

プロトン伝導体／酸化物イオン伝導体形水蒸気電解による水素製造システムの効率検討

Efficiency Evaluation of Hydrogen Production Systems with Proton/Oxide-ion Conducting Solid Oxide Electrolysis Cells by Calculation

李 坤朋^{*1}、荒木 拓人^{*2}、森 昌史^{*3}

Kunpeng Li^{*1}, Takuto Araki^{*2}, Masashi Mori^{*3}

^{*1}横浜国立大学 大学院工学府

Graduate School of Engineering, Yokohama National University

^{*2}横浜国立大学 大学院工学研究院

Faculty of Engineering, Yokohama National University

^{*3}電力中央研究所 材料科学研究所

Materials Science Research Laboratory, Central Research Institute of Electric Power Industry

概要：再生可能エネルギーの有効利用法の一つとして、水蒸気電解による水素製造が考えられている。本研究では、プロトン伝導形セラミック電解セル（Protonic Ceramic Electrolysis Cells, PCECs）の水蒸気電解への適用性を検討するため、PCECと固体酸化物形電解セル（Solid Oxide Electrolysis Cells, SOECs）を用いた水素製造システムをそれぞれ設計し、熱中立電圧および発熱電圧条件において、5℃の飽和水蒸気を含む水素を製造するシステム効率を計算した。運転温度については、PCEC：500℃、SOEC：750℃を基準とした。熱中立電圧条件における電解の場合、水素中の水蒸気除去エネルギーが必要なSOECと比較し、PCECのシステム効率はSOECよりも約2.0% pt高い結果となった。しかしながら、同じ水蒸気利用率条件においては、PCECの開回路電圧はSOECよりも高いため、吸熱電圧領域が狭い特徴がある。発熱電圧条件ではプロトン輸率が10%低下しても、システム効率は2.0% pt未満の低下で収まっている。この理由は、輸率低下により電解槽の発熱量は増加するが、熱交換器による熱回収量が増加し、供給ガスのプレヒータ電力量も少なくなるからである。

Abstract：Hydrogen production by steam electrolysis is expected to be one of the methods to use renewable energy effectively. In the present study, two steam electrolysis systems respectively using protonic ceramic electrolysis cells (PCECs) and solid oxide electrolysis cells (SOECs) are designed. The efficiencies of these systems are revealed under two different electrolysis voltages : 1) thermal-neutral voltage ; 2) voltages larger than thermal-neutral voltage. The results show that PCEC system has approximately 2.0pp higher efficiency than SOEC system under thermal-neutral voltage electrolysis. Under the voltages larger than thermal-neutral voltage, the system efficiency is only less than 2.0pp down when proton transfer number is from 1.0 to 0.9.

Key Words：Protonic Ceramic Electrolysis Cell (PCEC), Solid Oxide Electrolysis Cell (SOEC), Hydrogen production, System efficiency, Hole conduction, Proton transfer number

1. 緒言

我が国がパリ協定のCO₂排出量削減目標を達成するためには、CO₂フリー水素や再生可能エネルギーの利活用が不可欠である¹⁾。CO₂フリー水素については、国外からの輸入計画が進められ、その水素の利活用が検討されている。一方、再生可能エネルギーの利活用は、我が国の10%にも満たないエネルギー自給率を向上させるという視点からも重要であり、太陽光発電や風力発電等の普及策が計画さ

れている^{2), 3)}。

再生可能エネルギーの電力供給が伸びる一方、休日では企業などの需要が減少するケースが現実化しており、需給バランスの崩れによる大規模停電を引き起こす可能性が指摘されている⁴⁾。この事態を回避するため、既に再生可能発電事業者に出産制御を求める実例が生じている^{5), 6)}。そのため、余剰電力を一旦水素に変換することにより化学エネルギーとして貯蔵し、必要に応じて燃料電池等で再度発電することが考えられている^{7), 8)}。

再生可能エネルギーを水素に変換する場合、水／水蒸気電解が有望技術の一つとされ、国内外で活発に研究されている^{7)～9)}。水電解においては、電解温度が室温から80℃と低いため起動停止が容易とされ、不安定な再生可能エネルギーを利用しやすい。一方、水蒸気電解の温度は400℃～800℃と高く、再生可能エネルギーを用いた場合、電解槽温度を安定に維持する技術が必要であるものの、水電解と比較し、水蒸気電解の電解電圧が低いため10%以上高いエネルギー変換効率を有する。また、水蒸気電解に用いる固体電解質形セルは、同じ一つのセルで燃料電池運転も可能という特長をもつ。

