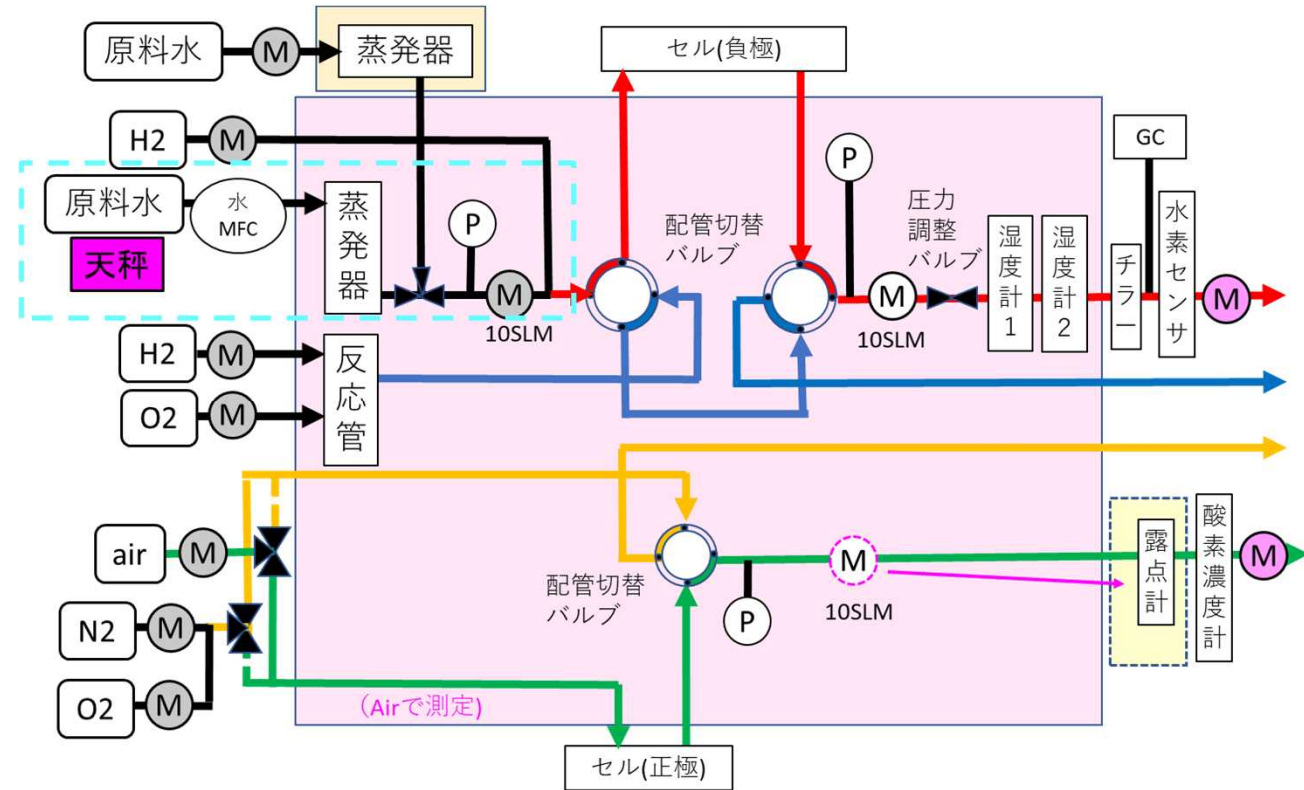
**スタック入口／出口ガス雰囲気、電流条件を基準に評価結果を整理
SOECスタック長寿命化可能な運転条件の設計指針を策定する**

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
- ・ 試験法規格素案を高精度および簡便に評価可能な試験体系を構築

⇒ 標準化への働きかけを検討中



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

4. 今後の見通しについて

○これまでに解明したSOEC劣化機構を踏まえ、～2022年度までに、SOEC長寿命化への改良施策／検証を行い、SOECセル・スタック高耐久化への設計指針を策定する。

○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。

○本事業完了後にはSOECの劣化および耐久性向上に関する要素的な知見を得ることが可能になる。残された課題は、セル作製技術／コストダウン技術／実証機の設計等が挙げられ、これらを踏まえ、今後はSOECシステムの実証を行う必要がある。

○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。