

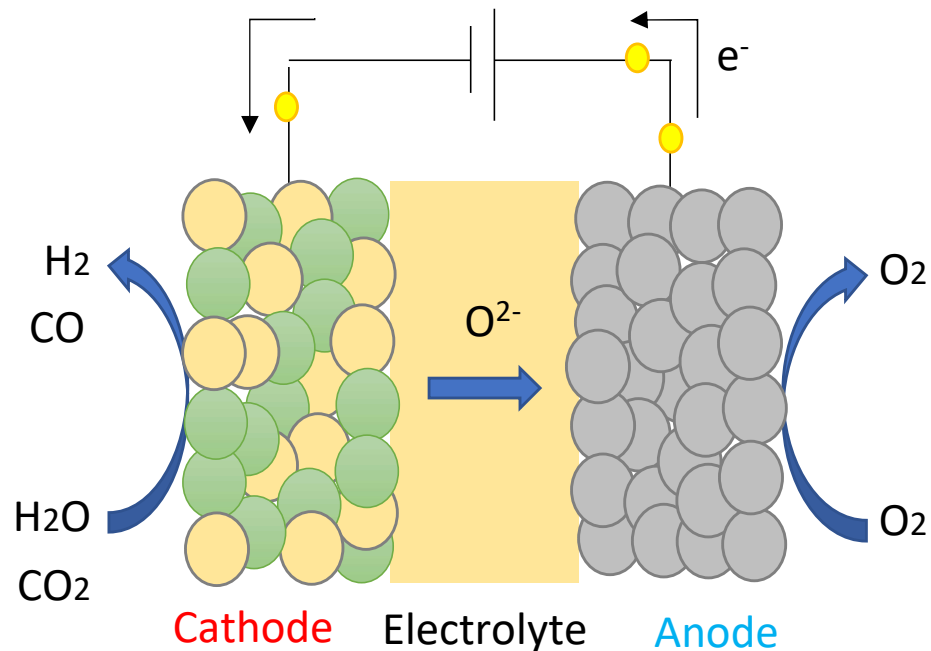
2024年度 JPECフォーラム

【2】SOEC共電解セルと基本設計に関する  
研究開発

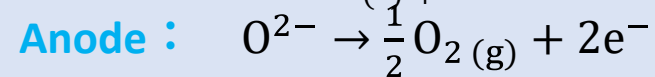
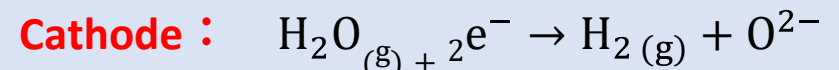
2024年5月14日

東北大学

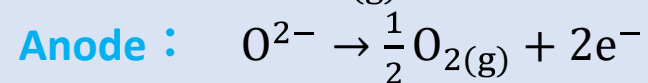
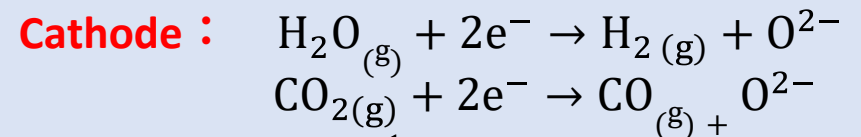
カーボンリサイクル社会に向けて、CO<sub>2</sub>からの合成液体燃料製造に原料を供給するSOEC共電解技術の確率が必要となる。本発表では、SOEC共電解セルの基本設計のため、セル特性の把握と劣化因子解明に取り組んでいる結果の一部を紹介する。



## Steam electrolysis:



## Co-electrolysis:

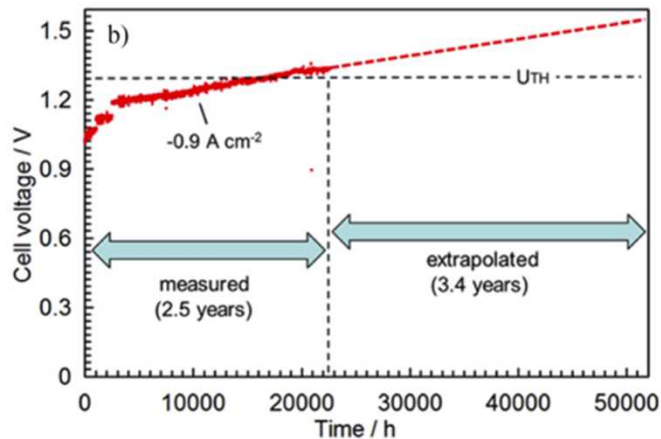


# SOECによる高温CO<sub>2</sub>共電解セルに関する課題

- SOFCと比べSOECでは劣化率が高い
- 特に燃料極でのNi移動の影響が顕著だが、原因究明および対策が求められる

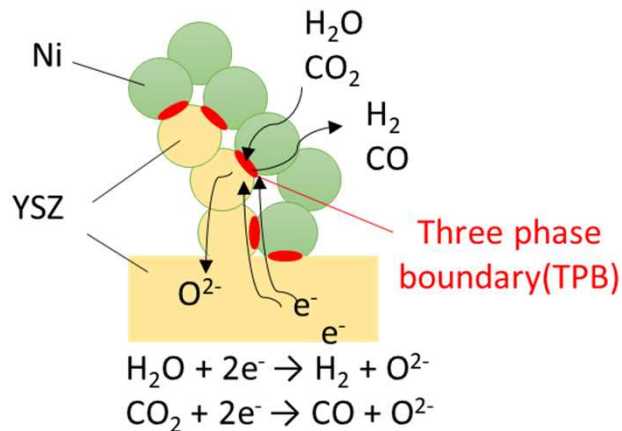
SOECの最大の課題は長期耐久性

平均劣化率: 0.57%/kh@850°C

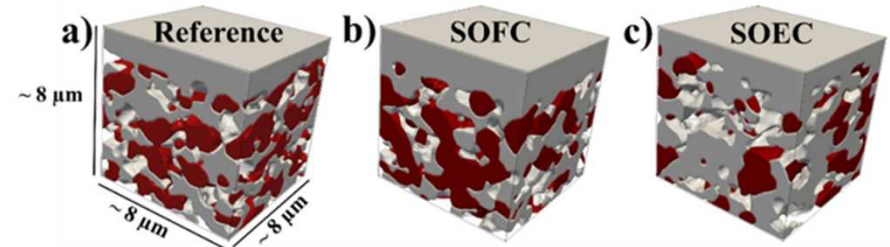


J. Schefold, A. Brisse, H. Poepke, Int. J. Hydrogen Energy **42** (2017) 13415

提案されている劣化モデル



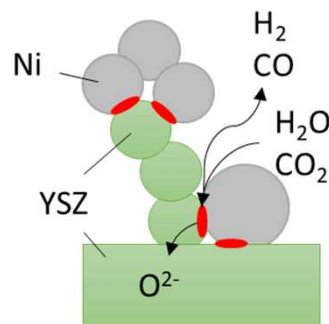
特に、電解運転で特徴的な劣化原因が、Ni-YSZ電極／電解質界面からのNiの後退



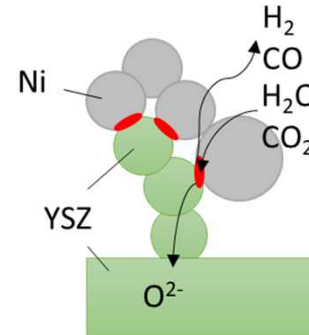
M. Trini, A. Hauch, S. De Angelis, X. Tong, P. Vang Hendriksen, M. Chen, *J. Power Sources* **450** (2020) 227599

- [1] A. Hauch *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **155**(11) B1184 (2019).  
 [2] M.B. Mogensen *et al.*, *Clean Energy*, **3**(3) 175 (2019).  
 [3] M. Trini *et al.*, *J. of Power Sources*, **450** 227599 (2020).

