

### NEDO「カーボンリサイクル・次世代火力発電等技術開発/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

### 「CO2電解リバーシブル固体酸化物セルの開発」

### 一般財団法人電力中央研究所 国立大学法人東京工業大学

「カーボンリサイクル技術の共通基盤技術開発」成果報告会

2023/12/4







固体酸化物形燃料電池(SOFC)は発電効率が高く、また、逆反応で固体酸化物形 電気分解(SOEC)としてリバーシブルに利用することも可能である。これを用いて、 電力余剰時には、電解により直接回収CO2をCOまたは水蒸気と共電解して合成 ガスに変換(Power to Gas)し、電力不足時には水素によりCO2排出のないクリーン で高効率なSOFC発電を行うことができる。このため、リバーシブル固体酸化物セ ル・システムは、高い設備稼働率で需給調整可能なシステムとして利用できる。









本研究開発では、CO<sub>2</sub>を直接電気分解することにより有価なCOまたは合成ガス に変換すると同時に電力の需給調整が可能なシステムの根幹技術となるリバー シブル固体酸化物セル(rSOC)について、現行トップレベルのSOFCメーカーセル をリバーシブルセルとして評価し、技術的課題を明らかとする。あわせて、低コス ト・大面積化が可能な金属支持rSOCを次世代セルとして開発する。最終的に、 rSOCのためのシステムコンセプトを提案する。











Confidential

Tokyo Institute of Technology 4







	研究開発項目		2020年度	2021年度	2022年度			
1.	 O <sub>2</sub> 電解rSOCのポテンシャル検討							
	①CO2の電解性能評価および電解メカニズムの解明	電中研						
	②CO2電解・H2発電reversible-SOC性能評価および課題抽出	電中研						
2.	大規模CO2電解のための金属支持型rSOCの開発							
	①MS-rSOCセル大面積化基礎研究	東工大						
	②スタック要素技術開発	東工大						
	③単セル作動実証	東エ大(電中研)						
З.	次世代rSOC・システムのコンセプト提案							
	①rSOC・システムに関する技術動向調査	電中研·東工大						
	②システム解析によるSOECシステムの性能試算	電中研						
	③システム解析によるリバーシブルシステムの性能試算	電中研						
	④CO2削減ポテンシャルの評価	電中研·東工大						



### 当所独自開発の性能表示式によるSOFC耐久性評価



経過時間

性能決定要因分析								
~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~								

	Uf (%)	Uo2(%)	An入口組成(Dry)		Ca入口組成
条件 No.			H2/CO2 (%)	H2O (%)	O2 (%)
1	75	37.5	80/20	20	10
2	75	37.5	80/20	20	21
3	75	37.5	80/20	20	30
4	75	37.5	80/20	20	70
5	75	37.5	50/12.5	20	21
6	75	37.5	30/ 7.5	20	21
$\overline{\mathcal{O}}$	50	37.5	80/20	20	21

各時間でガス条件を変更して性能を取得し、 各性能要因を解析的に分離評価

### 特長

・耐久性試験中に性能決定要因を明らか にできることから、各部位毎の定量的な電 圧低下率が明らかにできる。

・解体時の分析対象を事前に絞り込める。





# RCRIEPISOEC性能表示式による性能評価



燃料電池の出力電圧Vは、一般的に式[1]で示すことができる。右図のAの範囲では、アノードおよびカソード過電圧は、 抵抗近似できる(式[2])。

$$V = E - \eta_{ne} - \eta_{ir} - \eta_a - \eta_c$$
<sup>[1]</sup>

$$\approx E - \eta_{ne} - (R_{ir} + R_a + R_c) \times J$$
 [2]

V:出力電圧、E:開回路電圧、 $\eta_{ne}$ :ネルンストロス、  $\eta_{ir}$ :内部抵抗損失、 $\eta_{a}$ :アノード過電圧、 $\eta_{c}$ :カソード過電圧、  $R_{ir}$ :内部抵抗、 $R_{a}$ :アノード反応抵抗、 $R_{c}$ :カソード反応抵抗、J:電流密度

ここで、開回路電圧およびネルンストロスは、ガス利用率・ ガス組成から計算できる。本手法では、式[3]の内部抵抗を 実測し、アノードとカソード反応抵抗については、経験的に ガス分圧や温度の関数として、式[4]および[5]で仮定するこ とができる。

