

再生可能エネルギーを直接利用する水電解技術： 再生可能エネルギーの電力変動が電解槽の耐久性に及ぼす 影響

小島宏一¹、長澤兼作²、轟直人³、伊藤良一⁴、松井敏明⁵、中島良^{6,7}

¹産業技術総合研究所再生可能エネルギー研究センター、

²横浜国立大学先端科学高等研究院（現在 ¹産業技術総合研究所再生可能エネルギー研究センター）、

³東北大学大学院環境科学研究科、⁴筑波大学数理物質系、⁵京都大学大学院工学研究科、

⁶テクノ2050中島技術士事務所、⁷九州大学水素エネルギー国際研究センター

¹〒963-0298 福島県郡山市待池台2-2-9、²〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5、

³〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-02、⁴〒305-8573 茨城県つくば市天王台1-1-1、

⁵〒615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂、⁶〒140-0002 東京都品川区東品川4-12-9-204、

⁷〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡744

Influence of renewable energy power fluctuations on water electrolysis for green hydrogen production

Hirokazu KOJIMA¹, Kensaku NAGASAWA², Naoto TODOROKI³, Yoshikazu ITO⁴, Toshiaki MATSUI⁵, Ryo NAKAJIMA^{6,7}

¹Renewable Energy Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2-2-9 Machiikedai, Koriyama, Fukushima, 963-0298, Japan

²Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University, 79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, 240-8501, Japan

³Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University, Sendai, 980-8579, Japan

⁴Institute of Applied Physics, Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba, 305-8573, Japan

⁵Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan

⁶Techno2050 Nakajima PE Office, 4-12-9-204, Higashi-Shinagawa, Shinagawa-ku, Tokyo 140-0002, Japan

⁷International Research Center for Hydrogen Energy, Kyushu University, 744, Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka, 819-0395, Japan

The development of renewable energy technologies is essential to achieve carbon neutrality. Hydrogen can be stably stored and transported in large quantities to maximize power utilization. Detailed understanding of the characteristics and operating methods of water electrolysis technologies, in which naturally intermittent fluctuating power is used directly, is required for green hydrogen production, because fluctuating power-driven water electrolysis processes significantly differ from industrial water electrolysis processes driven by steady grid power. Thus, it is necessary to overcome several issues related to the direct use of fluctuating power. This article reviews the characteristics of fluctuating power and its generation as well

as the current status and issues related to the operation conditions, water electrolyzer configuration, system requirements, stack/catalyst durability, and degradation mechanisms under the direct use of fluctuating power sources. It also provides an accelerated degradation test protocol method for fair catalyst performance comparison and share of effective design directions. Moreover, approaches and recent projects to achieve the sustainable hydrogen societies which are supported by the Government of Japan are introduced. Finally, it discusses potential challenges and recommendations for further improvements in water electrolyzer components and systems suitable for practical use, suggesting that a breakthrough could be realized toward the achievement of a sustainable hydrogen-based society.

Keywords: carbon neutrality, hydrogen, renewable energy, water electrolyzer, durability

1. 序論

2050年に向けて温室効果ガス排出量の収支をゼロにするカーボンニュートラルへの取り組みが世界中で行われている[1,2]。世界の二酸化炭素排出量は、40%が発電、23%が産業、23%が輸送などであり[3]、これらを削減する様々な取り組みが行われている。エネルギーセクターにおいては再生可能エネルギーの割合を約90%、その内太陽光と風力で約70%まで増加させるシナリオが検討されている[4]。持続可能な社会の実現には、化石燃料由来のエネルギーを使用せず、再生可能エネルギー（水力、風力、太陽光、地熱、潮力、波力、バイオマス等）[5]を用いてエネルギーシステムの構築を行わなければならない[6,7]。

太陽光発電や風力発電は、世界的に導入されつつある再生可能エネルギーである。しかし、それらは天候によって発電量が変化し、電力供給と需要の間に量的かつ時間的に大きな不一致が生じる。そのため、再生可能エネルギーを最大限利用するためには、電力システムの調整力が必要でありエネルギー貯蔵技術が重要な役割を果たす。また、再生可能エネルギーは空間的な偏在性が高く、エネルギー需要地と供給地のバランスをとるエネルギー輸送手段の確立も重要になる。

再生可能エネルギーで発電した電力は、揚水、蓄電池、化学物質への変換（エネルギーキャリア）、フライホイールなど様々な手段で貯蔵可能である。エネルギー貯蔵の期間や量によって適切な手段が変わるが、蓄電池は導入が容易かつ短期間の発電電力変化にも追従できるメリットがある。しかし、大規模プラント構築の場合、蓄電池のコストが大きくなり、長期間のエネルギー貯蔵にも適さないなどデメリットがある。一方、再生可能なエネル

ギー源である水素は、アンモニア、有機ハイドライド、液体水素の形態で大量かつ安定的に貯蔵、輸送が可能であり、様々な状況に応じてカーボンニュートラル技術に応用できる[8]。このような利点から、水素エネルギーの利用は、蓄電池が果たしている平滑化を担いつつ、カーボンニュートラル社会構築にとって重要な技術になると認識されている[9]。

水素はその製造過程によっていくつかに分類される。代表的なのは化石燃料由来で二酸化炭素を排出して製造されるグレー水素、製造過程で二酸化炭素は排出するが回収、地中貯留するブルー水素、再生可能エネルギーと水の電気分解[10]を組み合わせた二酸化炭素を排出しないグリーン水素である[9]。グリーン水素はクリーンな水素を製造する重要な技術として、燃料電池等と共にカーボンニュートラル社会に資する技術である。

水電解にはアルカリ水電解[11-14]、固体高分子形水電解（PEM水電解）[15-18]、固体酸化物形電解技術[19-21]などがある。アルカリ水電解は水酸化カリウム水溶液などを電解液とする方式で、食塩電解技術を転用できることから大規模化もしやすい。電極には貴金属を用いないものも多く、比較的安価とされる。しかし、再生可能エネルギー由来の変動電力使用を前提としたシステムでは、電力供給停止時に性能劣化が進行するため[22]、変動電源と従来技術を組み合わせるには様々な技術的課題がある。PEM水電解はアルカリ水電解に比べて負荷変動に比較的強く、電力供給停止時の性能劣化も少ないため、変動電力との組み合わせに有利である[17]。しかし、電極触媒にIrやPt等の貴金属を、電解槽構成部材にTiなどを使用するため、コストダウンが大きな課題である。固体酸化物形電解セル（SOEC）を用いた高温水蒸気電解は、アルカリ

水電解やPEM水電解に比べて技術的成熟度が低い、理論分解電圧が低いことから高い電解効率を実現できると期待されている。また、SOECは水素製造のみならず、共電解による合成燃料製造の観点からも有望な水電解技術である。以上から、水電解技術はその目的に応じて使い分けることが求められている。

変動電力を利用して低コストに水素を製造することは、安定供給される系統電力から水素を製造する工業的プロセスとは異なり、要求される必要条件が増え、解決すべき課題が多い。例えば、変動電力に追従する運転を行うと、電解槽温度が低温から高温まで繰り返し変化する為、熱変化に対して損傷なく稼働できる構成が必要である。水電解槽における運転の起動停止は電気化学的な部材の劣化を引き起こすため、起動停止を繰り返させない必要最小限の電力供給（つまり、電解槽を起動させ続けるための最低負荷制約、本稿では装置への供給電力を「負荷」と呼称する）による電解槽の劣化防止措置を行うか起動停止に強い高耐久な電解槽要素の開発が必要となる。また、太陽光や風力などの変動電力は電解槽が求める定格値を満たすことはほとんどなく、幅広い電力変動下での運転に対応する必要がある。

本稿では、再生可能エネルギー由来の変動電力の特徴およびその変動電源を用いた水電解槽の運転面やシステム面の制約、水電解槽の耐久性や触媒劣化過程等の課題をまとめる。初めに太陽光発電と風力発電の特徴を紹介する。次に、変動電力を電源として利用し、水電解槽を動かして水素製造するときの機器の動作や性能を整理し、電力が変動することで生じる運転面やシステム面の制約について述べる。そして、変動電力時の触媒耐久性を評価するための加速劣化試験用プロトコル（本稿では、プロトコルは試験対象への電気化学的操作の繰り返しパターンを意味する）の現状を紹介した後、変動電力を導入したときの各水電解方式の課題（適用可能性、劣化過程、耐久性評価など）を紹介する。最後に、現時点で明らかとなっている変動電力導入時に必要とされる水電解の実力、水電解槽の耐久性と課題についてまとめる。それら全体を俯瞰し、一定電力ではなく変動電力を使うことによって新たに生じる水電解の課題を明確にし、持続可能な水素社会に資する水電解槽材料や水電解システムに求められる性能、さらに今後議論すべき潜在的な課題について述べる。最後に本稿は、より多くの日本の技術者に再生可能エネルギーを用いた水電解の現状を把握しても

らうため、英文誌International Journal of Hydrogen Energyへ投稿した総説[23]の和訳を行ったものであるが、日本の開発状況の章を新たに追加しているほか、結論部分でも日本の水素エネルギー関係者に向けた提言を書き足している。本稿が、水素社会実装に向けた課題の理解の一助になれば幸いである。

2. 再生可能エネルギーの変動電力

再生可能エネルギー由来の電力を用いて水素を製造する場合、大量導入のしやすさから太陽光発電と風力発電が対象となっているが、既述の様にこれらは立地や気象条件によって発電量が大きく変動する。適切なシステム構成と水電解槽の運転条件を検討する為には、発電の変動パターンと変動による水電解槽の性能低下条件を理解することが重要である。両者の電力変動パターンは正規分布に従うランダムな過程で説明できず[24]、より複雑である。本章では、これまで明らかにされてきた発電電力の特徴を紹介する。

2.1. 太陽光発電電力

太陽光発電は、気象予測に基づく発電量の予測が試みられている[25-27]。天候は、晴れ、曇り、雨の典型的な3パターンを基本とし[27]、雨を「弱い雨」と「強い雨」にわけた4パターンとすることもある[28]。分単位の日射変化について解析すると、非常に安定した日射では発電電力量は大きい日射変動速度は $50 \text{ W/m}^2 \text{ min}$ 未満と小さく、曇天時の非常に不安定な日射では一日合計の発電電力量は小さい日射変動速度は $150 \text{ W/m}^2 \text{ min}$ 以上と大きい[29]。変動のパターンは無数にあるが、代表的なパターンを理解することは発電量予測や電力系統への影響を検討する上で重要であり、近年、発電量の時系列データを元にして機械学習によるクラスタリングを行い、パターン分類する試みが報告されている。例えば、時系列の発電電力を一日毎に区切った日単位のパターンを複数のクラスタリング手法やクラスタ数の影響[30]、特徴量として日射強度または太陽光発電電力の平均や標準偏差以外に時系列データの複雑度を表すサンプルエントロピーを導入した解析[31]、フラクタル次元による解析[32]が行われている。その結果、代表的な分類結果として地点aとbに対して図1.1に示すパターンが得られた。両地点とも同様のパターンに分類されており、快晴に対応する分類1は日中に発電

量が最大となる予測しやすいパターンであるが、広く雲に覆われた天候に対応する分類3は変動が大きいため電力システムを不安定化しやすく、水電解に使えば機器の性能低下につながる可能性がある。また、このような分類によって代表的なパターンを抽出すれば、少ない試験により太陽光発電電力による水電解の評価を行うことができると期待される。

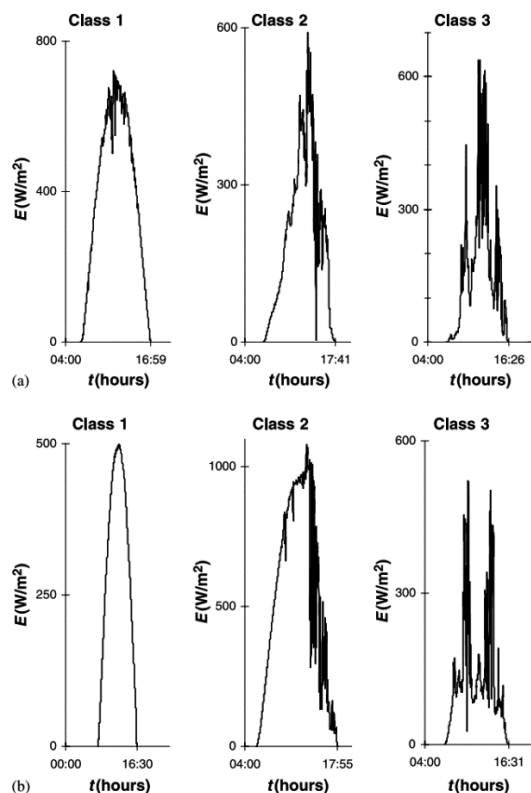


図1. ある測定地点aおよびbにおける日射強度パターンの分類結果。Class1:快晴の日、Class2:一部雲に覆われた日、Class3:広く雲に覆われた日。図中のClassは分類の意。Reprinted with permission from ref [32]. Copyright 2005, Springer Nature.