水蒸気電解は電解質により、固体酸化物形電解セル (Solid Oxide Electrolysis Cell, SOEC) とプロトン伝導形セラミック電解セル (Protonic Ceramic Electrolysis Cell, PCEC) の2種類に大別できる^{10), 11)}。PCECは水素発生側に水蒸気が発生しないため、効率の指標の一つである開回路電圧 (Open Circuit Voltage, OCV) が高く、SOECと比較し電解部の効率が低くなるという短所がある。その一方、水蒸気量が少ない高純度水素が得られ、水素製造システムとして考えた場合、高純度化のためのエネルギーが少ない特長をもつ。また、750℃付近で運転されるSOECと比較し、PCECの運転温度は400℃～600℃の中温領域であり¹²⁾、より安価な材料を電解槽に用いることができ、低コスト化も期待できる。

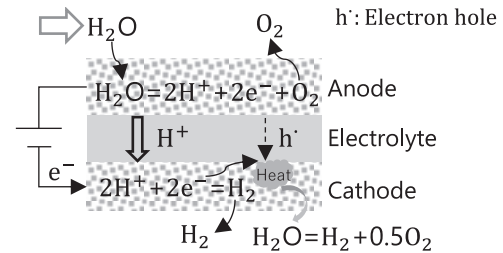
本研究では、PCECの水蒸気電解への適用性を検討するため、PCEC及びSOECを用いた水素製造システムをそれぞれ設計し、熱中立電圧および発熱電解電圧条件において、5℃の飽和水蒸気を含む水素を製造するシステム効率を計算した。

2. 計算方法

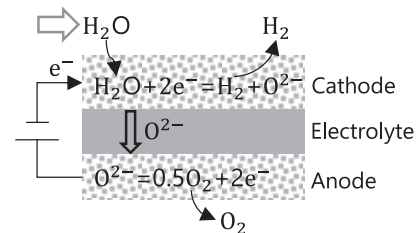
2.1 PCECとSOECの水蒸気電解電圧

図1(a)及び(b)にPCECとSOECの水蒸気電解の原理図を示す。PCECではプロトン (H^+) が電解質中を移動するので、原料の水蒸気をアノードに供給する。そのため、カソードに水素が発生する。一方、SOECでは酸化物イオン (O^{2-}) が移動するため、水蒸気の供給も水素の発生も同じカソードで行われる。

総括の電解反応式としてはPCECもSOECも同じであり、OCVは式(1)に示したNernstの式により計算できる。ただし、伝導イオンがプロトンと酸化物イオンで異なるため、PCECとSOECではアノード側とカソード側のガス分圧が異なる。



(a) PCEC 水蒸気電解反応原理図
(a) Steam-electrolysis reactions in PCEC



(b) SOEC 水蒸気電解反応原理図
(b) Steam-electrolysis reactions in SOEC

図1 PCEC及びSOECを用いた水蒸気電解の原理図

Fig. 1 Schematic drawings of steam-electrolysis with PCEC and SOEC.

$$OCV_{th} = \frac{\Delta G}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2}(P_{O_2})^{0.5}}{P_{H_2O}} \quad (1)$$

OCV_{th} : ガス分圧の影響を考慮した熱力学による OCV [V]、 ΔG : Gibbs エネルギー [J]、 P_{H_2} 、 P_{O_2} 、 P_{H_2O} : 水素、酸素と水蒸気供給側の水蒸気の水素のガス分圧 [-]、 R : 理想気体定数 [J/(mol K)]、 T : 温度 [K]、 F : ファラデー定数 [C/mol]

2.2 水蒸気利用率と開回路電圧

OCVの水蒸気(原料)利用率依存性を計算した。電解セルの場合、一つのセル内においてガス組成が異なるが¹³⁾、本研究ではセル内のガス流路を仮想し、入口側と出口側の各ガス分圧の平均値を OCV とした。

中温領域 (400℃～600℃) の PCEC と高温領域 (700℃～800℃) が動作する SOEC と比較するため、温度と水蒸気利用率における OCV を検討し、計算条件を表1にまとめた。なお、OCVの計算については、電解槽からの排ガスの再循環を考慮していない。

表1 PCECとSOECのOCVの計算条件
Table 1 Calculating conditions for OCVs in PCEC and SOEC.

	PCEC	SOEC
Temperature [°C]	400, 500, 600	700, 750, 800
H ₂ O utilization [%]	10 – 90	

2.3 ホール伝導による開回路電圧の影響

ジルコニアに代表される酸化物イオン伝導体の場合、輸率がほぼ1でありOCVに影響を与えることはない。一方、図1(a)に示したように、プロトン伝導体の場合、輸率が必ずしも1でなく、バリウムジルコネートに代表されるプロトン伝導体ではホール伝導も現れることが知られている^{14), 15)}。ホールの伝導(リーク電流)はOCVを低下させ、供給された電流の一部は水蒸気電解反応に用いられるのではなく、電解質の抵抗により熱に変化してしまう¹⁶⁾。