 $R_{ir} = A_{ir} \times exp(\Delta H_{ir}/RT)$ 

 $R_a = a_0 \times P(H_2)^{\alpha} \times P(H_2O)^{\gamma}$ 

$$= A_a \times exp(\Delta H_a/RT) \times P(H_2)^{\alpha} \times P(H_2O)^{\gamma}$$

$$R_c = c_0 \times P(O_2)^{\beta} = A_c \times exp(\Delta H_c/RT) \times P(O_2)^{\beta}$$



参照元: 29th FCDIC Fuel Cell Symposium 「SOEC性能評価技術の開発 セル性能に基づくSOEC性能表示式の導出」

[3]

[4]

[5]



## CO<sub>2</sub>直接電解によるIV特性 およびCO生成率



Temperature:680 °C、Fuel:CO<sub>2</sub>=100 % @ U<sub>CO2</sub>=60% (370 mA/cm<sup>2</sup>) Oxidant:Air=100 % @ U<sub>O2</sub>=50 %相当 (370 mA/cm<sup>2</sup>)



### ◆本条件では、燃料極におけるCO2からCOへの直接電解の電流 効率がほぼ1であることを確認した。

参照元: 29th FCDIC Fuel Cell Symposium 「SOEC性能評価技術の開発 セル性能に基づくSOEC性能表示式の導出」



### CO2直接電解試験 20210803



•750℃、370mAcm<sup>-2</sup>(U<sub>CO2</sub>=30~50%)では安定に試験が可能。
 • U<sub>CO2</sub>=60%では、短時間に電圧が増大。







### SOEC条件での性能解析



- ・連続CO<sub>2</sub>電解後、OCVが12mV低下
- ・実測した内部抵抗の増大が観察された。

・解析からは、水素極過電圧および酸素極過電圧の極端な増大は観察されなかった。(ただし、 12mV分の電極過電圧を按分すると燃料極過電圧は10mV程度、酸素極過電圧は2mV増大する)



# 解体分析結果(燃料極)





初期品と比較した場合のNi含有率の差分:Δwt%

・燃料ガス流れ方向、電解質/燃料極との界面付近で燃料極の粗孔化が観察される。
 ・燃料極の電解質側のNi含有比率が少なくなっており、基板側のNi含有比率が多くなっている。
 →燃料極内のNiが電解質との界面付近から後退している。

© CRIEPI 2023









- ◆ リバーシブル試験時間:ECモード(昼間8h)はFCモード(夜間16h)の約半分。
- ◆ リバーシブル運転による性能への影響:SOFCモードよりもSOECモードの方が性能変 化率は約3倍程度大きい。
- ◆ SOFCモード: SOFC単独運転の基準性能変化率(-0.34%/kh\*)と比較して、リバーシブ ル運転を行うことにより、性能変化率が約4.4倍大きい。 \*SOFC長期耐久性試験: -0.34%/kh、10,000時間超運転[出典:ECS transactions Vol.91, No.1 p.801 (2019)]

© CRIEPI 2023

#### Confidential

Tokyo Institute of Technology 13





## <u>SOECでの性能評価</u>



- ◆ 試験前後で燃料極過電圧が32mV、IRが42mV増大した。
- ◆ 特に酸素極過電圧は38mVと顕著に増大した。

# R CRIEPI リバーシブル試験前後の性能評価



## <u>SOFCでの性能評価</u>





## 解体分析結果(燃料極)





初期品と比較した場合のNi含有率の差分:Δwt%

・燃料ガス流れ方向、電解質/燃料極との界面付近で燃料極の粗孔化が観察される。
・燃料極と電解質界面におけるNi含有比率が少なくなっており、基板側のNi含有比率が多くなっている。→燃料極内のNiが界面付近から後退している。







### ロ 金属支持固体酸化物形リバーシブル (MS-rSOC)コインセル構造



#### <u> 各層作製手法</u>

#### 金属メッシュ

溶射法: 大気プラズマ溶射 (APS; atmospheric plasma spraying) 基材: SUS材, 繊維径: ~8 μm, 板厚: 300 μm 溶射材料粉末: YSZ, LSCC, LSCF, NiO-YSZ