太陽光発電は複数の地点の発電電力を合わせると変動を打ち消しあい平滑化される可能性が報告されている。まず、日本において比較的短距離である3kmの範囲の9地点を束ねると変動の強さが変化し、各地点の日射量の変動が大きいくほどならし効果は明確になり、変動の大きい曇天時では変動の大きさが半分以下まで小さくなる[33]。一方、約1000kmの広範囲に分散する多数の地点から得られる太陽光発電量におけるならし効果でも、地点数が増えるほど大きな発電量変動が減少する[34]。これらの効果は、スペインにおける6km~360km離れた太陽光発電所

の発電電力[35]や1.4MWと9.5MWの太陽光発電所の比較[36]においても見られる。このように、太陽光発電所の規模が大きくなると敷地面積も大きくなるため、大規模化による発電電力の変動の低減が期待される。

2.2 風力発電電力

風力発電では、風速によって発電量が大きく変化する。太陽光発電における日射と発電量の比例関係とは異なり、風速と風車発電量には比例関係はなく、一層複雑である。その関係を理解するために風車の出力カーブを検討することで、風速から発電量を予測することが試みられている。詳細な予測を行うために風力発電のモデル化に関する検討も行われている[37,38]。

風速や風向は時間的に大きく変化し[39]、発電電力も時間的に変化する。1日単位の変動だけでなく季節によっても発電パターン[40]が大きく変動する。複数の風車を保有する風力発電所においては乱流の空間的なばらつきや風車背後に発生する乱流を考慮したモデル化も必要とされている[41]。風力発電電力の変化はこうした複数の要因が絡み合っている。これらの要因の影響を理解するため、風速の時系列データについてクラスタリング手法を用いて比較、分類した例[42]もあるが、1日ごとに区切ることのできる太陽光発電とは異なり、明確な切れ目なく発電するため変動パターンの分類はほとんどされていないのが現状である。

複数台の風車からなる発電電力について、短時間の発電電力の変動が確率的に生じるという仮定の下で16台の風車発電電力を束ねるとその変動幅が低減する特性を持つことが示された[43]。1~2kmの範囲内にある6地点の風速計測データに基づき複数台風車によるならし効果を調べたところ、図2に見られるような出力の周波数スペクトルが得られている[44]。その結果、速い変動に対してならし効果が認められる一方、10分より長い時間スケールの変動はならし効果はほぼないとされた。広範囲に分散する風車発電電力を合わせたならし効果の例として、100kmを超える16地点の風車発電電力データを使った検討も行われており、距離が十分離れていても10分以下の短い時間スケールの変動にはならし効果が認められた[45]。また、最大130km離れた地点間の最大24地点の風車発電[46]や、80機の風車および72機の風車を有する2地点の洋上風力発電[47]でも同様に10分未満の速い変動に対してならし効果が見られた。これらの結果から、長距離であ

っても10分以内の時間スケールであればならし効果が十分にあることが言える。

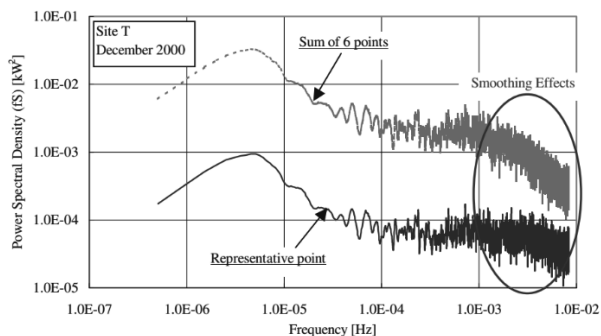


図2. 複数地点の風車発電電力の足し合わせによる発電電力の周波数特性変化。Reprinted with permission from ref [44]. Copyright 2004, Wiley.

以上のように、太陽光発電と風力発電は天候によって左右されて時間経過に伴って大きく変動し、その変化に単純な規則はない。太陽光発電についてはいくつかのパターンに分類できることが示されており、風力発電では変動パターンの分類例はほとんどない。また、発電所の規模が大きくなると、太陽光発電、風力発電共にならし効果が認められ、相対的に電力変動の大きさは小さくなることが示されている。

3. 再生可能エネルギー電力を利用する水素製造システム

再生可能エネルギー由来の変動電力を使って水電解により水素を製造するシステムは、変動電源の種類、蓄電池の有無、商用系統への接続の有無、水電解方式などの条件で様々な組み合わせがある。変動電力に合わせた組み合わせとその制御法、蓄電池容量の最適化が重要である。本章では、変動電力を使って水素製造を行った場合の水電解槽の動作や運転上の制約について紹介する。

変動電源もしくはそれを模擬した電源を用いたスタック型の電解槽試験報告における各スペック、条件等を表1にまとめた[48-53]。使用される電解槽やセルは、市販もしくはプロジェクトとして製作され、消費電力は10kW級以下である。アルカリ水電解よりPEM水電解による試験の研究報告が多い。太陽光発電の使用が多いが、風力発電を用いた報告もある[52]。いずれの報告も変動電力電源とその出力、電解効率に関して議論されている。しかし、その殆どが変動電力に対する追従性や、電解槽温度やチ

ャンバー内圧力の変化に対する電解性能評価のみを行っている。SOECについては、スタックを用いた変動電源利用の試験結果はほとんど報告されてない。

表1のように、変動電力を利用した電解槽やセルの評価に関する国際的学術論文報告をまとめたが、調査する限り日本から発表は確認できなかった。また、発表論文間においてもグループごとに水素純度や電解効率などの報告項目がばらばらであり、電解槽性能の客観的比較が難しいのが現状である。

アルカリ水電解槽やPEM水電解槽では、水の分解は吸熱反応であるが、過電圧やオーム損失があるために熱中立点よりも高い電圧が必要である。実際、1Nm³/hの商用水電解槽 (Hydrogenics, HySTAT[®]) を常温から動作させると時間とともに電解槽温度が上昇する[53]。同電解槽を用いて、風力発電を模擬した変動運転時の特性が調べられた[54]。本水電解槽は一度起動すると定格電流の40%の最低負荷制約が課される。風力発電による過渡運転を行うと、電解槽の温度は、発電量が大きいときには温度上昇し、発電量が低下すると温度低下することが確認された。一方、安全性の観点で発生したガスのクロスオーバーが問題となる。水素中の酸素と酸素中の水素は水電解槽への投入電流が小さくなると、生成ガス量が低下する為、相対的にクロスオーバーガス量の濃度が高くなる傾向を示した。このように水電解に使う電力が変動することによって電解槽の状態や発生ガスの純度も変動する。例えば、電流値40~120 A、電解槽温度35~65°C、水素圧力5~25 barの範囲で条件を変化させた試験では、水素発生量はほとんど電流値で決まり、電解槽温度が上昇すると電解電圧は低下するが、水素ガスの圧力変化に対する電解電圧変化はほとんど見られない[55]。また、酸素中の水素および水素中の酸素のガス濃度は、電解槽温度の上昇、ガス圧力の上昇、電流の低下に対して影響は小さいと報告されている。実際に、風力発電を模擬した変動パターンで水電解槽を運転すると図3に示すように時間的に変化することがわかり、その変化は上述の投入電力に対する温度変化、濃度変化から説明可能であることが実証された。

再生可能エネルギーによる発電量が低下した場合、水電解槽へ最低負荷を下回る電流しか流せない状態になり、水電解槽を停止する必要があるが、停止期間中は再生可能エネルギーを利用できない。また、後述するようにアルカリ水電解電解槽の寿命が起動・停止回数で見積もら

表1. 再生可能エネルギーを用いた水素製造テストにおける電解槽スペックと試験条件

装置構成	アルカリ水電解		固体高分子形水電解			固体酸化物形電解セル	
	再エネ電源	-	風力発電模擬	太陽光	太陽光	太陽光	風力
水電解装置		商用	商用	商用	プロジェクト製作	プロジェクト製作	
		HySTAT®アルカリ水電解槽	E1050 PEM水電解槽	HOGEN®RE PEM水電解槽	GenHy®1000 PEM水電解槽	TSP-1 (Haldor Topsoe) 固体酸化物形電解セル	
消費電力	kWh/Nm ³ -H ₂	4.9	4.6	6.6	-	7.5 (kW)	
水素製造速度	Nm ³ -H ₂ /h	-	0.97	0.5 or 1.0	1.0	-	
セル数	-	22	33	-	12	75	
セル面積	cm ²	300	69	-	250	110	
実験条件	反応物	-	30 wt% KOH	deionized water	deionized water	-	90% H ₂ O / 10% H ₂
	チャンバー内圧力	MPa	2.5 (Max)	1.50~5.00 (Ca), 0.15~0.25 (An)	5 (Max)	-	-
	運転温度	°C	65	70	75	90	750 or 800 (unclear)
純度・効率	水素純度	%	>99.8	-	>99.9	-	-
	エネルギー効率	%	74-83 (LHV)	80 (HHV)	-	-	-
耐久条件		-	-	-	1.1 A/cm ² , 14000 h, 51~55°C	-	Average ~0.24 A/cm ² , steam conversion 27%, 2000 h
参考文献			52	48	49	50,51	56

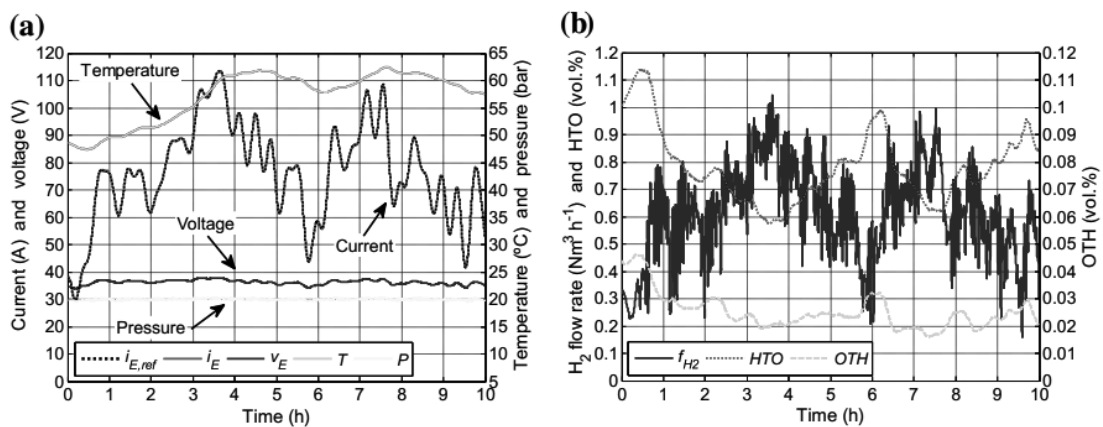


図3. 風力発電パターンでアルカリ水電解槽を動作させたときの運転時系列データ。(a) 目標電流 ($i_{E,ref}$), 電解槽への供給電流 (i_E), 電解モジュール両端電圧 (v_E), 温度(T), 圧力(P)の時間変化。(b) 水素流量(f_{H_2}), 酸素中に混入する水素(HTO), 水素中に混入する酸素(OTH)の時間変化。Reprinted with permission from ref [56]. Copyright 2013, Elsevier.

れることもあり、停止回数を極力減らすことが求められている。このような中、最低電力を下回ったときに装置を停止せず運転継続が可能かアルカリ水電解槽で調べられた[57]。その結果、最低負荷電力を下回る時間が20分以内であれば、太陽光発電電力による水電解槽の運転停止回数を半減させることができ、63%のエネルギー効率向上を見込めることが示された。また、太陽光発電電力を使った1 N m³/hのPEM水電解槽の運転制約について調べた報告では、装置が室温の状態からの冷間始動には30分の起動時間がかかり、加えて補機類の起動に10分かかることから、起動してから定格の電力を投入した運転まで約40分かかるとしている[48]。これは水電解槽へ投入する電力の変化速度を一定以下に制限する必要があることから起動後すぐには定格電力で電解できないことと、セル電圧が上限値を超えないように投入電力を低く制限する必要があるためである。この制約条件下で太陽光による発電電力と可能な限り等しくなるように水電解槽の入力電力を制御する運転を行うと、快晴の日には太陽光による発電電力と水電解槽の消費電力がバランスするが、曇りの日には太陽光発電電力の変動が大きく、急激な発電量の増加時には消費電力の変化が間に合わずに発電量より小さい電力を消費し、急激な発電量の低下時にはその逆となり発電と消費のアンバランスが生じる。

実際に、60kWのPEM水電解槽を太陽光発電および風力発電の電力を使って幅広い変動電力で運転した時の電力消費の内訳が調べられた[58]。交流/直流変換を行う整流器や水素ガス精製を行う除湿器まで含めたシステム性能の検討の結果、圧力スイング吸着除湿において利用できない水素の放出による損失が最も大きく、次いで補機類電力と交流/直流変換ロスがあるとされた。これらの要因から、定格電力の50%を下回ると急激に水電解効率が悪化し、変動運転時にはエネルギー効率が低い運転状態が存在すると報告されている。変動追従性の観点については、このPEM水電解槽は太陽光発電電力と風力発電電力いずれを使っても変動に追従することできるため、電力システムの需給調整として使える可能性が示唆された。しかし、別のPEM水電解槽では、異なる変動追従性を示す場合もあり、セルの構造やシステム内の補機との組み合わせなどを含めた変動追従性を決めるいくつかの要因を明確にする必要がある。

太陽光発電や風力発電を用いた運転では、電流、電圧に加えて電解槽温度、ガス圧力、ガス純度、水素流量の

時間的な変化を考慮した運転条件の理解が必要である。水電解槽は投入できる電力範囲に制限があり、小さい電力しか利用できないときには電解槽の運転停止が必要となるため、発電機会の損失と、電解槽の性能劣化が懸念される。また、小電力利用時の水素精製装置による精製効率の低下も存在し、電解槽周辺の機器との組み合わせも水素製造効率に大きな影響を与える。

4. 再生可能エネルギー電源と電解槽耐久性

太陽光、風力に代表される再生可能エネルギーは前章で示したように、様々な時間的周期や出力変動幅が混在している。変動電源として運転した水電解槽はこの変動特性によってさまざまな問題を引き起こすことが知られている。アルカリ水電解槽、PEM水電解槽において、変動電力は電極を劣化させるが、その要因は電極電位の急激な変化である。特に大きな電位変動をもたらす現象として、運転停止時に発生する逆電流が知られており、電解槽の電極性能を低下させる[59]。本章では、各種水電解方式における劣化を引き起こす要因および変動電力により引き起こされる電位変動を考慮した触媒劣化評価法について紹介する。

4.1. 水電解槽の劣化原因

工業的な水電解槽は単セルを複数直列に接続したバイポーラ型電解槽である。逆電流は電解時にアノードで酸化された触媒、カソードで還元された触媒が停止時に元の化学状態に戻る逆反応が起電力となり、各チャンバーに連結したマニホールドを通る閉回路を流れる電流が逆電流である[60,61] (図4)。逆電流は、例えば太陽光発電における夜間の運転停止時や風力発電における風の停止時に発生する。逆電流による電極劣化を防ぐために、停止時に任意の低い保護電流を流すことで意図的に逆電流発生を防ぐことが考案されている[62,63]。しかし、この方法は、保護電流を供給するための追加電源と外部電力が必要となる。そのため、装置の運転停止時に保護電流を必要としない堅牢な電極の開発などが必要である。バイポーラ型アルカリ水電解槽を用いた逆電流の解析はUchino等によって報告されており[60,64]、逆電流を等価回路により説明している。また、Ni電極を使用した逆電流時の電位変化に対するNi電極表面のレドックス反応を実験的に検討している。Haleemら[22]は、4セルのバイポーラ

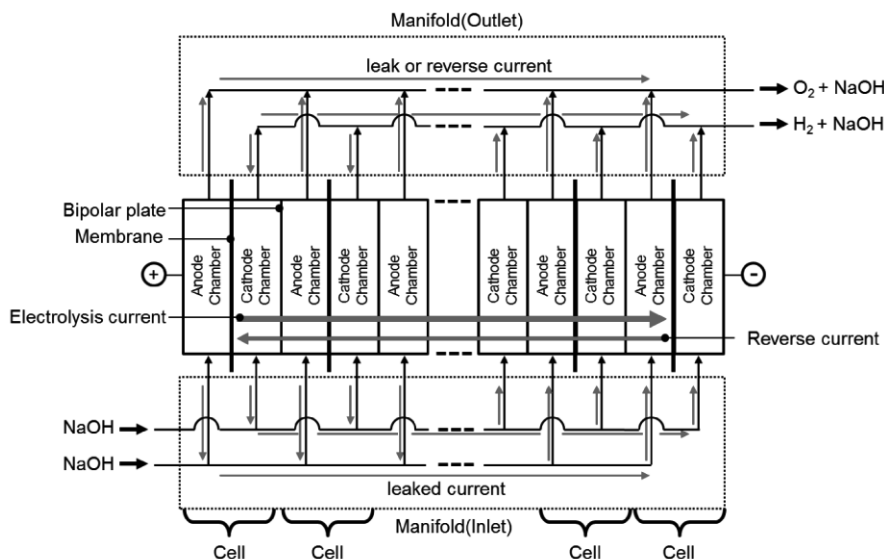


図4. バイポーラ型アルカリ水電解槽における電解時のリーク電流と停止時の逆電流の流れ方向。Reprinted with permission from ref[60]. Copyright 2018, The Electrochemical Society of Japan.