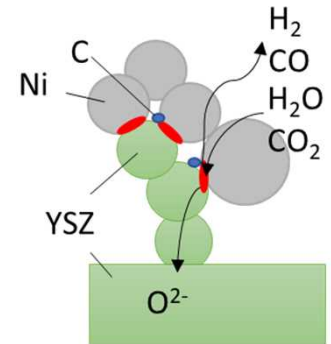
Ni agglomeration



Ni Separation from YSZ



Carbon deposition



# ボタンセル耐久試験 :

## (1) 耐久試験:

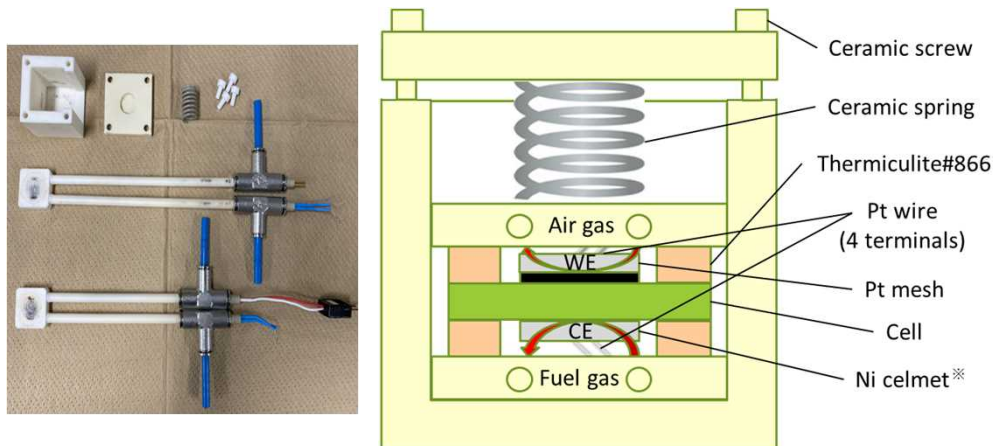
測定条件 **-0.7 and -0.5 A cm<sup>-2</sup>, T = 1073 K**  
 空気極: 0.21 bar of  $p(\text{O}_2)$  ( $\text{O}_2$  mixed with Ar)  
 燃料極: **6 ml/min (12%) H<sub>2</sub>O + 1 ml/min H<sub>2</sub> + 7 ml/min CO<sub>2</sub> + 45 ml/min Ar** (H:C = 2:1)

## (2) 試験後分析:

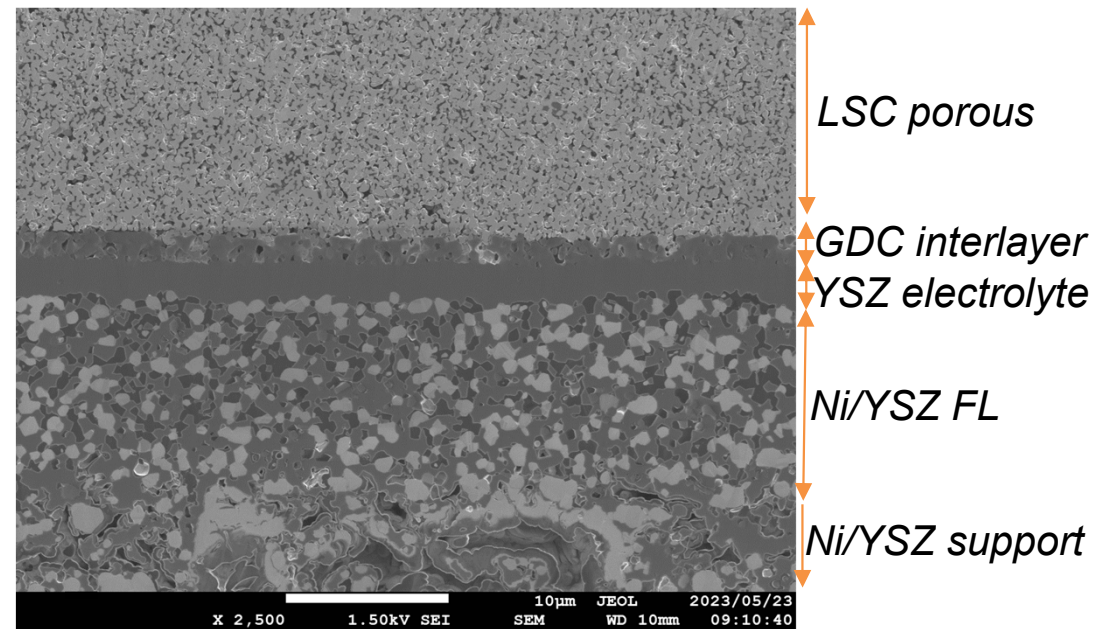
- ・DRT解析による抵抗成分分離とその時間依存性評価(劣化評価)
- ・試験後セル断面のSEM/EDX解析