 $(^{*}LSCC; La_{0.6}Sr_{0.2}Ca_{0.2}CrO_{3}, LSGM; La_{1-x}Sr_{x}Ga_{1-y}Mg_{y}O_{3-\delta}, \ YSZ; \ Yttria \ Stabilized \ Zirconia, \ LSCF; \ La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.7}O_{3-\delta})$ 

### 【開発目標】

- 独自開発した金属支持型reversible-SOC(MS-rSOC)の大面積セル 100mm x 100 mmクラスのMS-rSOCを開発+金属基板作製、溶射技 術、電極材料セルデザインを検討
- ▶ 単セルスタックを製作し、MS-rSOCによるCO2電解および発電実証







### ロ MS-rSOCコインセルの製作手順



© CRIEPI 2023

Confidential

**Tokyo Institute of Technology 18** 



## 電気分解試験装置





Fig. 1 Schematic diagrams and a picture of the  $CO_2$  electrolysis system

- ▶ MS-rSOCは上下2本のセラミックス外管で挟み込み、接合部にはガラスシールを使用
- ▶ ガス流量は各マスフローコントローラー(MFC)で制御、電気化学測定装置を用いてセル特 性を分析、各出口ガスはガスクロマトグラフィー(GC)を用いて分析



# MS-rSOCの反応部と実験手順





© CRIEPI 2023

Tokyo Institute of Technology 20





### ロ 試験前後の断面SEM/EDX分析



- ・CO<sub>2</sub>連続電解試験後にSUS316Lメッシュ支持体の酸化(腐食)を確認
- ・腐食によりメッシュが膨張し、ガスの拡散性が悪化、加えてオーミック抵抗も増大
- ⇒高耐食金属メッシュを用いたMS-rSOC開発を検討









© CRIEPI 2023

Tokyo Institute of Technology 22



#### ロ 高耐食金属メッシュ支持体MS-rSOCコインセルのリバーシブル運転



Fig.1 高耐食金属メッシュ支持体MS-rSOCを用いたリバーシブル連続運転試験結果

- MS-rSOCコインセルを用いてSOFCとECのリバーシブル運転を実施、運転モード切替は供給ガスの制御により行い、試験は電流を切り替える形で30サイクル実施
- ▶ サイクル数が増加するに従いFC・ECで若干の性能劣化が確認されたものの、MS-rSOCコインセルのリバーシブル動作することを確認
- ⇒大面積セルのrSOC運転のための基礎的なデータを取得について予定通り完了

# R CRIEPI MS-rSOCの大面積セル製造検討





Confidential

**Tokyo Institute of Technology 24** 

R CRIEPI 大面積MS-rSOCのリバーシブル運転

#### ロ 大面積MS-rSOCの単セルスタック化

Fig. 1 大面積MS-rSOCの単セルスタック化写真

#### コ 大面積MS-rSOCのリバーシブル運転試験



- ▶ 作製した10cm角大面積MS-rSOCの 評価のため、インターコネクタを含む マニホールド構造やシール構造等の設 計や製作を検討
- ▶ 構造改善を加えた大面積MS-rSOCを 用いた単セルスタック化を作製し、リ バーシブル運転試験を実施
- ▶ 開発した大面積MS-rSOC単セルス タックを用いたSOECおよびFCのリ バーシブル運転を電流制御により実施、 動作を確認
- > 初期10サイクル程度で電圧の変化が 見られたものの、100h経過後も大き な性能劣化は確認されず ⇒目標とした性能を有する大面積MSrSOCの開発を達成、より長時間にお ける耐久性評価・改善は今後検討要素





SOECスタック周り

解析に用いたSOEC電解システム構成

(1)システム解析によるSOECシステムの性能試算(2021年度) CO2電解システムの熱物質収支解析(電解効率、COや合成ガス製造電力 等)を実施し、CO2電解システムにおける課題を明確化する。 (2) システム解析によるrSOCシステムの性能試算(2022年度) ⇒rSOCシステムコンセプトの提案



※Reactant conversion RC:H<sub>2</sub>O,CO<sub>2</sub>がH<sub>2</sub>,COになるまでの転換率
 ※システム効率[%] = 製造ガス熱量(LHV)[W] / (投入熱+電力(AC))[W]