ホール伝導によるリーク電流を考慮した PCEC の OCV は、式 (2) の Wagner の式により計算した¹⁷⁾。

$$\text{OCV}_{\text{leak}} = t_{\text{H}} \cdot \text{OCV}_{\text{th}} \quad (2)$$

OCV_{leak} : リーク電流をもつ PCEC の OCV、 OCV_{th} : 輸率
 1 の場合の OCV、 t_{H} : プロトン輸率

2.4 水蒸気電解を用いた水素製造システム

図2にPCEC及びSOECを用いた水素製造システムを示す。矢印は水やガスの移動を示しており、実線はPCECとSOEC共通の部分、点線はPCECとSOECで異なる部分である。共通部分については、室温で供給する水を熱交換器1 (HEX1) により水蒸気にし、熱交換器2 (HEX2) により更に加熱する。本システムでは対向流型熱交換器を選定し、温度効率の上限値を90%と仮定した^{18), 19)}。電解槽で発生した水素と酸素および未利用水蒸気により供給ガスを昇温しても、電解槽の運転温度には到達しないため、更に電解槽に供給する前段でヒータにより加熱した。

水素貯蔵庫や配管の腐食を防止するため、SOECで製造した水素を35℃のドレンと5℃のチラー（除湿部分）により脱水した²⁰⁾。PCEC水素製造システムには、電解した水素に5℃の飽和水蒸気は含まれないとし、本研究ではチラーによる脱水工程を含めていない。

運転時には、酸化防止のためカソードを還元雰囲気にする必要がある。SOEC の場合、電解槽出口ガスの 5 % を再循環するシステムとした¹⁹⁾。PCEC の場合、運転開始時には還元雰囲気にする必要はあるが、定常状態では水素循環は必要がないため、電解槽からの排ガスを直接熱交換器 2 に流している。

2.5 水素製造システム効率

2.5.1 電解電圧

SOEC の電解電圧は、電解槽の加熱・冷却が必要ない熱中立 (Thermal-neutral) 電圧とした。一方、未だ基礎研究段階の PCEC の電解電位を想定することは難しいが、本研究では PCEC セルの電極抵抗やオーム抵抗を SOEC と同じと仮定した。つまり PCEC の OCV_{leak} に同じ水蒸気利用率時の SOEC 過電圧を加えた電圧で比較した。

2.5.2 プロトン輸率と水蒸気利用率の関係

PCEC の電解槽が発熱状態の場合、本研究では、電解槽入口と出口の温度許容差を 100℃以下とし^{21) - 23)}、アノードガス量、すなわち水蒸気利用率を調節することで冷却を行うとした。プロトン伝導体の中には酸素分圧が高くなると、ホール伝導が増加する材料がある。水蒸気利用率を下げることは、酸素分圧を低くし、プロトン伝導体の輸率を安定するためにも有効な方法と考えられる²⁴⁾。

電解槽導入電力は水蒸気電解反応に利用し、水素の燃焼エネルギーとして貯蔵されるが、それ以外の電力は、電解槽中のガスを加熱することになるので、電解槽におけるエネルギー平衡条件は式 (3) となる。

$$I_{\text{tot}}V = N_{\text{H}_2}\Delta H_{\text{H}_2} + (N_{\text{H}_2}\Delta Q_{\text{H}_2} + N_{\text{O}_2}\Delta H_{\text{O}_2} + N_{\text{H}_2\text{O}}\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (3)$$

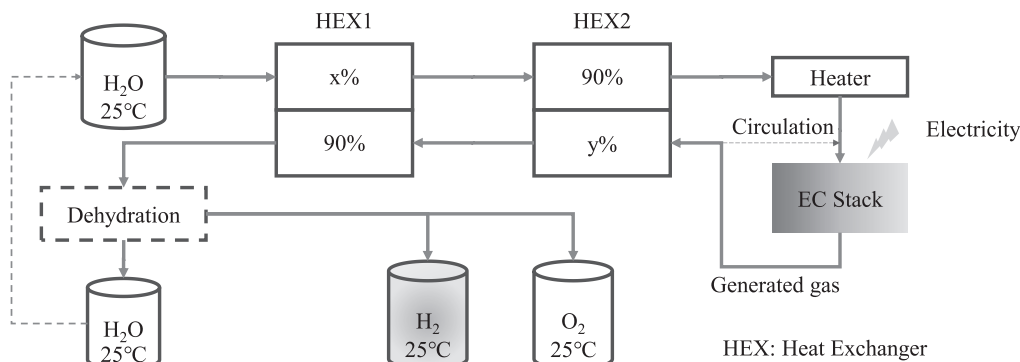
 I_{tot} , V : 電解槽に導入する電流 [A] および電圧 [V]、

図2 PCEC及びSOECを用いた水素製造システム
Fig.2 Schematic drawing of H₂ production system using PCEC or SOEC.

