A113 水素電力貯蔵システムの開発

Development of Electricity Storage System

○正 渡邊 久夫 (東芝)
高橋 政彦 (東芝)
吉野 正人 (東芝)

正 吉村 良治 (東芝)
須山 章子 (東芝)
笠井 重夫 (東芝原子力エンジニアリングサービス)

Hisao WATANABE and Ryoji YOSHIMURA, Toshiba Corporation ,8,shinsugita-Cho,Isogo-ku , Yokohama
Masahiko TAKAHASHI and Shoko SUYAMA and Masato YOSHINO, Toshiba Corporation ,2-4,suehiro-Cho
Tsurumi-ku, Yokohama

Shigeo KASAI, Toshiba Nuclear Engineering Services Corporation, ,8,shinsugita-Cho, Isogo-ku, Yokohama

Renewable energies have been introduced widely in Japan, so that necessity of electricity storage system has been increasing for load leveling and demand regulation. Hydrogen electricity storage system is suitable for large capacity and long time storage. This paper reports that hydrogen electricity system using SOEC (Solid Oxide Electrolysis Cell) and SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) achieves high charge-discharge efficiency. And this paper shows the system diagram which contains sell-stack, high-temperature thermal storage, low-temperature thermal storage, and heat-exchangers. Furthermore this paper reports high temperature thermal storage test using NaCl as thermal storage material.

Key Words: Hydrogen, Solid Oxide Electrolysis Cell , Solid Oxide Fuel Cell , Thermal storage

1. まえがき

3.11の震災以降、太陽光、風力等の再生可能エネルギーの導入が国内で進められており、2012年度のエネルギー環境会議にて、水力を除く再生可能エネルギーの発電電力量を、2030年には2010年に比べて8倍にする目標が決定された。太陽光、風力の電力は、天候の影響を受けやすく変動が大きいので、これらの総発電容量に占める割合が増え、系統安定のための電力貯蔵システムが必要になる。本報では、大容量・長時間蓄電に適した水素電力貯蔵システムと主要技術のひとつである高温蓄熱について報告する。

2. 水素電力貯蔵システム

2-1 システムの概要

Fig.1 Renewable energy and hydrogen electricity storage system

水素電力貯蔵システムは、再生可能エネルギーの出力が変動して余剰電力が生じた場合に、この余剰電力により水電解を行って水素を製造し、この水素を貯蔵して、必要な時に燃料電池にて発電を行うものである。水素として貯蔵するために、大容量・長時間蓄電に適している。

水素電力貯蔵システムの概念を図2に示す。本システムでは、電解・電池方法は、効率の良いSOEC (Solid Oxide Electrolysis Cell; 固体酸化物型電解セル)、SOFC (Solid Oxide Fuel Cell; 固体酸化物型燃料電池)を採用している。SOEC セルスタック部は、電解膜の性能を上げるため、約800℃の高温としている。このため、電池反応で生じた熱を高温蓄熱装置で貯めて、電解反応時に再利用している。

更に、外部から与える空気、水等の昇温のために、再生熱交換器、低温蓄熱を設けている。低温蓄熱は、高温蓄熱と同様に、電池反応時に蓄熱し、電解反応時に放熱して、水を蒸発させる。

Fig.2 Hydrogen electricity storage system

2-2 性能評価

(1) システムの原理

セルでの反応エネルギーを(1)式に示す。各エネルギーの温度依存性を図3に示す。電解反応では、 ΔG を電力で与えるので、高温では $T\Delta S$ が増大に伴い電解に必要な電力が低減することが分かる。

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad \dots (1)$$

$$\Delta H_{EC} = \Delta H_{FC} \quad \dots (2)$$

ΔH ; 反応エネルギー(J/kg)

ΔG ; ギブス自由エネルギー差(J/kg)

T ; 温度(K)

ΔS ; エントロピー差(J/kgK)

次に、システムの吸・発熱特性を図4に示す。発熱因子は、(1)式における $T\Delta S$ と電気抵抗損失(ジュール熱)である。 $T\Delta S$ は、電池反応では発熱反応であり、電解反応では吸熱反応となる。また、ジュール熱は発熱であり、電流密度の2乗に比例する。電解反応では、電流密度に対して吸熱($T\Delta S$)と発熱(ジュール熱)が拮抗し電流密度を増やすと発熱(ジュール熱)が吸熱($T\Delta S$)を上回るころがある。この点を熱中立点という。この熱中立点より高電流密度側では発熱、熱中立点より低電流密度側では吸熱となる。一方、電池反応では、電流密度に対して $T\Delta S$ 、ジュール熱共にプラスのため、全電流密度に渡り発熱となる。この電池反応での大きな発熱を、電解反応での吸熱領域での運転時に流用することで高効率の充放電システムを構築できる。

