

高効率水素製造技術 SOEC(高温水蒸気電解)の要素技術開発状況

Recent Status of SOEC (Solid Oxide Electrolysis Cell) Development



金巻 裕一*1
Yuichi Kanemaki

末森 重徳*1
Shigenori Suemori

眞竹 徳久*2
Norihsa Matake

松本 啓吾*3
Keigo Matsumoto

加藤 雅之*4
Masayuki Kato

森川 朋子*5
Tomoko Morikawa

カーボンニュートラル社会の実現に向けたエナジートランジションがグローバルに加速する中で、燃料や化学合成、その他産業利用に向けたエネルギー、原料として水素が注目されており、三菱重工業株式会社でも各手法の水素製造装置について開発に取り組んでいる。グリーン電力で水・水蒸気を電気分解してグリーン水素を製造する方法の中で最も高効率な高温水蒸気電解について、2020年代後半の商用化を目指して開発を進めており、本報では主に要素技術の開発状況としてセルスタック試験の結果について紹介する。

1. はじめに

地球温暖化問題の解決は人類の重要な課題であり、気候変動枠組条約締約国会議(COP)をはじめとする、国際的な気候変動対策への気運の高まりを受けて、日本国政府は2020年10月、2050年までに温室効果ガスの排出を全体としてゼロにする“カーボンニュートラル”を目指すことを宣言した。三菱重工業株式会社(以下、当社)は、既存の火力発電設備のエナジートランジションを進めることにより、社会的負担を最小化しながら、現実的かつ早期にカーボンニュートラル社会を実現することを目指している。

カーボンニュートラルの達成に向けては、再生可能エネルギーの普及に加え、出力変動への対応のために、蓄エネルギー技術の導入が不可欠である。一般的に短時間の蓄エネルギーにはリチウム電池が有利とされ、数日・数週間単位の比較的長期間には、貯蔵・輸送が可能な水素など化学エネルギーへの変換が必要とされている。

当社では、1980年代より、固体酸化物形燃料電池 SOFC (Solid Oxide Fuel Cell, 以下 SOFC)、固体高分子形燃料電池 PEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell)、プロトン交換膜 PEM (Proton Exchange Membrane) 水電解による水素製造といった化学エネルギー変換技術を用いた製品開発に取り組んできた。その中で、SOFCの技術を展開することで電解水素製造技術の中で圧倒的高効率を誇る高温水蒸気電解 SOEC (Solid Oxide Electrolysis Cell, 以下 SOEC)の開発に取り組み、2030年頃より立ち上がると予測されている水素需要に合わせて2020年代後半に商用化するべく開発を進めている。

更に SOEC では、二酸化炭素と水蒸気を同時に分解して水素・一酸化炭素を製造できる、いわゆる“共電解”を行うことができ、持続可能な航空燃料 SAF (Sustainable Aviation Fuel, 以下

*1 総合研究所 エナジー研究推進部 主席研究員

*2 総合研究所 伝熱研究部 主席研究員

*3 総合研究所 エコシステム研究推進部 次長 博士(環境学)

*4 エナジードメイン GTCC 事業部 水素技術推進室 主席プロジェクト統括

*5 エナジードメイン 技術戦略室 主席技師

SAF)や e-Fuel 等の合成燃料の原料を製造することも可能であり、この共電解技術についても並行して開発を進めている。

本報では、脱炭素社会の実現に必要な不可欠である電解水素製造技術、及び合成燃料製造技術に適用する SOEC の要素技術開発状況について解説する。

2. SOEC の概要

当社は 1980 年代より SOFC の開発に取り組み、250kW 級 SOFC-マイクロガスタービンハイブリッドシステムを実用化し、製品を顧客に納入してきた。この SOFC 技術を SOEC に展開することで早期に実用化に結び付けようと開発を推進している。