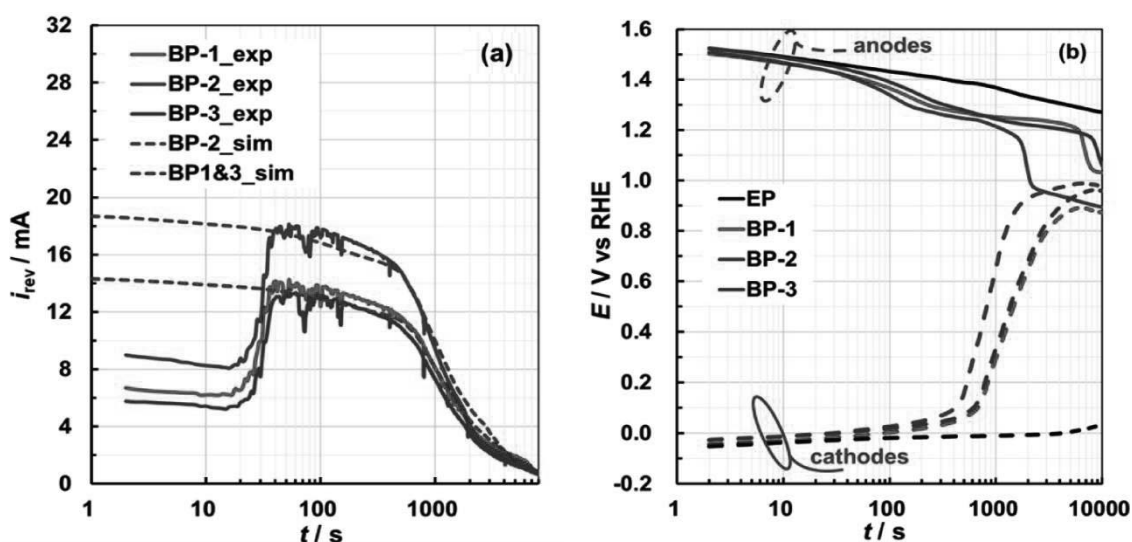


図5. バイポーラ型アルカリ水電解槽における (a) 逆電流と (b) 電位変化 (BPはバイポーラプレート、EPはエンドプレート、添数字はセル番号の意)。横軸は電解停止後 (開回路後) の経過時間。Reprinted with permission from ref[22]. Copyright 2022, Elsevier.

ラ型アルカリ水電解槽を用いてセルの積層位置と逆電流および電位変化の関係を調査し、中心位置のバイポーラ板の逆電流が大きく、アノード及びカソード電位の変化開始時間が早い為、劣化が促進されやすい事を明らかにした(図5)。また、アノードとカソードの触媒種の組み合わせが高耐久電解槽の設計指針に重要である事を実験的に示した。このように、逆電流現象は電極劣化に直接的に影響するにも拘わらず、逆電流を考慮した研究報告は極めて少ないのが現状である。

4.2. 加速劣化試験プロトコル

前節では、電解槽停止時に起こる逆電流現象などによって、電極性能を低下させる要因となることを示した。それらの劣化要因を理解するために、研究室レベルで再生可能エネルギー由来の発電データを模擬し、短時間かつ単純化した電氣的発電パターンを電解槽へサイクル入力することで、運転起動停止模擬した試験を行う必要がある。試験部材間の相対評価を行うと共に、触媒劣化の加速化により時間的な効率化を図る事が求められており、

これを実現するために、水電解槽の各要素に対して実用的な条件下での耐久性を評価する加速劣化試験法の開発が必要とされている。

近年、燃料電池分野で共通の試験プロトコルが作成され、統一的条件の下で試験が実施されている[65]。その応用はオートモービルを想定しており、そのパターンは三角波もしくは矩形波の電位操作でそれぞれ起動停止耐久性と負荷応答耐久性を評価し[66,67]、更にセルスタック温度、湿度、燃料ガス、流量、チャンバー圧力の切り替えと定電流を組み合わせた試験プロトコルも考案されている[68]。それらを用いた触媒等の加速劣化特性について多く報告され、統一評価手法の有用性が大きく認められている。このような取り組みは、水電解においても必要である。これまでに水電解用触媒評価において加速劣化試験は多く報告されているが、後に示すように、電気化学条件は各グループ、研究機関、企業ごとに大きく異なり、現状は他者との性能比較が困難である。また、変動電力を考慮した共通の試験プロトコルを提案した報告は数少ない。変動電力入力を想定したときの課題となる評価法について以下紹介する。

再生可能エネルギーの変動性を考慮したアルカリ水電解のアノード耐久試験用加速劣化試験プロトコル[59]を紹介する。Haleemらの試験プロトコルはバイポーラ型電解槽の使用を想定しており、図6.に示すように稼働時の定電流制御部と休止時の逆電流模擬[64]の電圧制御部でアノード試験の一サイクルが構成されている。本プロトコルを用いたアノード耐久試験により、従来の標準的なNiCoOx電極触媒に対し、2000サイクル、約70時間で劣化

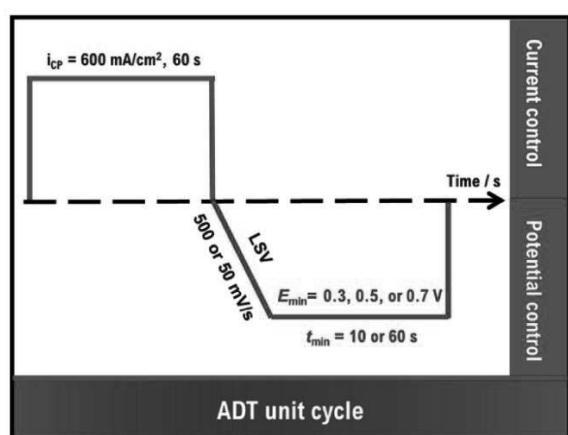


図6. 再生可能エネルギー変動を模擬したアルカリ水電解加速劣化試験プロトコル。Reprinted with permission from ref[59]. Copyright 2021, The Electrochemical Society of Japan.

評価を行う事が可能となった。同電極を用いた600 mA/cm²の定電流試験では900時間以上劣化しないことから、本プロトコルは実用条件模擬として逆電流を考慮した加速劣化により、加速劣化試験における加速倍率を少なくとも10倍にする試験法として有用であることがわかった。

PEM水電解槽への電圧入力パターンによる劣化評価として、Aliaら[69]は変動電力入力を考慮した5種の基本パターンとして、定常、三角波、矩形波、のこぎり波、逆のこぎり波を比較し、矩形波とのこぎり波が劣化を促進する事を報告している。また、電解槽の劣化挙動において三角波および矩形波による劣化試験結果は、経時的な風力と太陽光電力データを用いた入力モデルと同じ劣化挙動となる事を示した。Mutoら[70]はPEM水電解触媒に対する再生可能エネルギーの電位変動の劣化への影響を検討し、最適化した三角波の試験プロトコルを提案した。PEM水電解槽への変動電力入力による劣化試験として、Weißら[71]は運転時間と休止時間を組み合わせた試験プロトコルを提案した。本プロトコルは図7.に示すように3 A/cm²、0.1 A/cm²および開放電圧 (OCV, 0 A/cm²) の定電流印加を一サイクルとして運転と休止を模擬している。

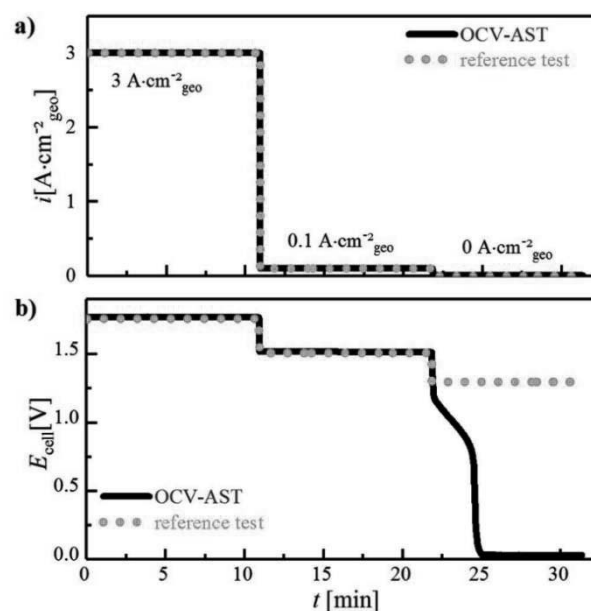


図7. 再生可能エネルギー変動を考慮したPEM水電解加速劣化試験プロトコル。OCV-AST：開回路電圧を含む加速劣化試験プロトコル、reference test：開回路電圧を避ける為に1.3 Vに保持した参照テスト。Reprinted with permission from ref[71]. Copyright 2019, IOP Publishing.

本プロトコルでは、開放電圧の存在が劣化を加速する事が分かり、電解槽の動作中で開放電圧期間を回避する事が長期安定性を確保するために重要であると報告している。

SOECについては、広く認知された加速劣化試験法は確立されておらず、もっぱら長期耐久試験による寿命予測が行われている。SOFCに対しては劣化を加速させる要因はある程度明らかになっているが、SOECに対しては加速劣化に注視した研究が実施されていないことが要因である[72]。加速劣化要因の検討も行われているが、現状では高電流密度や不純物の影響評価などに留まっており、劣化を引き起こす運転パラメータの適切な選定は進んでいない[73,74]。このような現状に対して、Königshoferらは加速劣化条件の試験プロトコル作りに着手し[72,75]、様々な条件でSOECを作動させた際の劣化率を導出し、既報との比較を行いながら、試験プロトコルのための運転パラメータ要件を検討している。条件によっては数百時間の運転で長期性能を見通すことができそうであると報告している。ただし、彼らは電解質支持型セル・スタックに対してこのような検討を進めている段階であり、セル構成や部材が変わった場合には顕著に現れる劣化モードが変わる可能性もあると指摘している。

再生可能エネルギーの電力変動を想定した電解槽評価において、実用形式となるバイポーラ型電解槽を用いて太陽光発電や風力発電を利用した時の電解槽停止が与える触媒劣化および原因解明に関する報告は少ない。しかし、この領域の研究は各要素開発の成果を実装し、グリーン水素製造の為の水電解槽の社会実装に向けた実用化、大型化の過程において重要な位置を占める。近年、アルカリ水電解やPEM水電解においては再生可能エネルギー変動を考慮した加速劣化試験プロトコルが提案、報告されているが、広く普及するまでは至っていない。SOECにおいては加速劣化試験プロトコル作成の着手、検討を開始した段階である。

5. 再生可能エネルギー電力を想定した各種水電解の事例と課題

本章では、これまでに紹介した各水電解方式と再生可能エネルギー由来の変動電力を組み合わせた実験報告例の紹介を行う。これらの先行研究では、系統電力では生じない電力変動によって生じる固有の特性や問題がある

と報告しており、再生可能エネルギー由来の電力利用拡大に向けて各水電解方式の課題の整理を行う。

5.1. 再生可能エネルギー使用時のアルカリ水電解の課題

再生可能エネルギー由来の変動電力を用いた際のアルカリ水電解槽の電解特性を評価した報告例はあるが、変動電力入力下での長期耐久性評価を行った学術文献はPEM水電解などと比べて圧倒的に少ない。本節ではその報告例の一部を紹介し、最後に電解槽性能低下の主要因である起動停止時の触媒劣化と今後の課題について述べる。

まず、1989年にドイツのシュトゥットガルトで実施された、太陽電池を用い10kWのバイポーラ型アルカリ水電解槽を長期運転した実証試験の結果を紹介する[76]。図8.に示すように、日中運転時には12:00から14:00の間に最大となる約500 Aの電流値に到達している（図中実線のICU Electrolyzer 1 DC Current [A]を参照）。この時間帯では日射量（図中点線のGlobal insolationを参照）が大きく変動しており、これに伴い電解槽の出力も変動しているが、日射量変化への追従性が高い。図8.に示したような太陽電池由来の変動電力による電解槽運転を日中に行ない、夜間時は保護電流下で電解槽を停止するという運転起動サイクルを約5ヶ月間実施したが、目立った電解槽性能の低下および電極の劣化は認められなかった。

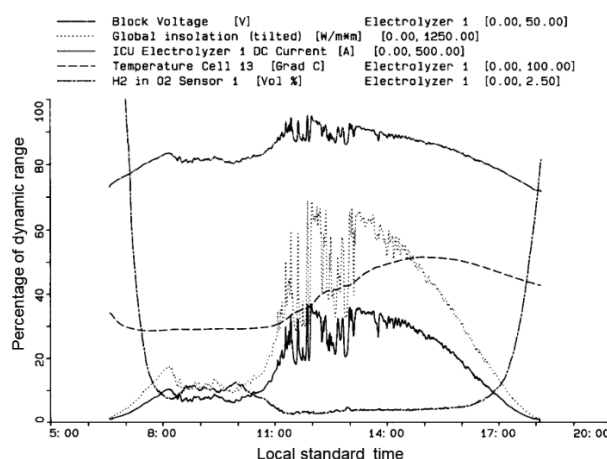


図8. 日中に太陽電池由来の電力で運転したアルカリ水電解槽の特性データ。Block Voltage：電解槽電圧、Global insolation：日射量、ICU Electrolyzer 1 DC Current：投入電流、Temperature Cell：セル温度、H2 in O2 Sensor：酸素中の水素濃度。Reprinted with permission from ref[76]. Copyright 1992, Elsevier.

