

2025年度 JPECフォーラム

【8】SOEC共電解セルの基本設計

2025年5月13日

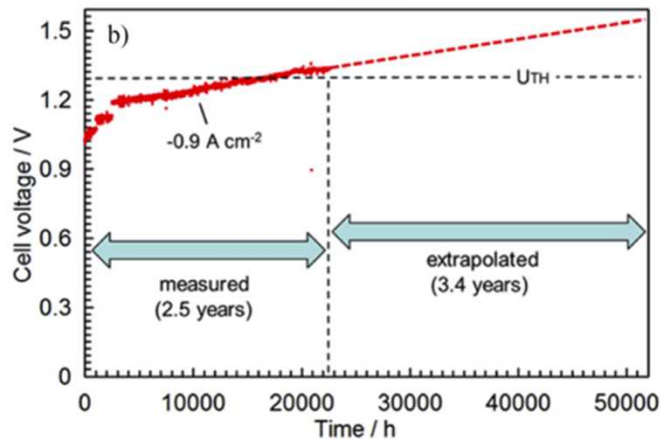
東北大学

SOECによる高温CO₂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

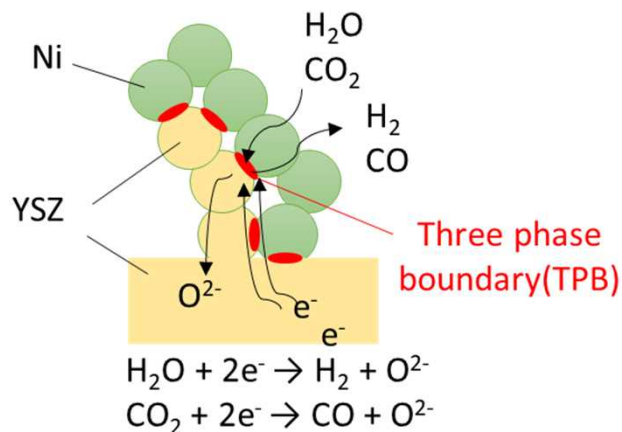
SOECの最大の課題は長期耐久性

平均劣化率: 0.57%/kh@850°C

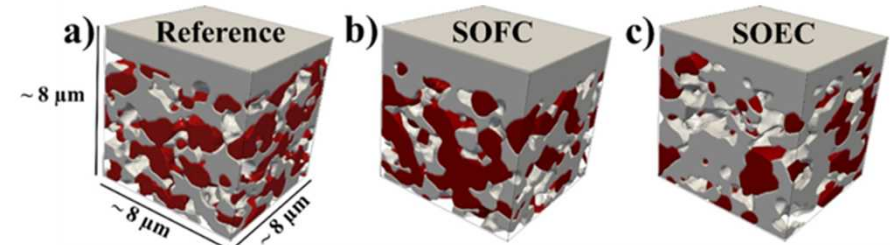


J. Schefold, A. Brisse, H. Poepke, Int. J. Hydrogen Energy **42** (2017) 13415

提案されている劣化モデル



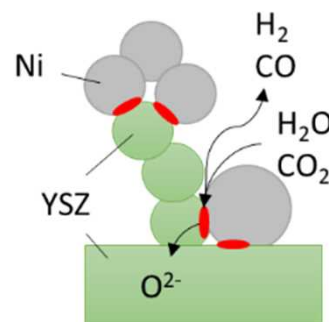
特に、電解運転で特徴的な劣化原因が、Ni-YSZ電極／電解質界面からのNiの後退



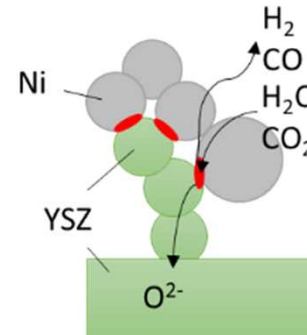
M. Trini, A. Hauch, S. De Angelis, X. Tong, P. Vang Hendriksen, M. Chen, *J. Power Sources* **450** (2020) 227599

- [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).