SOEC は水蒸気の分解に必要なエネルギーの一部を熱として供給することができるため、入力電気エネルギーに対する生成水素を燃焼した際の発熱量の比であらわされる電解効率は、低温水電解と比べて高いというメリットがある。

当社独自の円筒横縞型 SOFC/SOEC のセルスタックは、他社、各国の研究機関等で開発が進められている平板積層型と比較して、製品水素及び原料水蒸気の流路と空気の流路との間を隔離するためのシール部は、セルスタックの両端円周部 2 箇所のみとなるため本質的にリークが少ない構造であり、さらにはセルスタック長手方向の数百℃の温度分布にも耐える堅牢性を有しているのが特長である。この温度分布を許容できる特長を活かし、電流密度(電解を行う素子の単位面積当たりの電流)を大幅に増加させて使用することができ、出力密度を大きくすることができる。

円筒形 SOEC の基本要素であるセルスタックの構造を図 1 に示す。ガス透過性のあるセラミクス製の構造部材である基体管の外表面に、電解反応を行うセル(水素極/電解質/空気極の積層体)を形成し、電子導電性セラミクスのインターコネクタで各セル間を電氣的に直列に接続している。このセルスタックを数百本束ねてカートリッジを構成し、カートリッジを容器の中に格納したものをモジュールと呼んでいる。図 2 に SOEC 水素製造システムの概念図を示す。SOEC モジュールの他、再循環ブロワ等から構成される。

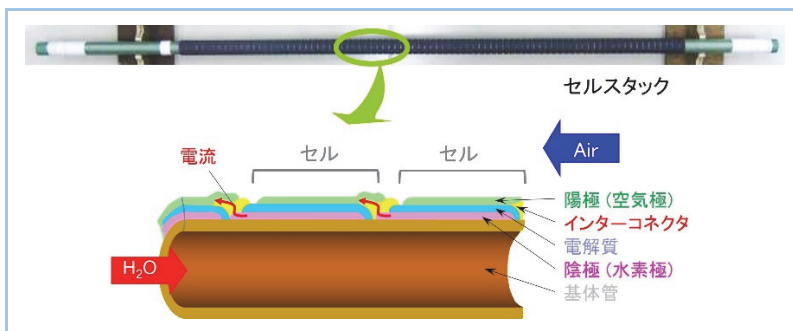


図1 セルスタックの構造

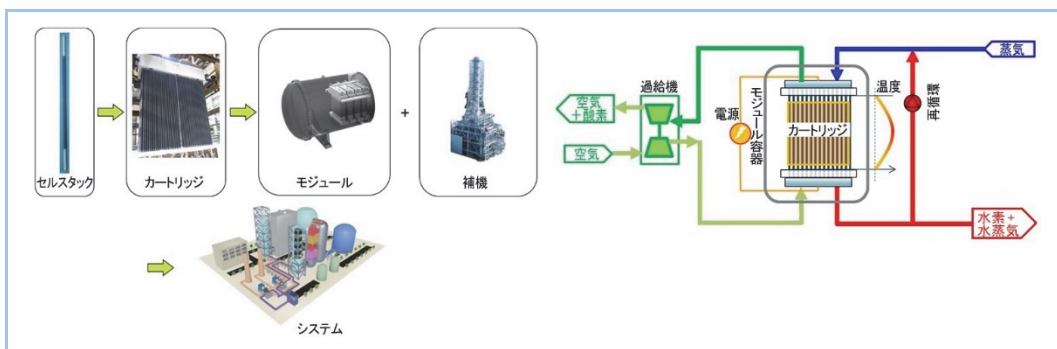


図2 SOEC システムの構成

現在、実用化済の SOFC のセルスタック、カートリッジ基本構造を SOEC に転用した SOEC 展示デモ機を 2024 年 3 月から高砂水素パークにて稼働させた。今後出力密度を上げた、より商品性の高い SOEC の開発を行うため、その礎となる要素試験や数値解析、システム構成に関する検討、及び新型 SOEC セルスタックの開発を並行して行っている。本報では主にセルスタックの SOEC 水素製造要素試験結果、及び共電解要素試験結果について報告する。

