

固体酸化物形水電解技術の大規模水素製造システムへの適用

Application of Technologies for High-Temperature Steam Electrolysis in Solid Oxide Cells to Large-Scale Hydrogen Production Systems

吉野 正人 YOSHINO Masato 長田 憲和 OSADA Norikazu 長谷部 千人 HASEBE Kazuto

カーボンニュートラルの実現に向けた動きの中で、再生可能エネルギー（以下、再エネと略記）発電電力を用いた二酸化炭素（CO₂）フリーな水の電気分解（電解）による水素製造技術の開発・導入が加速している。

東芝エネルギーシステムズ(株)は、高温で水蒸気を電解することで高効率化が期待できる固体酸化物形水電解技術の開発を進め、小型のセルにて、既に電流密度0.8 A/cm²以上の初期電解性能と4～5年の耐久性にめどを得ている。今回、安価な構成材料を適用した改良仕様のセルを用いて、従来仕様セルと同等の初期電解性能を達成した。また、500 kW級電解システムの設計及び製造プロセス開発を推進しており、大規模水素製造システムの早期実用化を目指している。

The development and introduction of water electrolysis technologies for carbon dioxide (CO₂)-free hydrogen production using power generated by renewable energy sources have been progressing worldwide in recent years, as part of the movement toward the realization of carbon neutrality.

Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation is continuing its efforts to develop technologies for high-temperature steam electrolysis in solid oxide cells in order to make more effective use of exhaust heat from existing power generation plants and industrial systems. We have already developed a small electrolysis cell that achieves an initial current density of more than 0.8 A/cm² and provides adequate durability for four or five years. We have now developed an improved small electrolysis cell composed of low-cost materials, whose initial performance is comparable to that of the conventional cell. We have also been making efforts to promote the design of a 500 kW-class electrolysis system and the development of manufacturing processes for this system with the objective of achieving the practical implementation of large-scale hydrogen production systems at an early stage.

1. まえがき

カーボンニュートラル実現への動きが加速する中、再エネ発電や原子力発電などによる電力を使って製造したCO₂フリーな水素を用いて、炭化水素系化合物やアンモニアなどの化石燃料の代替物質を製造する技術開発及び実証が活発に行われている。しかしながら、このような持続可能な社会へシフトしていく新たな流れは、世界の経済活動や地域情勢などを鑑みた場合、相応の時間を要すると考えられる。そのため、従来の化石燃料由来の発電システムも含めたエネルギーミックスにおいて、化石燃料発電システムの割合を徐々に減らすとともに、化石燃料の持つポテンシャルを最大限活用することが必要である。その一つが、排熱利用である。火力発電や原子力発電におけるエネルギー変換効率、火力発電のコンバインドサイクルで55%以上、原子力発電では33%程度であり、発電に利用できないエネルギーは熱として排出される。これを有効に使うことができれば、燃料消費量当たりのCO₂排出量の削減が可能である。

また、産業システムにおいても、多くの分野で化石燃料を利用し、CO₂を排出している。例えば、鉄鋼産業ではCO₂

排出量が非常に多く、削減要求が大きい。製鉄では、コークスを用いて鉄鉱石を還元して鉄だけを取り出すときに、CO₂が発生する。将来に向けた新技術として、コークスの代わりに水素を使って還元する水素還元製鉄技術の研究開発も進められているが¹⁾、現状は、鉄鋼産業以外にも含めて、排熱などを有効利用してエネルギー効率を向上させるなど、CO₂排出削減に取り組んでいる。

このように、CO₂排出量の削減には排熱の有効利用が重要であるが、熱エネルギーを利用した水素製造方法の一つに高温水蒸気電解がある。水電解は、再エネを用いることでCO₂フリーな水素が製造できるが、特に高温水蒸気電解は、ほかの水電解手法と異なり、水を水蒸気の状態で電解し、その際の電解エネルギーの一部を熱エネルギーで補うことができる。そのため、既存の発電や産業システムの排熱を活用でき、また、製造した水素をプロセスに利用することも可能であり、一般に、規模が大きいこれらのシステムとの親和性が高いと考えられる。更に、高温水蒸気電解技術による水電解セルは高温で作動することから、規模が大きいほど効率が良く、大規模水素製造に適している。

