



固体酸化物形電解セルの材料評価

Tauchi Nozomi

田内 希^{*1}

Nanasato Tomomi

七里 智美^{*2}

カーボンニュートラル社会の実現に向け、水素需要の大幅な増加が見込まれている。水素サプライチェーンを成立させるためには、水素製造技術の高度化が不可欠であり、とりわけ高効率な水電解技術への期待が高まっている。中でも、高温で作動し優れたエネルギー効率を示す固体酸化物形電解セル（SOEC）は、有望な水素製造手段として注目されている。

SOEC の社会実装には、セルの電解性能の向上と長期信頼性の確保が必須であり、その基盤となる材料評価技術の確立が重要となる。本稿では、SOEC で用いられるセルを対象とした形状・構造評価、微細構造観察、元素組成分析、結晶相解析の主要な評価項目について、具体的な手法とその目的を体系的に紹介する。これらの材料評価技術は、SOEC の性能劣化要因の把握や設計指針の構築に寄与するものであり、SOEC 開発の加速および信頼性確保に向けて重要な基盤技術となる。

キーワード： 固体酸化物形電解セル、SOEC、セラミック、SOEC 材料分析、水電解

1. はじめに

2050 年のカーボンニュートラル社会実現に向けて、水素は多用途なエネルギーキャリアとして重要であり、その製造・貯蔵・利用技術の発展は、エネルギー、産業、輸送の各分野での CO₂ 排出削減に大きく貢献し、持続可能な社会構築の基盤技術として重要である。その水素の製造技術として近年大きく注目されているのが「水電解」である。水電解技術には固体高分子形やアルカリ形があるが、低作動温度で電解電圧が高いため電解効率（電力を化学エネルギーに変換する効率）に限界がある。一方、高温で水蒸気を電解する固

体酸化物形電解セル（SOEC）は、低い電解電圧と効率的な熱利用により高い電解効率を示す次世代技術として期待されている。図 1 に示す通り、SOEC 開発では、まず単セルで材料特性や電極反応、耐久性を評価し、次にスタックによる電解性能再現性・スケールアップ性を検証する。その後、周辺機器を含めたモジュール／実証機として長期運転や負荷変動対応を確認し、信頼性・コスト・量産性の課題を解決する。これらを経て、製造プロセスの標準化と供給網を整えた上で商業機として市場導入される。

SOEC の将来的な普及を想定し、まずは単セ

*1：研究開発センター 研究開発グループ

*2：研究開発センター 研究開発グループ 主査

ルについて調査・検討した（図2）。単セルの評価には、電解効率や耐久性を調査する目的で、実際に高温水蒸気を電解して水素を発生させる『水電解試験』を行うが、単セルの材料的な特徴が結

果に影響を及ぼす。そこで、本稿では単セルの材料評価の基盤項目について、市販されている単セルの水電解試験前後の変化に着目し、紹介する（表1）。以下単セルをセルと称する。