3. 要素技術開発状況

前章で述べたセルスタック 1 本(以降、単セルスタックと称す)について、**図 3** に示す要素試験装置を用いて電解性能試験、耐久試験、共電解試験を実施中である。カートリッジ化、モジュール化した際には自己発熱等で熱自立できるが、単セルスタックのみでは周囲への放熱が大きくなるため、本試験装置では電気ヒータで外部よりセルスタックを加熱して、試験を行っている。以下、試験結果の一例と今後の展開について述べる。

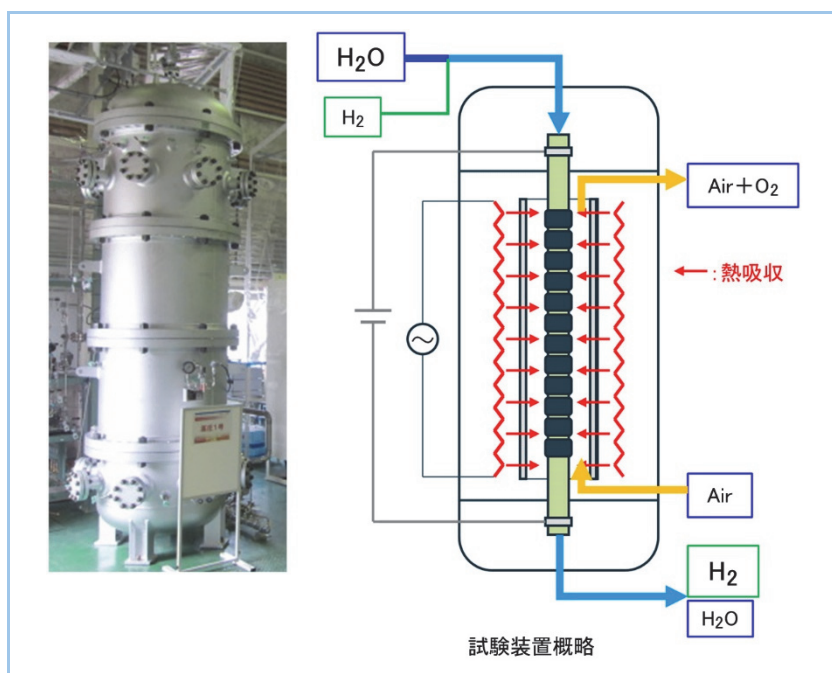


図3 SOEC 要素試験装置

3.1 水素製造(高温水蒸気電解)

(1) 単セルスタック電解性能試験結果

現行の SOFC セルスタック 1 本を用い、SOEC として電解試験を行った結果を SOFC の発電出力と併せて**図 4** に示す。SOFC と比べて SOEC では、電流密度を約 5 倍高めることができ、その際の水素出力は発熱量(高位発熱量 HHV)換算で SOFC 発電出力の約 10 倍程度が見込めることが判っている(図 4(a))。

圧力依存性についても試験を行っており(図 4(b))、圧力による性能(I-V 特性)変化についても取得している。これらの試験結果を基に、市場で要求される圧力レベルの水素製造に適した電解圧力と製品水素の昇圧動力の最適化検討を行っている。

電流効率計測結果を図 4(c)に示す。電流効率は、SOEC に投入した電荷(電流)がどれだけ有効に水素生成に使われたかを表す指標であり、理論発生水素量に対する実際に発生した水素量の比で表される。SOEC では水素・水蒸気側と空気・酸素側が緻密膜で分離されているため、生成水素が空気側にリークすることはほぼなく、印加した電流もほぼロスなく電解に寄与する(ごく一部、リーク電流として電解に寄与しない部分がある)ため電流効率は略 100%となる。試験結果からも電解量が少ない低電流では、リーク電流やごく微量のクロスリークの影響が相対的に大きく出るが、高電流になるにしたがってその影響が薄れ、電流効率は略 100%となる。