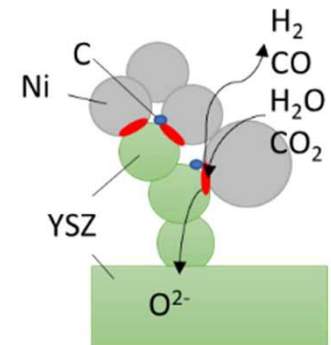
Ni agglomeration



Ni Separation from YSZ

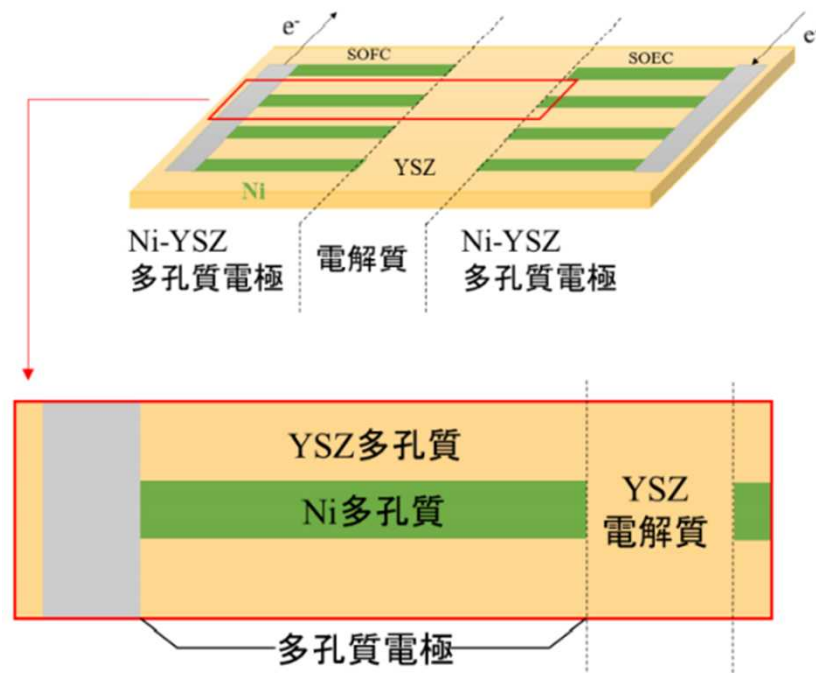
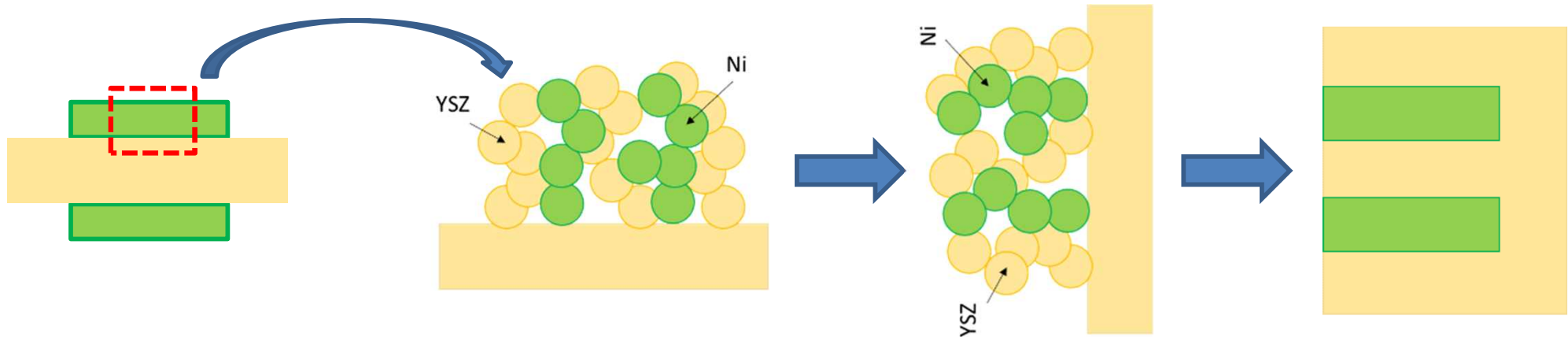