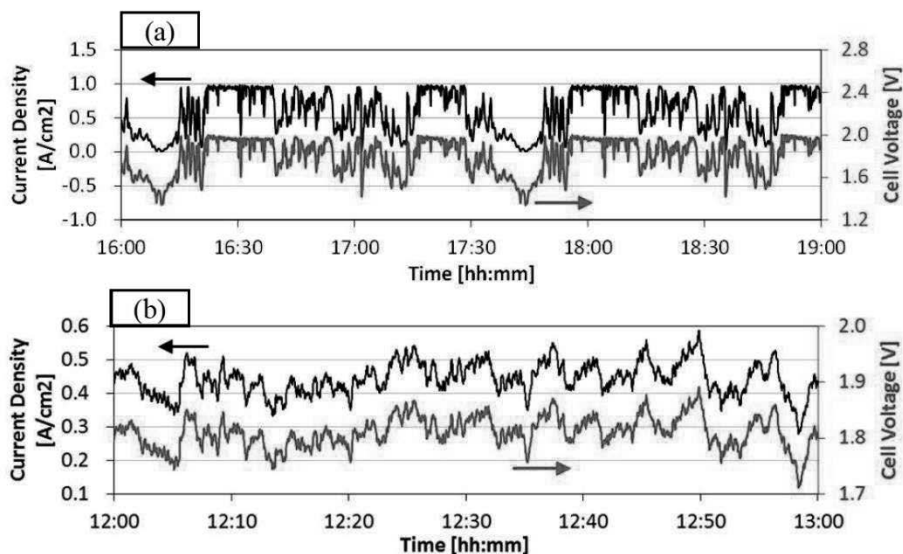


図9. 風力発電を模擬した入力電流パターンに対するアルカリ水電解セル電圧の応答(a) 中型、(b) 大型)。Reprinted with permission from ref[77]. Copyright 2017, IOP Publishing.

風力発電の変動電力を模擬した電流パターンを使用し、それに対するセル電圧の短期応答性試験を行なった結果をNakajimaらが報告している(図9) [77]。図に示すように、中型(a)、大型(b)いずれの電解槽の場合にも入力電流(黒線)に対しセル電圧(赤線)の遅れはほとんど無く、高い追従性を示している。また、図中に示される試験時間内(中型:3時間、大型:1時間)においてセル電圧の低下は認められず、起動停止を伴わない大きな電力変動に追従できる可能性を示した。また、同様の風力発電模擬電流パターンを用いて5 kW電解槽(Hydrogenics, HySTAT)の応答性試験を行なった結果をGandiaらが報告しており、14時間の試験において電解槽出力は入力電力の波形をよく追従していた[78]。この試験において、水素中の酸素濃度は常に0.02~0.03 vol%という低い水準を保っていた。一方、酸素中の水素濃度は電力変動に応じた変化がみられたが、0.2 vol%を上回ることなく、水素・酸素ともに高い純度で得られている。これらの結果から、変動電力を入力した運転であっても安全にアルカリ水電解槽を運用することができる」と期待されている。

次に、再生可能エネルギーからの電力供給が停止した際の電解槽運転停止時の影響を調査した報告を紹介する。Divisekらは太陽電池と直結した際に起こる夜間の運転停止を想定し、電流密度400 mA/cm²で1日あたり10時間の定電流電解を行った後、14時間の運転停止するプロセスを繰り返す耐久性試験を計15,700時間行なった(図10) [62]。この結果によると、運転停止をしない(A)の連続運転試験

時には両極電位はほとんど変化しないが、起動停止を模擬した非連続試験時(B)には、運転起動停止を繰り返す毎に両極の過電圧が増大しており、起動停止時に両極の性能劣化が進むことが明らかとなった。これは、4.1項で前述した運転停止時に流れる逆電流に起因している。

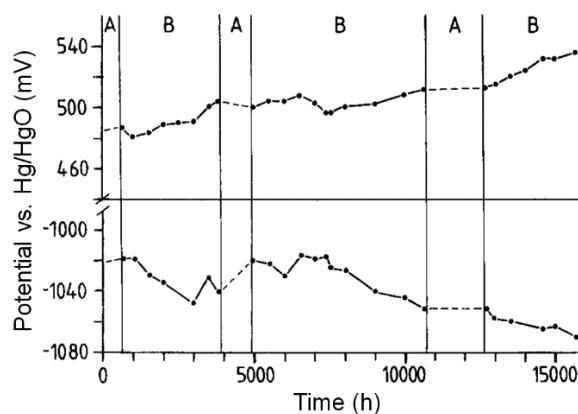


図10. 起動停止模擬サイクルにおけるアルカリ水電解槽陽極(上)と陰極(下)の電極電位の変化; (A) 連続運転モード、(B) 非連続運転モード(陽極、陰極ともにラネーNi)。Reprinted with permission from ref[62]. Copyright 1990, Elsevier.

上記のように、アルカリ水電解槽の主要な劣化要因は逆電流に起因したカソード・アノード両極の性能劣化であることから、逆電流耐性の高い電極および触媒材料の開発が重要となる。現状、代表的なカソード触媒として

NiやNi合金、アノード触媒としてNi系酸化物・水酸化物が使用されており、運転停止時の逆電流によりカソードでは酸化反応（例えばNiの場合、 $Ni-H_{ad} + OH \rightarrow Ni + H_2O + e^-$ 、 $Ni + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2 + 2e^-$ ）が、アノードでは還元反応（例えばNiの場合、 $NiOOH + H_2O + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$ ）が起こる[60]。反対に、起動時には逆反応、すなわちカソードでの還元反応、アノードでの酸化反応が起こる。これらの酸化還元反応は起動停止のたびに繰り返され、触媒表面の化学組成の変化などの化学的劣化および電極表面からの触媒の剥離などの物理的劣化を起し、徐々に両極反応の過電圧を上昇させ、セル性能の低下を招く。アルカリ水電解用触媒に関する報告例はこれまで数多くあるが、既報文献における耐久性評価試験のほとんどは

起動停止時の実環境を模擬できていない。つまり、カソードについては触媒の酸化を考慮しない条件（例えば $-0.4 \sim 0V$ vs. RHE)[79,80]、アノードについては酸化物・水酸化物系触媒の還元反応が十分に起こらない条件（ $1.0 \sim 1.7V$ vs. RHE）によるサイクル試験[81,82]の報告が散見される。起動停止環境においてカソード・アノード両極で起こる電位変動を考慮した加速劣化試験プロトコルに基づき触媒耐久性を評価した例[83-88]をカソード、アノードに分類して表2.にまとめた。いずれも起動停止時に起きる触媒の酸化還元を想定しているが、この表の加速劣化試験プロトコル欄から明らかのように、試験プロトコルは統一されていない。すなわち、電位制御によるCVサイクルを基本としているものもあれば、定電流電解-定電

表2. アルカリ水電解用触媒について、再生可能エネルギー由来の変動電力を模擬した加速劣化試験プロトコルを用いて評価した既報文献とその実験データ。

反応	加速劣化試験プロトコル	触媒	電解液	電解液温度(°C)	過電圧評価に用いた電流密度(mA/cm ²)	電解初期過電圧(mV)	試験後過電圧(mV)	参考文献
水素発生反応(HER)	$-200 mA/cm^2$ -1 h \rightleftharpoons OCP-1h, 50サイクル	Mn _n Co _{1-n} P _x	1 MKOH	25	100	105	195	83
	$-0.4 \sim 0.5 V$, 0.5 V/s, 三角波40000サイクル	Co-ns/Ni	7 MKOH	-	100	68	64	84
	$-0.25 \sim 0.4V$, 5 mV/s, リニアスイープポルタンメトリー 3000スキャン	NiFe/CP	1 MKOH	室温	100	245	265	85
	$-300 mA/cm^2$ -30 min \rightleftharpoons 0.074 V-60 s, 33サイクル	Raney Ni	30% KOH	70	300	277	557	86
酸素発生反応(OER)	$0.5 \sim 1.8 V$, 1 V/s, 三角波60000サイクル	Co-ns/Ni	7 MKOH	-	100	350	360	84
	$0.5 \sim 1.8 V$, 1 V/s, 三角波20000サイクル	NiFe-HyO _x /316SS	7 MKOH	20	100	267	262	87
	$0 \sim 240 mA/cm^2$, 1 mA/s, 三角波2000サイクル	Ni _{0.9} Fe _{0.1} Co ₂ O ₄ /Ni	1 MKOH	22	240	563	583	88
	$600 mA/cm^2$ -3 s \rightleftharpoons 0.3 V-3 s, 2000サイクル	NiCoO _x /Ni	7 MKOH	25	100	420	600	59

位（もしくは開回路電位(OCP)）制御を繰り返すものもあり、サイクル数も異なる。また、試験プロトコルだけでなく溶液温度や電解液濃度も研究者によって様々であり、過電圧を評価するとき使用する電流密度の値も $100\sim 300\text{ mA/cm}^2$ とばらばらで電解初期過電圧の比較が難しい。これらの点から、起動停止環境を模擬した加速劣化試験プロトコルにおける触媒劣化について統一的な比較をすることは困難である。

運転起動停止が引き起こす逆電流に起因した酸化還元による化学的劣化、および化学的劣化が引き起こす剥離などの物理的劣化に対する耐性を有する触媒の開発は困難な課題ではあるが、部分的に克服した例が報告されている。例えば、高い水素発生反応(HER)特性を有するコバルトリン化合物触媒に対し、犠牲的酸化元素として機能するMnを微量添加することにより、酸化による特性劣化が抑制されている[83]。酸素発生反応(OER)については、Ni電極に対し自己修復効果を発現するCo水酸化物ナノシートを電解液に添加する手法が提案されている[84]。これらの手法により、従来の触媒に比べて耐久性が改善されると期待される。

変動電力を利用すると、逆電流により電極性能が劣化し、セル電圧が著しく上昇する。一方、変動電力幅が比較的小さく、頻繁な入力変動に対しては、報告例はわずかではあるが性能低下は認められていない。よって、高い起動停止耐性を伴う電極および触媒の開発が求められるが、現状統一的な電極評価がされていないため、比較検討することが困難であり、改善指針が共有できていない状況である。

5.2 再生可能エネルギー使用時のPEM水電解の課題

再生可能エネルギー由来の変動電力を電源として使用する場合、その発電特性から水電解槽の起動停止により入力電流の変動が存在する。このため、変動電力とセル温度の変動がPEM水電解槽へ与える影響を理解することが重要となる。まず、単セルのPEM水電解槽を用いた運転の起動停止がPEM水電解性能へ与える影響を調べた論文を紹介する[89,90]。図11.に示したように、再生可能エネルギー由来の電力を使用することを想定した耐久試験、すなわち、定電流 1 A/cm^2 と定電流 2 A/cm^2 を6時間ごとに行き来する実験条件および定電流 0 A/cm^2 と定電流 2 A/cm^2 を10分ごとに行き来する試験下において、大きく性能が劣化することが明らかとなった。その劣化の原因は、急激な電流の変動によるチタン多孔質層の接触抵抗増大とカソード触媒の劣化であると報告されている。また、系統電力から供給される

電力つまり変動電力を使用しない定常運転を想定した定電流 1 A/cm^2 の実験条件および定電流 0 A/cm^2 と定電流 2 A/cm^2 を6時間ごとに行き来する実験条件（6時間の間欠作動）では、性能劣化はほぼ抑えられた。つまり、PEM水電解槽は、系統電力を用いた定常運転もしくは太陽光由来の再生可能エネルギー由来の電力に十分対応できることを示唆している。

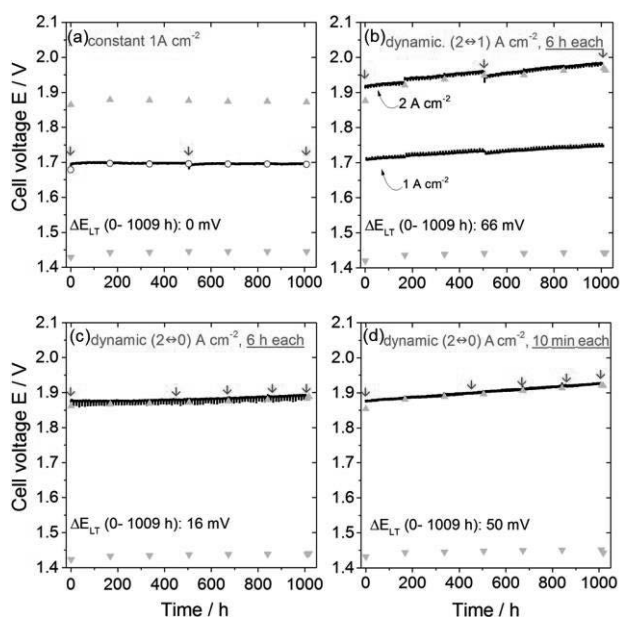


図11. PEM水電解槽の定電流耐久試験。(a) 1 A/cm^2 定電流試験。(b) 2 A/cm^2 と 1 A/cm^2 の定電流を6時間ごとに入れ替えた時の定電流試験。(c) 2 A/cm^2 と 0 A/cm^2 の定電流を6時間ごとに入れ替えた時の定電流試験。(d) 2 A/cm^2 と 0 A/cm^2 の定電流を10分ごとに入れ替えた時の定電流試験。Reprinted with permission from ref[89]. Copyright 2017, Elsevier.