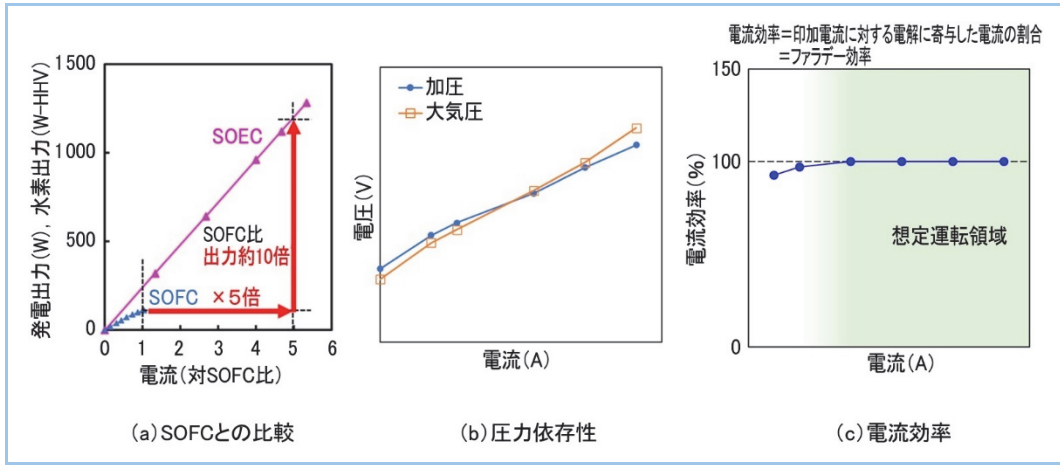


図4 水蒸気電解 要素試験結果

(2) 単セルスタック耐久試験結果

現行 SOFC と同一電流での耐久試験を行った結果を図 5 に示す。電解時間 1.5 万時間を経過し、電圧上昇率 (=劣化率) は非常に小さく、高耐久性を示す結果が得られている。なお、1.5 万時間の耐久試験の間に、設備の定期点検・メンテナンス、停電などにより 10 回のヒートサイクルを経験しているが、ヒートサイクルによる顕著な劣化は観察されていない。

1.5 万時間経過後のセルスタックの外観写真を図 6(b)に示す。試験開始前と比べて外観での変化も目視では確認できず、電極の剥離や割れ、水素/空気のクロスリークの増加も確認されていない。この 1.5 万時間経過後のセルスタックは今後、解体調査として機能膜の微構造観察を行い、初期状態からの変化の有無について分析していく予定である。