表2 システム効率計算用パラメーター
Table 2 Parameters for calculation of system efficiency.

	SOEC	PCEC
Operating condition	750 °C	500 °C–600 °C
Electrolytic voltage [V]	Thermal-neutral	1) Thermal-neutral 2) Heat generation *1
Production capacity of H ₂	300 Nm ³ /h ²⁵⁾	
Thermal ratio of heat exchanger	≤90%	
Temperature of Drain	35 °C	
Temperature of Chiller	5 °C	
Steam utilization	80% (At thermal-neutral) Parameter (At Heat generation voltage)	
Transport number of proton	—	1, 0.95, 0.9

*1 発熱電解電圧：PCEC の OCV_{leak} に同じ水蒸気利用率時の SOEC 過電圧を加えた電圧

N_{H_2} , N_{O_2} , N_{H_2O})：製造した水素、酸素と未電解分水蒸気の量 [mol]、 ΔH_i ：電解温度に対する水素燃焼熱 [J]、 ΔQ ：各ガス温度上昇に対する顕熱 [J]、添え字：化学種

本研究では、水素ステーションに供給する大規模システムを想定し、熱損失は相対的に十分小さいとした²⁵⁾。各輸率条件において最大水蒸気利用率を検討し、システムの熱・物質収支が成立するときの効率を検討した。計算用パラメーターを表2にまとめた。

2.5.3 システム効率計算

水素燃焼熱は高位発熱量 (Higher Heating Value : HHV) を用い、式 (4) によりシステム効率を計算した。

$$\eta = \frac{\text{製造した水素の燃焼熱(HHV)}}{\text{システムに必要な電力}} \quad (4)$$

η ：水素製造システムの効率

システムに必要な電力は、電解電力、電解槽入口前ヒータの電力、チラーの電力である。水素燃焼熱 (HHV) は 25 °C 基準を計算した^{20), 26)}。本研究では、エネルギー損失はドレンとチラーのみを考慮し、ポンプ・ブロー動力、電解槽部分や熱交換器、導管などの熱損失を考慮していない。

3. 結果および考察

3.1 OCV と電解温度および水蒸気利用率の関係

図3に各温度における PCEC と SOEC の OCV と水蒸気利用率の関係を示す。(1) 温度上昇に伴う水素の Gibbs

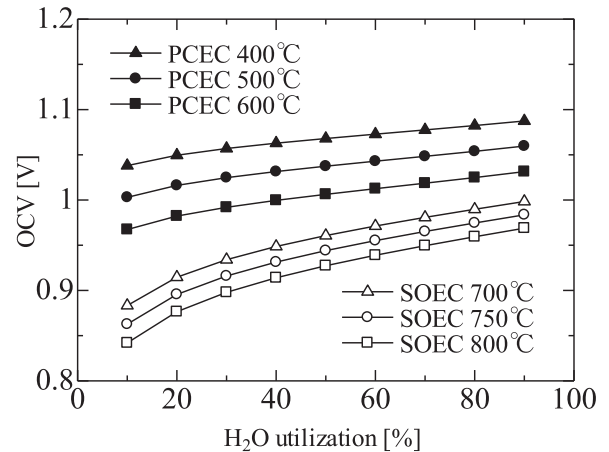


図3 各温度におけるPCECとSOECのOCVと水蒸気利用率の関係
Fig.3 OCVs of PCEC and SOEC as a function of H₂O utilization at selected temperatures.

表3 各水蒸気利用率におけるPCEC (500 °C) とSOEC (750 °C) のOCV

Table 3 OCVs of PCEC (500 °C) and SOEC (750 °C) under steam utilization.

H ₂ O utilization	OCV [V]		
	PCEC (a)	SOEC (b)	a – b
10%	1.0029	0.8627	0.1402
30%	1.0247	0.9160	0.1087
50%	1.0374	0.9440	0.0934
70%	1.0483	0.9652	0.0831
90%	1.0597	0.9836	0.0761

エネルギー低下による OCV の低下、(2) 水蒸気利用率増加に伴うカソードーアノード間の酸素分圧差の増加による OCV の上昇、がみられる。また、PCEC の場合、発生する水素に水蒸気が含まれていないと仮定しているため、SOEC と比較し水素分圧が高く、より高い OCV となる。このことは、より電解電力が必要になることを意味する。表3に500 °C の PCEC と 750 °C の SOEC の OCV 及びその差をまとめる。水蒸気利用率の増加とともに水素分圧の差が小さくなるため、OCV の差は小さくなることが分かった。