図 SOECシステムのシステム効率比較

表記のシステム構成における熱物質収支解析によりシステム効率および合成ガ ス製造電力原単位を試算した。

<u>CO2電解システムの利点</u>

CO<sub>2</sub>直接電解システムでは導入ガスに水蒸気を用いないため、水の潜熱分の加熱が不要となるため、システム効率が高く、燃料製造電力原単位が小さい。

#### <u>CO2電解システムの課題</u>

一方、CO2電解は水蒸気電解より吸熱が大きく、SOECへより多くの入熱が必要となる課題がある。



## システム解析による リバーシブルシステムの性能評価



SOFC/SOECモードが同一のシステムで 実現できるように構成したrSOCシステム で熱物質収支解析を行い、rSOCシステム における課題を抽出した。

図 熱物質収支解析で用いたrSOCシステム構成

下記の順番で熱物質収支解析することでSOFC/SOEC両モードで動作可能なrSOCシステム解析を行った。

- 1. SOFCモード(H<sub>2</sub>発電)において燃料および空気電気加熱器を使用せず熱的に自立す る場合の機器構成、機器性能の条件を熱物質収支解析により算出した。
- 2. 1.で算出した値に基づいてSOFCモードと同一の機器構成、機器性能を想定したrSOC システムにおけるSOECモードでの特性を解析した。



## システム解析による リバーシブルシステムの性能評価



※Reactant conversion RC:H<sub>2</sub>O,CO<sub>2</sub>がH<sub>2</sub>,COになるまでの転換率

rSOCシステムにおいて、SOFCモード(H<sub>2</sub>発電)は発熱反応であるためシステムでは熱が余剰となる一方、SOECモードは吸熱反応であるため熱が不足する傾向にある。したがって熱物質収支計算をした結果、今後、rSOCシステム開発に必要な下記の指針を得た。

- ◆ 大きなスタック入出口温度差においても動作可能なスタック開発
- ◆ モード間での熱交換器容量の最適化および熱を平準化する蓄熱材などの技術開発
- ◆ FT合成などの後段プロセスとの熱の融通による水蒸気発生



CO2削減ポテンシャルの評価



#### 製造業における炭素循環・ゼロエミッション化への潜在需要

- 1. カーボンニュートラル(CN)の応用市場は、産業分野では鉄鋼、セメント、コンクリート、 化学品。民生分野で熱・燃料として、運輸部門で合成燃料として。
- 3. 鉄鋼業のCO<sub>2</sub>排出量は1.80億ton-CO<sub>2</sub>/年、産業部門の40%、日本全体の15%と量的に大きい
- 3. CNの検討対象は下水処理、エチレン・プロピレン製造、製鉄分野で可能性が高い。
- 4. 製鉄分野のCN取り組みはまだ端緒であり、CN貢献ポテンシャルの大きい分野。

#### ●高炉への炭素循環技術の導入による低炭素化効果

- MS-rSOCの鉄鋼分野に適応した検討を行った。 MS-rSOCの実験結果を基に評価をしたところ、 高炉排出CO<sub>2</sub>の11%の循環が前提とすると、0.04 億万ton-CO<sub>2</sub>/y規模のCO<sub>2</sub>排出削減、日本の鉄 鋼業全体のCO<sub>2</sub>排出量の2.4%程度の抑制効果 が推算された。
- 高炉でのCO2循環量増大のための検討が有効。 ただし、コークス(乾留石炭)を構造材料として用いるため、CO2循環に限界がある。









### ●シャフト炉へのrSOC応用

- 国内高炉をCH<sub>4</sub>燃料方式のシャフト炉とrSOC連携したCN製鉄システムに置き換えられるとすると。MS-rSOCの新規の実験結果を用いてポテンシャル評価より、CO<sub>2</sub>排出 削減量は約0.19億ton-CO<sub>2</sub>/yになり、鉄鋼業全体の年間CO<sub>2</sub>排出量(1.8億ton-CO<sub>2</sub>/y) に対して約11%の排出削減が見込まれた。
- 2. シャフト炉に適用した全rSOCをSOECモードにおける電解容量は1,770 MWeと試算された。
- SOFCモードで50%の発電容量(880 MWe)と仮定すると、水素駆動SOFCモードで年間の発電量は5,200×10<sup>6</sup> kWhとなる。この値は、製鉄分野で買電された年間電力量(7,400×10<sup>6</sup> kWh [9])の約70%と推算された。