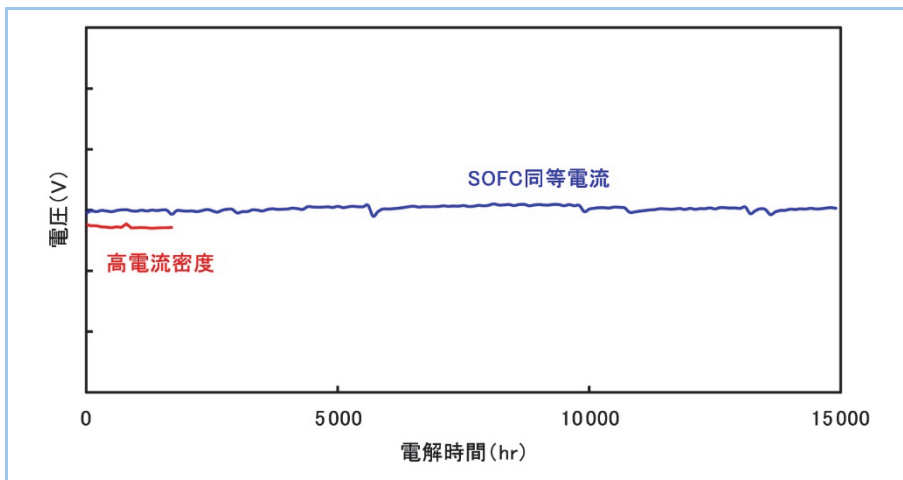


図5 耐久試験結果

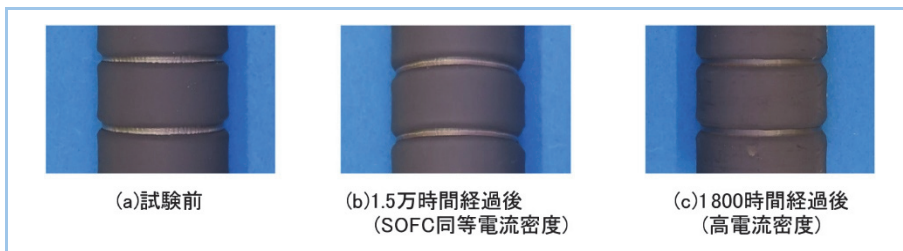


図6 セルスタック外観写真

また、電流密度を高くした試験についても実施した。高電流密度の耐久試験では、約 1800 時間で電流効率が低下した。安定して電解は継続できている状態であったが、リークやセルスタックの損傷が疑われたため、状況を分析するために試験を終了し、現在セルスタックの解体調査中である。試験後のセルスタック外観写真を図 6(c)に示す。目視調査の結果では、セルに

特段の異常はなく、セルスタックの一部に微小な欠陥が発生していることが考えられ、セルスタックの解体調査、微構造観察を実施中である。電流密度を増加させると電解反応量が多くなることや、セルの自己発熱量の増加によるセルスタック最高温度の上昇等が一要因と考えられ、温度を適正值に抑えられる条件にて追加で耐久試験を開始したところである。この結果については試験が進捗次第、別報で報告する。

(3) カートリッジ試験

セルスタックを複数本束ねたカートリッジ試験も2種の試験を実施済である。

SOFC カートリッジと同一構造のカートリッジを用いて、SOFC と同一の電流密度で電解した結果を図7に示す。セルスタックに印加した電力に対する生成水素の発熱量の比である電解効率率は、高位発熱量基準で100%を超える電解効率率が達成できることを確認している。

また、高電流密度のカートリッジ試験も実施済である。高電流密度試験は、試験設備の制約からカートリッジを構成するセルスタック本数を1/4に減らした試験を行っている。本試験においても当初目論見通り、SOFC 発電出力の約10倍の水素出力が得られ、電解効率も100%を超えることが確認できている。

