



TOHOKU  
UNIVERSITY

# 高温水蒸気電解による水素製造 のための材料開発

---

東北大学大学院工学研究科

E-IMR・蓄エネルギー材料研究ユニット

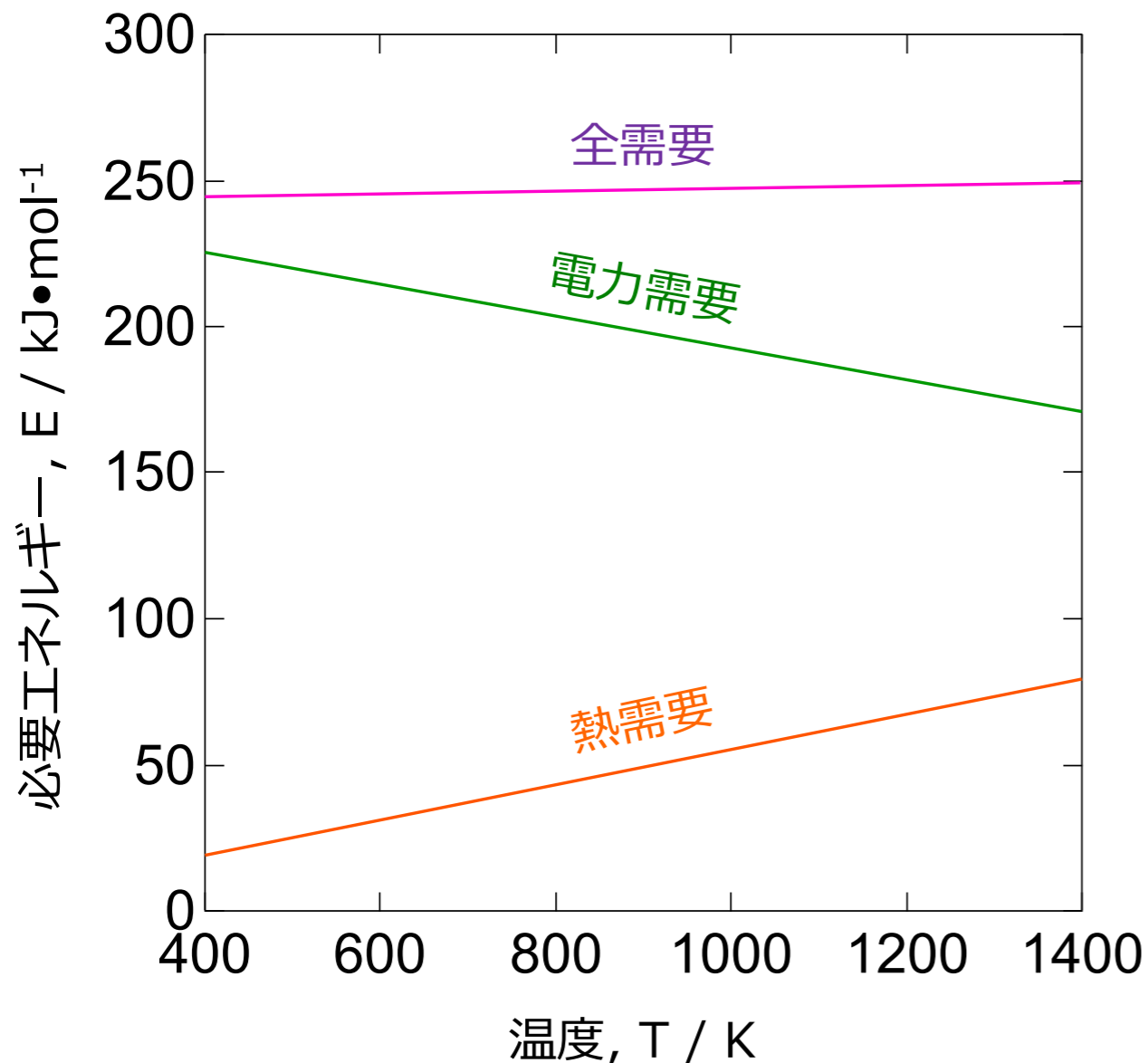
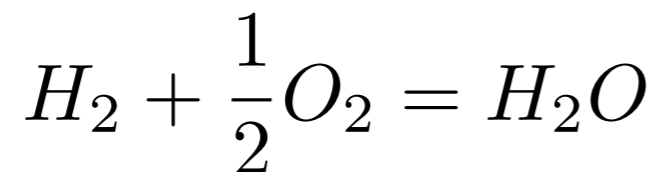
高村 仁



**Hydrogen**  $H_2$   
**zero emission**



# 高温水蒸気電解による水素製造



世界各国で研究開発が加速

## 政策動向

米国：エネルギー省 (DOE)

2021年 Hydrogen Shot “1 1 1”  
(1\$/1kg in 1 decade)

2022年 PEM電解 >620 MW

欧州：Clean Hydrogen JU (€150 M)

目標効率 :  $\approx 4 \text{ kWh/Nm}^3$

目標コスト : 300 \$/kW, 400–500 €/kW

## 開発企業の例

米国：Bloom Energy, Fuel Cell Energy等

欧州：Sunfire, Topsoe, Ceres Power等

排熱を利用することで必要電力を削減 ⇨ 次世代の高効率水素製造技術



# 我が国のSOEC開発を取り巻く状況

## SOEC課題共有フォーラム

—高温電解技術の普及に向けて 産業界とアカデミアが結集  
カーボンニュートラルへの貢献—

2022年3月23日に新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)と燃料電池実用化推進協議会(FCCJ)が主催して、固体酸化物形燃料電池—高温電解技術に関する「SOFC/SOEC課題共有フォーラム」を開催しました[SOFC: Solid Oxide Fuel Cell 固体酸化物形燃料電池、SOEC: Solid Oxide Electrolysis Cell 固体酸化物形電解セル・高温水蒸気電解]。技術全般にわたる課題を開発側・ユーザー側から提示し、それについて議論し、理解を深めました。今回はそのうちの、高温水蒸気電解(SOEC)関連技術について、海外の開発状況をベンチマークし、国内での国家プロジェクトそしてアカデミアの取り組みを紹介し、今後必要な技術的課題や取り組むべき方向性などについて共有し、意見交換・議論します。奮ってご参加ください。

日時

2022年11月17日 (木) 13:30~17:40

会場

TKPガーデンシティPREMIUM京橋及びオンライン配信

オンライン接続方法は、後日申込者にお知らせ致します。

SOFC研究会

The SOFC Society of Japan



共催：SOFC研究会, 燃料電池実用化推進協議会 (FCCJ)

協賛 (順不同)：一般社団法人 水素エネルギー協会, 公益社団法人 電気化学会

一般社団法人 日本固体イオニクス学会, 一般社団法人 燃料電池開発情報セン

ター後援：国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)