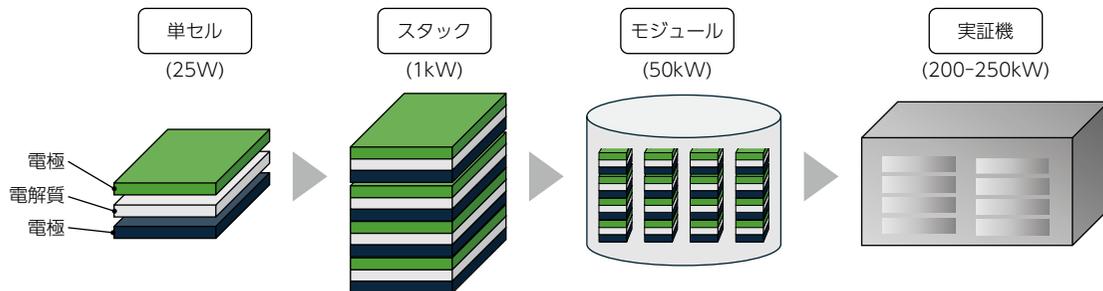


図1 SOEC 開発の流れ

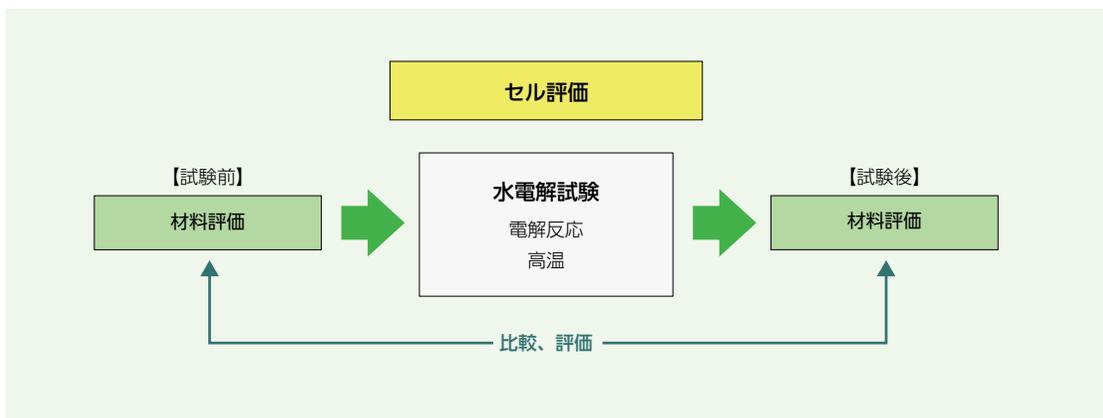


図2 単セル材料評価の流れ

表1 SOEC 材料評価の基盤項目

評価種別	目的	取得情報	スケール	使用手法
形状・構造評価	接触抵抗・ガス拡散性に影響する表面性状把握	表面粗さ、平面度、反り量、クラック	mm ~ μm	3D形状計測 マイクロスコープ
微細構造評価	形状、形態の把握 粒成長、剥離、析出などの把握	表面状態、断面状態 粒形態、孔構造	μm ~ nm	SEM EDS
元素組成評価	元素偏析・界面反応の把握	元素分布	μm	EDS EPMA
結晶相評価	相変化 / 新規相生成による化合物形態把握	結晶相、格子定数	nm ~ Å	XRF XRD

2. SOEC の材料評価項目

2.1 形状・構造評価（マクロ）

セルの外形寸法や形状は、スタック組み込み時の密着性や接合部の応力分布、ガス流路の形成性などに関係しており、セルの電解性能の安定性や組立時のトラブル回避に重要である。またセルの形状や厚みのばらつきが大きい場合、スタック内部での凹凸の発生やガスリーク、局所的な応力集中による割れなどを引き起こす可能性がある。

「3D形状計測」や「マイクロスコープ」を用いて、セルや部材の外形を三次元的に計測し、mm～ μm オーダーの反り、うねり、厚さ分布などの形状変化を把握することで、組立適合性およびセル品質の均一性を評価できる。

表2に、3D形状計測の代表的な分析項目として、表面拡大写真、3Dマッピング、表面の湾曲、線粗さ、表面粗さの評価例を示す。これにより、セルや部材の詳細な形状情報を多角的に把握することができる。

（本稿の3D形状計測には、キーエンス製 VR-3200 を用いた。）

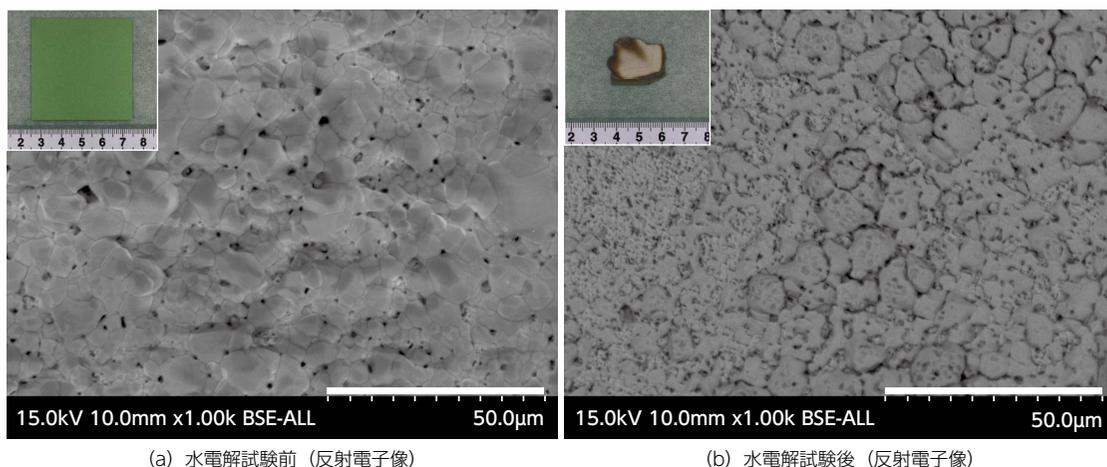
2.2 微細構造評価（ミクロ）

セル材料の微細構造は、電解性能や耐久性に大きく影響するイオン電導性やガス拡散性、反応活性箇所の形成などに関係する。特に、電極の気孔率や粒子サイズ、電解質の緻密性は、反応効率や信頼性を確保するうえで重要な指標となる。

微細構造評価では「走査型電子顕微鏡（SEM）」を用いて、材料表面の形状、内部の粒径、気孔構造、界面形態などを観察・測定し、水電解試験前後の変化や劣化状態を評価する。

水電解試験前後の表面および断面観察例を、図3、および図4の中段に示す。図3から、試験後には表面がポーラスになったことがわかる。また、図4はセルの断面を観察したものであるが、試験前(a)は断面の微細構造が比較的均一であったが、試験後(b)は多孔化していることがわかる。これらの変化は、電解反応や温度により表面構造の変化や微細粒子の溶解・再析出、または成長が生じた可能性を示す。