そこで、東芝エネルギーシステムズ(株)では、高温水蒸

気電解技術による水素製造システムの実現のために、材料レベルの研究からシステム設計・製作までの一連の開発を推進している。ここでは、固体酸化物形電解セル(SOEC)を用いた高温水蒸気電解技術(以下、固体酸化物形水電解技術と略記)について、その特長、及び当社の開発状況について述べる。また、この技術を適用した水素製造システムの性能評価手法についても併せて述べる。

2. 固体酸化物形水電解技術

2.1 各種の水電解手法の比較

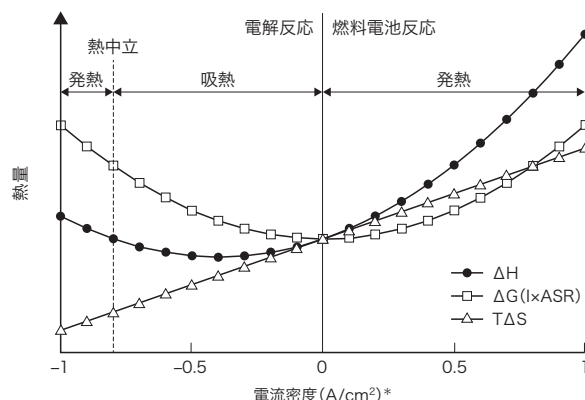
水電解手法は、電解質の種類や動作温度などによって幾つかのタイプに分類され、主に、低温動作のアルカリ水電解、PEM (Polymer Electrolyte Membrane) 水電解、及び高温動作の固体酸化物形水電解に分けられる。アルカリ水電解とPEM水電解は、100℃未満の低温で水電解を行う手法である。このうち、アルカリ水電解はセルの大面积化が可能で商用実績が豊富であることが特長である。また、PEM水電解は高電流密度まで電流を流すことが可能なためコンパクトなシステムを構築でき、高純度水素が得られることが特長である。一方、固体酸化物形水電解は500℃以上の高温で水蒸気を電気分解する手法であり、電解エネルギーの一部を熱エネルギーで賄うことができるため、電解効率が高いことが特長である。これについては、次節で詳細に述べる。

2.2 固体酸化物形水電解の原理及び特長

固体酸化物形水電解は、原理的に電解条件によって吸熱/熱中立/発熱と動作モードが変化する特徴を持つ。図1にその概念図を示す。横軸は電流密度、縦軸は熱量を表し、電流密度=0 A/cm²を境に、左側が電解反応の領域、右側が燃料電池反応の領域となる。電解反応は本来吸熱反応であるが、電解セルに電流が流れることでジュール熱が発生する。これに伴い、反応熱とジュール熱のバランスが変わると、動作モードが変化していく。吸熱動作モードでは熱エネルギーが不足していることから、高温の廃熱などを活用できれば高い電解効率を得られる。一方、発熱動作モードは熱エネルギーが十分供給できる状態であり、外部からの熱供給は不要であるが、過剰な場合は効率が低下する。

2.3 固体酸化物形水電解セルの構造及び使用材料

固体酸化物形水電解に用いる電気化学セル(以下、固体酸化物形水電解セルと略記)は、主に、固体酸化物を電解質に用い、その両面に電極(水素発生電極(カソード)及び酸素発生電極(アノード))が形成された構造を持つ。図2に電気化学セルの基本構造及び、代表的な使用材料を示