後援：経済産業省

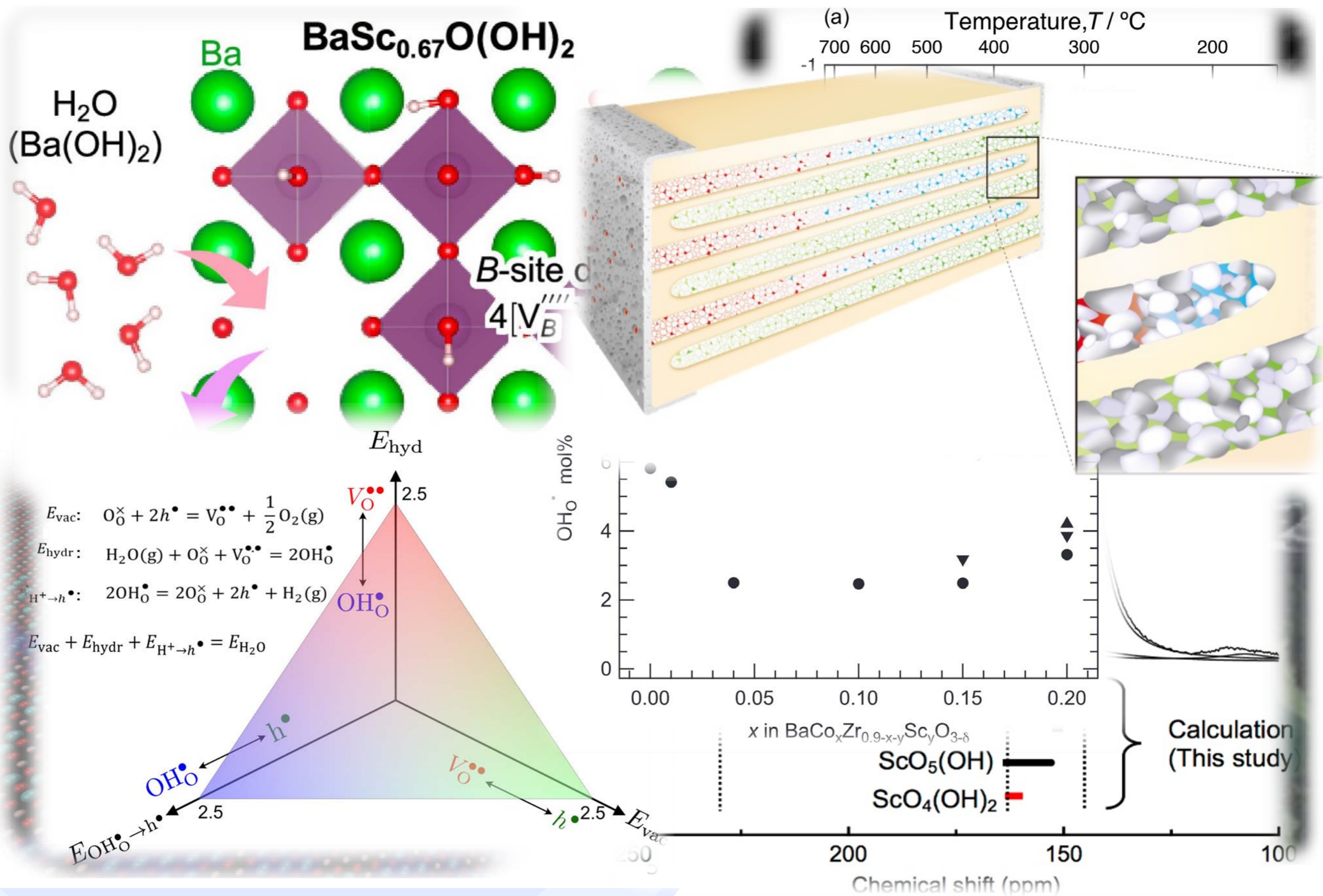


参加費

無料(SOFC研究会・FCCJ会員に関係なくお申込みいただけます)