Carbon deposition



SOEC燃料極の断面モデルセル

Ni/YSZ多孔質電極

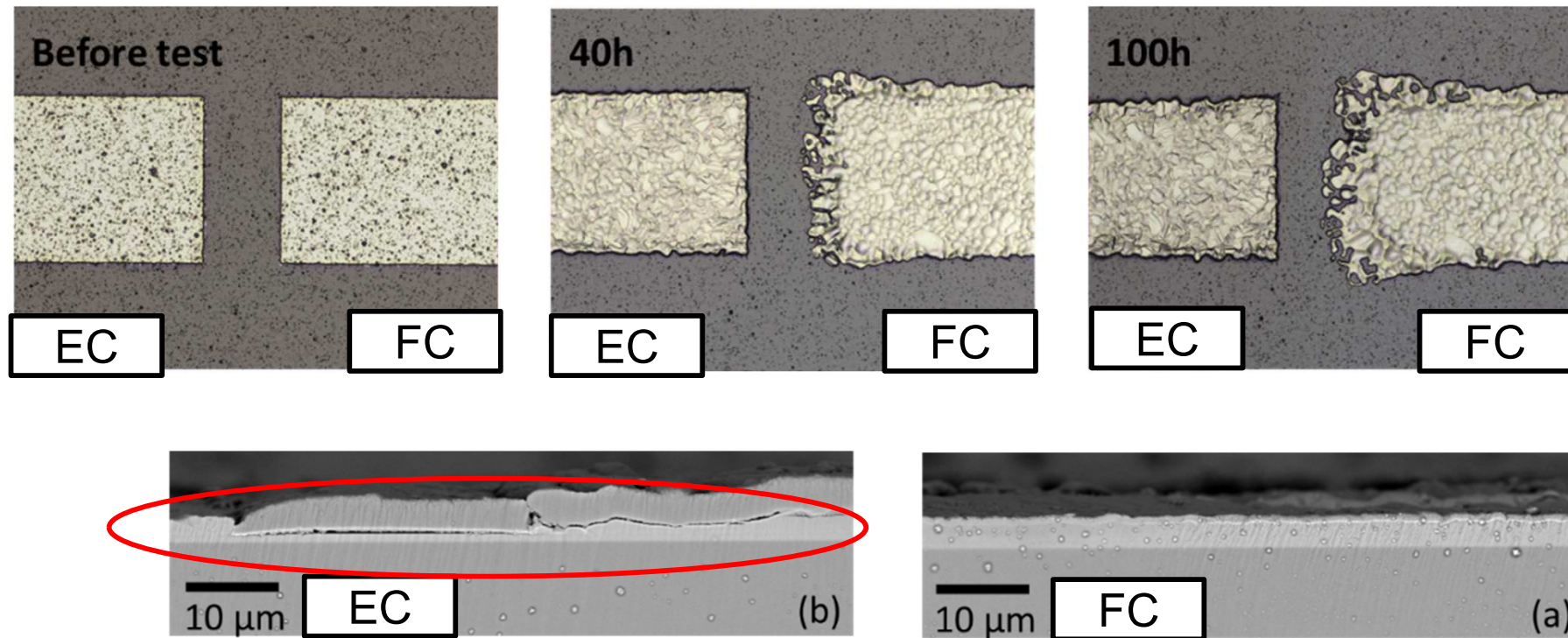


➤ 断面モデルセルの特徴

燃料極/電解質のセル断面を模擬

- Niの移動現象の観測が可能
- FC、EC運転時のNi輸送定量的解析

断面モデル電極でのNi移動現象評価



FC反応側

→ 電解質へのNiの拡散

EC反応側

→ 電解質からのNiの剥離



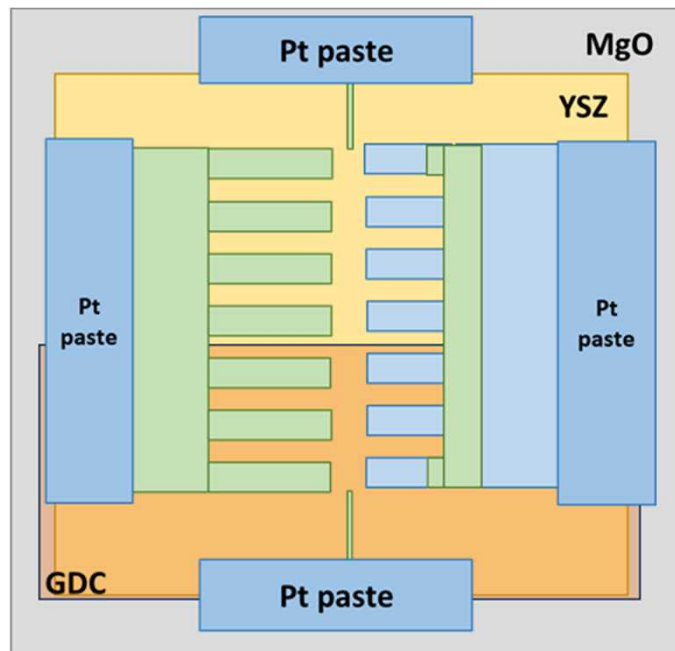
FC反応とEC反応で異なる特徴的な挙動

本発表ではECでの劣化に関わるNi移動を抑制できるかをモデル電極を作製して電極形状変化から評価

- 断面モデル電極のオペランド測定によって電解中の電極形状を直接観察し、SOECでの劣化現象の解明に繋げる
- 断面モデル電極にGDCを共存させて電解を行い、電極の微細構造変化に対するGDCの効果を評価する