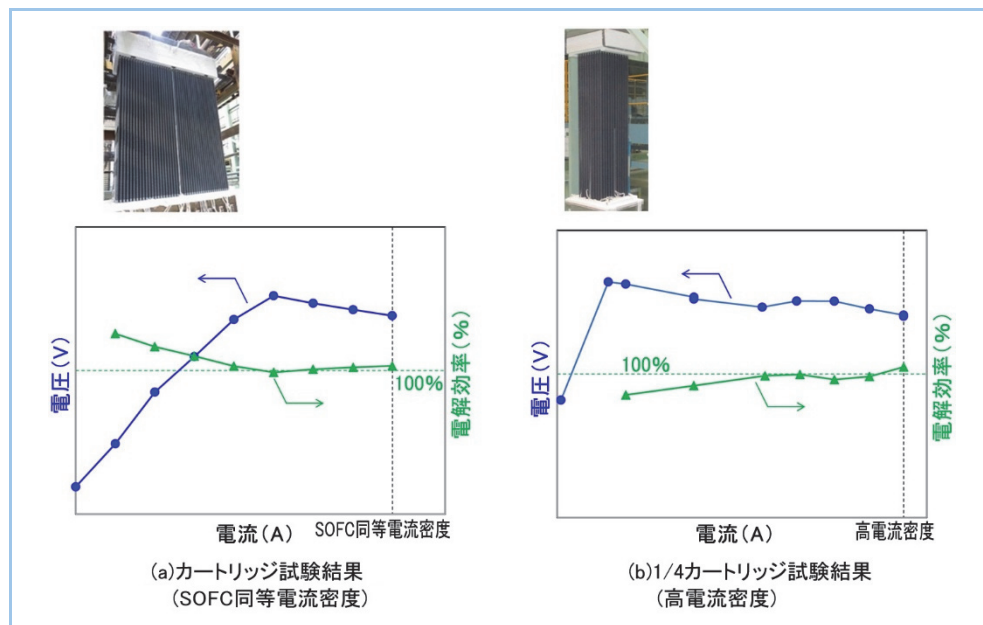


図7 カートリッジ試験結果

3.2 共電解

SOEC では、水蒸気を電気分解して水素を製造する他に、水蒸気に二酸化炭素を混合して電気分解(共電解)することで、合成燃料の原料となる水素と一酸化炭素を生成できる。共電解の原理と合成燃料製造プロセス概念図を図8に示す。このSOEC 共電解を用いることで合成燃料の原料を1つの機器で製造できるため、プロセスの簡素化と、高効率なSOECの活用による収率の高い合成燃料製造が可能となると考え、水素製造と並行して開発を進めている。

この共電解には当社の円筒型セルスタックの特長である内部改質機能を活用している。当社のセルスタックは、SOFC として使用する場合には燃料として天然ガス・都市ガスを改質器無しに直接SOFC に供給することができる。すなわち、セルスタックの上部/下部のリード部にてセルスタック材料に含まれる触媒成分と、再循環によって供給される水蒸気を利用して、燃料ガスを水素と一酸化炭素にSOFC 内部で改質して発電に利用している。この内部改質機能も活用して共電解を行う。

共電解で生成されるガスへの要求事項として、FT(Fischer-Tropsch)合成に適した水素と一酸化炭素の割合がある。一般に水素:一酸化炭素=2:1が適しているとされているが、SOEC 共電解では供給するガス組成や再循環率等のパラメータを適宜調整することで、FT 合成に適した比

率に調整できることを要素試験で確認した(図 9(a))。

また、900 時間程度の比較的短時間の連続共電解試験を行った(図 9(b))。この連続電解試験ではセルの大きな劣化も観察されず、試験を完了した。引き続き要素試験やシミュレーション、プロセス検討を進めて開発を進めていく。