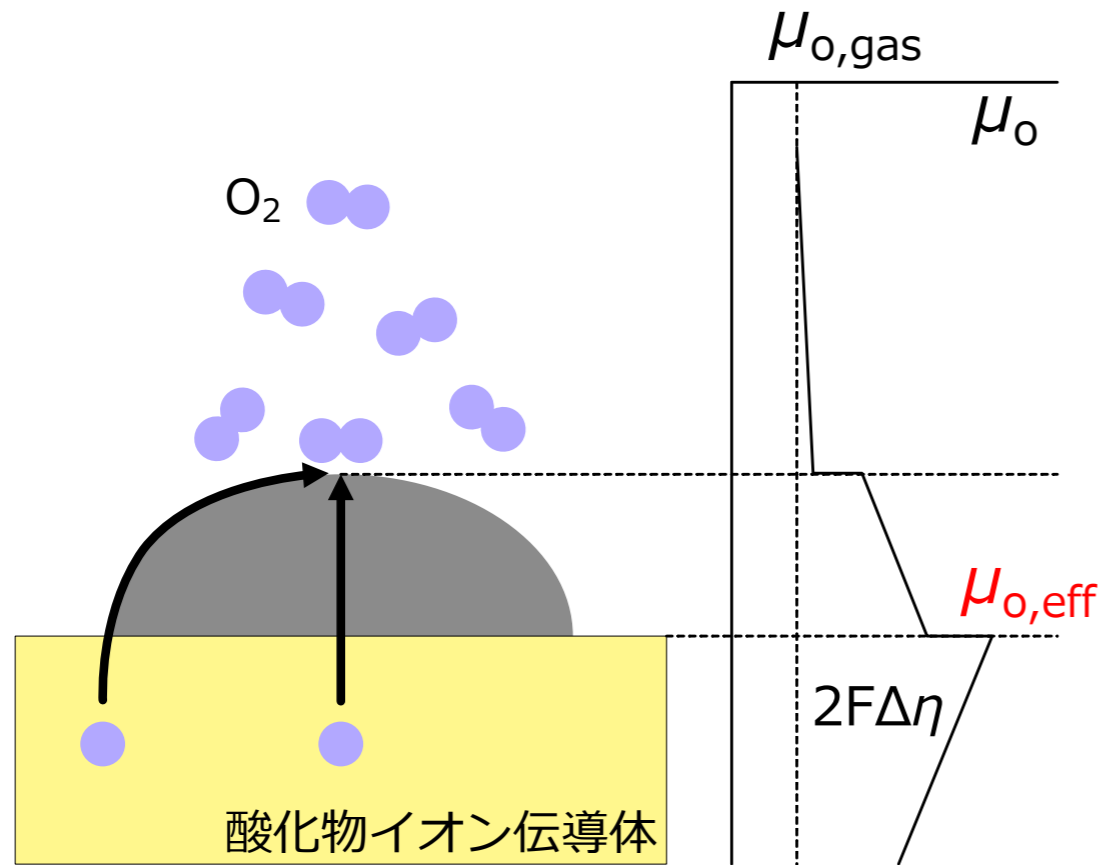


# SOECにおける材料関連の課題





# SOECアノード（酸素発生極）の環境



$$P(O_2)_{eff} = P(O_2)_{gas} \times \exp\left(\frac{4F\Delta\eta}{RT}\right)$$

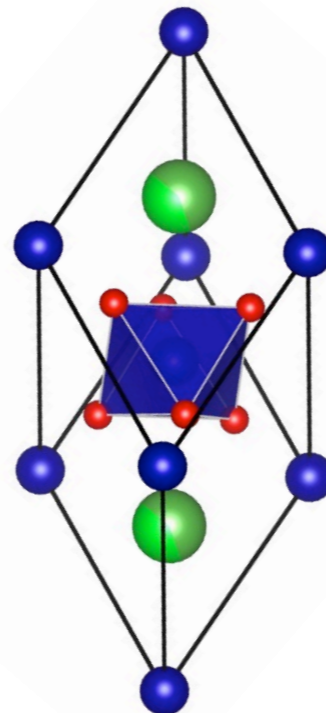
酸素発生極の過電圧が250 mVのとき

$$P(O_2)_{eff} \approx 32,000 \text{ bar @ } 700^\circ\text{C}$$

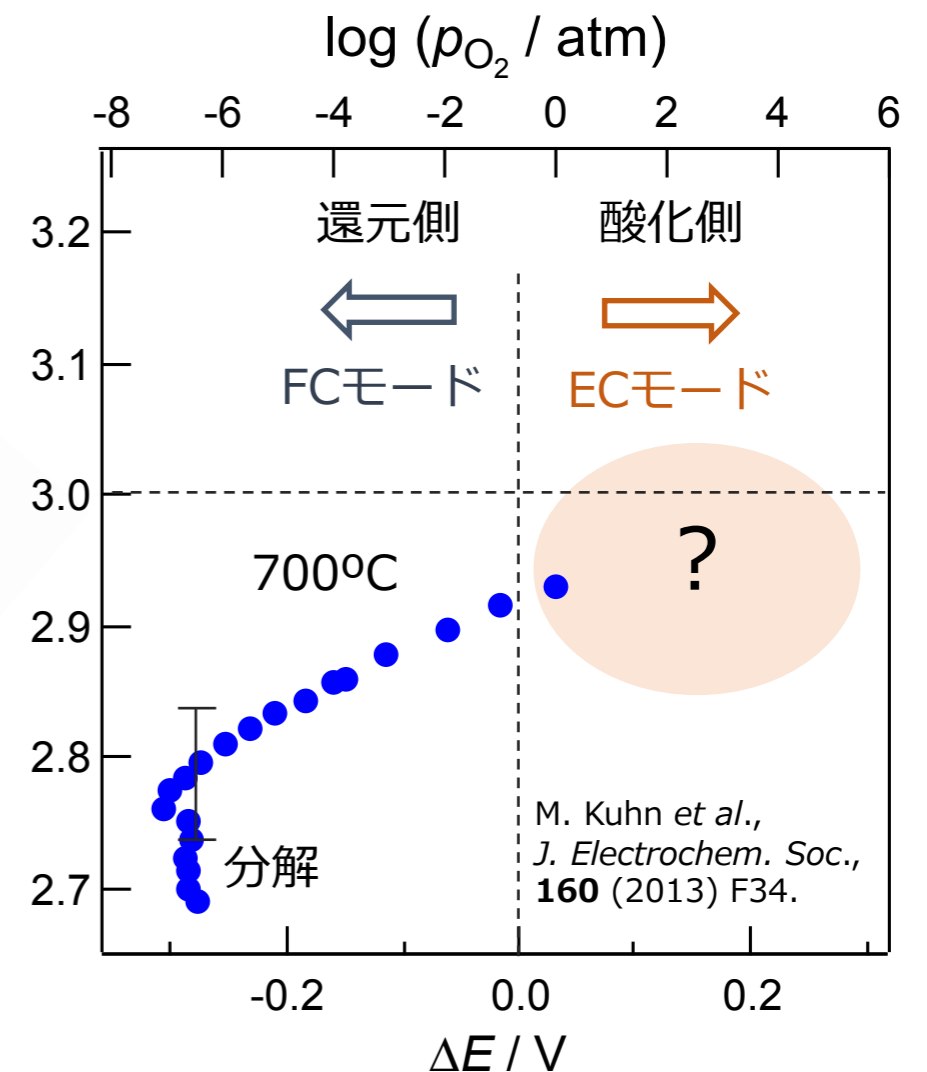
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC64)

- 優れた酸化物イオン・電子混合導電体(MIEC)
- 典型的SOECアノード
- 還元側では容易に分解

強酸化雰囲気では安定？

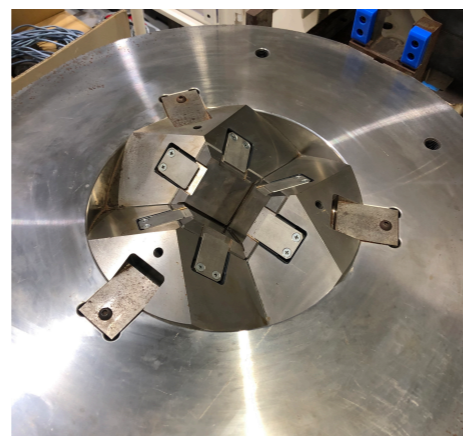
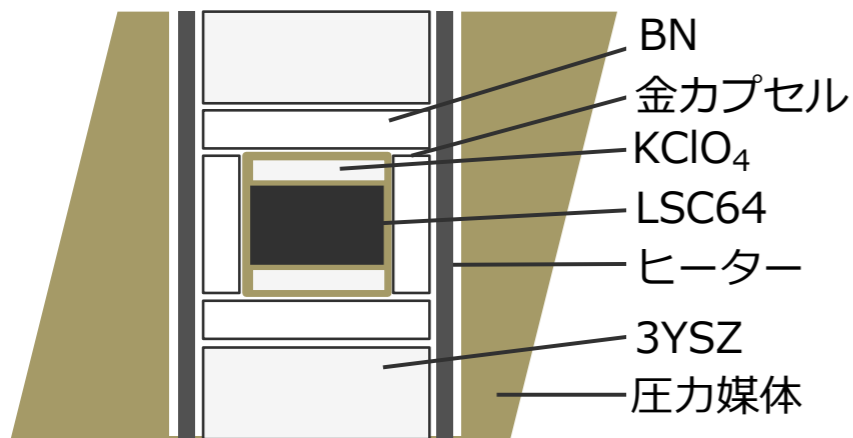


Nonstoichiometry, 3-δ

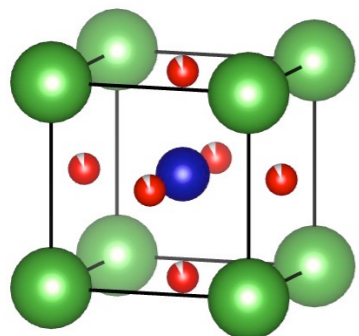


# ○ ● ● アプローチ

## 1) マルチアンビル式高圧装置(≈8 GPa)



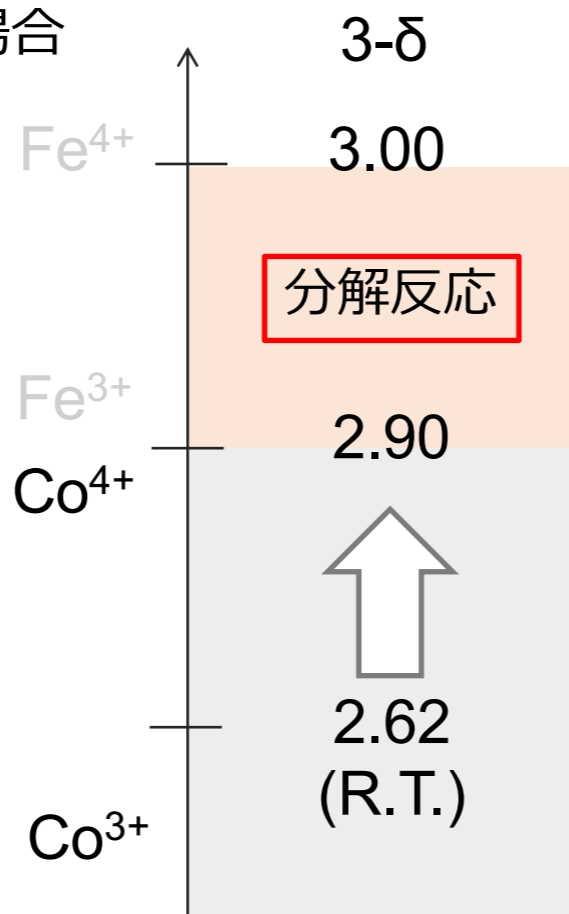
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ の場合



立方晶 ( $\delta = 0.38$ )