次に、単セルのPEM水電解槽を用いたセル温度変化の影響を調べた論文を紹介する。図12のように変動電流を $0\sim 3\text{ A/cm}^2$ と変動温度を $25^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ とした実験を行った結果、210時間の試験時間では温度変化によって優位な性能劣化は見られなかった[91]。一方、別の論文では、セルの温度変化はナフィオン膜の分解に影響する為、電流の変動だけでなくセル温度の変化も加速劣化試験プロトコルに加えるべきであると報告されている[92,93]。

次に、カルフォルニア大学アーバイン校で行われた60 kWのPEM水電解槽を用いたPower-to-Gas実証実験の紹介をする[58]。南カルフォルニア地域で取得した太陽光発電と風力発電のデータを模擬した電力プロファイルを用いたPEM水電解槽（65セル、触媒層面積 214 cm^2 ）に投入し、運転条件に

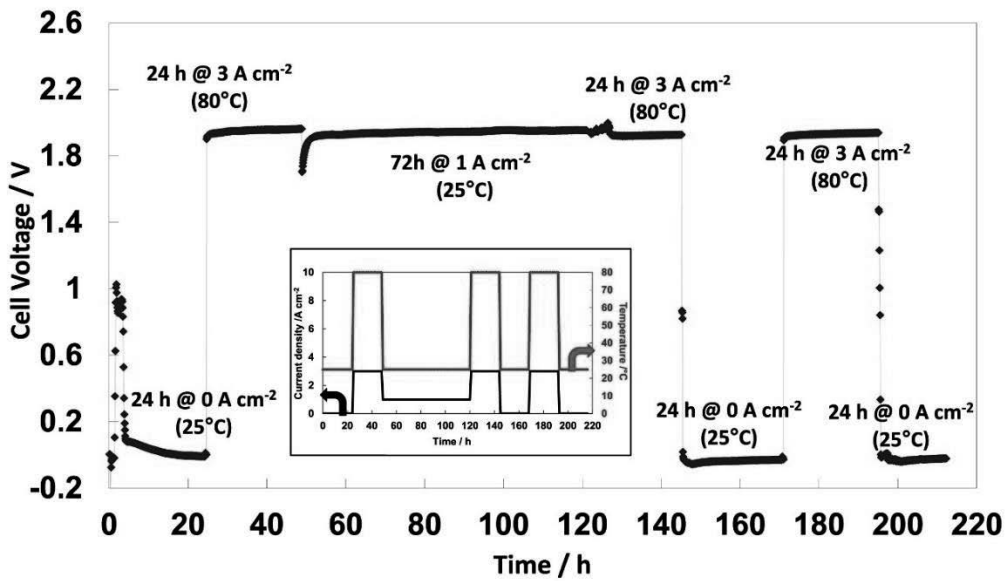


図12. セル温度と電流密度を変化させたときのPEM水電解の耐久試験。挿入図は、本データを取得する際に使用した入力電圧とセル温度の試験プロトコル。Reprinted with permission from ref[91]. Copyright 2020, Elsevier.

対する水電解性能の評価を行った。図13の太陽光発電使用時の場合、夏の水素製造量は、冬の水素製造量の2倍以上あることが明確になった。また、冬の日光量では日中であっても最低電力負荷を下回る日があり、装置が停止する日が存在する可能性が示唆された。図14の風力発電使用時の場合、太陽光発電とは異なり全く発電していない期間が有意に存在し、発電量の変動性が複雑化した。また、風力発電使用時の水素製造効率を理解するために行われたシミュレーション結果によると、風力発電量に応じた装置の起動停止と冷間始動を行った方が寄生電力の削減などにより総合的な水素製造効率が上がると報告している。さらに、

太陽光発電と風力発電のプロファイルから、1秒後の発電量の最大上昇・下降変動率が100%変化することが明確となったため、最低電力負荷を考慮してスタックレベルだけではなく水電解システム全体のレベルで秒単位の変動電力に追従するシステム構成の考案や要求されるスペックの理解が重要であると提言している。

PEM水電解を大型化した時に問題となる課題のいくつかを紹介する。まず、大型化に伴って貴金属の使用量が増大するコストが問題である。国際エネルギー機関(IEA)の2021年の技術レポート[94]によると、PEM水電解の必要触媒量は、1GWあたり300kgの白金と700kgのイリジウムが必

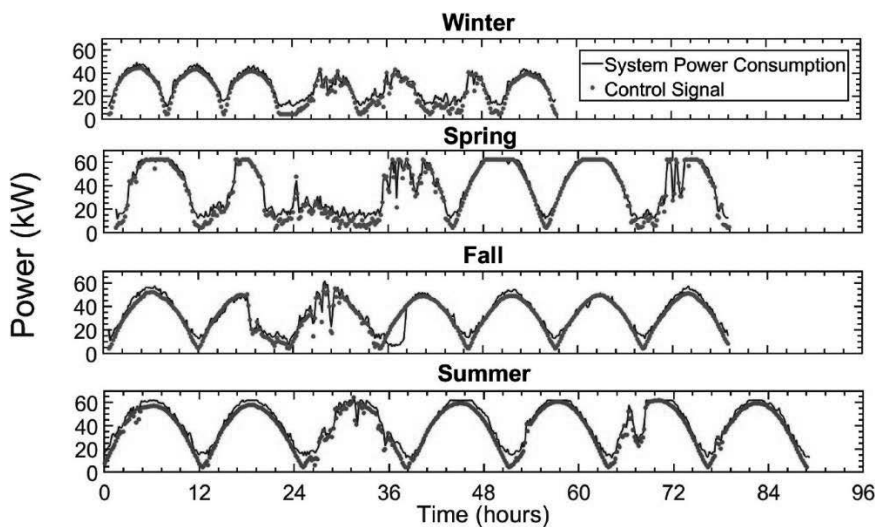


図13. 太陽光発電を模擬した通年の変動電力プロファイル。Reprinted with permission from ref[58]. Copyright 2020, Elsevier.

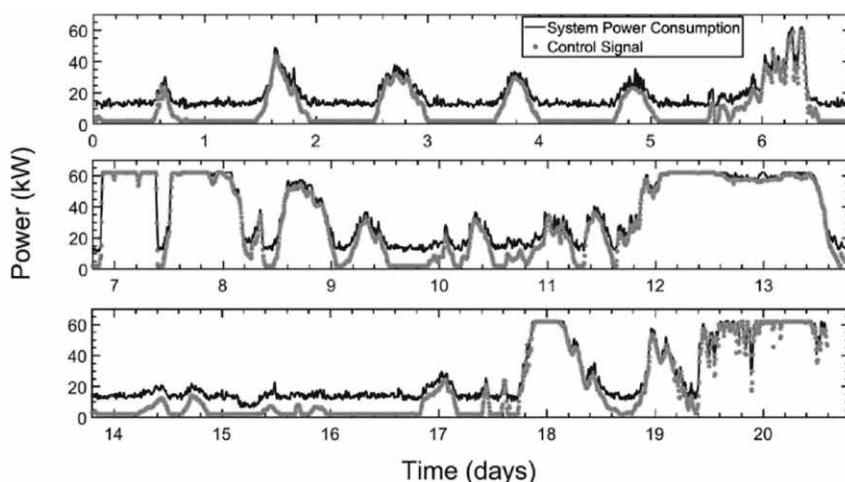


図14. 風力発電を模擬した3週間分の変動電力プロファイル。Reprinted with permission from ref[58]. Copyright 2020, Elsevier.

要であると報告されている。PEM水電解普及と共に省少貴金属化技術はますます重要になっている。近年、ナフィオン膜に対する塗布ムラを改善することでイリジウム触媒の必要量を削減できることが報告された[95]。この手法は、アノードの多孔質層とナフィオン膜の間に、酸化イリジウムナノファイバーを加えることで、触媒利用面積を増大させ、電解性能を落とさずに従来の触媒量の6分の1に削減することに成功している。

次に、100kW級PEM水電解の課題について紹介する。電解槽において機械的強度が弱いナフィオン膜は、特に電解槽が大型化した場合、電解槽内の圧力[96]、発熱[97]や電流[98]の不均在り増大し、局所的ダメージが蓄積された結果、ナフィオン膜に穴が空き、最終的に図15のような爆発を引き起こす可能性があることが報告されている[99]。特に、再生可能エネルギー由来の変動電力使用時は、急激な発電量変動が一因となり、上記の不均在りがより増大すると考えられ、急激な変動電力はナフィオン膜の劣化現象を促進する可能性がある。

変動電力使用時のPEM水電解が抱える課題は、PEM水電解槽を劣化させずにうまく運用していくかという運用面が重要になる。PEM水電解槽を適切に運用するためには、変動電力を実際にPEM水電解槽へ入力し、劣化を促進しない運転条件と劣化を促進する運転条件をそれぞれ理解した上で、全体の水素製造効率を向上させることが求められている。また、PEM水電解の大型化に向けては、コスト低減のために貴金属の使用量を低減させる技術開発が必要であり、電解槽内の不均一性による膜ダメージを考慮する必要がある。



図15. 爆発が起こったPEM水電解試験後のMEAの写真。MEA大型化による不均一性によりナフィオン膜が破れ、水素と酸素の混合により爆発した状態の様子。Reprinted with permission from ref[99]. Copyright 2012, Elsevier.

5.3 再生可能エネルギー使用時のSOECの動特性

SOECの耐久性は5~10年程度が求められており、それに向けての開発研究が精力的に続けられている。しかしながら、技術的な成熟度はSOFCと比べて高くなく、商用化には性能や耐久性の更なる改善が要求されている。表3に種々の報告例をまとめる。2012年当時、Julich製円形燃料極支持型SOFCセル（電極面積45cm²）を用いて、80%加湿ガス供給下、780℃、-1A/cm²（水蒸気利用率：36%）の条件で9000時間の水蒸気電解運転が実施されている[100]。全試験時間では3.8%/kh（40 mV/kh）の電圧劣化率（以降、劣化率と表記）、3600時間の安定した運転時間内だと1.7%/khの劣化率が報告されている。これに対して最近ではセルの耐久性が向上してきている。例えば、市販の円形電解質支持型セル（電極面積45cm²）を用いて、75%加湿ガス供給下、850℃程度、-0.9A/cm²（水蒸気利用率：51%）の条件で2万時間以

表3. SOECのセル構成, 運転条件, 劣化率の報告例のまとめ.

セル構成					運転条件							電圧劣化率/kh	参考文献
カソード	電解質	中間層	アノード	支持体	電極面積/cm ²	温度/°C	電流密度	運転モード	供給ガス	燃料水蒸気利用率	運転時間		
Ni-YSZ	YSZ	GDC	LSCF	電解質	45	780	1 A/cm ²	定電流	80%加湿水素	36%	9 kh	38% (40mV)	100
Ni-GDC	6SclCeSZ	GDC	LSCF	電解質	45	850	0.9 A/cm ²	定電流	75%加湿水素	51%	>20 kh	0.57% (7.4mV)	101
Ni-GDC	10SclCeSZ	GDC	LSCF	電解質	45	780	0.6 A/cm ²	定電流	75%加湿水素	50%	21 kh	0.53% (7mV)	102
Ni-YSZ	YSZ	GDC	LSCF	カソード	80	700 ~ 800	0.5 A/cm ²	定電流	50%加湿水素	50%	20 kh	~0.6%	103
Ni-YSZ	YSZ	-	LSCF-GDC	カソード	45	700	on: 0.4 A/cm ² , off: 0 or 0.02 A/cm ²	定電流, on/offサイクル	70%加湿水素	-	0.6 kh	3% (70mV)	116
Ni-YSZ	YSZ	GDC	LSC-GDC/LSC	カソード	100	700	on: 0.6 A/cm ² , off: 0 A/cm ²	定電流, on/offサイクル	90%加湿水素	-	>2 kh	2% (24mV)	118
Ni-GDC	3YSZ	GDC	LSCF	電解質	45	850	on: 0.7 A/cm ² , off: 0.07 A/cm ²	定電流, on/offサイクル	75%加湿水素	-	27 kh (on/offサイクル) +58 kh (定電流)	0.4% (5mV)	119
Ni-YSZ	YSZ	GDC	LSC-GDC	カソード	80	750	<0.5 A/cm ²	風力発電	20-90%加湿水素, CO ₂ -H ₂ O-H ₂	-	1 kh	0.8%	120
Ni-YSZ	-	-	-	-	-	800	<0.75 A/cm ²	風力発電	90%加湿水素	-	9 kh	-	53

上の水蒸気電解運転を実施した報告では、劣化率が0.57%/khと大幅に改善している[101]。同セルでは780°C程度まで温度を下げての2.1万時間運転（-0.6 A/cm²）でも0.53%/kh以下の劣化率が報告されている[102]。また、カソード支持型電解セル（電極面積80cm²）をショートスタック試験（2枚）に供した際でも、50%加湿水素供給下、700

~800°C、-0.5 A/cm²（水蒸気利用率：50%）の2万時間運転時に約0.6 %/khの電圧劣化率が達成されている[103]。このように水蒸気電解や共電解時における耐久性評価の多くは定電流または定電圧下での定常運転環境で実施されており、温度、ガス組成、電流密度および電圧をパラメータとしている[104-107]。各電極の解体分析も実施されており、

Ni-YSZ燃料極ではNiの粗大化、Ni移動、パーコレーションの喪失が主な劣化要因であることが明らかとなっている[108-111]。また、酸素極側では酸素発生により劣化することが示されている[112,113]。ただし、この劣化挙動はセル構造や組成に依存する。さらに水蒸気ガス中の不純物が性能や耐久性に及ぼす影響なども調査されている[106,114]。

一方で、再生可能エネルギーの発電状況に対応した変動入力電源に対する検討はそれほど多くない。入力変動を伴うSOECの運転には、熱中立点の視点が不可欠である[115]。例えば、700°Cにおける熱中立電圧は1.28 Vとなり、これより高い電圧で作動させるとセルは発熱し、低い電圧だと吸熱条件での作動となる。したがって、水素極支持型（カソード支持型）セルのようにセラミックスが主要構成部材の場合、セル面内の温度分布が10°C/cmを超えると破損の恐れがあるとされている[116]。ただし、破損に至る要因はこれだけではなく、材料やセル構成の影響も受ける。例えば、現在、世界的に研究開発されている金属支持型セルでは、温度分布が100°C/cm以上にまで大幅に許容され、急速な熱サイクルに対応できるとされている[117]。したがって、セル内の温度分布耐性も大幅に強化されることが期待され、入力変動に対する運転条件の柔軟性が高まる。