 - 炭素析出の違い
 - Ni電極構造の違い

共電解実験(-1.7V(加速条件) vs air)

	Cell A (with GDC)	Cell B (without GDC)
温度	800 °C	
ガス組成	10%H ₂ , 10%H ₂ O, 20%CO ₂ , Ar	
印加電圧	-0.916 V (WE-RE) vs airで-1.7V相当	
界面	Ni / YSZ / GDC	Ni / YSZ



電気化学測定

- ・交流インピーダンス測定
- ・定電圧測定

電極の観察

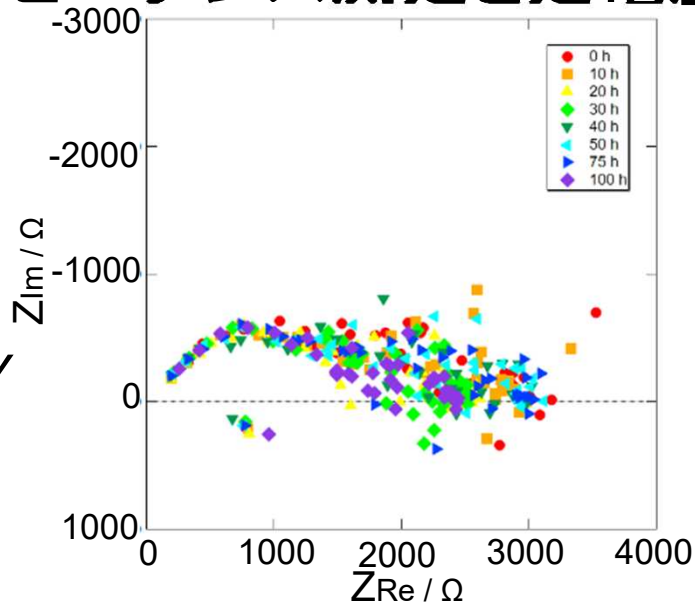
- ・オペランド測定
- ・レーザー顕微鏡
- ・SEM/EDX、WDX

結果

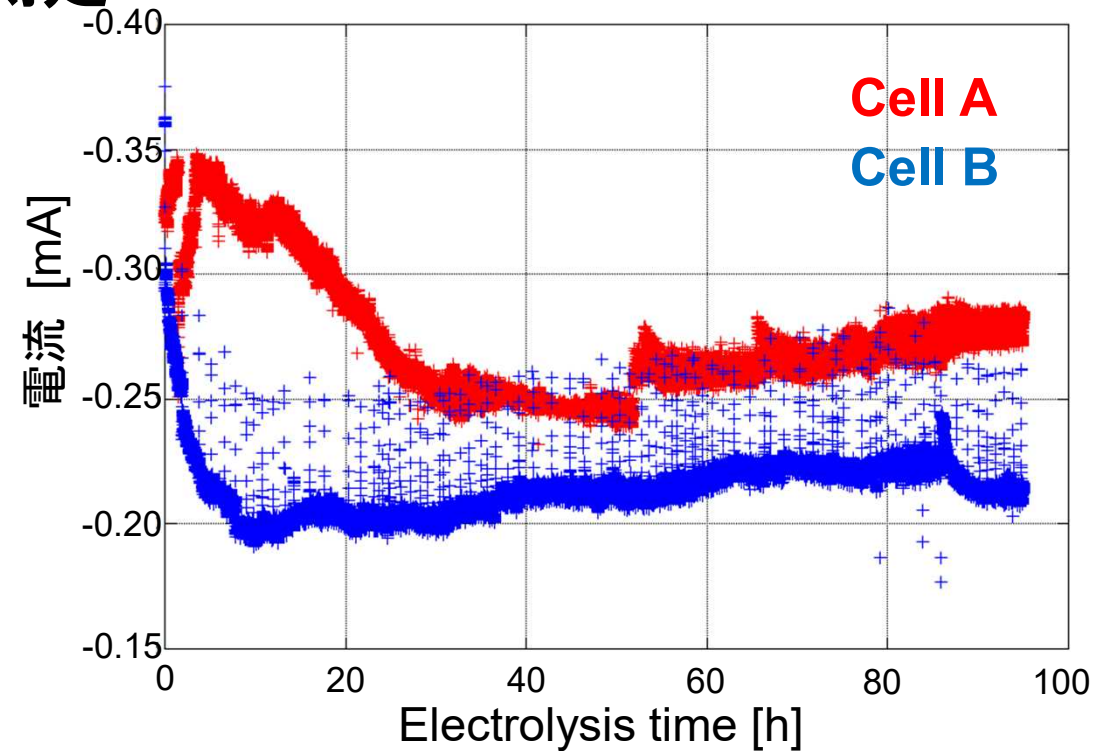
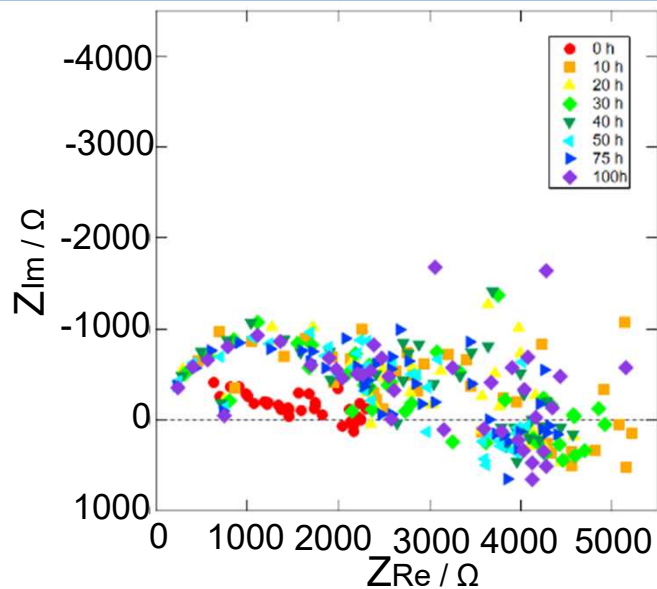
電気化学測定