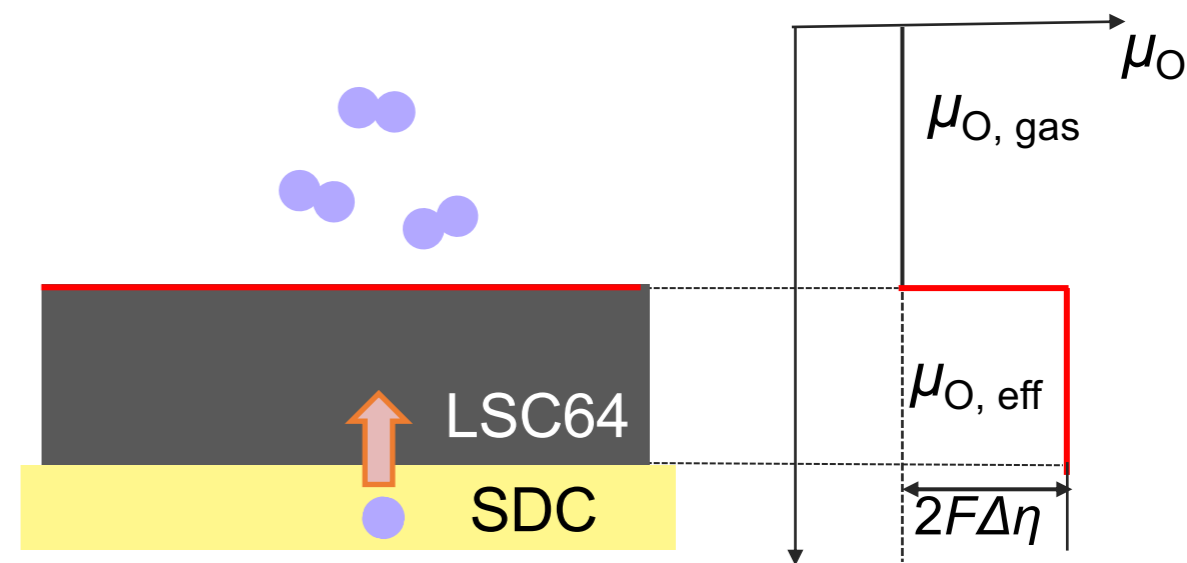
↓ 高压酸化処理  
w/ $\text{KClO}_4$

六方晶, 分解反応



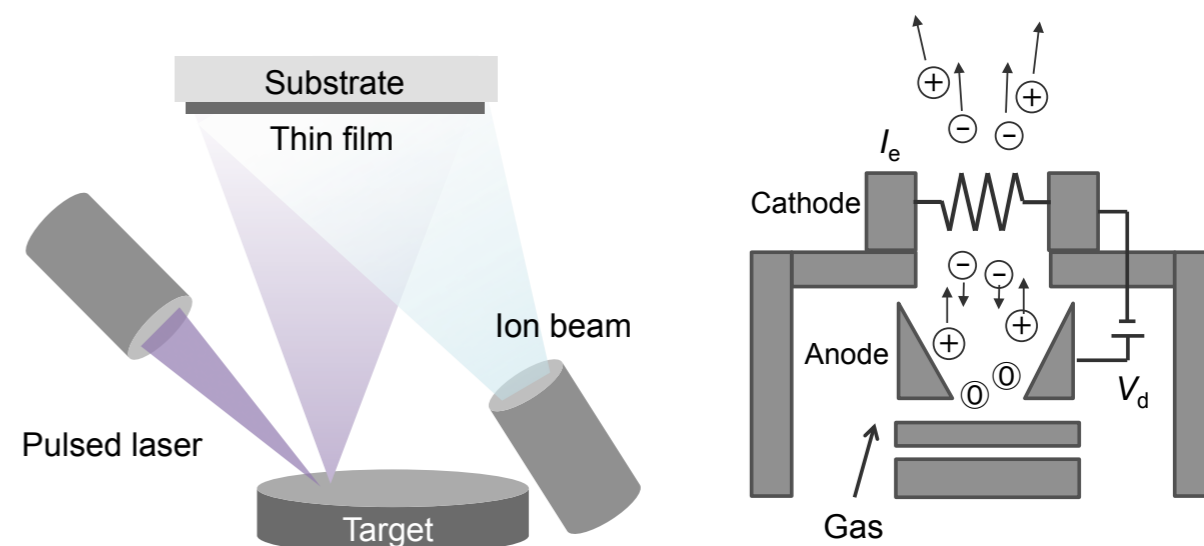
I. Yamada et al., *Mater. Chem. Front.*, **3** (2019) 1209.

## 2) LSC薄膜の電気化学的酸化処理



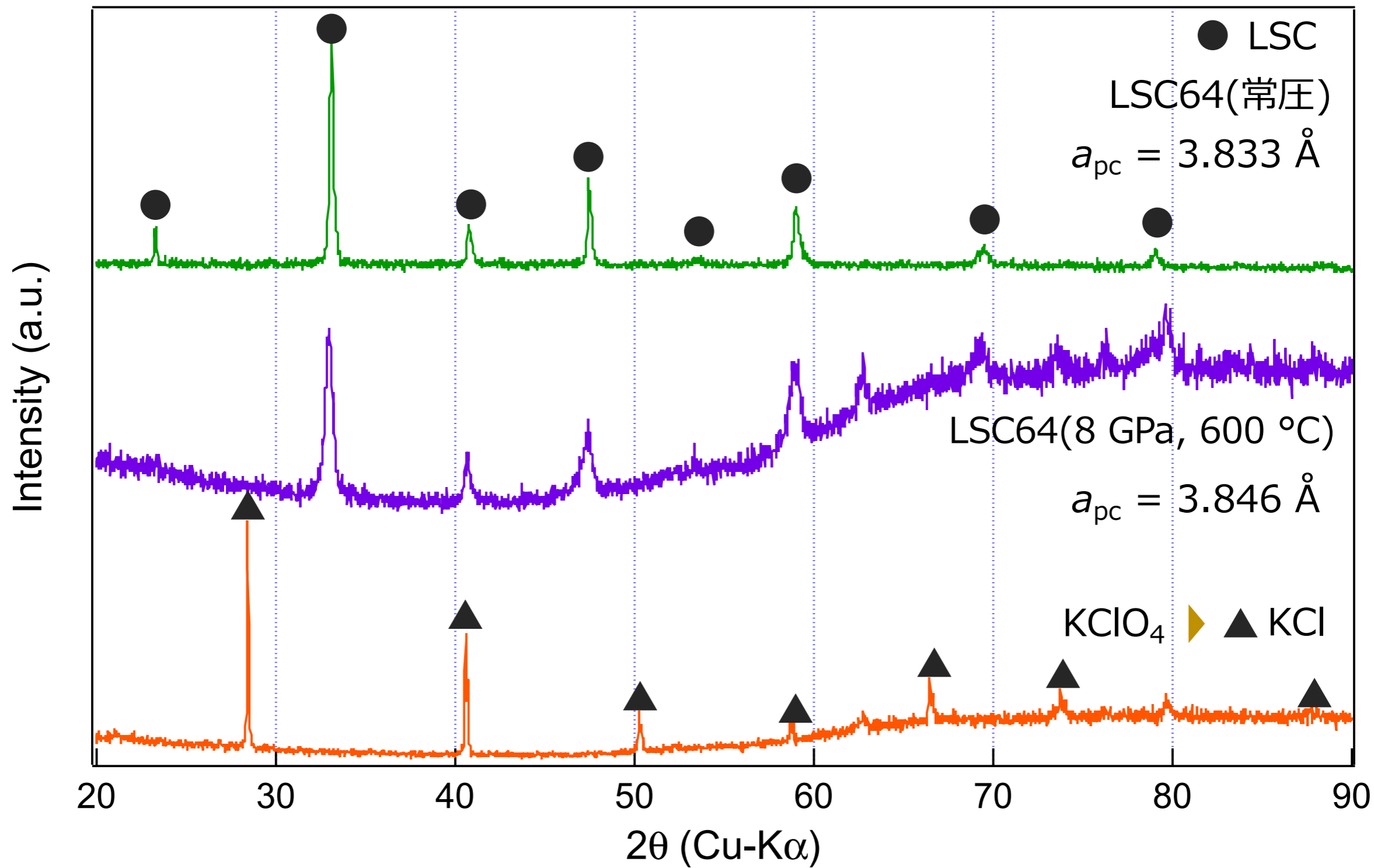
T. Kawada et al., *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) E252.  
T. Nakamura et al., *Electrochemistry*, **82** (2014)10 884.