(2) セル特性評価

セルでの電流電圧特性を、(3)~(7)式に、電流と水素流量の関係を(8)式に示す。

$$E_{EC} = E_{oEC} + ASR_{EC} \times i \quad \dots (3)$$

$$E_{oEC} = Et + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}} \right) \quad \dots (4)$$

$$E_{FC} = E_{oFC} - ASR_{FC} \times i \quad \dots (5)$$

$$E_{oFC} = Et + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}} \right) \quad \dots (6)$$

$$Et = \frac{\Delta G}{2F} \quad \dots (7)$$

$$Q = \frac{i}{2F} \quad \dots (8)$$

E ; 電圧(V), E_o ; 開回路電圧(V), Et ; 理論電圧(V)

ASR ; 総括面抵抗($\Omega \text{ cm}^2$), i ; 電流密度(A/cm^2),

Q ; 水素流量(mol/s cm^2), ΔG ; ギブス自由エネルギー(J/mol)

T ; 温度(K), P ; モル分率(-)

添え字 EC ; 電解, FC ; 電池、

H_2 水素、 O_2 ; 酸素、 H_2O ; 水蒸気

(3)式より ASR (総括面積抵抗) が小さい程、電解電圧(E_{EC}) が下がり少ない電圧で水素を製造することができる。

また、(5)式より、 ASR が小さい程、電池電圧 (E_{FC}) が上がり、大きな電力が得られる。従って、 ASR が小さい程、高い充放電効率が可能となる。また、 ASR と同様に電流密度(i)が小さい程、高い充放電効率が得られることが分かる。

東芝で製作したセルの ASR の一例を図5に示す。本図は、ボタンセル単体を用いた試験から得られた I - V 特性より算出したものである。セルは、主に Ni サーメット(水素極) / 安定化ジルコニア(電解質) / ペロブスカイト型複合酸化物(酸素極) で構成された水素極支持型セル($\phi 16\text{mm}$ 、電極有効面積: $\phi 6\text{mm}$) である。

また、(3)式の開回路電圧(E_{oEC})は、(4)式に示すようにネルンストロスにより組成の影響を受ける。水素分率は低減した方が開回路電圧(E_{oEC})は低下する。そこで、水素循環流量は低流量(5%)とした。また、水蒸気流量については、過去の知見⁽¹⁾を踏まえ燃料利用率85%とした。

図5に示す ASR の特性を用いて得られた水素原単価(kWh/Nm^3)と充放電効率を図6に示す。尚、電解反応と電池反応での等電流密度における電圧比(E_{FC}/E_{EC} ; EVE (Electrochemical Voltage Efficiency))を充放電効率とした。 ASR が小さくなる高温で、また低電流密度で水素原単価は小さくなり、充放電効率は向上し、 800°C 以上、 $0.2\text{A}/\text{cm}^2$ 以下で80%を超える効率となっている。

Fig.3 Temperature dependence of each energy

Fig.4 Endotherm-exotherm characteristics of system

Fig.5 Example of ASR temperature

Fig.6 Power consumption for hydrogen production and charge-discharge efficiency

Fig.8 Overall view of 5MW system ⁽³⁾

(3) システム構成

水素電力貯蔵システムのシステム構成を図7に示す⁽³⁾。システムは、空気、水素、水蒸気を循環させる主系統と、主系統とは独立した高温蓄熱とセルスタックを結ぶ高温蓄熱系統から成る。高温蓄熱系統は、セル運転温度の制御性の観点から、主系統とは別系統とし、冷媒は窒素ガスとしている。電解運転において外部から流入する水は、再生熱交換器、低温蓄熱で昇温しセルスタックに流入する。再生熱交換器においては、水素と空気との熱交換は行わない構成とした。また、生成した水素は水蒸気と水素の混合ガスであるため、凝縮器で分離し、分離された水素の一部は、再循環させる。また、セルスタック、高温蓄熱は、800℃と高温であることから、一体化したセルユニットの中に設置される。電池運転においても、運転温度を800℃とするため、再生熱交換器を設け、熱の回収を行っている。

5MW (8時間蓄電) システムのシステム概観を図8に示す⁽³⁾。今後は、実プラント規模でのセル特性等の試験で得られた知見の反映及び、システムの最適化を行い、設計の詳細化を図っていく。