～インピーダンス測定と定電圧測定～

Cell A
Ni/YSZ
Ni/GDC/Y
SZ



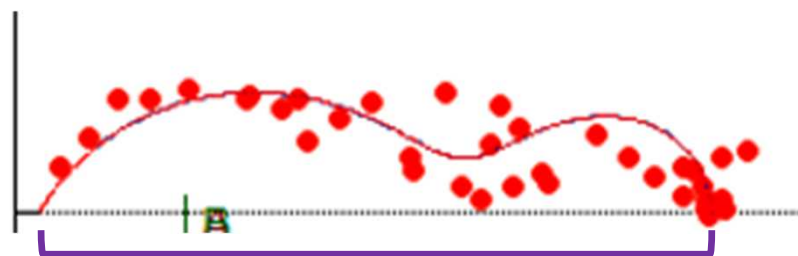
Cell B
Ni/YSZ



100時間の電解では初期の低下を除いてセルの電気化学的性能は大きく変化しない

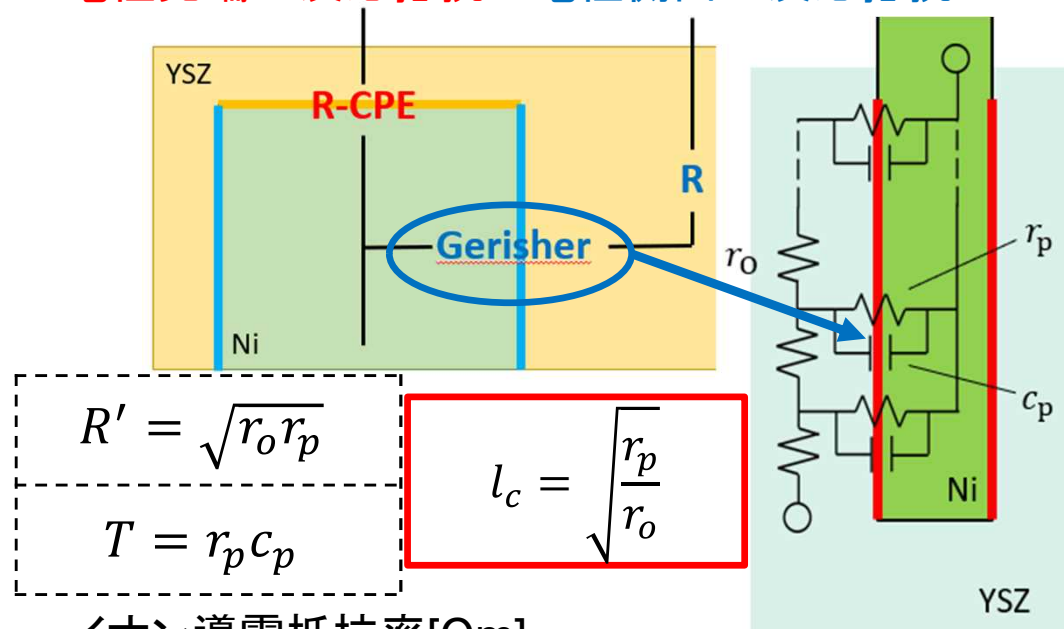
電気化学測定

～Gerisher曲線によるフィッティング～



並列回路

電極先端の反応抵抗 電極側面の反応抵抗



$$R' = \sqrt{r_o r_p}$$

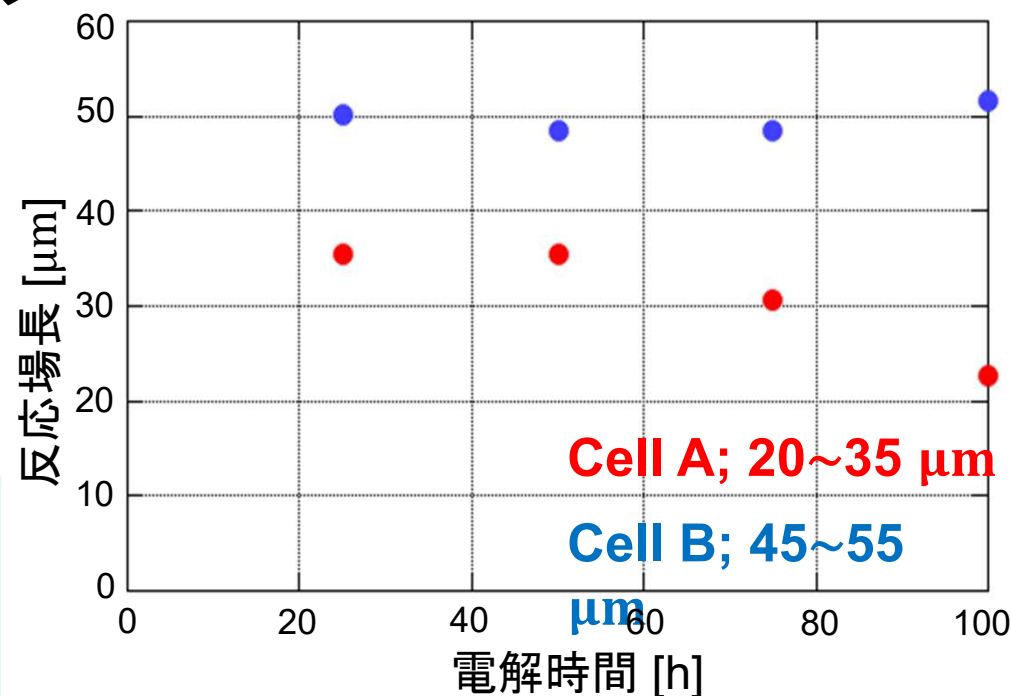
$$T = r_p c_p$$

$$l_c = \sqrt{\frac{r_p}{r_o}}$$

r_o : イオン導電抵抗率[Ωm]

r_p : 単位体積あたりの反応抵抗[Ωm³]

c_p : 単位体積あたりの化学容量[Fm⁻³]