変動入力を模擬することを目的としてon/off運転下におけるセル特性が報告されている。このような切り替え試験から、実際に必要な負荷プロファイルを明らかにでき、長

期安定性を見通すことができる。以下にいくつかの例について概説する。

Petipasらは、市販の円形燃料極支持型SOFCセルを用いてon/off運転によるセル破損の可能性、およびセル健全性担保のための最小電流通電の必要性について調査している[116]。計600時間の運転期間中に、熱中立となる状態での定常運転、および1800回の矩形波（累計140時間のうち、電流幅と切り替え間隔を変更）電流入力を組み込み、これらの検証に当たっている。なお、矩形波運転時でも熱中立点近傍になるような電流値を設定している。一連の試験の結果、運転条件にかかわらずセルは劣化しており（5%/kh）、SOECのon/off運転特有の劣化現象は観察されていない。また、通電時と開回路時のセル温度差は10°C以下の範囲になっており、機械的破壊に至る条件には至っていない。さらに最低限の電流入力も必要ないことが明らかとなっている。ただし、これらの結果は報告年が少し古いため劣化率が大きい、現在では劣化率は改善してきており注意を要する。

Fuらは5枚の水素極支持型セルを搭載したスタックを用いて、700°Cで2000時間の定常運転とそれに続く短時間の変動運転（756回のon/off試験ロード時間を2パターン）を実施している[118]。図16に変動運転時の電圧やスタック温度の一部を示す。熱中立電圧以下となるように電流をかけて試験しており、スタックでも温度の変動は10°C未満に抑えられていることがわかる。電気的接触が不安定なため試験中

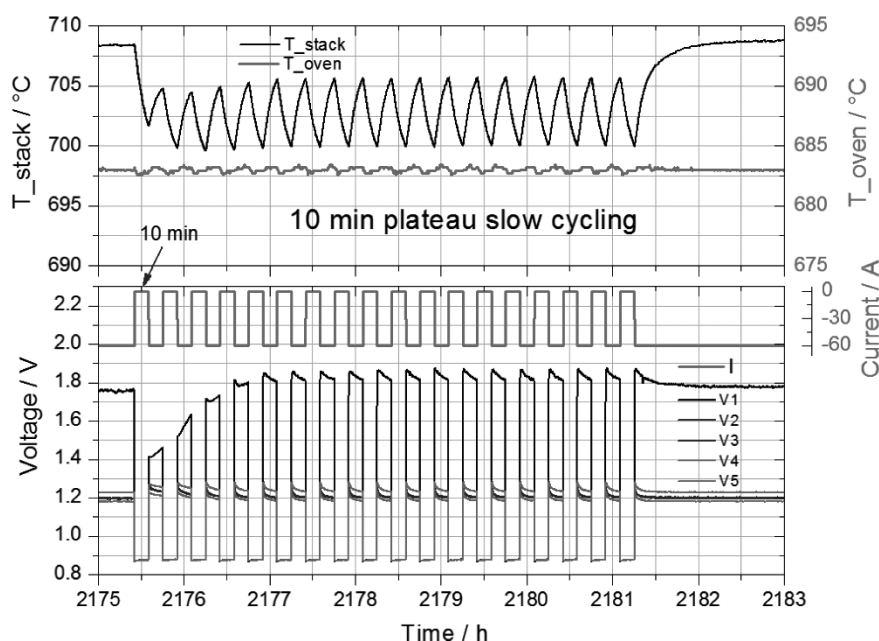


図16. 変動運転時における固体酸化物形電解セル・スタックの電圧および温度の変化。図中V1~V5はスタック内の各セルの電圧に対応。Reprinted with permission from ref[118]. Copyright 2014, Wiley.

に1セルのみ挙動が異なっていたが、このセルを除いた劣化率は、2%/khであった。以上より、本報告でも変動運転下で顕著な劣化は見られていないと結論付けられている。

上記2報告とはセル構造の異なる電解質支持型セルを用いて、Schefoldらは約850°Cにて8万回 on/off試験 (2700時間) と定常運転 (5800時間) の組み合わせを含む計8700時間の試験を実施している[119]。劣化率は0.4%/khと小さく、電気化学的な劣化の兆候は見られておらず、サイクル試験の影響はないとされている。なお、連続運転時[101]と比較して、劣化率が若干小さいが、主に実験条件に由来した結果であり、運転モードの違いによるものではないと結ばれている。

以上のように、単セルおよびスタックを用いたいずれの試験でもon/off運転特有の劣化モードは見出されておらず、変動のある再生可能エネルギーとの組み合わせが可能であることを示唆している。

次に実際の再生可能エネルギー変動入力を模擬した例について紹介する。デンマークでは風力発電による電力を100%吸収することを想定して、Haldor Topsøe A/S製セルを使用した試験を実施している[56]。ここでは年間のうち最も発電量の多い12月の風力発電データの5分毎の変動値を用いて、800°Cにおいて90%加湿水素を単セルに供給した際の挙動を解析している。その結果、負荷追従性に問題はなく、9000時間の安定した運転を確認し、風力発電のプロファイルが劣化を誘引することはないことを明らかにしている。この時点で2年以上のセル寿命を見通せたとしている。また75セル・スタックを用いて同様の試験を実施しており、最大電流が -0.5 A/cm^2 、平均電流が -0.24 A/cm^2 になるように制御されていた。この試験では計2ヶ月分の変動を与えていたが、この運転モードに特有の劣化は確認されていない。なお、いずれの試験も熱中立電圧以下での運転となっている。

最後にSOECを用いた応用例を紹介する。Raoらは風力発電の変動下における合成ガス製造のためのSOECスタック耐久性試験を実施している[120]。上記の報告と同様にデンマークのボーンホルム島で得られた風力発電所での発電データ[120]を活用し、24時間のデータを1000時間分繰り返すことでスタック試験を実施している(図17)。なお、DTU Energy製燃料極支持型セル6枚を用いてSOLIDpowerにて組み立てたスタックを使用し、750°Cで共電解試験を実施している。1000時間の運転中にオーム抵抗は一定で問題なく、燃料極側で軽度の劣化が観察されており、6セル・スタックの劣化率は0.8%/khと報告されている。なお共電解試験のため、先述した熱中立点の観点からは電流値は設定してお

らず、過去の研究経緯[56]から劣化が抑制できる範囲で電流上限を決めている。劣化に関しては、緩和時間分布解析から三相界面での反応過程の劣化が示唆されているが、問題ないという認識であり、共電解試験で生成した合成ガスを用いて実際に触媒反応を経由することで、合成メタンの生成が可能であることを実証している。

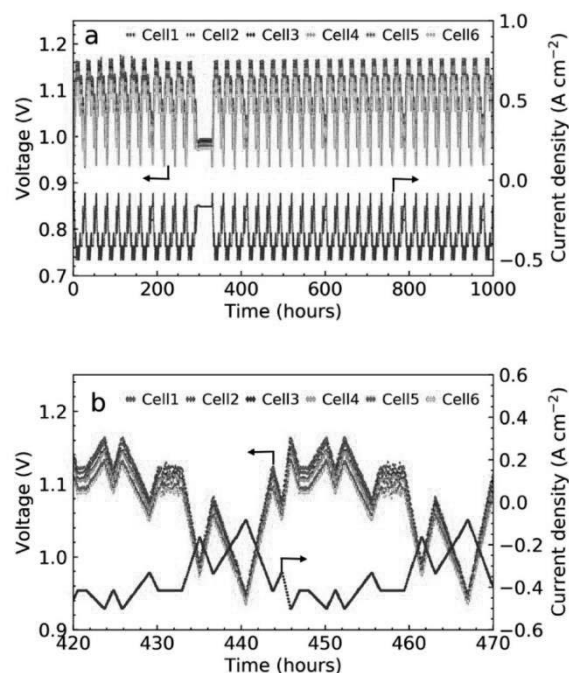


図17. SOECを用いた(a) 750°Cでの共電解運転下における電圧の経時変化、(b) 420～470時間経過時の拡大図。図中Cell1~Cell6はスタック内の各セルに対応。Reprinted with permission from ref[120]. Copyright 2020, Elsevier.

最近報告されているSOECは性能や劣化率が改善しており、試験時の劣化現象がセル構造体に起因するのか、または運転モードに起因するのか、ある程度の切り分けができる段階にある。このような状況下、再生可能エネルギーを模擬した変動入力電源を用いた場合でも、熱中立点を超えない範囲内の運転であれば運転モード特有の劣化現象は確認されておらず、SOECは堅牢性を有していることが実証されている。

6. 日本の水素に関する状況と取り組み

2015年のパリ協定で合意した脱炭素への取り組みが本格化し、世界的なカーボンニュートラルへの移行を機に、日本でも「官民で野心的かつ具体的な目標を共有した上で、これに経営課題として取り組む企業等に対して、10年間、

研究開発・実証から社会実装までの継続支援」を掲げた2兆円規模のグリーンイノベーション基金事業が2021年から開始された。その中でもCO₂を排出しないグリーン水素エネルギー技術は、日本のグリーンイノベーションの中核を担っており、水素の社会実装に向けて産官学一体となって現行の試みを大幅に加速させる取り組みを行っている。グリーンイノベーション基金発足に伴い、実証実験が進むグリーン水素製造に向けた水電解技術における基礎レベルまた実証実験レベルで解決すべき課題に向けて研究が開始され、精力的に取り組まれている最中である。

まず、簡単に新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）事業を始めとした水素関連の国家プロジェクトの年表を紹介する。図18は経済産業省によるこれまでに行われた大型プロジェクトの簡易的な年表である[121]。

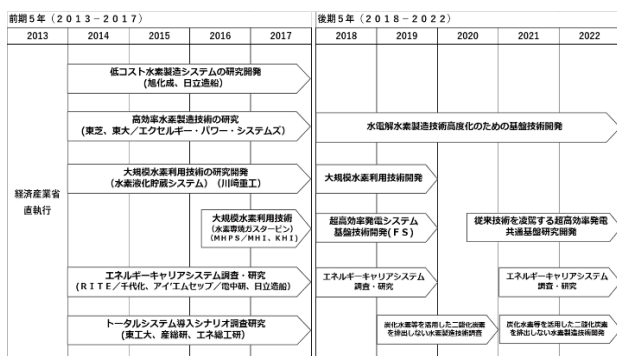


図18 水素関連の大型国家プロジェクトの年表

2013年度から開始された「水素利用等先導研究開発事業」は、前期5年と後期5年に分割して、2040年以降に向けた長期的視点に基づいて水素などのカーボンフリーなエネルギーの新たな選択肢としての地位確立を目指す、としている。具体的には、再生可能エネルギーからの高効率低コスト水素製造技術、水素の長距離輸送、長時間貯蔵を実現するためのエネルギーキャリア技術及び大規模水素利用技術の先導的な研究開発に取り組むことを目標としている。水素製造関係では、まず最初の前期5年で「低コスト水素製造システムの研究開発」を行い、アルカリ水電解とPEM水電解の電解性能の向上と電解セル大型化などにより設備コストを低減するとともに、従来システムと同等の耐久性を維持し、かつ変動する再生可能エネルギーの有効活用が可能な水素製造システムの研究開発が行われた。また、「高効率水素製造技術の研究」では、SOEC等の電解セル構成材料、セル構造、セル運転条件等の革新及びセル・スタック製造技術の開発、耐久性向上などについての研究開

発が行われた。これらにより、変動する再生可能エネルギーへの追従性を確保するとともに、水素製造効率を飛躍的に向上させる次世代水素製造技術の開発が進展し、水素製造電力消費の低減、電力貯蔵等への適応可能性が明らかになった。このように、かなり早い段階から変動する再生可能エネルギー電力を利用した水電解開発が主目的の一つとして認識されていた。これらの成果は、2016年度から開始されたNEDO事業「水素社会構築技術開発事業/水素エネルギーシステム技術開発/再エネ利用水素システムの事業モデル構築と大規模実証に係る技術開発」で行われた、再生可能エネルギーを利用した世界最大級となる10 MWのアルカリ水電解による水素製造施設「福島水素エネルギー研究フィールド（Fukushima Hydrogen Energy Research Field (FH2R)、2020年2月稼働開始）」に引き継がれている。また、2018年度から始まった後期5年のプロジェクトでは、「水電解水素製造技術高度化のための基盤技術研究開発」として、アルカリ水電解、PEM水電解、SOEC等の各方式において、電極触媒の触媒メカニズムと性能劣化メカニズムの高度解析、電解槽の性能劣化メカニズム、性能劣化評価法に関する統一的解析が行われている。この取り組みによって、各種性能向上へフィードバックする方法や、各方式に応じた材料やシステムの高度化に向けた指針を確立するとともに、次世代材料探索などの意欲的な検討が行なわれている。

これらの国家プロジェクトで現在進行している水電解の研究開発の代表的な例を2つ示す。

1つ目は、NEDO先導研究の中の「水電解水素製造技術高度化のための基盤技術研究開発」である。この中で、ラボレベルの触媒等を始めとした電解槽要素や電解槽本体、更には電解槽全体のシステムまでを対象とした「アルカリ水電解及び固体高分子形水電解の高度化」プロジェクトでは、耐久性評価の為の加速劣化試験プロトコルの策定、性能の統一的な要素試験評価の為の標準セルの開発、気泡挙動の可視化や現象解明、放射光を用いた劣化機構や物質移送解明の為の高度解析技術開発等が実施されている（2022年度未終了）。本取り組みでは、PEM水電解およびアルカリ水電解に関して、再生可能エネルギー利用による水素製造に基づき、触媒等要素、電解槽、システムまで包含した性能評価方法のガイドラインの策定を目的とした研究開発が行われた。本プロジェクトで確立した国内で初めての標準評価法や劣化要因マップは今後公開を予定している。