3.2 熱中立電圧を用いた PCEC と SOEC の水素製造システムの効率の比較

最初に、2.5.1 節で定義した電圧ではなく、PCEC、SOEC とともに熱中立電圧とした場合におけるシステム効率の水蒸気利用率依存性を図4に示す。PCEC、SOEC とともに水蒸気利用率の増加につれてシステム効率は上昇する。これは利用率の増加に伴って電解槽から排出される水蒸気の量が少なくなることによる。熱交換器の温度効率を一定

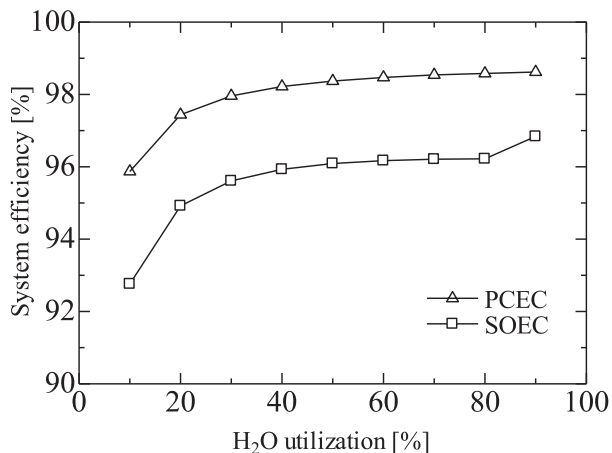


図4 リーク電流が無いPCEC (500 °C) とSOEC (750 °C) システム効率比較(熱中立電圧)
Fig. 4 System efficiencies of PCEC (500 °C) and SOEC (750 °C) at thermal-neutral voltage.

にしているため、より高い比熱をもつ水蒸気量が少ない場合、熱交換器出口の熱損失が少なくなるからである。

水蒸気利用率 30% 以下の領域では、システム効率の低下が大きくなり、高い水蒸気利用率領域 (PCEC : >95%、SOEC : >80%) では、システム効率の上昇が大きくなることが分かった。本システムでは、1) 電解槽からの排熱から熱交換器によって供給ガスを加熱し、不足分をプレヒータでさらに加熱している、2) ドレンで 35 °C まで冷却する際、排ガスの熱を放出している。これらプレヒータの電力とドレンで放出される排ガスの熱量が、システム効率に関係している。

SOEC システムと比較し、PCEC の電解電圧は高いもののシステム効率では約 2.0 % pt 高いことが分かった。高水蒸気利用率領域では水蒸気濃度が低くなり、過電圧が急増するため、実際の運転は 70% ~ 85% の水蒸気利用率で行われることが多い^{27) - 29)}。両システムの効率の差を明らかにするため、表 4 に水蒸気利用率 80% における PCEC と SOEC システムのエネルギー収支をまとめた。表 4 に示したように、両システムの水素製造能力は同じであるため、水素燃焼熱は同じになるが、SOEC と比較し、PCEC ではシステムに必要な電力は少なく、熱損失も少ない。電力が少ない理由は、1) SOEC 水素製造システムには脱水工程があり、冷却機用電力が必要になること、2) 熱中立電圧が、SOEC : 1.286 V (750 °C) と PCEC : 1.276 V (500 °C) と低いことが考えられる。

3.3 発熱電解電圧を用いた PCEC システム効率

PCEC に熱中立電圧を用いた場合、電極や電解質の過電

表 4 水蒸気利用率80%時のPCEC及びSOEC水素製造システムの各要素のエネルギー

Table 4 Energies of each element in the H₂ production system with PCEC (500 °C) or SOEC (750 °C) at 80 % steam utilization.

	PCEC	SOEC
Combustion heat of H ₂ [kW]	1062.8	1062.8
Latent heat of H ₂ O at cathode [kW]	0.0	1.4
Heat Loss at anode [kW]	10.1	1.5
Heat Loss at Drain [kW]	0.9	17.3
Heat Loss at Chiller [kW]	2.2	23.5
Heat Loss of water from Drain [kW]	0.0	0.5
Electrolysis electricity [kW]	915.7	922.4
Electricity of Preheater [kW]	159.1	170.3
Electricity of chiller [kW]	0.0	11.8
Heat energy taken from environment *1 [kW]	0.0	2.5
System efficiency [%]	98.8	96.5

*1 Heat energy taken from environment (環境寄与熱) : チラー出口から 5 °C のガスを 25 °C までに加熱のエネルギーは 25 °C の環境から自然に受けるものである。

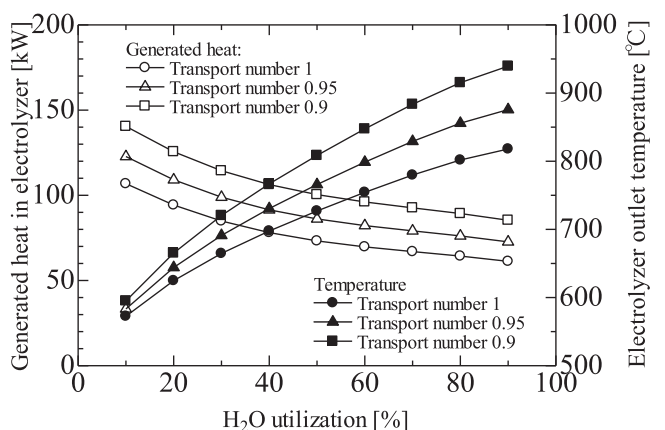


図5 PCEC電解槽発熱量と出口温度の水蒸気利用率依存性(電解槽入口温度500 °C)

Fig. 5 Generated heat in electrolyzer and electrolyzer outlet temperature of PCEC as a function of steam utilization (inlet temperature : 500 °C).