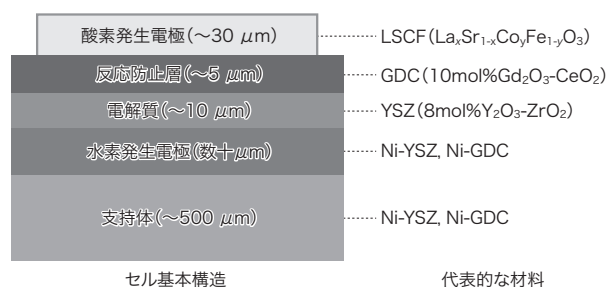


ΔH:エンタルピー変化 ΔG:自由エネルギー変化 T:温度
 ΔS:エントロピー変化 I:電流 ASR:実効面積抵抗
 *発電時の値を正、電解時の値を負として表示

図1. 電解反応と燃料電池反応での吸熱・発熱特性

電解セルに電流が流れることで発生するジュール熱と反応熱のバランスが変わることから、運用方法や周辺条件によって吸熱/熱中立/発熱の動作モードを変えることができる。

Relationship between current density and heat during electrolysis and power generation of fuel cell



セル基本構造 代表的な材料
 *括弧内は、各部の厚さ
 La:ランタン Sr:ストロンチウム Co:コバルト Fe:鉄 Gd:ガドリニウム
 Ce:セリウム Y:イットリウム Zr:ジルコニウム O:酸素 Ni:ニッケル

図2. 固体酸化物形水電解セルの基本構造及び代表的な材料

固体酸化物形水電解セルは積層構造体であり、主に、固体酸化物を電解質に用い、その両面に水素発生電極及び酸素発生電極が形成された構造を持つ。

Basic structure and main materials of solid oxide electrolysis cell

す。固体酸化物電解質は一般的には酸素イオンを伝導する機能を備え、ガスが透過しない緻密な構造体であり、安定化ジルコニアなどが用いられる。カソードは水分子を解離させて水素分子を生成する機能及び電子とイオンを伝導する機能を備え、また、その反応活性サイトに水分を拡散させ、生成した水素を移動させるための多孔質構造を持つ。触媒活性及び電子伝導を担うニッケル(Ni)などの金属成分と、イオン伝導を担う電解質成分の混合体が主に用いられる。アノードはカソードから電解質を経て移動してきた氧化物イオンから電子を引き抜いて酸素分子を生成する機能及び電子とイオンを伝導する機能を備え、また、その反応活性サイ