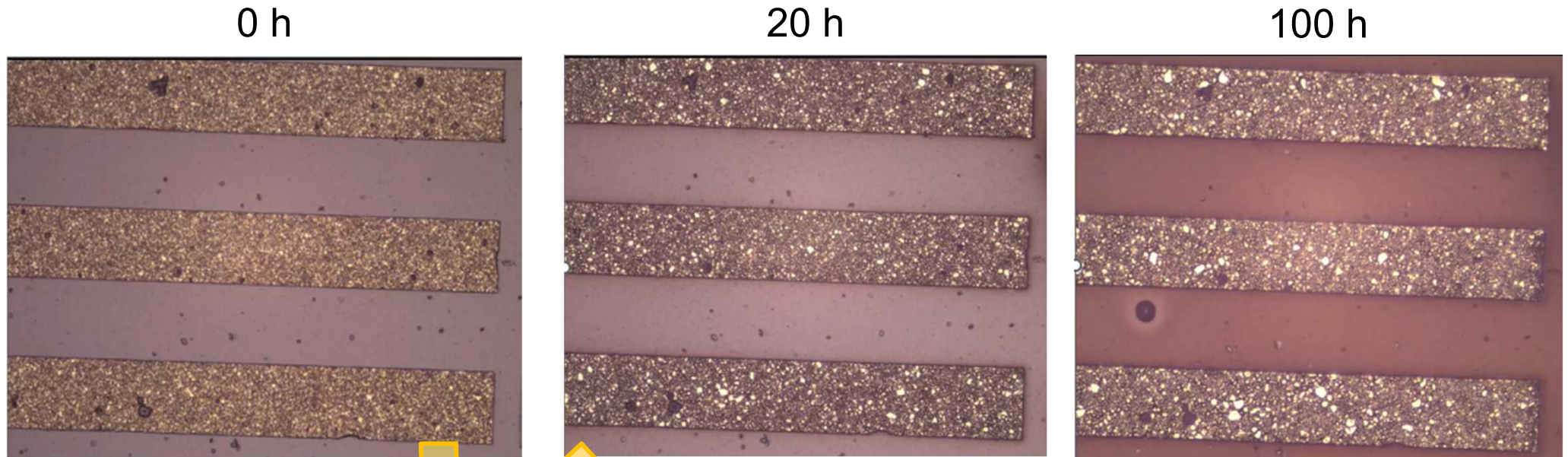


$$\text{反応場長 } l = l_c \times e$$

GDC共存の方が反応場長が短い

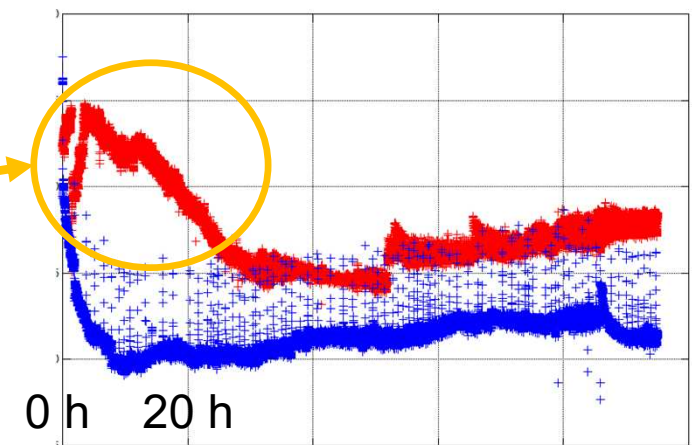
結果

微細構造変化の観察 ～オペランド測定～



0～20時間でNiの粗大化が進行

→初期の電流値低下と同傾向



結果

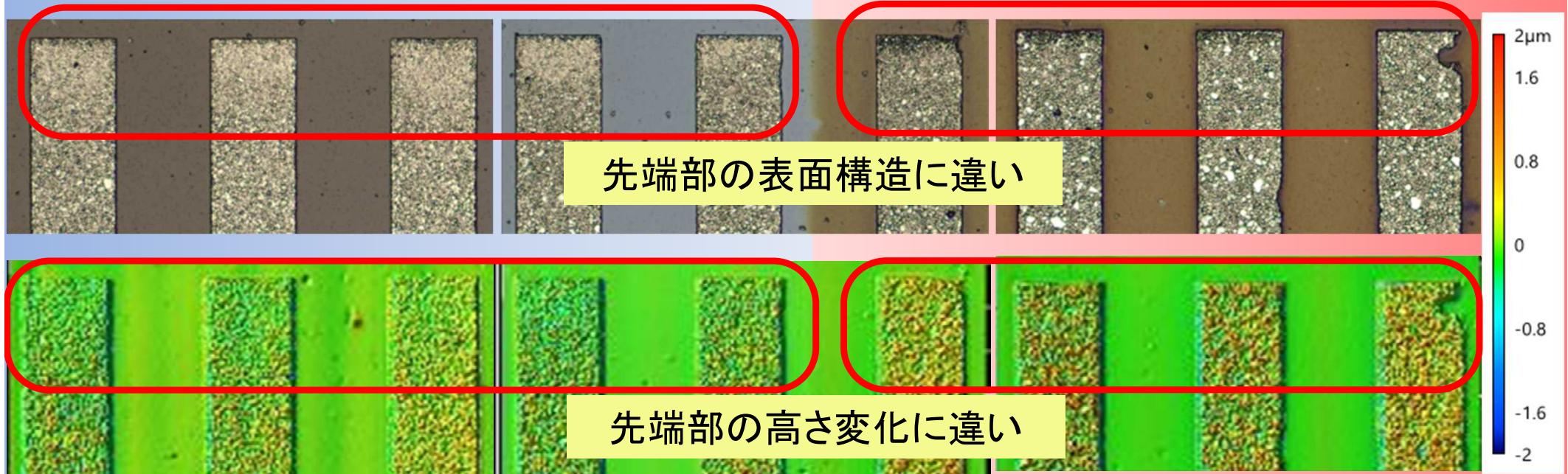
電極の観察

～SEM・レーザー顕微鏡画像比較～

GDC層なし(YSZ)

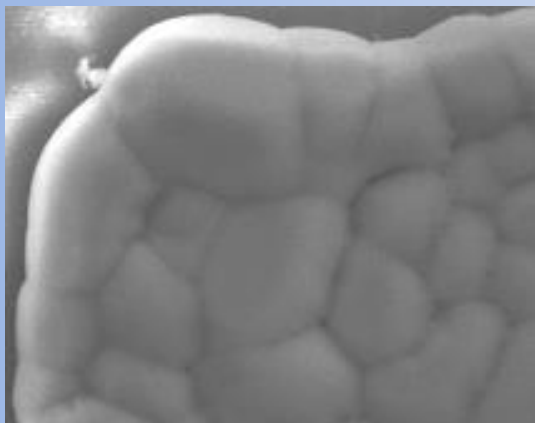
Cell A

GDC 層あり



GDCの存在がNi電極構造に
影響を与えている可能性

粒界にCe析出

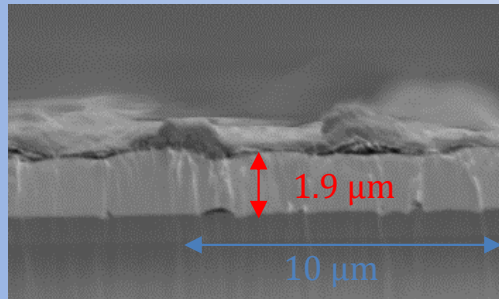


結果

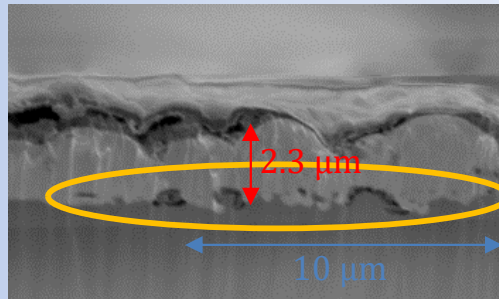
電極の観察

～SEMの断面画像比較～

GDC層なし(YSZ)