## イオンビーム支援パルスレーザー蒸着装置





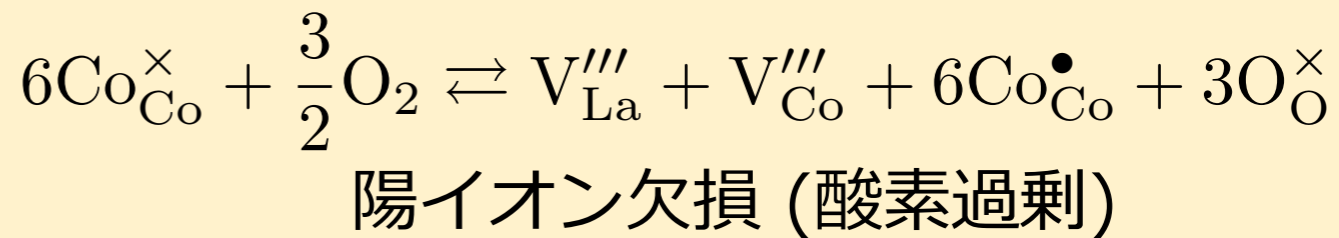
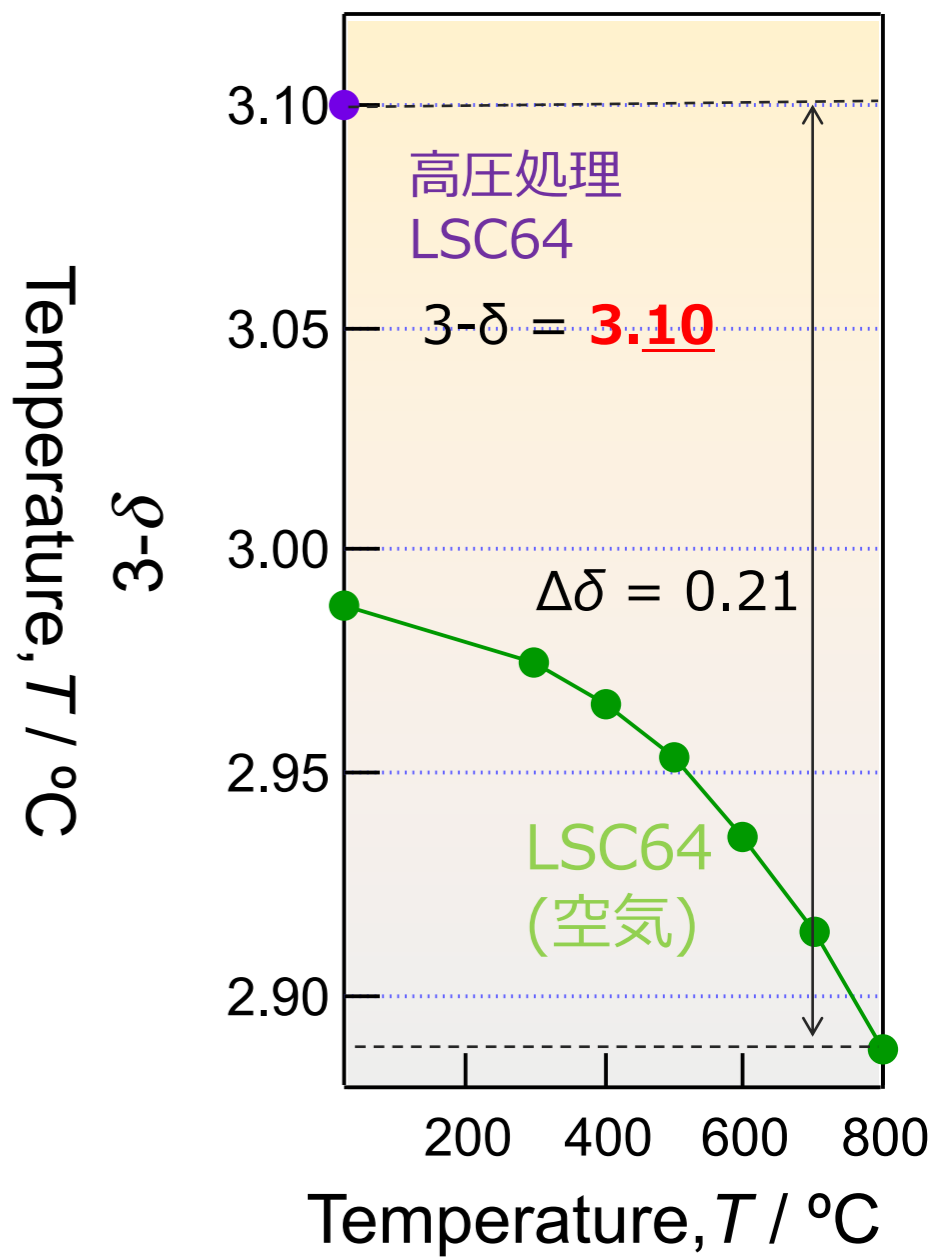
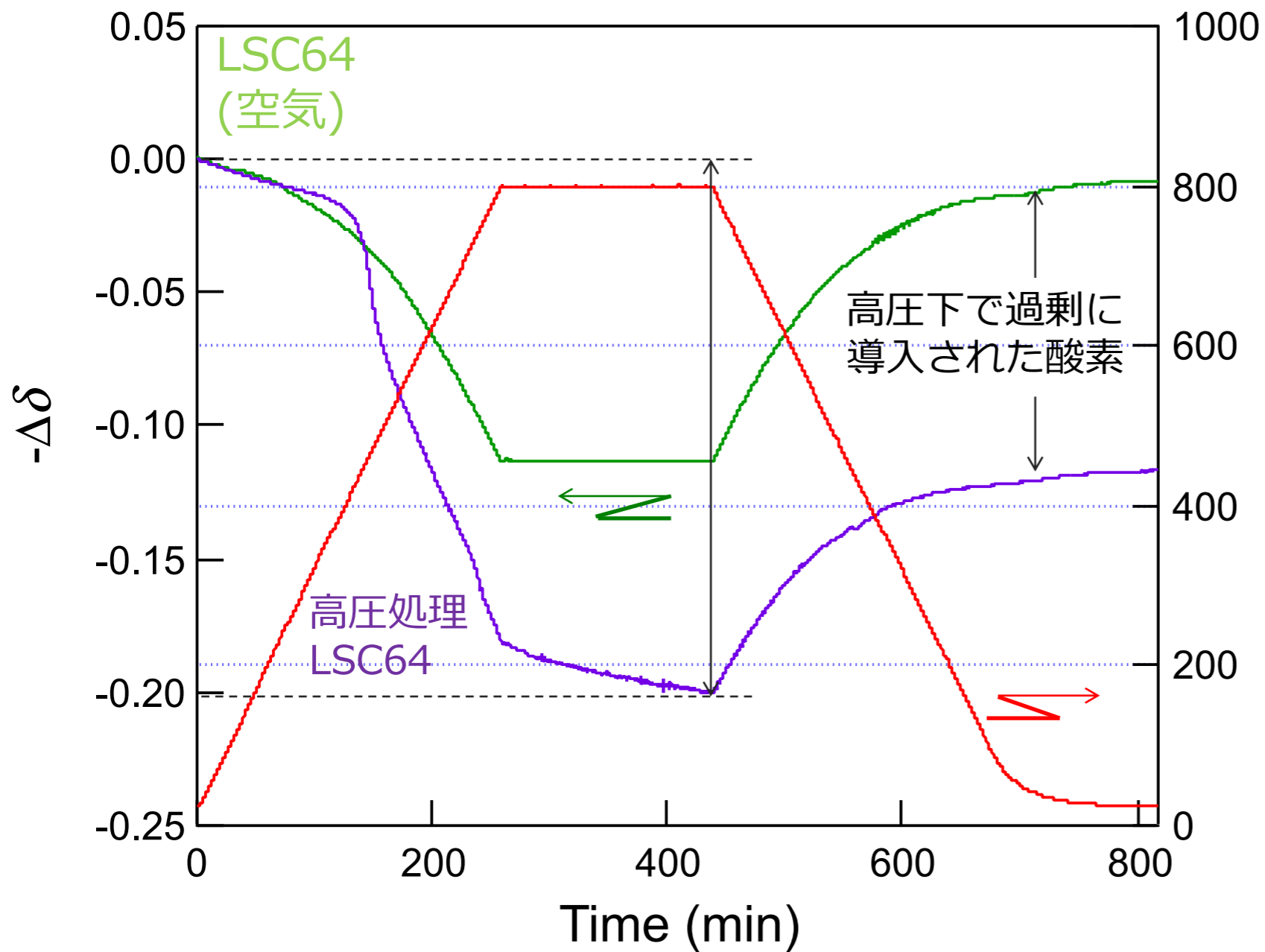
# 高压酸化处理(8 GPa, 600 °C)