Current density (A/cm <sup>2</sup> )	$u_f$
0.7	73.7%
0.53	52.1%
0.3	31.7%

## 評価セル:



## Fuel electrode-supported cell: Nexceris



# 燃料極支持セルのDRT解析：ガス分圧・温度依存による抵抗帰属

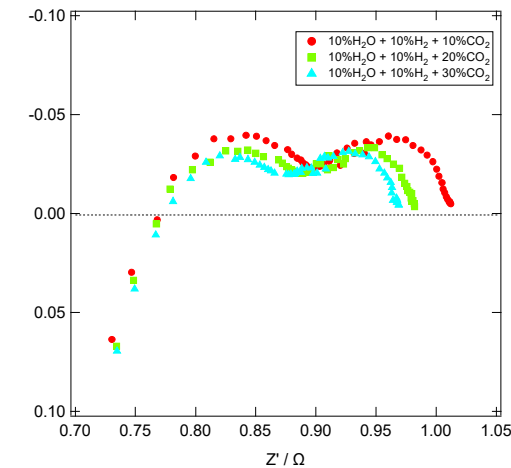
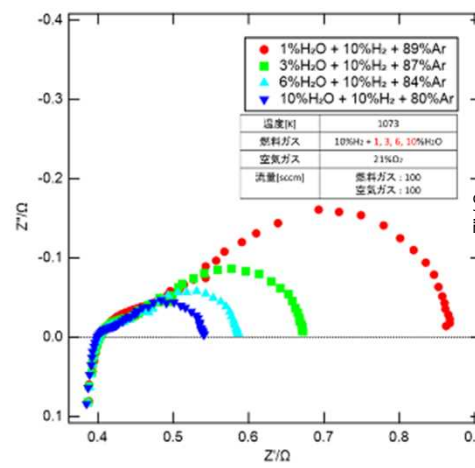
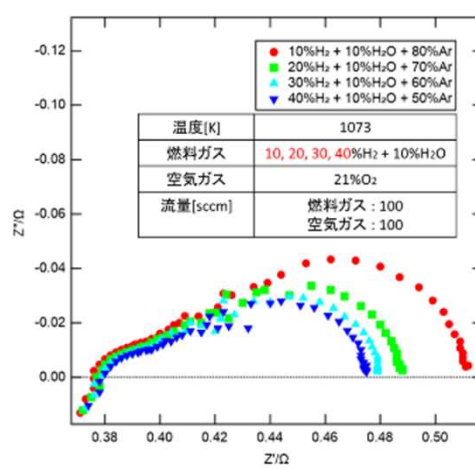
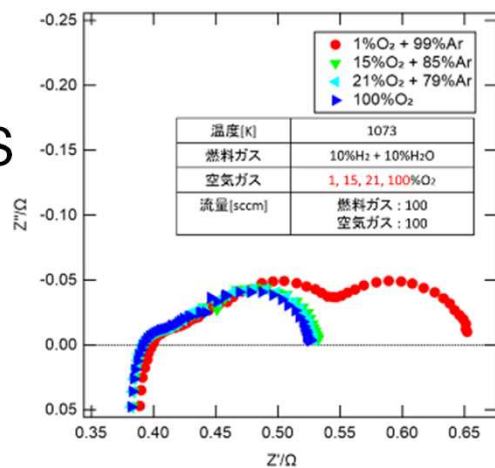
$p(\text{O}_2)$  依存性

$p(\text{H}_2)$  依存性

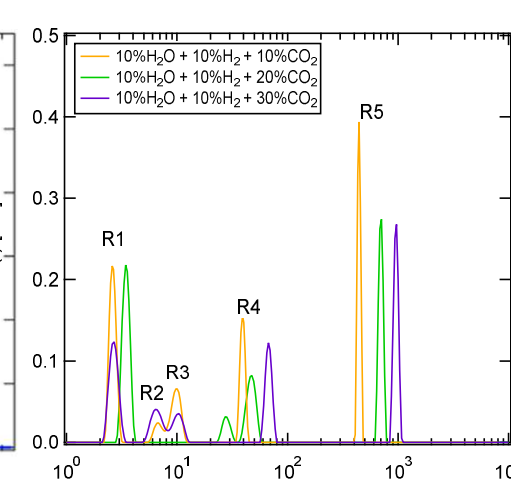
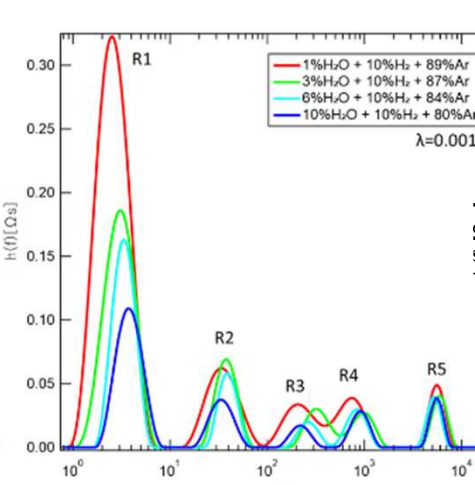
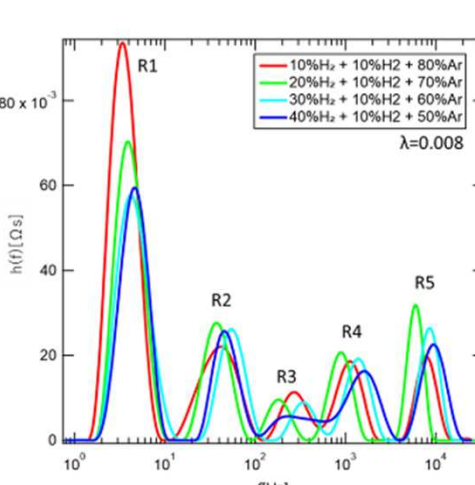
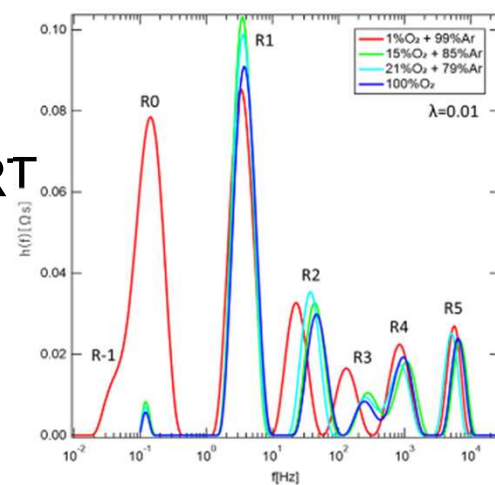
$p(\text{H}_2\text{O})$  依存性