### シャフト炉へのMS-rSOCの応用

神戸製鋼所,ミドレックスプロセス https://www.kobelco.co.jp/products/ironunit/dri/dri04.html

#### Confidential







- ●運輸部門(旅客・貨物自動車、船舶等)への応用
- 1. LNG燃料船でのCO2回収が検討されており、rSOCからのCOと水素からメタンを再生し、 船舶燃料として循環利用することが可能。運輸部門はrSOCの新たな応用分野と期待。
- 日本の運輸部門では0.94 億ton-CO<sub>2</sub>/yが排出されている。運輸部門全体へのCO<sub>2</sub>回 収、rSOCの適用が可能と仮定すれば、運輸部門の10%(鉄鋼業と同水準の削減割合 と仮定)にrSOCによるCO<sub>2</sub>資源化を行った場合、0.09 億ton-CO<sub>2</sub>/yの削減効果が期待 できる。



MS-rSOCによるCH<sub>4</sub>再生循環利用

川崎汽船、"世界初"船上でのCO2回収試験 を実施、2020/8/31 https://www.kline.co.jp/ja/news/csr/csr-6181234315146271345/main/0/link/200831J A%20.pdf 日本郵船、日本初のLNG燃料自動車専用船 SAKURA LEADER, 2020/10/28, https://www.nyk.com/news/2020/20201028\_ 01.html

鉄鋼業および運輸部門に炭素循環システムとしてrSOCシステムを適用した場合、合計で 0.21億ton-CO<sub>2</sub>/yのCO<sub>2</sub>削減量が試算された。我が国の全CO<sub>2</sub>排出量(11億ton-CO<sub>2</sub>/y) の1.8%に相当するCO<sub>2</sub>削減ポテンシャルがあると判断された。







## ①CO2電解rSOCのポテンシャル検討

- ・ $CO_2$ 電解メカニズム:  $CO_2$ が直接COに電解する(電流効率100%)ことを示す。
- ・1,000時間以上のSOFC/SOECリバーシブル連続試験を実施し、SOFCモードよりも SOECモードの性能劣化が大きいことがわかった。
- ・燃料極/電解質界面のNiの消失および空隙の粗大化により、性能劣化主要因である 内部抵抗ロスや燃料極過電圧が増大することを明らかとした。
- ・これら性能劣化要因および劣化現象はSOECやrSOCの電解に伴う特有な劣化現象 であり、今後、性能面・材料面の技術開発課題となる。

### ②大規模CO<sub>2</sub>電解のための金属支持型rSOCの開発

- ・ $CO_2$ 電解のための金属支持型セル(MS-rSOC)開発を実施した。
- ・高耐食性を有するNi合金メッシュを支持材として用いることで、金属腐食を大幅に抑制し、連続試験後においてもMS-rSOCが安定した電解性能を示すことを確認した。
- ・大面積化MS-rSOC開発のため、大面積セルむけの構造および製造法検討を実施し、 反応層の皮膜割れやセルの変形が殆ど生じない製造条件を取得した。
- ・作製した一辺10cm四角形状の大面積MS-rSOCを用いて単セルスタック化を実施し、 リバーシブル運転試験を通じて100h程度の初期繰り返し反応特性を確認した。







### ③次世代rSOCシステムコンセプト提案

・CO2電解システムの熱物質収支解析を実施し、CO2電解システムにおける課題を明確化すると共に、rSOCシステムコンセプト(開発指針)を提示した。
 ・鉄鋼業および運輸部門に炭素循環システムとしてrSOCシステムを適用した場合、我が国の全CO2排出量(11億ton-CO2/y)の1.8%に相当するCO2削減ポテンシャルがあることを示した。









NEDO「次世代FT反応と液体合成燃料一貫製造プロセスに 関する研究開発」事業に追加公募で参画 主に、SOEC共電解とFT合成による液体合成燃料の一貫製 造に向けたSOEC共電解技術の実用化への取り組み