圧が SOEC よりも小さいことになる。そこで、2.5.1 節で定義したように、それらの過電圧が同じであるとした発熱電解電圧条件における PCEC のシステム効率計算も行った。つまり、同じ水蒸気利用率の SOEC の熱中立電圧に SOEC と異なるガス組成による OCV 増加分を PCEC に加えた電解電圧 (1.36 V-1.43 V) を用いて行った。

図 5 に入口温度 500 °C を仮定し、各プロトン輸率における水蒸気利用率と電解槽の発熱量、出口温度の関係を示す。

電解槽中で発生する熱量は、水蒸気利用率の増加とともに減少した。この理由は、表3に示すように、水蒸気利用率の増加に従い、PCECとSOECのOCVの差が小さくなることに関係している。そのため、図5では、水蒸気利用率が高い程、電解槽で発生する熱が少なくなっている。これは、水蒸気利用率が高くなるに従い、PCECの電解電圧は低くなることに関係する。また、輸率が低くなるに従い、電解質に流れる電流の発熱分が増加し、電解槽での発熱量が増加している。電解槽を冷却しない場合、水蒸気利用率の増加に伴い電解槽温度は高くなり、水蒸気利用率80%ではPCECの入口と出口の温度差が800℃–900℃を超える結果となった。水素量は同じであるが、比熱の大きい(電解槽の冷却に効果がある)水蒸気量が減少したためである。また、輸率が低くなるに従い、セル抵抗によるJoule熱で発熱量は増加し、出口温度は高くなった。

次に、電解槽の入口温度を500℃とし、出口温度を600℃以下の条件になるよう最大水蒸気利用率を求めた。その場合のシステム効率と水蒸気利用率のプロトン伝導体輸率依存性を図6に示す。また、表5にデータをまとめた。ホール伝導がないプロトン輸率が1でも水蒸気利用率は

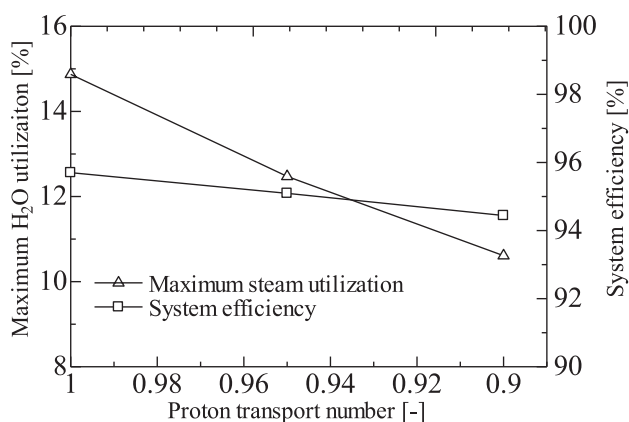


図6 プロトン伝導体の輸率とシステム効率の水蒸気利用率依存性
Fig. 6 Maximum steam utilization and efficiencies of hydrogen production systems with PCEC as a function of transport number of protonic conductor.

表5 プロトン輸率、最大水蒸気利用率およびPCECの水素製造システム効率

Table 5 Transport numbers of proton, maximum steam utilizations and efficiencies of hydrogen production systems with PCEC.

Transport number [—]	Maximum steam utilization [%]	System efficiency [%]
1.00	14.9	95.8
0.95	12.5	95.2
0.90	10.6	94.5

14.9%、システム効率は95.8%となり、SOECの熱中立電解条件のシステム効率96.5%(80%水蒸気利用率)より低くなった。

しかしながら、水蒸気利用率を14.9%と大きく下げても、SOECと比較した効率低下は0.7%pt程度と小さいとも言える。その理由は、(1)電解槽に導入する電力はPCECの方が高いが、PCEC水素側の水蒸気量が少ないため、ドレンおよびチラーで熱損失が少ない、(2)PCEC電解槽出口温度が入口より高い方が、排ガスの熱を用いて熱交換器により効率良く供給ガスを加熱でき、プレヒータに必要な電力もより少ないからである。