$p(\text{CO}_2)$  依存性

EIS

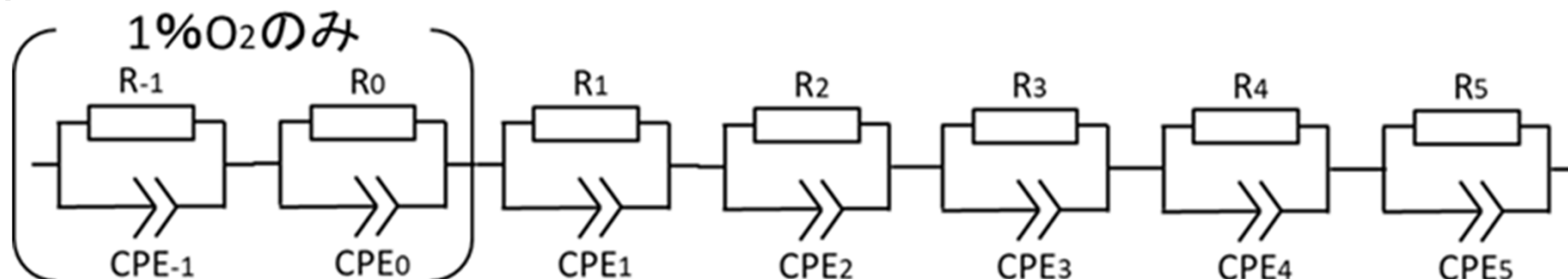


DRT





## ➤ 抵抗成分R-1～R5の各依存性と推定した物理現象

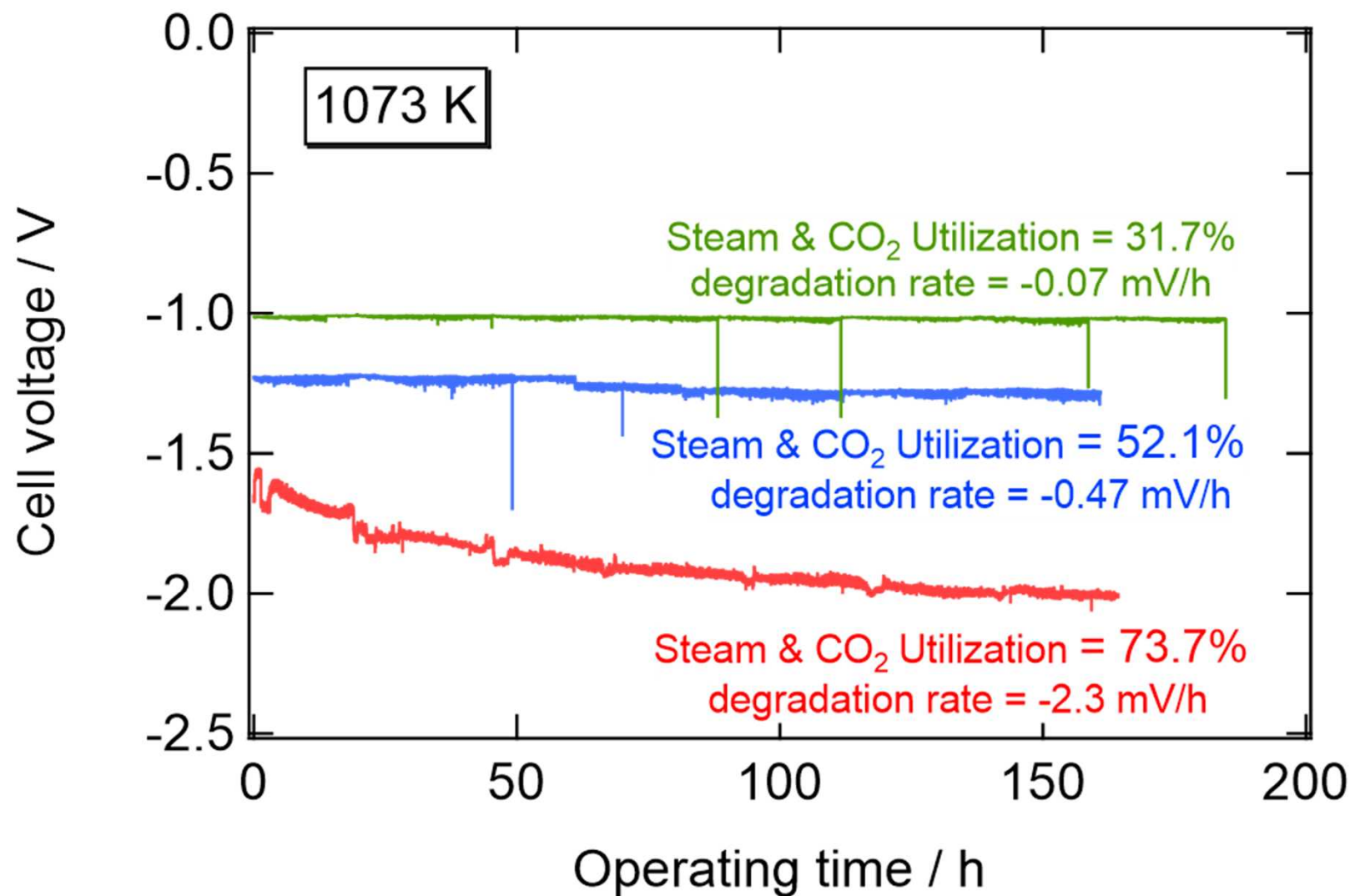


抵抗成分	周波数 [Hz]	$P(\text{H}_2)^n$	$P(\text{H}_2\text{O})^n$	$P(\text{O}_2)^n$	$P(\text{CO}_2)_n$	$E_a$ [eV]	物理現象
R-1	0.072	-	-	-	-	-	空気極におけるガス置換
R0	0.151	-	-	-	-	-	
R1	3~6	0.33	0.57	0.0022	-0.7	-0.041	<del>燃料極</del> におけるガス置換
R2	30~60	0.21	0.36	0.030	0.36	- 0.0026	<del>燃料極</del> におけるガス拡散
R3	130~420	0.031	0.53	0.16	0.1	0.43	燃料極及び空気極における電極反応
R4	700~1600	-0.0023	0.29	0.043	-0.31	0.48	燃料極における電極反応
R5	5100~9400	-0.23	0.18	0.025	-0.22	0.96	燃料極における電極反応

# ボタンセル耐久試験

**Anode side:** 0.21 bar of  $p(\text{O}_2)$  ( $\text{O}_2$  mixed with Ar)

**Cathode side:** 6 ml/min (12%)  $\text{H}_2\text{O}$  + 2 ml/min  $\text{H}_2$  + 7 ml/min  $\text{CO}_2$  + 45 ml/min Ar (H:C = 2:1)