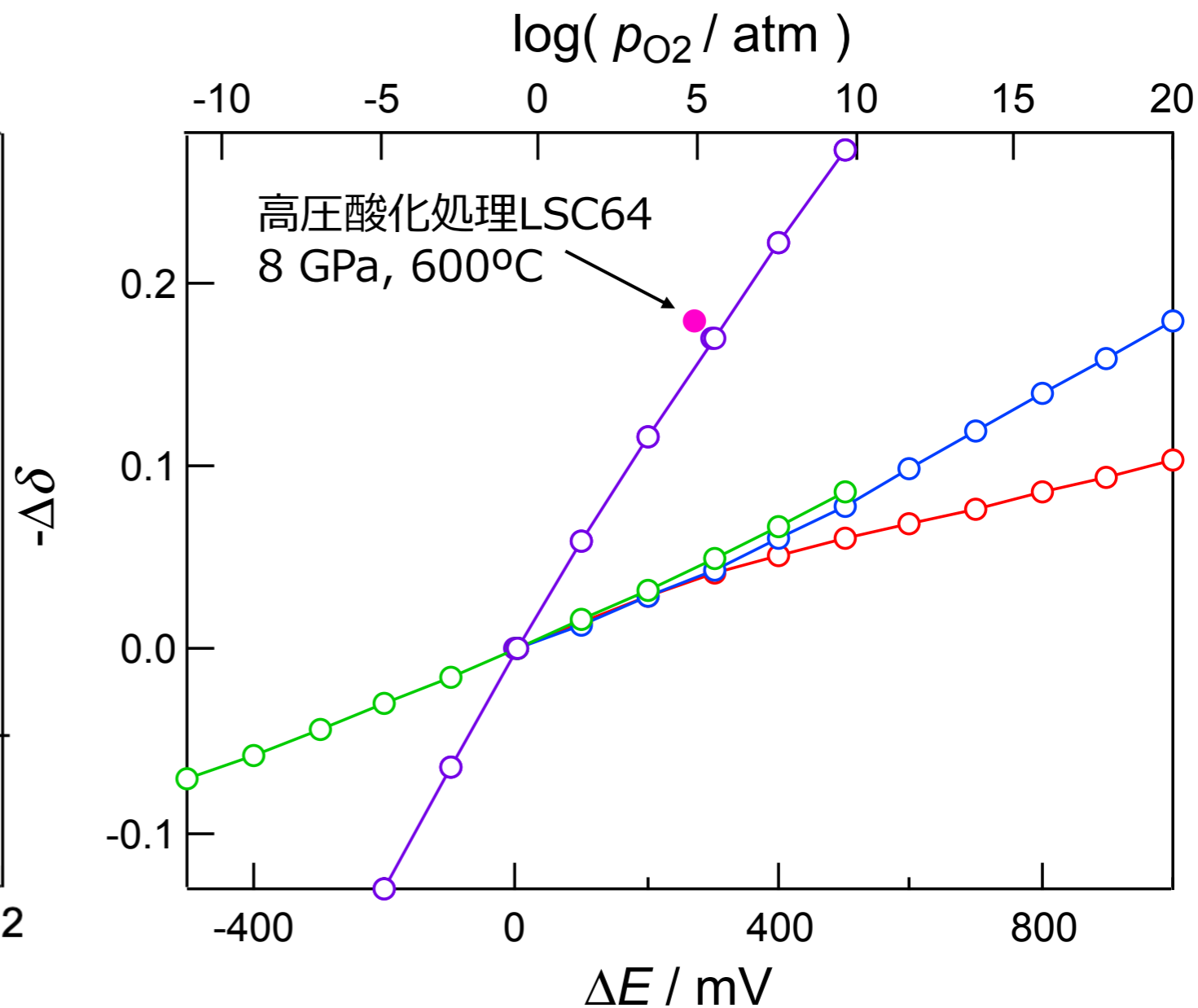
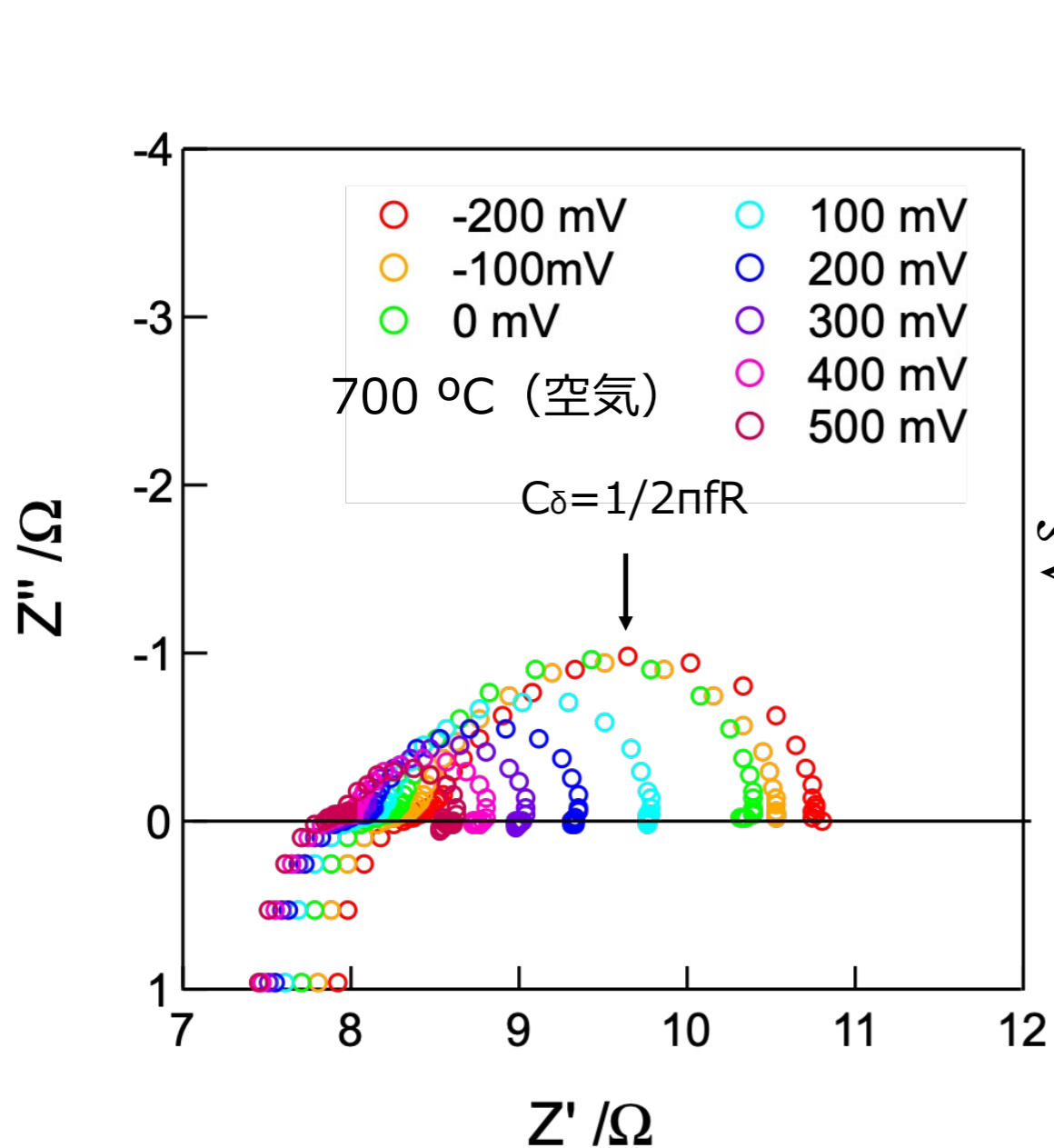