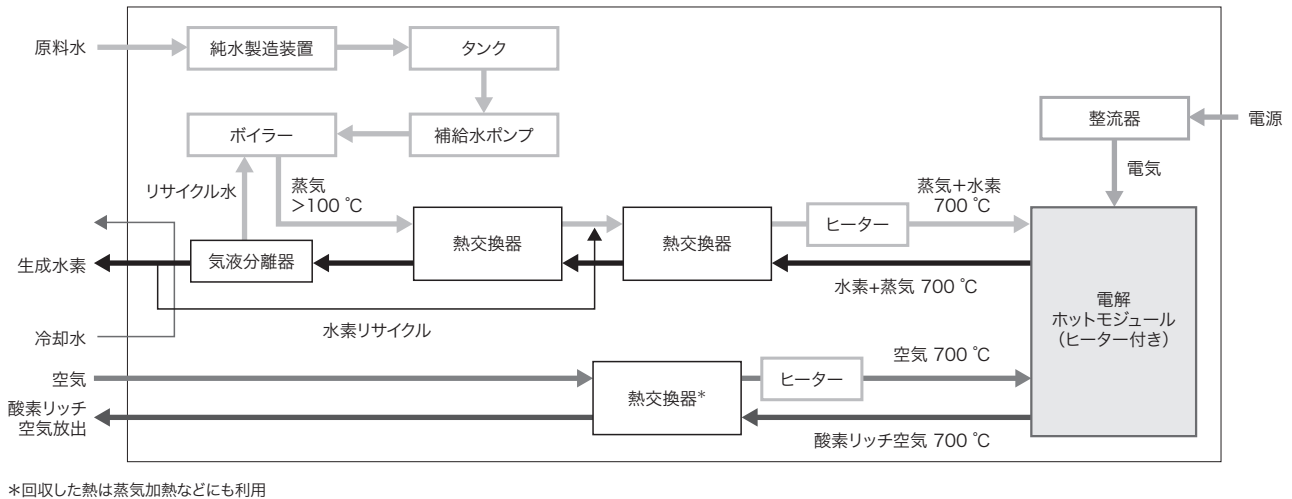


図3. 水素製造のシステムフロー概念図

固体酸化物形水電解で生成した水素及び酸素は非常に高い熱エネルギーを保持しており、これを熱交換で回収し、水蒸気発生や水蒸気過熱に用いることで、排出エネルギーを再利用でき、システム効率の向上が可能となる。

Conceptual flow diagram of hydrogen production system using high-temperature steam electrolysis technologies

トで生成した酸素を移動させるため多孔質構造を持つ。触媒活性や電子・イオン伝導性を備えた金属酸化物などが主に用いられる。

形状については、アルカリ水電解やPEM水電解に用いる電解セルは平板型であるのに対して、固体酸化物形水電解セルは、平板型や、円筒型、円筒平板型、ハニカム型など、任意の形状に作製できるのが特長である。一方で、1セル当たりの反応有効面積を、例えば1,000 cm²以上になどに大面積化することは難しいため、複数のセルを組み合わせるスタック化やモジュール化により反応面積を増やしている。

2.4 固体酸化物形水電解を用いた水素製造システム

固体酸化物形水電解を用いた水素製造は、600～1,000℃の高温で水蒸気を電気分解するため、水蒸気を加熱することが必要である。一方で、固体酸化物形水電解で生成した水素及び酸素は非常に高い熱エネルギーを保持しているが、生成した水素や酸素を貯蔵・利活用する場合は室温以下程度まで冷却する必要がある。この高温の水素及び酸素の熱エネルギーを低温の水又は水蒸気との熱交換により回収し、水蒸気発生や水蒸気過熱に用いることで、排出されるエネルギーを再利用し、システム効率を向上させることが可能となる。図3にシステムフロー概念図を示す。このシステムは主に、純水製造装置や、ボイラー、熱交換器、予熱器、電解モジュール、冷却器、気液分離器、整流器などから構成される。温度差が大きいため、熱交換器の台数や熱回収効率の最適化設計がシステム効率化に向けて重要である。

3. 固体酸化物形水電解セルの開発状況

3.1 電解セルの構成材料コスト削減及び大型化

当社は、これまでに、効率良く水蒸気の電気分解を行い、かつ、その性能を長期に維持可能な、高温水蒸気電解に適した電極材料やセル構造の開発を行ってきた。小型の性能評価用セルを用いた評価では、運転温度700℃、セル電圧1.3V(熱中立点)の動作条件下において、電流密度0.8 A/cm²以上の初期電解性能を達成し⁽²⁾、また、このセルを用いた連続運転(温度と電流密度を固定)において1,000時間当たりのセル電圧上昇率を0.3%以下に抑えることに成功した⁽³⁾。このセル電圧上昇率から、10%の電圧上昇率を設計運転寿命とした場合、4～5年程度の耐久性が見通せている。

一方で、実用化を考えると、セルコストの削減が必要となる。コストに影響する要因としては、構成材料や、材料使用量、製造条件、寸法、歩留まりなどが挙げられる。今回、当社が開発した高耐久性を持つセルの構成材料の一部をより安価な材料に変更した改良仕様のセルを試作し、従来仕様のセルとの性能比較を行った。図4に、試作した電解セルの初期電解性能(運転温度700℃における電流-電圧特性)の比較を示した。小型セルで従来仕様と改良仕様のセル特性を比較したところ、セル電圧1.3Vでの電流密度が従来仕様では1.0 A/cm²を示したのに対して、改良仕様では0.9 A/cm²と若干低いながらもほぼ同等の性能が得られ、材料変更がセルの初期電解性能に及ぼす影響が小さいこと