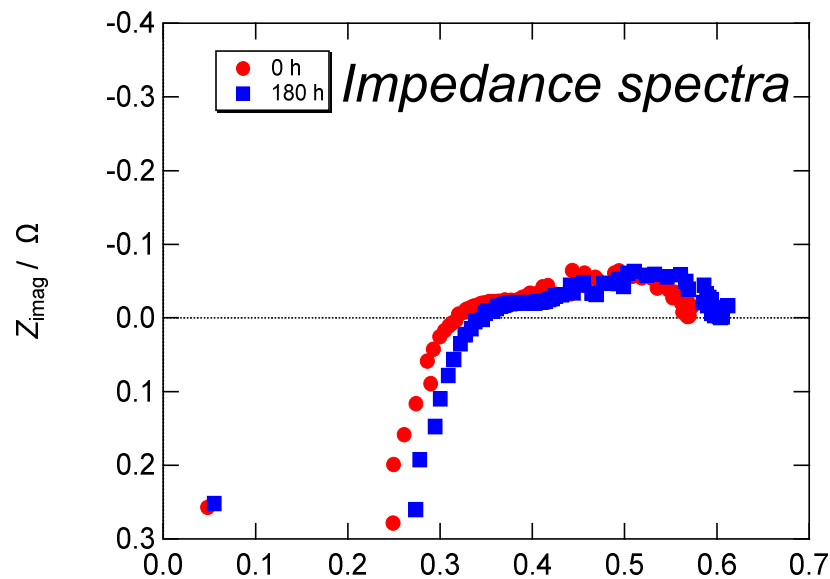


- 高Ufでは劣化率が上昇
- Uf = 73.7%で大きな劣化率(再現性有): -2~-3mV/h

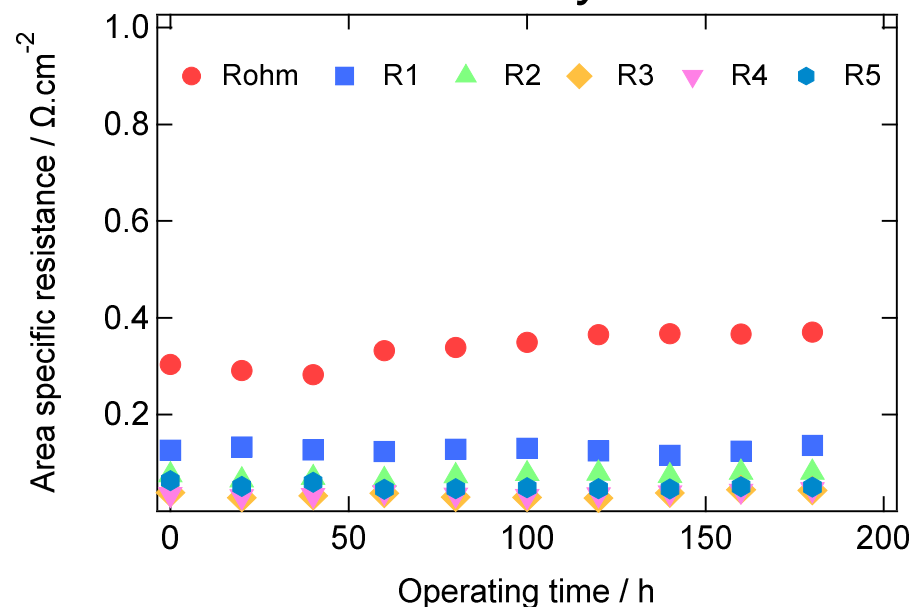
# ボタンセル耐久試験：インピーダンス測定 (DC Biasあり)