プロトン輸率が低下する場合、リーク電流があるため、電解槽での発熱量はより多くなる。さらに温度を維持するため、必要な冷却ガス、すなわち水蒸気の量が多くなり、最大水蒸気利用率も減少する。プロトン輸率が0.90の場合、電解に寄与しない電力がJoule熱になり、電解に必要な電力は増加し、システム効率は94.5%、最高水蒸気利用率は10.6%とさらに減少した。しかし、プロトン輸率が10%低下しても、システム効率は2.0%pt未満の低下で収まっている。この主な理由は、輸率低下により電解槽への投入電力は増加する(輸率1.00:1016.0kW、輸率0.95:1055.1kW)が、リーク電流発熱により熱交換器での熱回収量が増加し、供給ガスのプレヒータ投入電力量が少なくなる(輸率1.00:92.7kW、輸率0.95:68.4kW)ためである。一方、冷却器からの熱損失(3.3kW)などは大きな変動はない。

ホール伝導はセル性能の低下や寿命などに関係するため^{30), 31)}、プロトン伝導体を用いた水素製造システムの構築には、効率の視点以外の議論も不可欠である。

4. 結言

本研究では、PCECを用いた水蒸気電解による水素製造システムの可能性を議論するため、SOECを用いた水素製造システムの効率と比較した。また、ホール伝導をもつプロトン伝導体を用いたPCECについて、リーク電流のシステム効率への影響を検討した。その結果を以下にまとめる。

1. SOECと比較し、PCECのカソード側の高い水素分圧により、電解電圧は高く、より多くの電解電力が必要となる。しかしながら、熱中立電圧での比較では、PCECの水素製造システムの運転温度が低いいため、システムに必要な電力は少なく、熱損失も少ないため、効率が高くなった。
2. SOECの熱中立電圧に同じ水蒸気利用率時の開回路

電圧の差を加えた電圧（プロトン輸率1）の場合、PCECの電解槽は発熱状態となる。水蒸気利用率を下げて電解槽を冷却した結果、PCECのシステム効率は、SOECの熱中立電解条件のシステム効率より低くなった。

3. プロトン伝導体の輸率が1.0から0.9まで低下した場合、電解槽の発熱量は増加するが、熱交換器による熱回収量の増加と供給ガスのプレヒータ電力量の減少もあり、システム効率の低下は1.3% ptであった。

5. 今後の課題

プロトン伝導体については、現在活発に研究されているが、電解質の性質については、測定も容易ではなく、詳細には分かっていない。例えば、プロトン伝導体 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ は 10^{-2} S/cm (600℃) 以上の高い導電性を示し、プロトン輸率はおおよそ1であることを確認されている³²⁾。その一方、この材料には500℃でもホール伝導が僅かに存在するとの報告もあり³³⁾、同じ組成でも焼成条件などによって物性値に違いがある。また、プロトン伝導体を用いて電解した場合、発生する水素中に含まれる水蒸気量は明確でない。プロトン伝導体においては、水蒸気を含んでいないガス条件下では、プロトン導性が低下するとの報告もある²⁴⁾。本研究では、物性を仮定してPCECとSOECの水蒸気製造システムの効率を比較したものである。今後、報告される物性に合わせて、システム解析の高度化を進める必要がある。