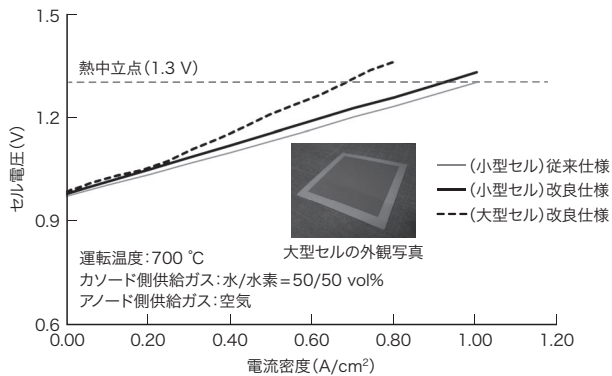


図4. 従来仕様と改良仕様のセルの初期特性比較

低コストの改良仕様セルの電気分解における電流密度－電解電圧特性は、小型セルでの評価においては、従来仕様セルと同等であることが確認できた。

Comparative evaluation of initial performance of conventional and improved small electrolysis cells

を確認した。また、改良仕様セルについて、図4中に示したような110 mm × 110 mmの寸法の大型セルの試作を実施した。この大型セルと小型セルの初期電解性能を比較したところ、セル電圧1.3 Vでの電流密度が、小型セルでは0.9 A/cm²であったのに対して、大型セルでは0.7 A/cm²であり、若干の性能低下が見られた。性能低下要因としては、セルと給電部材との接触抵抗やセル電極面内の電流分布・流配分布などに起因するものと推測する。今回試作した大型セルは、その製造歩留まりが90%以上になるように製造プロセスやセル仕様の適正化の検討を併せて進めており、今後、性能や歩留まりを改善しながらコストダウンを図っていく。

3.2 水素製造システム熱及び質量バランスの評価

2.4節で記載した固体酸化物形水電解で用いた水素製造システムの機器構成を基に、電力容量500 kW級の電解システムのプロセスフローダイアグラムを作成した。同時に、熱及び質量バランスの計算を実施し、システム全体の水素製造原単位や、水蒸気発生や熱交換、気液分離などの電解セルモジュール以外のシステム部分 (BOP: Balance of Plant) の電力消費量などについて、評価した。

表1に500 kW級電解システムの電力消費量の内訳を示した。500 kW級電解システムのうち、定格の電解電力を400 kWとして電解セルの運転条件を仮定し、そのときの流体組成や流量を設定し、熱及び質量バランスの計算を行った。400 kWの電解電力に対してBOPに必要な電力は約89 kWであり、そのうち、水蒸気発生を担う電気ボイラーの消費電力が最も大きく約80 kWが必要であった。仮に、外部から水蒸気が燃料として供給可能な場合、電気ボイラーや水供給ポンプ、純水製造装置などが削減でき、水素

表1. 500 kW級電解システムの電力消費量の内訳

Breakdown of power consumption of 500 kW-class electrolysis system

システム構成機器	消費電力
電解モジュール (定格)	400 kW
電気ボイラー	79.0 kW
予熱ヒーター	6.4 kW
コンプレッサー	2.3 kW
ポンプ、ファンなど	1.7 kW
合計	489.4 kW

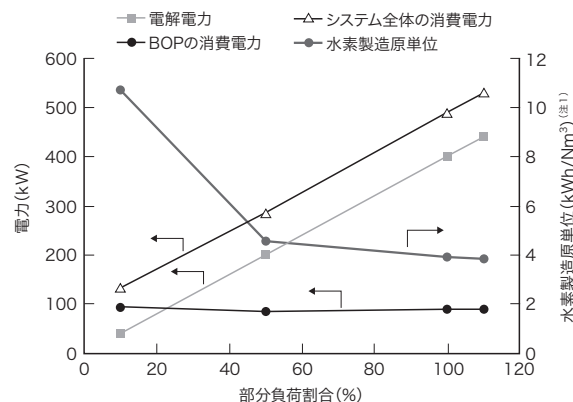


図5. 500 kW級電解システムの部分負荷運転時の消費電力及び水素製造原単位

部分負荷で電解運転するケースを想定した熱及び質量バランスの計算により、消費電力及び水素製造原単位を求めた。

Power consumption and hydrogen production efficiency during partial load operation of 500 kW-class electrolysis system