1073 K, 52.1% for 180

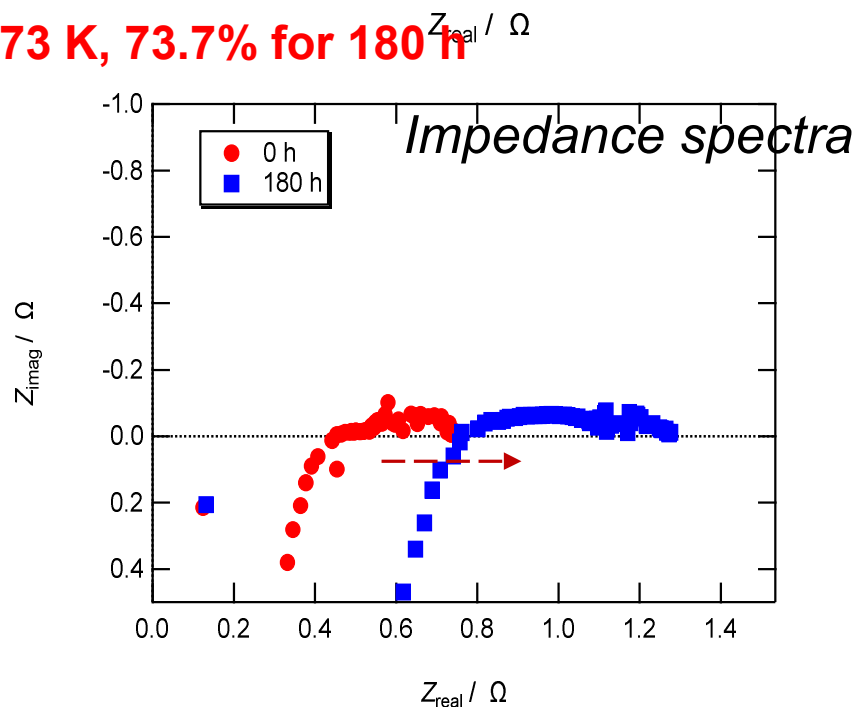
h



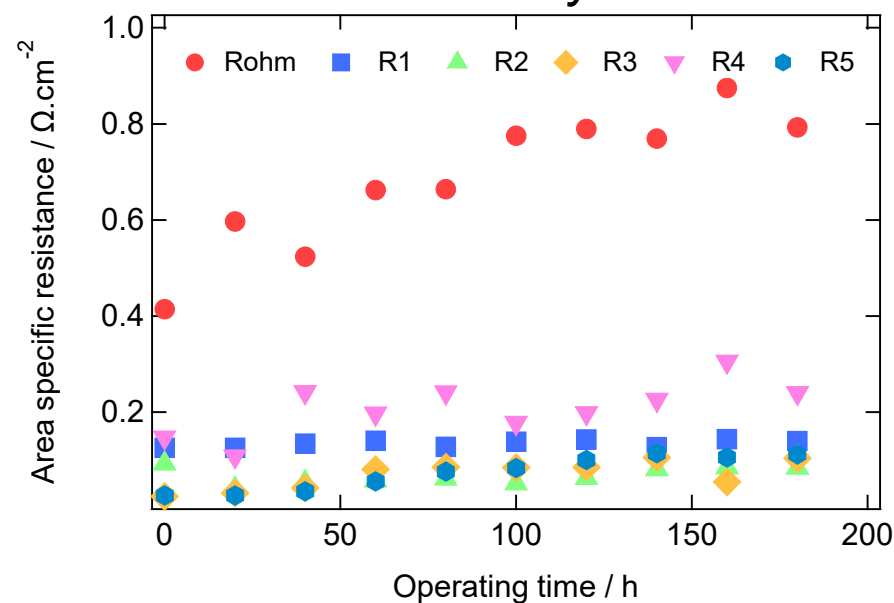
*DRT analysis*



1073 K, 73.7% for 180 h



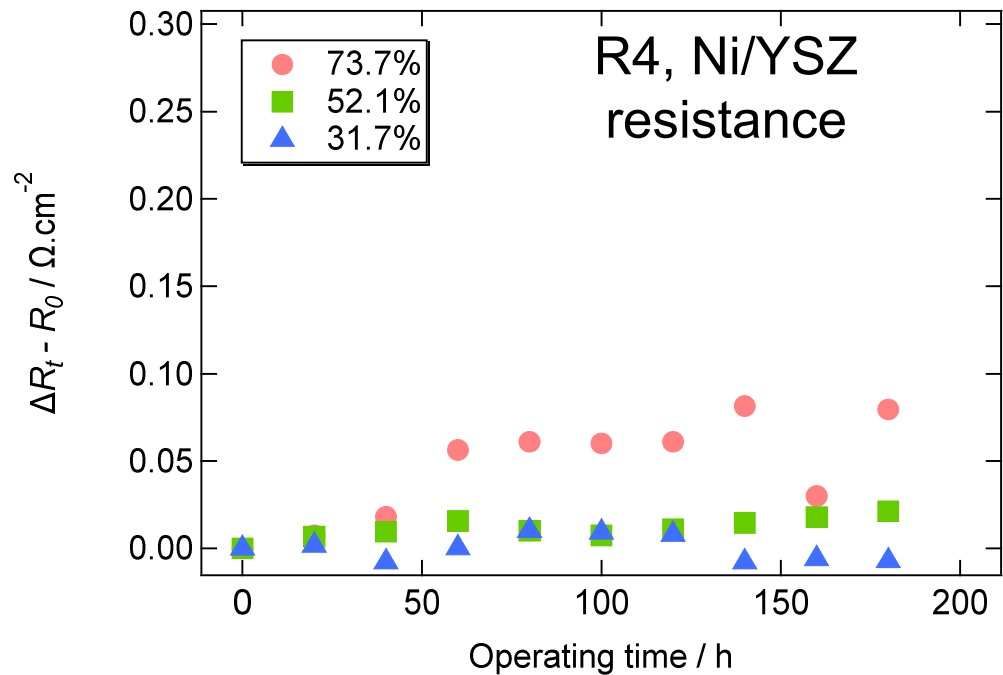
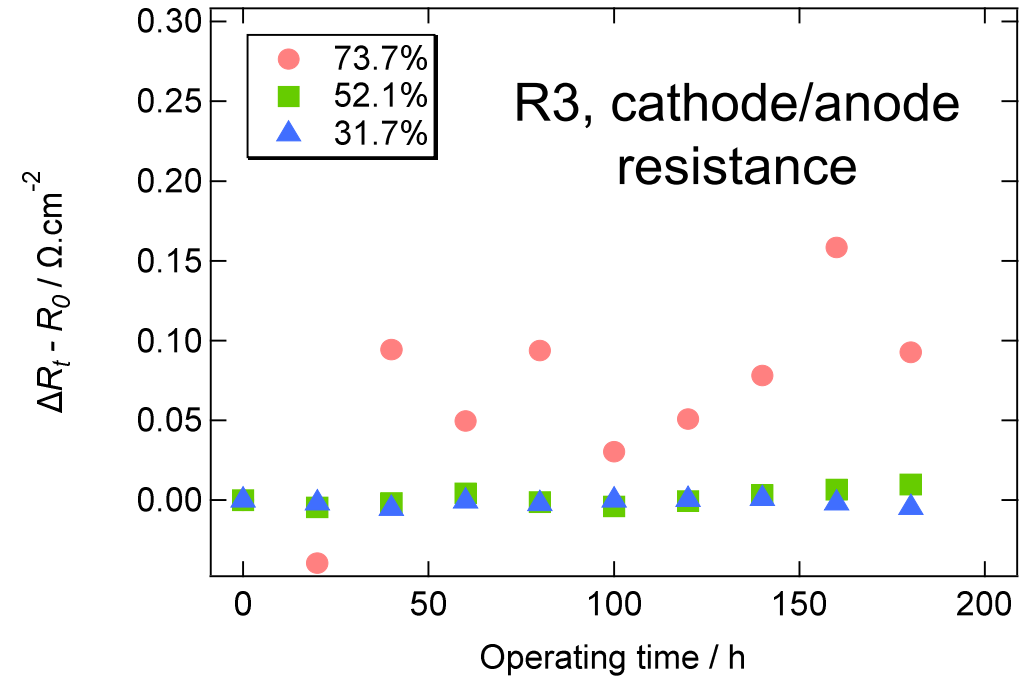
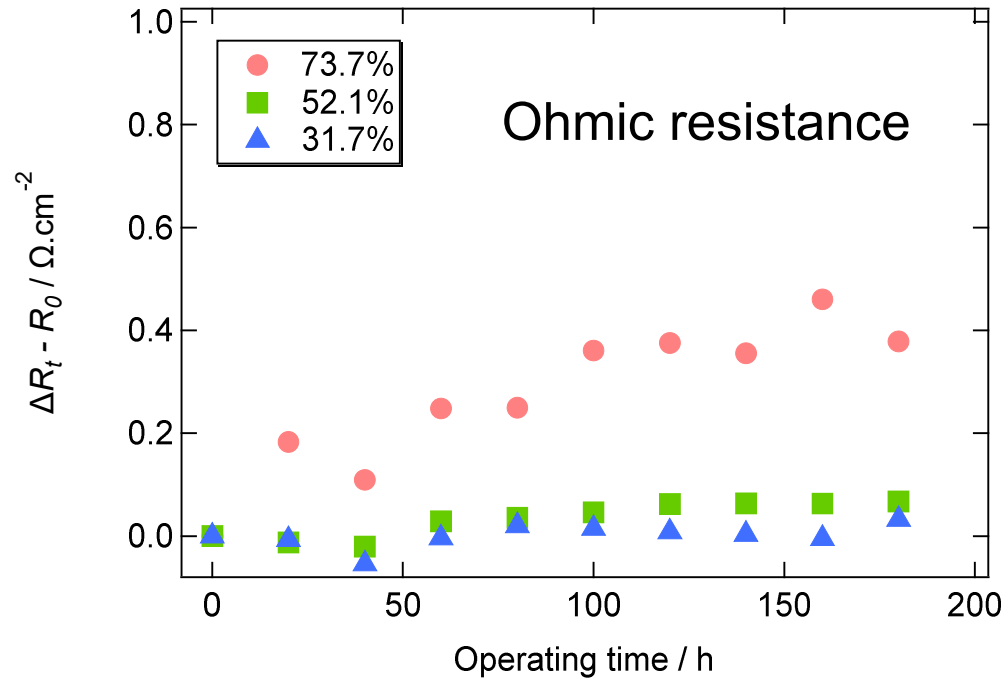
*DRT analysis*



R1 = Gas diffusion R2 = Gas conversion R3 = cathode/anode reaction R4 = cathode reaction R5 = cathode reaction



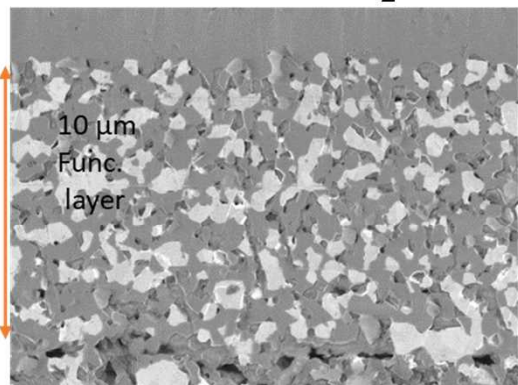
# ボタンセル耐久試験：劣化部位解析(初期に対する抵抗率変化)