2つ目は、2021年度から開始されたグリーンイノベーシ

ン基金による大型水電解装置の研究開発である[122]。本プロジェクトは、アルカリ水電解とPEM水電解の低コスト化を目指し、「水電解装置の大型化技術等の開発、Power-to-X大規模実証」として水電解装置の大型化・モジュール化、部材の実装、システム運用に関わる技術開発が開始された。産業技術総合研究所では、これらのプロジェクトと対をなす研究開発項目として「水電解装置の性能評価技術の確立」を開始しており、実用規模の水電解装置開発を加速する共通基盤の構築を進めている。NEDO先導研究等で得られた知見を500 kW規模の水電解スタックに適用した加速劣化試験、海外標準となっている3~5MPaの高圧水電解スタックの評価試験、国内外の電力系統条件下における製品レベルの水電解システム試験の3つの試験を可能にする設備構築を目指し、2021年度には有識者によるアドバイザリー委員会および水電解メーカーとユーザーへの個別ヒヤリングを行い基本仕様を決定した。今後は2023年度までに評価設備を構築し、2025年度までにこれらの設備を利用した水電解装置の統一的な評価手法構築を行うことを計画している。

これらNEDOが主導する国の事業以外にも様々な企業や大学、組織が水素関連研究を推進しており、国際的な競争が激化する中で、日本においてもカーボンニュートラル技術開発に対する取り組みが一層活発になってきている。

7. 結論と将来展望

カーボンニュートラル達成に向けて再生可能エネルギーの大量導入が必要不可欠であり、その変動電力を最大限活用するための水素製造技術とその関連課題を理解する必要がある。

再生可能エネルギーの主力である太陽光および風力発電の発電量は不規則に変動する。その電力変動の特徴やパターンを分類する試みが行われており、いずれの発電方式でも発電規模の増大や複数地点の電力を束ねて得られるならし効果により、電力の変動幅が小さくなることが認められた。しかし、水電解槽の開発において、その特徴やパターンを考慮した運用効率、各方式への適合性、電解槽耐久性の評価手法は確立されていない。水電解槽評価の観点からは電力変動の特徴が十分に理解されているとは言えず、電解槽耐久性に影響を与える変動パターンを抽出することが必要である。

再生可能エネルギー由来の変動電力を用いて水電解に

より水素を製造するためには、変動電力を電解槽へそのまま投入すればよいわけではなく、時間的に変化する電解槽の環境に対応した変動運転が求められる。つまり、変動する電流を水電解槽に入力すると、電解槽の電圧が変化だけでなく、電解槽温度、発生ガス圧力、発生ガス純度、発生ガス流量が時間的に大きく変化する。したがって、電圧変化や温度変化に対するシステムの耐久性の確保が必要である。また、電解槽へ投入する電力の最低負荷値を上回って運転しなければならないという運転上の制約もあり、運転可能範囲を下回る電力しか得られないときに電解槽を停止せざるを得ない。しかし、停止期間中は再生可能エネルギーを利用できず、全体的なエネルギー利用効率の低下につながる。さらに、低負荷運転が可能であっても補機類を含めたシステム運用によってエネルギーを消費し、全体の効率が大きく低下することもある。これらのことから、運転範囲を拡大した水電解槽の開発と、適切に補機類を組み合わせる水電解槽システム設計が重要となる。

アルカリ水電解では、電解槽運転停止時の逆電流現象による触媒劣化が顕著であり、運転起動・停止サイクルの影響を受けやすい方式と言える。ならし効果の期待できる大規模な太陽光発電所や風力発電所における発電電力は、アルカリ水電解槽の主な適用先となりうる。しかし、再生可能エネルギーを使う限り電解槽の停止は避けられず、起動・停止に対して高い耐久性を有する電極・触媒の開発は必要不可欠である。

PEM水電解は、アルカリ水電解に比べて変動のある環境下、低い負荷（最小限の電力供給）における運転が可能であり、小規模発電所の電力を利用する場合に有効である。しかし、貴金属を使用するためコストが高く、変動電力を使用した運転では劣化が速くなる例もあることから、電解性能や電解槽の寿命を下げずに貴金属触媒の使用量を低減させる技術開発が求められる。また、電解槽の大型化においては膜に働く不均一な圧力や局所的な加熱に耐えうる膜の開発や不均一を生じにくいセル構造の開発が必要である。

SOECは、小規模なセル・スタックレベルで変動電源入力に対する堅牢性が実証されているが、その運転範囲は熱中立点を超えない範囲に限定されている。可動域の更なる拡充には、熱サイクルに対する適応性が高いセル・スタックの開発が必要であり、熱衝撃に強い金属支持型セルなどの次世代セルの開発が待たれる。これにより、熱中立点を超えた変動にも対応できるようになり、より柔軟に変動

電力の変動吸収を行えるものと期待される。

以上のように、再生可能エネルギー由来の変動電力を使った水電解は、これまでに研究室スケールの基礎的な検討から実証まで様々な取り組みがなされてきた。変動運転を行った場合には定常運転とは異なる各種課題が存在し、急激な電位変動により触媒劣化が速く進行することが明らかにされている。しかし、燃料電池分野と比較して、水電解分野のコミュニティ全体を巻き込んだ網羅的取り組みは不十分であり、特に、変動電源を用いて電解槽の実環境を模擬した水電解用加速劣化試験プロトコルの認知と各要素の劣化原因の共有がされていないのが現状である。グリーン水素製造の為に高耐久性電解槽の開発を加速させるには、このような加速劣化試験プロトコルを有効に活用し、各要素の劣化評価法に関する共通基盤技術を整備することが急務である。そのステージと並行して、実用電解槽の変動運転に利用する電力の変動パターン、各物理量の詳細な変化とそれによる劣化が進行しないメカニズムと劣化が進行するメカニズムの明確化が必要である。さらに、ラボスケールと実用スケールの劣化要因の違いを理解し、各水電解方式に適した効率的かつ高耐久性な水電解槽の運用法の確立が必要である。これら新たな知見を反映し、実用サイズの電解槽開発に資する要素開発用ラボレベルの試験プロトコルや発電規模による変動パターンの違いを考慮した試験プロトコルへと改良されていくことが必要だと考えられる。

最後に、本総説をまとめるにあたり、水素技術の研究開発に関する様々な状況が明らかとなったが、アカデミアの立場から見た日本の現状の説明と日本企業の水素研究に取り組む姿勢について提起を行いたい。

NEDOプロジェクトの「福島水素エネルギー研究フィールド (FH2R)」は、太陽光発電と10MWのアルカリ水電解槽の組み合わせにより、再生可能エネルギーを直接利用するグリーン水素製造プラントとして、2020年2月に稼働を開始し、当時は世界最大級の規模であった[123]。しかし、その後海外ではこれを凌駕する大型のグリーン水素製造プラントが続々と運転を開始し[124]、また今後は数十GWのオーダーのプラント計画が進められている[125]。日本での大型水電解装置の開発については、グリーンイノベーション基金により、遅くとも2030年までに実用規模の100MWシステムの実現を見通せるアルカリ水電解とPEM水電解の装置の大型化・モジュール化に係る技術開発を目指して研究が進められている[126]。再生可能エネルギーを利用した

水電解装置の実証研究が比較的早い段階から進められ、図18のように様々なプロジェクトが過去行われたのにもかかわらず、研究成果をまとめた学術論文の発信については、海外に比して件数が少ないことが今回の学術論文の文献調査により明らかとなった。これは、過去のプロジェクトで行われてきた研究成果が学術論文として十分に発表されていないことを意味し、ノウハウと問題点が共有されていない状態といえる。知識や経験を共有し共に発展していくことを目指すアカデミアにとってこの状態は有益ではなく、当該分野の学術研究は衰退する。製品開発を行う企業にとっては開発ノウハウとして成果や課題を秘匿する考え方が一般的であるかもしれないが、このような状況が続けばどこまでが既知でどこまでが未知なのか不透明となり、新規参入の障害となりかねない。その結果、閉鎖的な各社単独の開発が続けば長期的には国際競争力を失うことが危惧される。また、日本における再生可能エネルギーによる水電解の本格的開発スタートが欧州よりも後発であることから、燃料電池開発で行われてきたような包括的取り組みが必要である。つまり、情報をオープンにして、問題点や課題を共有、より多くの研究者、技術者を業界へ呼び込み、産官学の垣根を超えた連携によって困難を乗り越えていく姿勢や体制を、水電解分野においても早急に整備する必要がある。国際競争が一層激化するカーボンニュートラル社会を勝ち抜くために、今後は基盤研究から大型装置による実証研究まで、研究成果を学術論文としてまとめ、地球規模での水素社会発展のため、研究によって得られた情報を広く世界に発信して解決すべき課題が適切に共有され、更なる日本の水素関連研究が発展することを心から願い、本総説を終わりたい。

謝辞

この研究は、一般財団法人トヨタ・モビリティ基金 (TMF) の支援により実施されました。本稿をまとめるにあたり、多大なるご指導・ご助言を賜りましたTMF「水素社会構築に向けた革新研究助成」評価委員会委員長の国立大学法人九州大学佐々木一成副学長・主幹教授をはじめ、委員である一般財団法人エネルギー総合工学研究所坂田興研究顧問、株式会社豊田中央研究所志満津孝取締役、国立研究開発法人産業技術総合研究所高木英行研究チーム長、国立研究開発法人産業技術総合研究所古谷博秀所長代理、国立大学法人東京大学松橋隆治教授、国立大学法人横浜国立大学光島重徳教授に感謝いたします(委員五十音順)。

参考文献

1. K. Caldeira, A. K. Jain and M. I. Hoffert; *Science*, **299**, 2052-2054(2003)
2. C.-H. Yu, C.-H. Huang and C.-S. Tan; *Aerosol Air Qual. Res.*, **12**, 745-769(2012)
3. International Energy Agency. The role of CCUS in low-carbon power systems, <https://www.iea.org/reports/the-role-of-ccus-in-low-carbon-power-systems>, (2020)
4. International Energy Agency. Net zero by 2050 - A roadmap for the global energy Sector, <https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050>, (2021)
5. O. P. Asantewaa and S. Asumadu-Sakodie; *Cogent Eng.*, **3**, 1167990(2016)
6. L. Chen, G. Msigwa, M. Yang, A. I. Osman, S. Fawzy, D. W. Rooney and P.-S. Yap; *Environ. Chem. Lett.*, **20**, 2277-2310(2022)
7. N. Armaroli and V. Balzani; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 52-66(2006)
8. S. R. Foit, I. C. Vinke, L. G. J. de Haart and R. A. Eichel; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 5402-5411(2017)
9. F. Dawood, M. Anda and G. M. Shafiullah; *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 3847-3869(2020)
10. T. Smolinka, E. T. Ojong and J. Garche; “Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing“, P. T. Moseley and J. Garche eds., Elsevier, 2014, p103–128, “Chapter 8”
11. S. Anwar, F. Khan, Y. Zhang and A. Djire; *Int. J. Hydrogen Energy*, **46**, 32284-322317(2021)
12. O. Schmidt, A. Gambhir, I. Staffell, A. Hawkes, J. Nelson and S. Few; *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 30470-30492(2017)
13. K. Zeng and D. Zhang; *Prog. Energy Combust. Sci.*, **36**, 307-326(2010)
14. R. L. LeRoy; *Int. J. Hydrogen Energy*, **8**, 401-417(1983)
15. S. S. Kumar and V. Himabindu; *Mater. Sci. Energy Technol.*, **2**, 442-454(2019)
16. I. Vincent and D. Bessarabov; *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **81**, 1690-1704(2018)
17. U. Babic, M. Suermann, F. N. Büchi, L. Gubler and T. J. Schmidt; *J. Electrochem. Soc.*, **164**, F387-F399(2017)
18. M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel and D. A. Stolten; *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 4901-4934(2013)
19. M. A. L.-Bercero; *J. Power Sources*, **203**, 4-16(2012)
20. S. A. Grigoriev, V. N. Fateev, D. G. Bessarabov and P. Millet; *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 26036-26058(2020)
21. A. Buttler and H. Spliethoff; *Renewable Sustainable Energy. Rev.*, **82**, 2440-2454(2018)
22. A. A. Haleem, J. Huyan, K. Nagasawa, Y. Kuroda, Y. Nishiki, A. Kato, T. Nakai, T. Araki and S. Mitsushima; *J. Power Sources*, **535**, 231454(2022)
23. H. Kojima, K. Nagasawa, N. Todoroki, Y. Ito, T. Matsui, R. Nakajima; *Int. J. Hydrogen Energy*, **48**, 4572(2023)
24. M. Anvari, G. Lohmann, M. Wächter, P. Milan, D. Lorenz, D. Heinemann, M. R. R. Tabar and J. Peinke; *New J. Phys.*, **18**, 063027(2016)
25. J. Wang, P. Li, R. Ran, Y. Che and Y. Zhou; *Appl. Sci.*, **8**, 689(2018)
26. M. Kudo, A. Takeuchi, Y. Nozaki, H. Endo and J. Sumita; *Electr. Eng. Jpn.*, **167**, 16-23(2009)
27. K. Cheng, L. M. Guo, Y. K. Wang and M. T. Zafar; *IOP Conf. Ser. Earth. Environ. Sci.*, **93**, 012024(2017)
28. F. Wang, Z. Zhen, Z. Mi, H. Sun, S. Su and G. Yang; *Energy Build.*, **86**, 427-438(2015)
29. T. Tomson and G. Tamm; *Solar Energy*, **80**, 600-606(2006)
30. A. A. Munshi and Y. A.-R. I. Mohammed; *Solar Energy*, **124**, 39-56(2016)
31. T. Watanabe, T. Takamatsu and T. Nakajima; *J. Appl. Meteorol. Climatol.*, **55**, 2165-2180(2016)
32. S. Harrouni, A. Guessoum and A. Maafi; *Theor. Appl. Climatol.*, **80**, 27-36(2005)
33. N. Kawasaki, T. Oozeki, K. Otani and K. Kurokawa; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **90**, 3356-3363(2006)
34. A. Murata, O. Yamaguchi and K. Otani; *Electr. Eng. Jpn.*, **166**, 9-19(2009)
35. J. Marcos, L. Marroyo, E. Lorenzo and M. García; *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **20**, 226-237(2012)
36. J. Marcos, L. Marroyo, E. Lorenzo, D. Alvira and E. Izco; *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **19**, 218-227(2011)
37. A. Rosen and Y. Sheinman; *J. Wind Eng. Ind. Aerodyn.*, **59**, 51-68(1996)