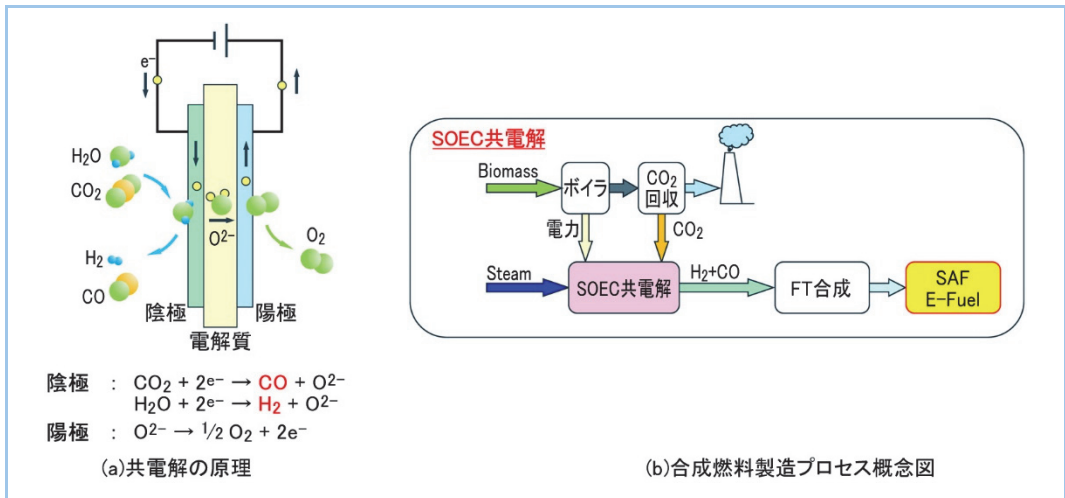


図8 共電解の原理と SAF 合成プロセス概念図

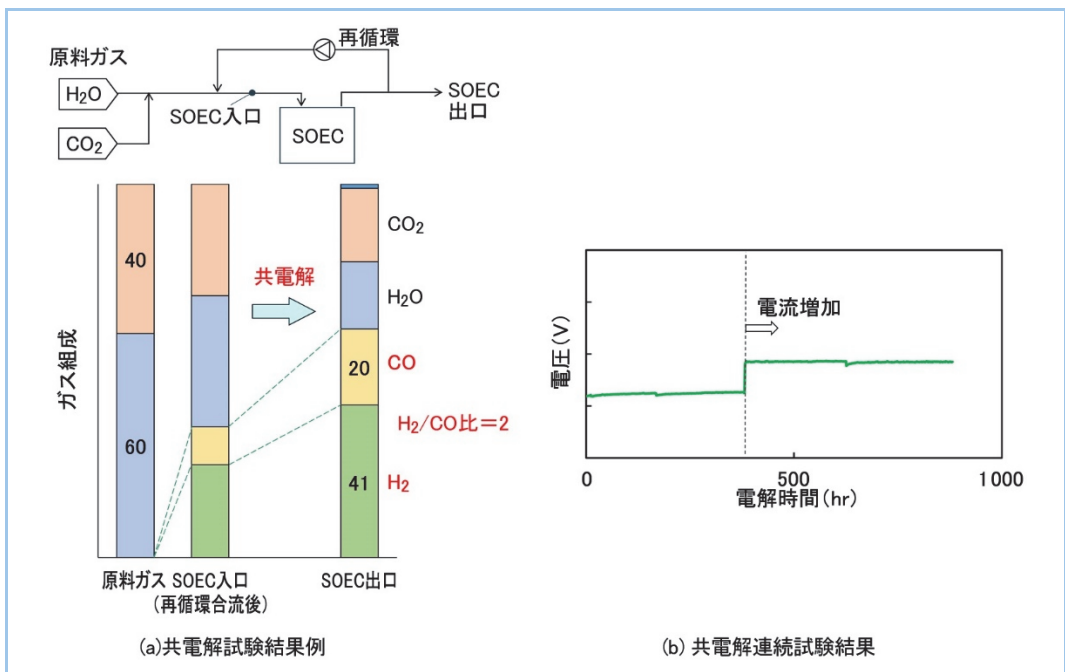


図9 共電解試験結果

4. まとめ

本報では、カーボンニュートラルに貢献する水素製造及び合成燃料製造システムの開発に関し、高効率な SOEC の要素開発状況について紹介した。

本格的な水素社会の到来に向けて、早期の実用化、ひいては当社及び世界のカーボンニュートラルの達成に貢献することを目指し、鋭意開発を進める所存である。

カーボンニュートラル社会は、未来の話ではありません。
 もう始まっているのです。

参考文献

- (1) 小阪健一郎ほか, 脱炭素社会の達成を目指す水素製造技術の開発, 三菱重工技報 Vol.61 No.1 (2024)
- (2) 正田淳一郎ほか, 脱炭素社会の達成を目指す“高砂水素パーク” “長崎カーボンニュートラルパーク”の取組み, 三菱重工技報 Vol.60 No.3 (2023)
- (3) 正田淳一郎ほか, 水素社会の実現に向けた“高砂水素パーク”の取組み, 三菱重工技報 Vol.59 No.4 (2022)