Fig.7 Plant system diagram ⁽³⁾

3. 高温蓄熱装置

3-1 高温蓄熱装置の構成

蓄熱材は、運転温度800℃近傍に融点があり、コストあたりの蓄熱量が大きいNaClを蓄熱材に選定している⁽²⁾。このNaClを耐食性に優れ、熱伝導率が高いSiCのカプセルの中に内封している。そして、その外側を窒素ガスが流れている。

Fig.9 Configuration of model test

Table 1 Specification of model

Thermal storage capacity	720kJ (latent heat)
Mass flow of gas	1~2 g/s
Temperature difference	40 °C
Capsule size	Φ37×125mm
Mass of thermal storage material	1.5 kg
Number of capsules	2 × 7 = 14

Fig.10 Assembled SiC capsules contained NaCl

3-2 縮小モデルでの蓄放熱要素試験

蓄熱槽の縮小モデルの試験装置の構成を図 9 に、諸元を表 1 に示す。蓄熱材である NaCl は 1.5kg であり、この潜熱は 720kJ となる。NaCl を内封した SiC カプセルは図 10 に示すように、ステンレスの枠組みに 2 列×7 本で配置し、上下端のセラミックスパサで 7mm の隙間を開けて並べた。流量は、伝熱量 100W を目安に、1～2g/s に設定した。

本試験では蓄熱材に着目した試験を行うため、外部への放熱を低減するように試験体全体を電気炉の中に配置した。

計測は、蓄熱・放熱時の各部温度とガス流量を測定した。温度は外径φ1mm の TYPE K 熱電対を用いて測定した。カプセル温度は SiC カプセル外面に針金で固定して測定し、ガス温度はステンレス枠に針金を渡して、ここに温度計を固定して測定した。温度計は事前に相対温度差を測定し、この結果から平均温度に対する補正式を求め、相対温度差が 0.25℃以下になるようにしている。また、流量は質量流量計を用いて測定した。

試験は高温のガスを流入させる蓄熱過程と、低温のガスを流入させる放熱過程の 2 種類を実施した。800℃前後での蓄熱・放熱試験の結果を図 11、12 に示す。図 12 のカプセル温度の時間変化を見ると、約 800℃で潜熱に伴うと考えられる折れ曲がりが見られる。

図 9 より約 3 時間にて、出口ガス温度が入口ガス温度程度に上昇しており、蓄熱がほぼ終了している。ここでの、理想蓄熱量に対する割合（蓄熱材利用率）を求めた。

$$\eta_{in} = \frac{Q_{in}}{Q_{im_in}}$$

Q_{in} : 蓄熱量(J)、 Q_{im_in} : 理想蓄熱量(J)

蓄熱量はカプセルの蓄熱開始温度と終了温度（3 時間）から求めた。試験結果より求めた蓄熱量は、顕熱も考慮し 975kJ となる。一方、理想蓄熱量はガス温度を 778℃と 851℃の間で変化させているので、1020kJ となる。蓄熱材利用率 $\eta_{in}=96\%$ となりほぼすべての蓄熱材を有効に利用していることが分かる。また、平均伝熱量は 90W であり、伝熱量目安 100W 程度の伝熱量が確認できた。

Fig.11 Test result - Gas inlet and outlet temperature and mass flow

Fig.12 Test result - SiC capsule temperature

4. まとめ

再生可能エネルギーの増大に伴い必要となる電力貯蔵システムのうち、大容量、長時間蓄電に適している水素電力貯蔵システムの開発を行っており、以下の結果を得た。

- セル単体の特性については、高温、低電流密度で水素原単価 (kWh/Nm³) は小さくなり、充放電効率は向上する。ボタンセルサイズの試験より得られた ASR を用いると、運転温度 800℃以上、電流密度 0.2A/cm² 以下でセル性能は 80%を超える充放電効率となる。
- 電池運転で発生した熱を電解運転で利用するための高温蓄熱装置、低温蓄熱装置及び、各運転時に外部から供給される空気、水等をセル運転温度まで昇温する再生熱交換器等を備えた水素電力貯蔵システムの系統構成をまとめた。
- 高温蓄熱の性能評価については、蓄熱材に NaCl を用いて約 1000kJ の蓄熱・放熱試験（3 時間）を実施した結果、蓄熱材利用率 96%であり、ほぼすべての蓄熱材を有効に利用していることを確認した。

5. 参考文献

- 笠井、藤原、山田他、高温水蒸気電解による原子力水素製造の研究、日本原子力学会論文誌、Vol8, No.2, p122-141(2009)
- 須山、笠井、高橋他、水素電力貯蔵システム用高温蓄熱セルの開発、日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム講演予稿集、1A06(2012)
- NEDO 委託研究平成 24 年度成果報告書、再生可能エネルギーの水素電力貯蔵・充放電システムに関する検討