- 原料利用率が高いところで劣化大
- オーム抵抗：空気極剥離の影響か
- 電極反応抵抗：高利用率で劣化大、セル出口側の影響も注視すべき

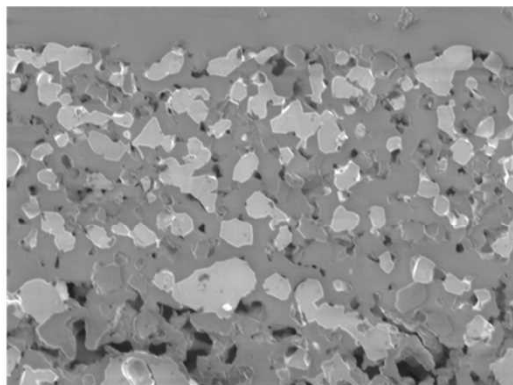
# ボタンセル耐久試験：試験前後の断面SEM観察

As reduced at 1073 K for 2 h  
under 100% H<sub>2</sub>



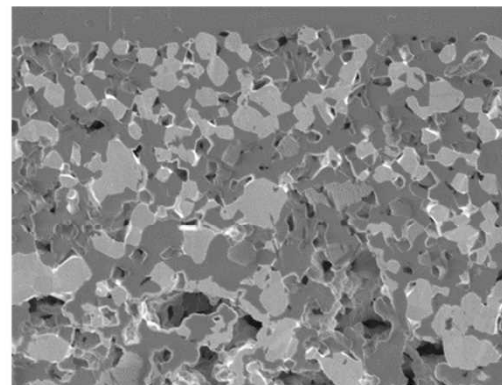
1 μm

1073 K, 31.7% for 180 h



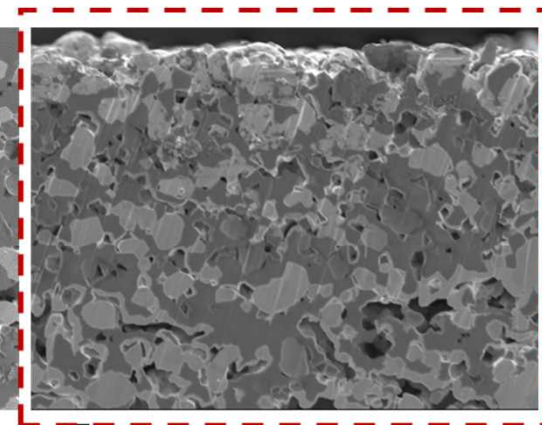
1 μm

1073 K, 52.1% for 180 h



1 μm

1073 K, 73.7% for 180 h

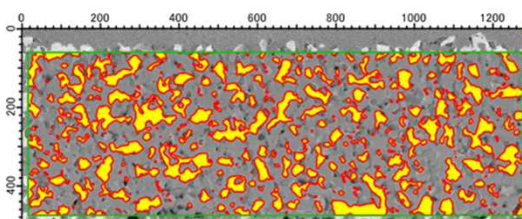


1 μm

空気極の剥離あり

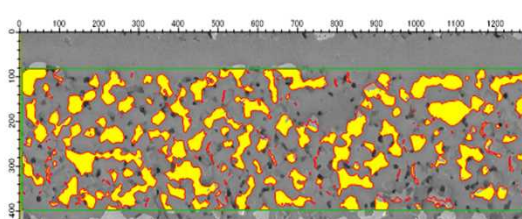
Image analysis by igor:

As reduced



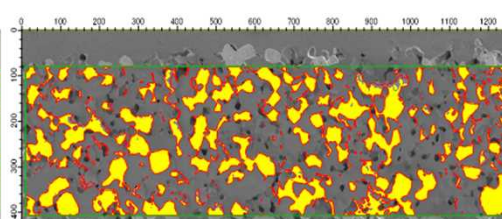
Ni average diameter: 0.15 μm

1073 K, 31.7% for 180 h



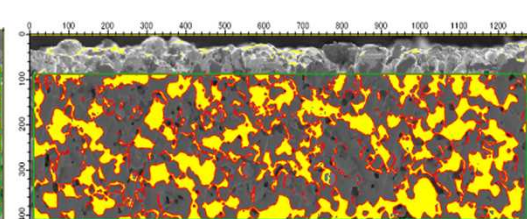
Ni average diameter: 0.21 μm

1073 K, 52.1% for 180 h



Ni average diameter: 0.22 μm

1073 K, 73.7% for 180 h



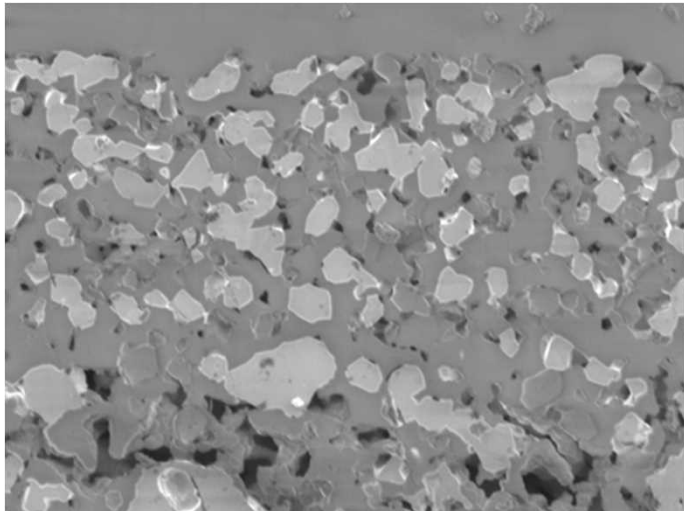
Ni average diameter: 0.26 μm

Ni粒径は高電流密度、長時間作動になるほど大きくなる

# ボタンセル耐久試験：試験後の断面SEM/EDS観察

## Polished sample

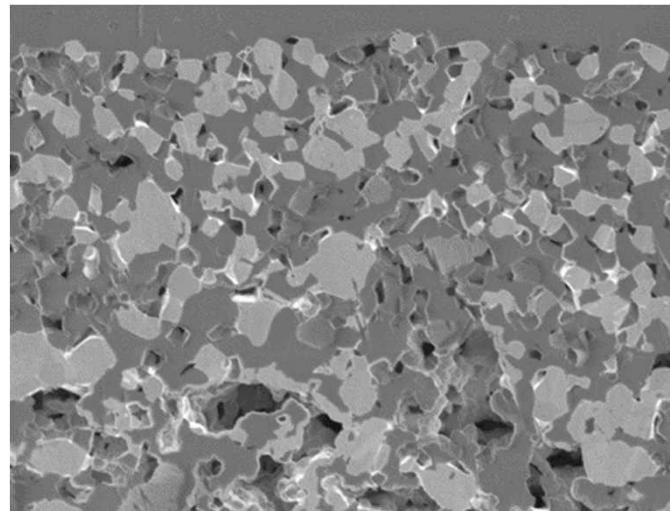
1073 K, 31.7% for 180 h



1 μm



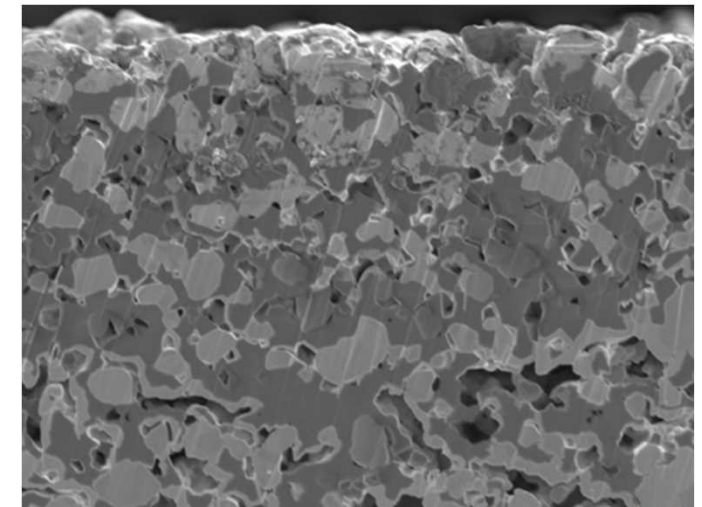
1073 K, 52.1% for 180 h



1 μm



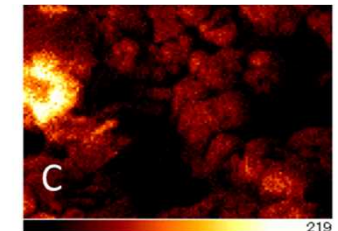
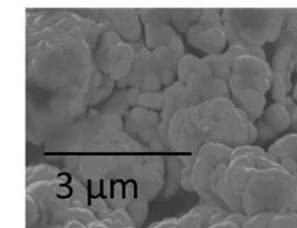
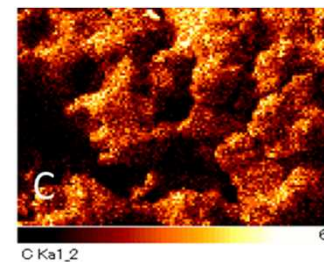
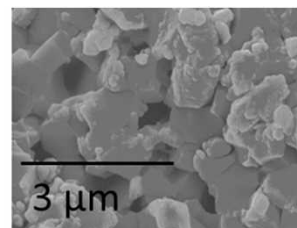
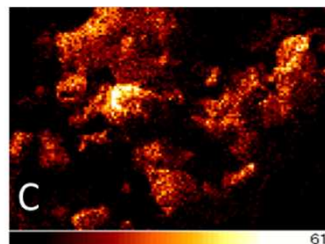
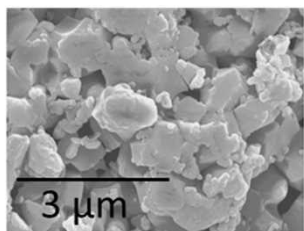
1073 K, 73.7% for 180 h



1 μm



## Unpolished sample



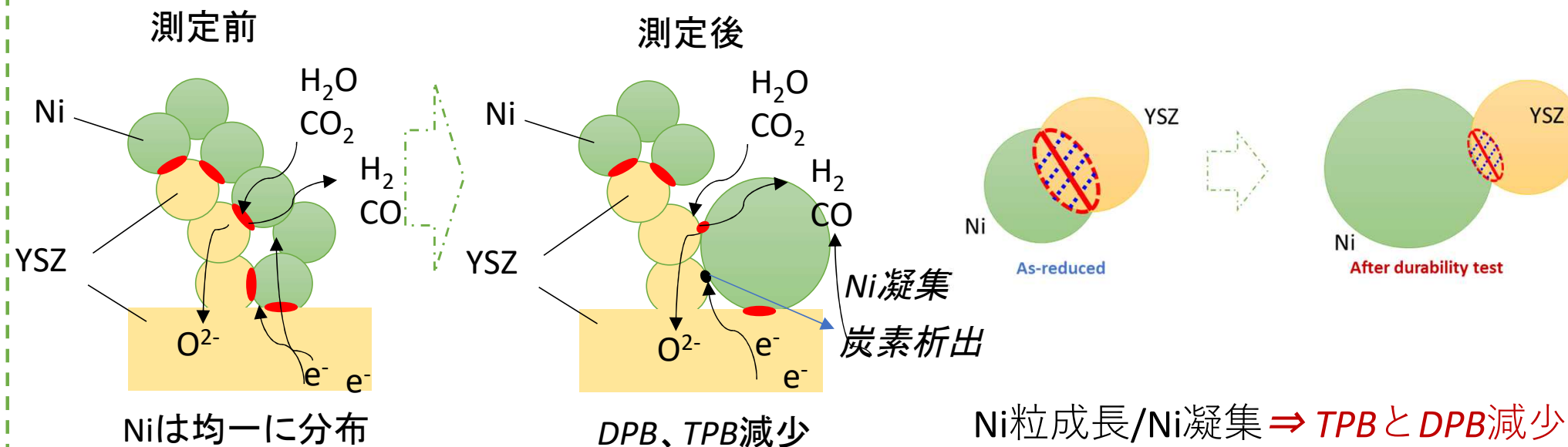
カウントは少ないがC存在？

Ni凝集だけでなく、炭素析出も起こる

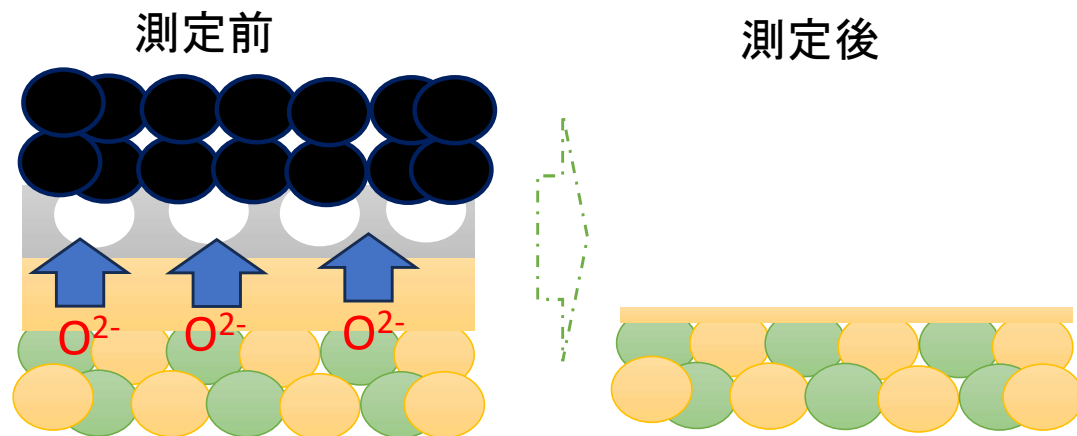


# ボタンセル耐久試験：試験後のセル劣化メカニズム

## Ni/YSZ燃料極



## LSC空気極 – YSZ電解質



- ◆ 空気極電解質界面で電圧印可で酸素ポテンシャルが増大

$$p(O_2) = p(O_2)_{air} \exp\left(\frac{4EF}{RT}\right)$$

空気極界面の  $p(O_2)$  は 3.2 bar  
(凡そ空気の10倍)

SOECでのCO<sub>2</sub>共電解において、原料利用率に応じて劣化現象が観測された:

- ◆ 高い原料利用率で高い劣化率
- ◆ 高い利用率の時には、燃料極だけでなく、空気極でも同時に劣化現象が観測
  - 空気極の電解質からの剥離と、燃料極での炭素析出
- ◆ 低い利用率では、劣化は主に燃料極側で観測
  - Ni粒成長

## 謝辞

本研究はNEDOの支援のもと行われた。