50 μm

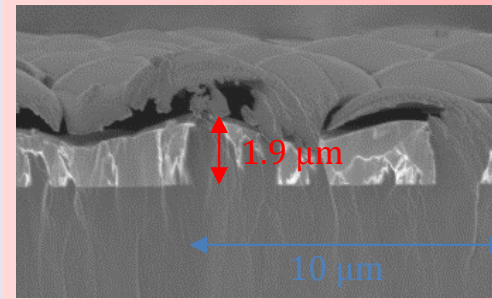


0 μm

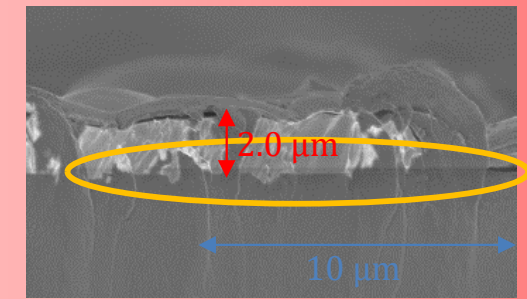
反応場付近でNi電極が電解質から剥離
(0~15μm)
→Ni濡れ性の低下

Cell A

GDC 層あり



50 μm



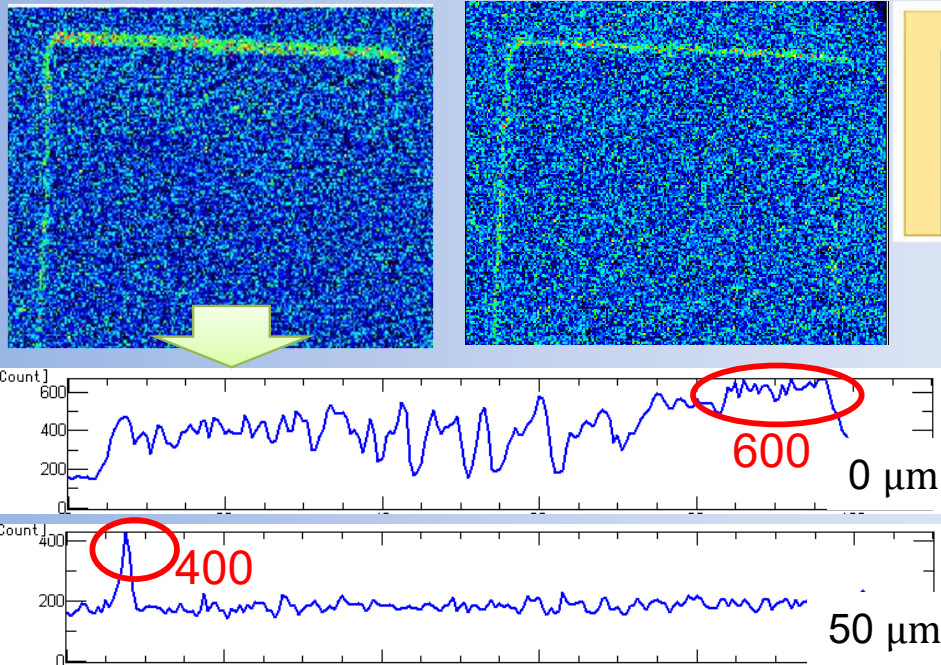
0 μm

反応場付近でもNi電極が電解質と密着
(0~15μm)
→Ni濡れ性の低下が小さい

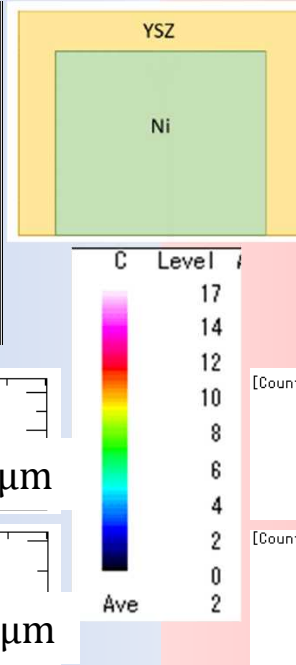
GDCの存在によってNi濡れ性低下・剥離が抑制

炭素の分布 ～WDX測定～

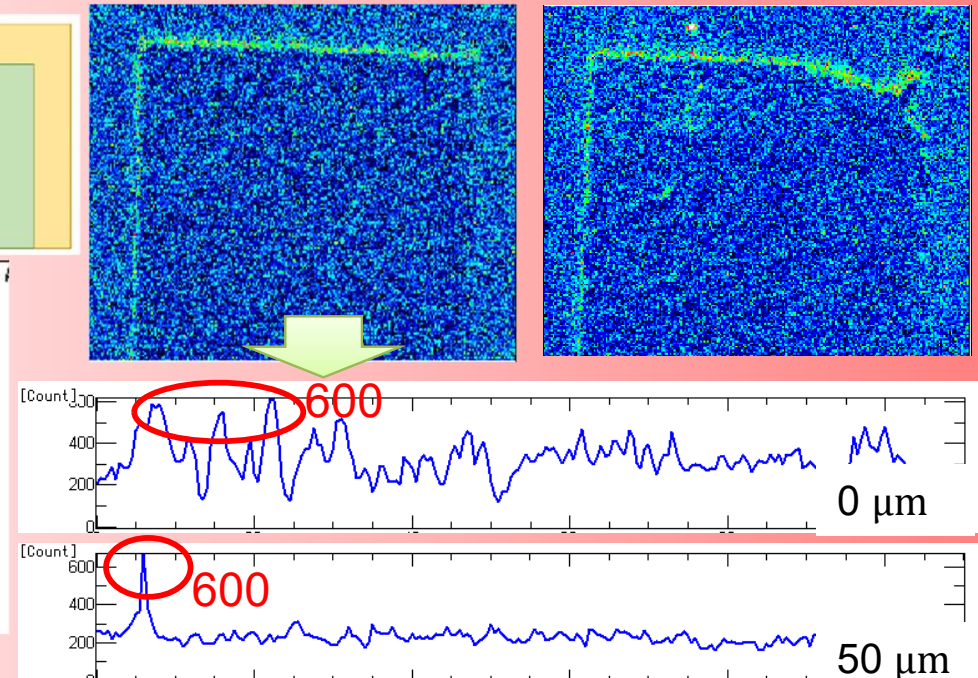
GDC層なし(YSZ)



Cell A



GDC 層あり



- マッピングでは電極の楕によって炭素量のばらつき
- 炭素の最大カウント数では大きな違いは見られない

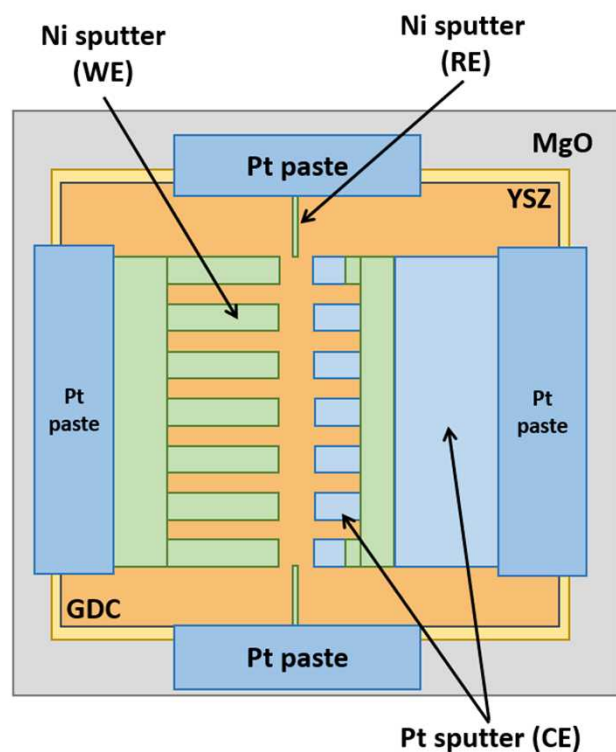
GDCによるTPBでの炭素析出抑制効果は確認できなかった

共電解実験条件(熱中立電圧 -1.3V)

(Ni/GDC/YSZ)

(Ni/YSZ)