参考文献

- 1) 金花芳則：KHI's Activity for International Liquefied Hydrogen Supply Chain, 2nd Hydrogen Energy Ministerial Meeting, 2019.
- 2) 経済産業省資源エネルギー庁ホームページ：<https://www.enecho.meti.go.jp/about/pamphlet/energy2018/html/001/>
- 3) 資源エネルギー庁：「太陽光発電・風力発電について」、2019年11月：https://www.meti.go.jp/-shingikai/santeii/pdf/049_01_00.pdf
- 4) 高野富裕：自然エネルギー発電と電力貯蔵技術、電気化学論文誌、**126-9**、857-860 (2006)
- 5) 新妻弘明：持続可能な文明への転換と再生可能エネルギーの利用拡大、地学雑誌、**114-4**、614-618 (2005)
- 6) 荻本和彦：太陽光発電と電力システム、電子情報通信学会誌、**93-3**、217-221 (2010)
- 7) 嘉藤徹：再生可能エネルギーからの水素製造の可能性、日本エネルギー学会誌、**94-1**、7-18 (2015)
- 8) 渡邊久夫、亀田常治、山田正彦：再生可能エネルギーを活用する水素電力貯蔵システム、東芝レビュー、**68-7**、35-38 (2013)
- 9) Stephen Clegg, Pierluigi Mancarella : Storing renewables in the gas network: modelling of power-to-gas seasonal storage flexibility in low-carbon power systems, *IET Generation, Transmission & Distribution*, **10-3**, 566-575 (2016)
- 10) Meng Ni, Michael K.H., Leung Dennis, Y.C.Leung : Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC), *J. Hydrogen Energy*, **33**, 2337-2354 (2008)
- 11) Chuancheng Duan, Robert Kee, Huayang Zhu, et al. : Highly efficient reversible protonic ceramic electrochemical cells for power generation and fuel production, *Nature Energy*, **4**, 230-240 (2019)
- 12) SOFCの現状と課題：今後取り組むべき基盤技術開発、<https://www.nedo.go.jp/content/100895118.pdf>
- 13) 麦倉良啓、浅野浩一：各種燃料電池の性能と要因分析、電学論B、**120-6**、885-892 (2000)
- 14) W.GroverCoors : Protonic ceramic fuel cells for high-efficiency operation with methane, *J.Power Sources*, **118**, 150-156 (2003)
- 15) Chuancheng Duan, Robert J. Kee, Huayang Zhu, et al. : Highly durable, coking and sulfur tolerant, fuel-flexible protonic ceramic fuel cells, *Nature*, **557**, 217-222 (2018)
- 16) Masashi MORI, Yu LIU, Shin-ichi HASHIMOTO, Katsuhito TAKEI : Investigation of Current Leakage of Micro-tubular SOFCs with a Ceria Membrane for Low-intermediate Temperature Power-generation Applications, *Electrochemistry*, **77-2**, 178-183 (2009)
- 17) Tomofumi Miyashita : The Industrial Necessity of Leakage Current Verification Using Sm Doped Ceria Electrolytes in SOFCs and Future Applications, *The Open Materials Science Journal*, **3**, 56-61 (2009)
- 18) 圓山重直：「JSMEテキストシリーズ伝熱工学」、189、日本機械学会、丸善株式会社、日本、(2005)
- 19) 水澤竜也、荒木拓人、森昌史、山口十志明、藤代芳伸：共電解を利用したSOEC型メタン製造システムに関する定常サイクル計算、燃料電池、**14-4**、81-

- 86 (2015)
- 20) 前田厚史、渡邊憲太郎、荒木拓人、森昌史：共電解を利用したSOEC型メタン混合ガス製造システム及び製造ガスの都市ガスパイプラインへの供給検討、燃料電池、**17-1**、81-89 (2017)
- 21) Hao Meng et al. : Research of SOFC Combined Heat and Power Systems with Natural, *ECS Transactions*, **91-1**, 81-90 (2019)
- 22) M. Noponen et al. : Elcogen – Next Generation Solid Oxide Cell and Stack Technology, *ECS Transactions*, **91-1**, 91-97 (2019)
- 23) S. Sakuno et al. : Study on Coal Syngas Applicability to SOFC Module, *ECS Transactions*, **91-1**, 99-106 (2019)
- 24) E. Yu. Pikalova, Dmitry Medvedev : Effect of anode gas mixture humidification on the electrochemical performance of the BaCeO₃-based Protonic Ceramic Fuel Cell, *J. Hydrogen Energy*, **41** (6), 4016-25 (2016)
- 25) 伊藤孝司：水素ステーション水素供給ケーススタディーと経済性評価、http://www.pecj.or.jp/japanese/report/research/report-pdf/H15_2003/03cho3-3.pdf
- 26) 李坤朋、森昌史、荒木拓人：SOEC形メタン混合ガス製造システムと都市ガス13Aへの添加可能量の検討、日本エネルギー学会誌、**99-2**、20-27 (2020)
- 27) 嘉藤徹：高温水蒸気電解による水素製造技術、*Electrochemistry*, **75-3**、283-89 (2007)
- 28) 山田宏幸、横田洋、野口学、清水駿助、加藤徹：固体酸化物電解セルを用いたバイオガスからの高純度水素製造、エバラ時報、**222**、3-9 (2009)
- 29) 松永健太郎、吉野正人、渡邊久夫：固体酸化物形電解セルを用いた水素製造システム及び電力貯蔵システム、東芝レビュー、**71-5**、41-45 (2016)
- 30) 大西崇之、宇田哲也：プロトン・ホール混合伝導性電解質における酸素ポテンシャル分布の計算と実セルの評価法への応用、*Electrochemistry*, **87-3**、162-174 (2019)
- 31) Nigel Brandon : Solid Oxide Fuel Cell Lifetime and Reliability, Academic Press, (2017)
- 32) 銭谷勇磁、サイフェラーバダル、加納 学、南 炫貞、中田裕貴：ペロブスカイト型プロトン伝導性酸化物Ba_{1-x}Zr_{1-y}YyO_{3-δ}における特異な水素イオン伝導、*Panasonic Technical Journal*, **63-1**、83-88 (2017)
- 33) 韓東麟、宇田哲也：YをドーブしたBaZrO₃電解質の最適組成の調査、第44回固体イオニクス討論会講演要旨集、**92-92** (2018)