製造原単位の向上が期待できる。

また、このシステムを部分負荷で電解運転するケースを想定して熱及び質量バランスの検討を行った結果を図5に示す。横軸の電解セルに供給する電解電力 (定格を100%とする) を変化させて、縦軸に必要な電力及び水素製造原単位 (換算値) を示した。システム運転条件として、入り口側の流体組成や流量を定格運転条件で一定とし、電解セルに供給する電解電力を変化させた。部分負荷運転がBOPの電力消費に及ぼす影響を把握することを目的として行ったため、この検討では電解電力変化による電解セルの吸・発熱やモジュールへの熱補償などは考慮に入れず、電解モジュール部分に供給する電解電力は一定と仮定した。図5より、電解セルに供給する電解電力を変化させても、BOPの電力消費は大きくは変化せず、90 kW前後の一定値を示すことが分かった。また、水素製造原単位に換算した場合、負荷条件が小さくなるのに伴って原単位は大きくなり、50%

(注1) Nm³は、0°C、1気圧の状態に換算した体積。

以下で非常に大きくなる傾向を示した。これは、部分負荷運転においてBOPの電力消費量が大きく変化しないことによるものと考えられる。

今後、電力変動に対応して流体条件を変化させる場合、時定数が大きく異なることから応答性が低くなることへの対応や、熱交換器やスタックの圧損や流配などが大きく変動するため広範囲な動作条件をカバーできる仕様が必要なこと、などの課題に対処可能なシステム運転条件や運用方法の検討を行っていく。

4. あとがき

固体酸化物形水電解は、電解エネルギーの一部を熱エネルギーで賄うことで電解電圧を低く抑えられ、また、比較的高い電流密度条件で運転可能なため、電解性能が高い。一方で、高温動作のためシステムの急速な起動停止などは難しいこと、熱保持が必要なことなどから、設置面積などの制約が小さく、大規模かつ起動停止が少ない運転や排熱を持つ大規模システムに併設し、熱利用するケースに適した水電解手法と考える。当社では、現在、SOECの実用化に向けて、500 kW級プロトシステムの開発・設計を加速・推進している。

この研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)からの委託事業「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」での「高温水蒸気電解技術の研究開発」(2018年度～)で実施した。

文 献

- (1) 三輪隆, 奥田治志. 環境調和型製鉄プロセス技術開発(COURSE50). 日本エネルギー学会誌. 2010, **89**, 1, p.28-35.
- (2) Osada, N. et al. "High Performance Solid Oxide Electrolysis Cells (SOECs) for Hydrogen Production". International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach, FL, 2018-1, Hilton Daytona Beach Resort and Ocean Center, The American Ceramic Society. 2018, 3S-007-2018.
- (3) 長田憲和. 高温水蒸気電解セル高性能化に関する取り組み. 溶融塩および高温化学. 2020, **63**, 2, p.65-69.



吉野 正人 YOSHINO Masato

東芝エネルギーシステムズ(株)
エネルギーアグリゲーション事業部 燃料電池設計部
電気化学会会員
Toshiba Energy Systems & Solutions Corp.



長田 憲和 OSADA Norikazu, Ph.D.

東芝エネルギーシステムズ(株)
エネルギーシステム技術開発センター 化学技術開発部
博士(工学) 電気化学会・セラミックス協会会員
Toshiba Energy Systems & Solutions Corp.



長谷部 千人 HASEBE Kazuto

東芝エネルギーシステムズ(株)
エネルギーアグリゲーション事業部 水素エネルギー技術部
Toshiba Energy Systems & Solutions Corp.