# 高圧処理LSC64の酸素量





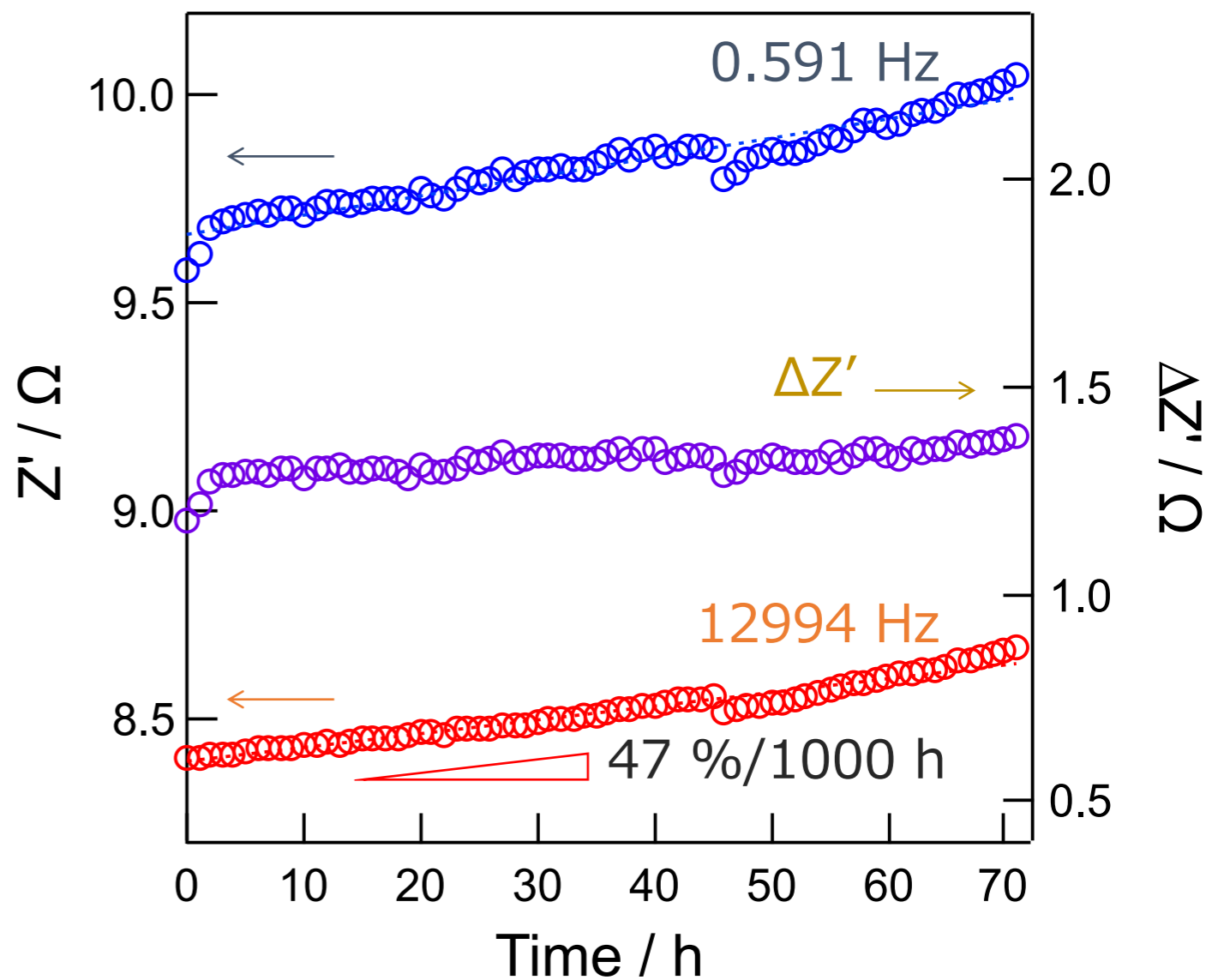
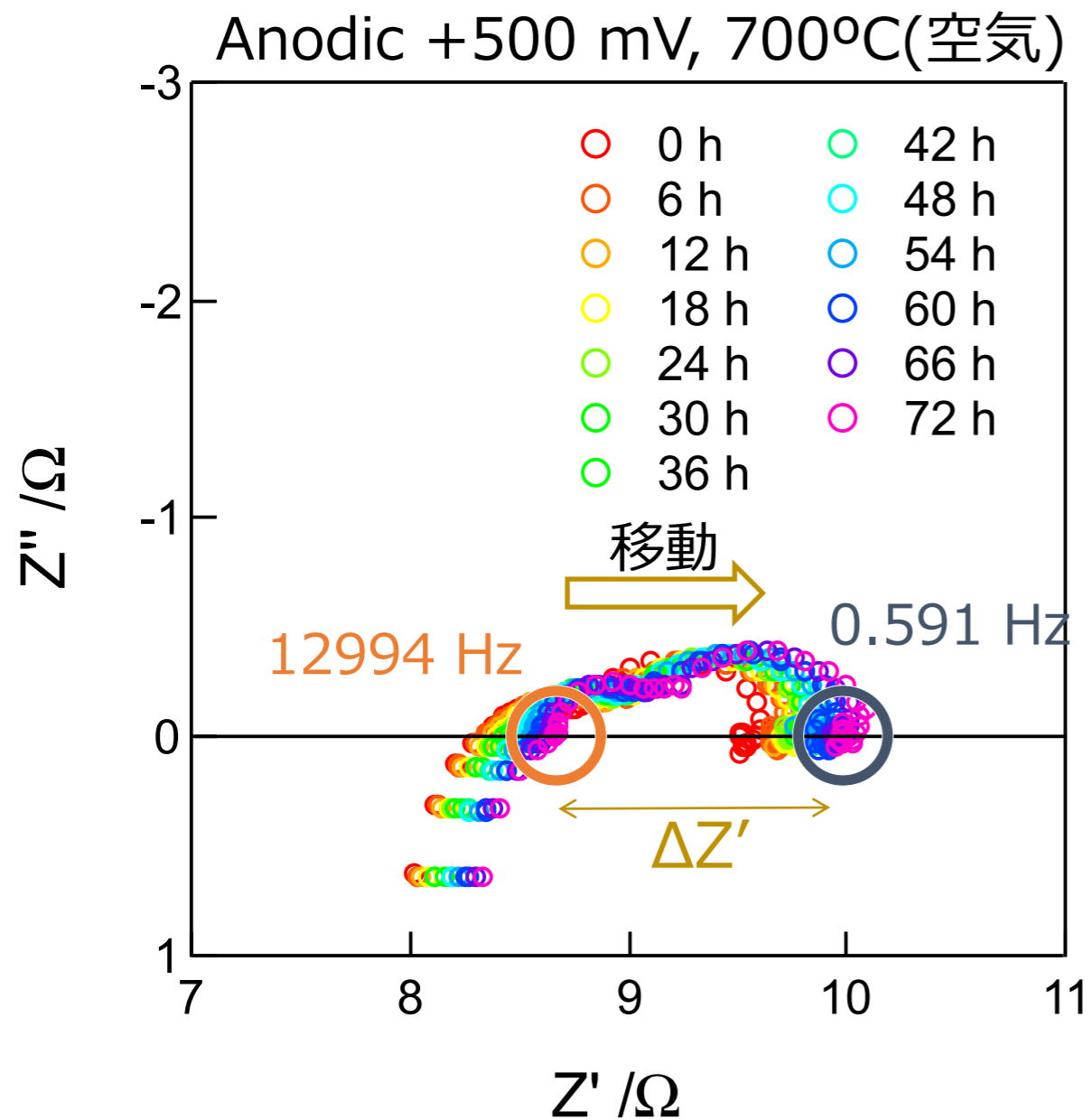
# 高压酸化と電気化学的酸化の比較



$$\Delta\delta = -\frac{V_m}{4F^2L} \int_{\mu_{O,eff}(ref)}^{\mu_{O,eff}} C_{\delta} d\mu_{O,eff}$$