38. S. Santoso and H. T. Le; *Renewable Energy*, **32**, 2436-2452(2007)
39. A. Charakopoulos, T. Karakasidis and I. Sarris; *Energy Policy*, **133**, 110934(2019)
40. G. Sinden; *Energy Policy*, **35**, 112-127(2007)
41. P. Sørensen, A. D. Hansen and P. A. C. Rosas; *J. Wind Eng. Ind. Aerodyn.*, **90**, 1381-1402(2002)
42. P. A. Adedeji, S. Akinlabi, N. Madushele and O. O. Olatunjia; *J. Cleaner. Prod.*, **254**, 120135(2020)
43. N. H. Lipman, E. A. Bossanyi, P. D. Dunn, P. J. Musgrove, G. E. Whittle and C. Maclean; *Wind. Eng.*, **4**, 1-7(1980)
44. T. Nanahara, M. Asari, T. Sato, K. Yamaguchi, M. Shibata and T. Maejima; *Wind Energy*, **7**, 61-74(2004)
45. T. Nanahara, M. Asari, T. Maejima, T. Sato, K. Yamaguchi and M. Shibata; *Wind Energy*, **7**, 76-85(2004)
46. H. G. Beyer, J. Luther and R. S.-Willms; *Solar Energy*, **50**, 297-305(1993)
47. P. Sørensen, N. A. Cutululis, A. V.-Rodríguez and H. Madsen; *Wind Energy*, **11**, 29-43(2008)
48. J. Koponen, A. Kosonen, V. Ruuskanen, K. Huoman, M. Niemela and J. Ahola; *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 29648-29660(2017)
49. F. Barbir; *Solar Energy*, **78**, 661-669(2005)
50. P. Millet, N. Mbemba, S. A. Grigorie, V. N. Fateev, A. Aukauloo and C. Etievant; *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 4134-4141(2011)
51. P. Millet, R. Ngameni, S. A. Grigoriev and V. N. Fateev; *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 4156-4163(2011)
52. L. M. Gandia, R. Oroz, A. Ursúa, P. Sanchis and P. M. Dieguez; *Energy Fuels*, **21**, 1699-706(2007)
53. P. Dieguez, A. Ursúa, P. Sanchis, C. Sopena, E. Guelbenzu and L. Gandia; *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, 7338-7354(2008)
54. L. M. Gandia, R. Oroz, A. Ursúa, P. Sanchis and P. M. Dieguez; *Energy Fuels*, **21**, 1699-1706(2007)
55. A. Ursúa, I. S. Martín, E. L. Barrios and P. Sanchis; *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 14952-14967(2013)
56. Energinet.dk. Towards Solid Oxide Electrolysis Plants in 2020, https://energiforskning.dk/sites/energiforskning.dk/files/slutrappporter/forskel_12276_final_report.pdf, (2017)
57. A. Ursúa, E. L. Barrios, J. Pascual, I. S. Martín and P. Sanchis; *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, 12852-12861(2016)
58. J. M. Stansberry and J. Brouwer; *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 9305-9316(2020)
59. A. A. Haleem, K. Nagasawa, Y. Kuroda, Y. Nishiki, A. Zaenal and S. Mitsushima; *Electrochemistry*, **89**, 186-191(2021)
60. Y. Uchino, T. Kobayashi, S. Hasegawa, I. Nagashima, Y. Sunada, A. Manabe, Y. Nishiki and S. Mitsushima; *Electrochemistry*, **86**, 138-144(2018)
61. M. B. I. Janjua and R. L. LeRoy; *Int. J. Hydrogen Energy*, **10**, 11-19(1985)
62. J. Divisek, J. Mergel and H. Schmitz; *Int. J. Hydrogen Energy*, **15**, 105-114(1990)
63. G. Schiller, R. Henne, P. Mohr and V. Peinecke; *Int. J. Hydrogen Energy*, **23**, 761-765(1998)
64. Y. Uchino, T. Kobayashi, S. Hasegawa, I. Nagashima, Y. Sunada, A. Manabe, Y. Nishiki and S. Mitsushima; *Electrocatalysis*, **9**, 67-74(2018)
65. X. Yuan, H. Li, S. Zhang, J. Martin and H. Wang; *J. Power Sources*, **196**, 91074-91116(2011)
66. A. Ohma, K. Shinohara, A. Iiyama, T. Yoshida and A. Daimaru; *ECS Trans.*, **41**, 775-784(2011)
67. Y. Hashimasa, Y. Matsuda and T. Shimizu; *Electrochim. Acta*, **179**, 119-125(2015)
68. R. Mukundan, A. M. Baker, A. Kusoglu, P. Beattie, S. Knights, A. Z. Weber and R. L. Borup; *J. Electrochem. Soc.*, **165**, F3085-F3093(2018)
69. S. M. Alia, S. Stariha and R. L. Borup; *J. Electrochem. Soc.*, **166**, F1164-F1172(2019)
70. M. Muto, M. Nagayama, K. Sasaki and A. Hayashi; *ECS Trans.*, **86**, 719-726(2018)
71. A. Weiß, A. Siebel, M. Bernt, T.-H. Shen, V. Tileli and H. A. Gasteiger; *J. Electrochem. Soc.*, **166**, F487-F497(2019)
72. B. Königshofer, G. Pongratz, G. Nusev, P. Boškoski, M. Höber, D. Juričić, M. Kusnezoff, N. Trofimenko, H. Schröttner, C. Hochenauera and V. Subotića; *J. Power Sources*, **497**, 229875(2021)
73. V. Subotić, S. Futamura, G. F. Harrington, J. Matsuda, K. Natsukoshi and K. Sasaki; *J. Power Sources*, **492**, 229600(2021)

74. A. Nechache, B. A. Boukamp, M. Cassir and A. Ringuedé; *J. Solid. State Electrochem.*, **23**, 871-881(2019)
75. B. Königshofer, M. Höber, G. Nusev, P. Boškoski, C. Hochenaue and V. Subotić; *J. Power Sources*, **523**, 230982(2022)
76. W. Hug, J. Divisek, J. Mergel, W. Seeger and H. Steeb; *Int. J. Hydrogen Energy*, **17**, 699-705(1992)
77. Y. Nakajima, N. Fujimoto, S. Hasegawa and T. Usui; *ECS Trans.*, **80**, 835-841(2017)
78. L. M. Gandia, R. Oroz, A. Ursúa, P. Sanchis, P. M. Dieguez; *Energy Fuels*, **21**, 699-706(2007)
79. Y. Luo, L. Tang, U. Khan, W. Yu, H.-M. Cheng, X. Zou and B. Liu; *Nat. Commun.*, **10**, 269(2019)
80. A. Y. Faid, A. O. Barnett, F. Seland and S. Sunde; *J. Electrochem. Soc.*, **166**, F519-F533(2019)
81. Y. Wang, Z. Meng, X. Gong, C. Jiang, C. Zhang, J. Xu, Y. Lia, J. Bao, Y. Cui, H. Wang, Y. Zeng, X. Hu, S. Yu and H. Tian; *Chem. Eng. J.*, **431**, 133980(2022)
82. Y. Luo, Y. Wu, D. Wu, C. Huang, C. Xiao, H. Chen, S. Zheng and P. K. Chu; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 42850-42858(2020)
83. I.-S. Kim, H.-S. Cho, M. Kim, H.-J. Oh, S.-Y. Lee, Y.-K. Lee, C. Lee, J. H. Lee, W. C. Cho, S.-K. Kim, J. H. Joo and C.-H. Kim; *J. Mater. Chem. A*, **9**, 16713-16724(2021)
84. Y. Kuroda, T. Nishimoto and S. Mitsushima; *Electrochim. Acta*, **323**, 134812(2019)
85. J. Lee, N. Son, J. Shin, S. Pandey, S. W. Joo and M. Kang; *J. Alloy Compd.*, **869**, 159265(2021)
86. D. Chade, L. Berlouis, D. Infield, P. T. Nielsen and T. Mathiesen; *J. Electrochem Soc.*, **163**, F308-F317(2016)
87. N. Todoroki and T. Wadayama; *Electrochem. Commun.*, **122**, 106902(2021)
88. D. Chanda, J. Hnát, M. Paidar and K. Bouzek; *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 5713-5722(2014)
89. C. Rakousky, U. Reimer, K. Wippermann, S. Kuhri, M. Carmo, W. Lueke and D. Stolten; *J. Power Sources*, **342**, 38-47(2017)
90. C. Rakousky, U. Reimer, K. Wippermann, M. Carmo, W. Lueke and D. Stolten; *J. Power Sources*, **326**, 120-128(2016)
91. S. Siracusano, S. Trocino, N. Briguglio, F. Pantò and A. S. Aricò; *J. Power Sources*, **468**, 228390(2020)
92. M. Chandesris, V. Médeau, N. Guillet, S. Chelghoum, D. Thoby and F. F.-Onana; *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**, 1353-1366(2015)
93. F. F.-Onana, M. Chandesris, V. Médeau, S. Chelghoum, D. Thoby and N. Guillet; *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, 16627-16636(2016)
94. International Energy Agency. Global Hydrogen Review 2021, p. 121, <https://iea.blob.core.windows.net/assets/5bd46d7b-906a-4429-abda-e9c507a62341/GlobalHydrogenReview2021.pdf>; 2021
95. F. Hegge, F. Lombeck, E. C. Ortiz, L. Bohn, M. von Holst and M. Kroschel, J. Hübner, M. Breitwieser, P. Strasser and S. Vierrath; *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 8276-8284(2020)
96. B. Verdin, F. F.-Onana, S. Germe, G. Serre, P. A. Jacques and P. Millet; *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 25848-24859(2017)
97. L. G. Lage, P. G. Delgado and Y. Kawano; *J. Therm. Anal. Calorim.*, **75**, 521-530(2004)
98. S. Stucki, G. G. Scherer, S. Schlagowski and E. Fischer; *J. Appl. Electrochem.*, **28**, 1041-1049(1998)
99. P. Millet, A. Ranjbari, F. de Guglielmo, S. A. Grigoriev and F. Aupretre; *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 17478-17487(2012)
100. J. Schefold, A. Brisse and F. Tietz; *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A137-A144(2012)
101. J. Schefold, A. Brisse and H. Poepke; *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 13415-13426(2017)
102. A. Brisse and J. Schefold; *Proceedings of the 13th European SOFC & SOE Forum*, 91-100(2018)
103. Q. Fang, C. E. Frey, N. H. Menzler and L. Blum; *J. Electrochem. Soc.*, **165**, F38-F45(2018)
104. P. Hjalmarrsson, X. Sun, Y. L. Liu and M. Chen; *J. Power Sources*, **262**, 316-322(2014)
105. X. Sun, M. Chen, Y.-L. Liu, P. Hjalmarrsson, S. D. Ebbesen, S. H. Jensen, M. B. Mogensen and P. V. Hendriksen; *J. Electrochem. Soc.*, **160**, F1074-F1080(2013)
106. S. D. Ebbesen, J. Høgh, K. A. Nielsen, J. U. Nielsen and M. Mogensen; *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 7363-7373(2011)
107. R. Knibbe, M. L. Traulsen, A. Hauch and S. D. Ebbesen; *J. Electrochem. Soc.*, **157**, B1209-B1217(2010)

108. A. Hauch, K. Brodersen, M. Chen and M. B. Mogensen; *Solid State Ionics*, **293**, 27-36(2016)
109. M. B. Mogensen, A. Hauch, X. Sun, M. Chen, Y. Tao, D. D. Ebbesen, K. V. Hansen and P. V. Hendriksen; *Fuel Cells*, **17**, 434-441(2017)
110. M. Chen, Y.-L. Liu, J. J. Bentzen, W. Zhang, X. Sun, A. Hauch, Y. Tao, J. R. Bowen and P. V. Hendriksen; *J. Electrochem. Soc.*, **160**, F883-891(2013)
111. P. Moçoteguy and A. Brisse; *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 15887-15902(2013)
112. S. B. Adler; *Chem. Rev.*, **104**, 4791-4884(2004)
113. P. Hjalmarsson, X. Sun, Y. L. Liu and M. Chen; *J. Power Sources*, **223**, 349-357(2013)
114. S. D. Ebbesen, C. Graves, A. Hauch and S. H. Jensen; *J. Electrochem. Soc.*, **157**, B1419(2010)
115. S. H. Jensen, P. H. Larsen and M. Mogensen; *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 3253-3257(2007)
116. F. Petipas, W. Fu, A. Brisse and C. Bouallou; *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, 2957-2964(2013)
117. M. C. Tucker; *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 24203-24218(2020)
118. W. Fu, J. Schefold, A. Brisse and J. U. Nielsen; *Fuel Cells*, **14**, 395-402(2014)
119. J. Schefold, A. Brisse, A. Surrey and C. Walter; *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 5143-5154(2020)
120. M. Rao, X. Sun and A. Hagen; *J. Power Sources*, **451**, 227781(2020)
121. NEDO : 「水素利用等先導研究開発事業基本計画」、https://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP_100068.html
122. NEDOグリーンイノベーション基金事業 : 「再エネ等由来の電力を活用した水電解による水素製造」、<https://green-innovation.nedo.go.jp/project/hydrogen-production-water-electrolysis-utilizing-electric-power-derived/>
123. NEDOニュースリリース : 「再エネを利用した世界最大級の水素製造施設「FH2R」が完成」、https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101293.html (2020年3月)
124. 環境省ホームページ : 「脱炭素化にむけた水素利活用に係る国内外の動向 ②国内外の注目動向」
https://www.env.go.jp/seisaku/list/ondanka_saisei/lowcarbon-h2-sc/PDF/2021-featured_domestic_trends.pdf
125. IRENA : 「Geopolitics of the Energy Transformation/ The world's 20 largest announced giga-scale green hydrogen projects」
https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2022/Jan/IRENA_Geopolitics_Hydrogen_2022.pdf, p87 (2022年1月)
126. 資源エネルギー庁 : 「水素を取り巻く国内外情勢と水素政策の現状について」、
https://www.meti.go.jp/shingikai/sankoshin/green_innovation/energy_structure/pdf/009_04_00.pdf (2022年6月)