	Cell C	Cell D
温度	800 °C	
ガス組成	10%H ₂ , 10%H ₂ O, 20%CO ₂ , Ar	
印加電圧	-0.516 V (WE-RE)	
界面	Ni / GDC / YSZ	Ni / YSZ



電気化学測定

- ・交流インピーダンス測定
- ・定電圧測定

電極の観察

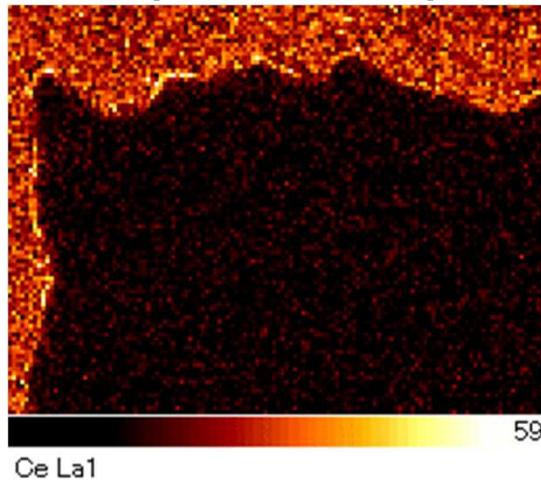
- ・オペランド測定
- ・レーザー顕微鏡
- ・SEM/EDX、WDX

結果

Ceの移動

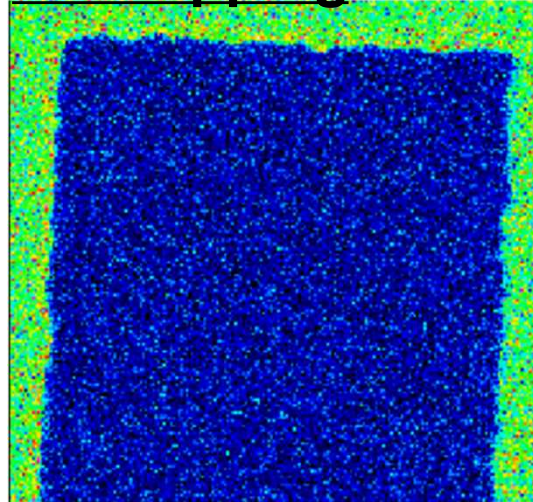
～SEM/EDX, WDXによる表面画像比較～

-1.3V (with GDC)



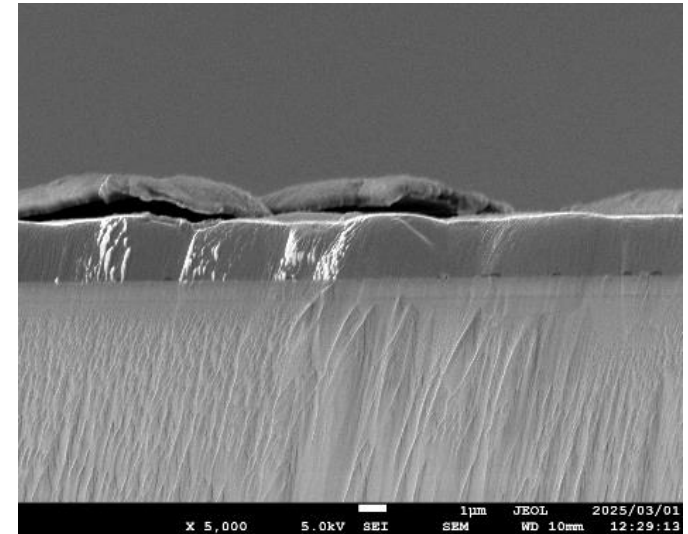
EDX

Ce mapping

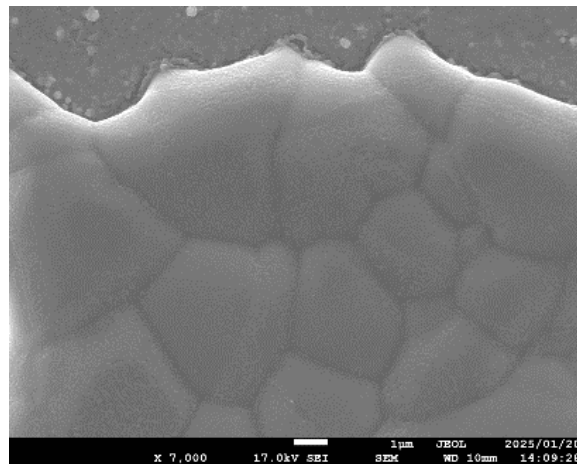


WDX

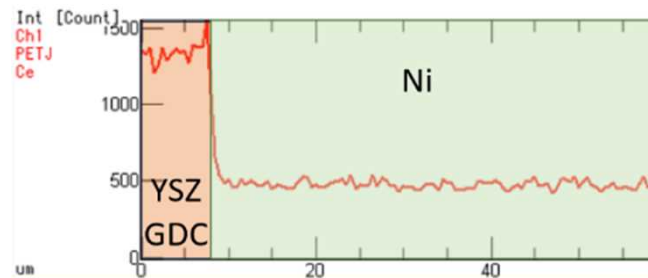
断面SEM



Niの界面からの剥離
はほぼ観測されず



SEM



-1.3Vの条件では粒界への
Ceの移動なし



Ceの移動は-1.3Vでは見られないが、Ni移動の抑制効果は確認

➤ SOEC燃料極劣化評価のための断面モデル電極による評価方法の確立

➤ GDCによる劣化抑制効果:

Ni拡散の抑制効果を確認

炭素析出抑制効果は確認できず

➤ Ni拡散の抑制メカニズム:

熱中立電圧以上でCeがNi上に拡散

熱中立電圧ではCeの拡散は確認されなかったが、Ni拡散も確認されず

→ Ni表面までCeが拡散せずともNi拡散抑制効果

サーメット酸化物の選択・添加により、劣化に繋がるNi拡散抑制の可能性

謝辞

本研究はNEDO「液体燃料へのCO₂利用技術開発／次世代FT反応と液体合成燃料一貫製造プロセスに関する研究開発」の一部として行われた。