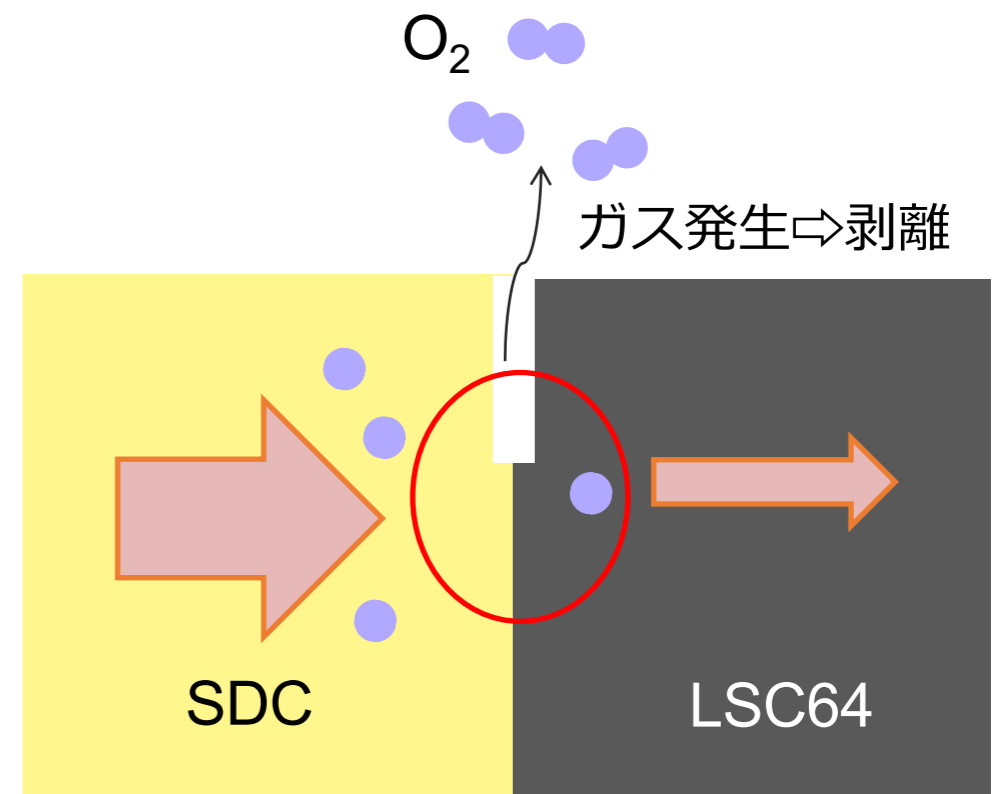
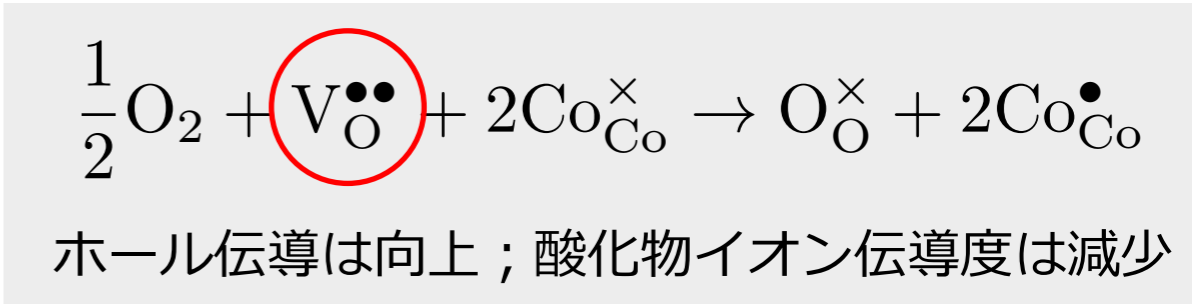
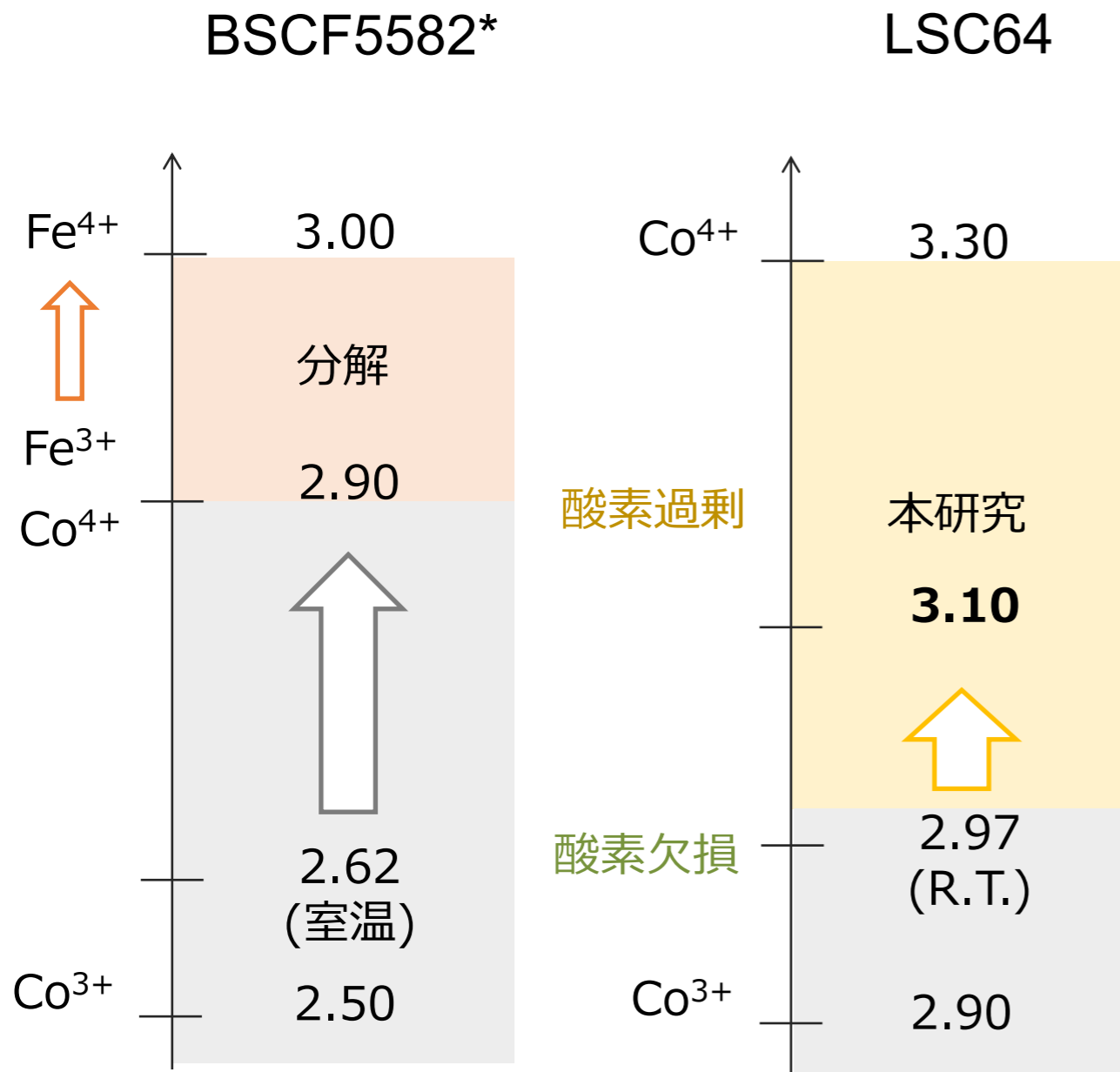


# 72時間アノード分極処理





# LSC64薄膜の劣化モード



LSC64はCoの形式電荷が4+を取りやすく酸素過剰域 (= SOECアノード側雰囲気) で安定に存在

一方、酸素輸送能力は低下するため界面剥離などのモードで劣化

## ○ ● ● まとめ

---

代表的なSOECアノード材料であるLSC64の強酸化雰囲気における相安定性を高圧酸化と電気化学的酸化により検討した。

- LSC64は8 GPa, 600 °Cの酸化雰囲気で安定であり、酸素過剰状態(3.10)をとる。この過剰量は電気化学的酸化による推定と同程度であった。
- LSC64のSOEC作動時における劣化モードは酸素輸送能力低下による界面の劣化が主要因と推察される。

次世代水素製造技術の確立のためには電解質・電極・界面設計など材料技術が重要