（本稿のSEM観察には、日立ハイテクノロジー製 SU5000 を用いた。）

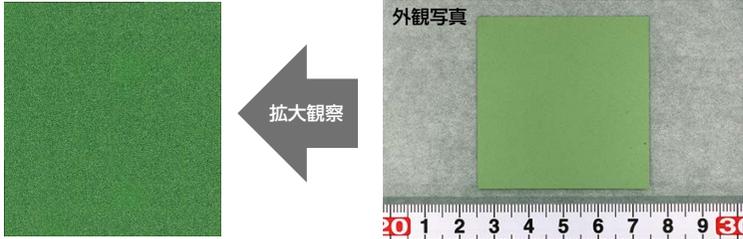
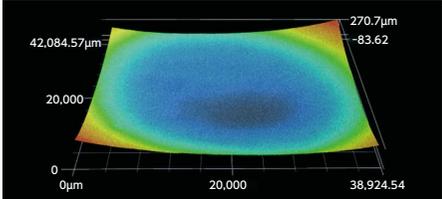
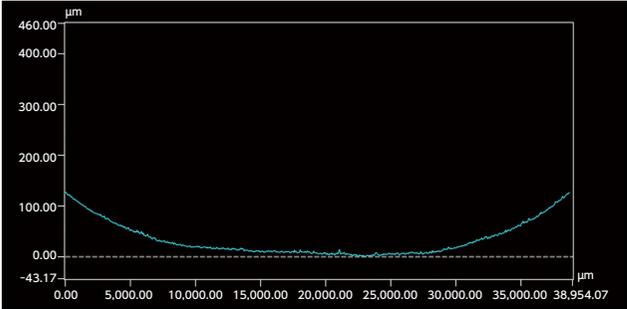
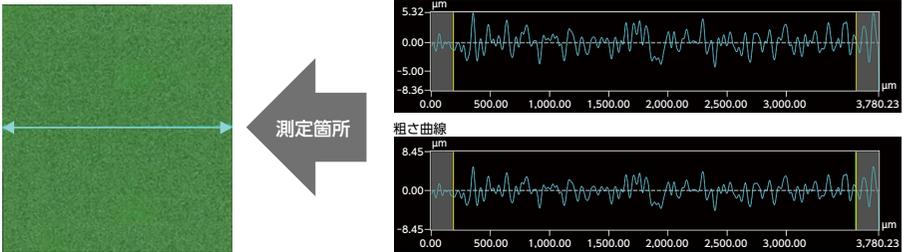
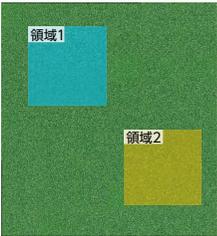


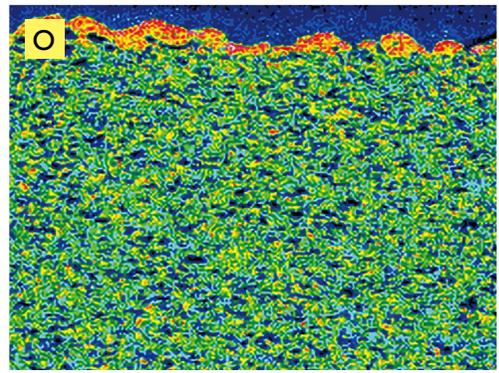
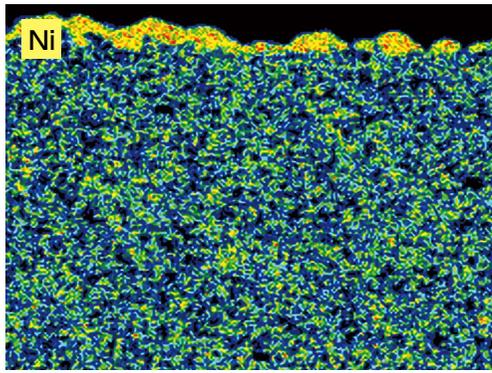
(a) 水電解試験前（反射電子像）

(b) 水電解試験後（反射電子像）

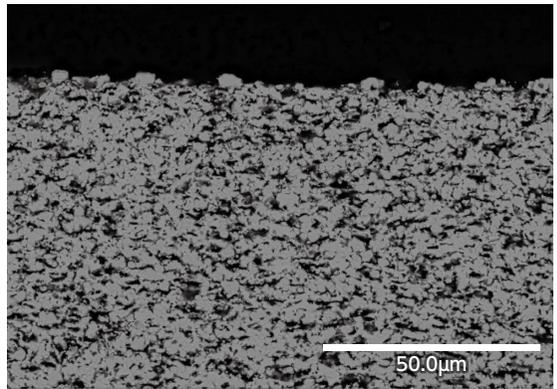
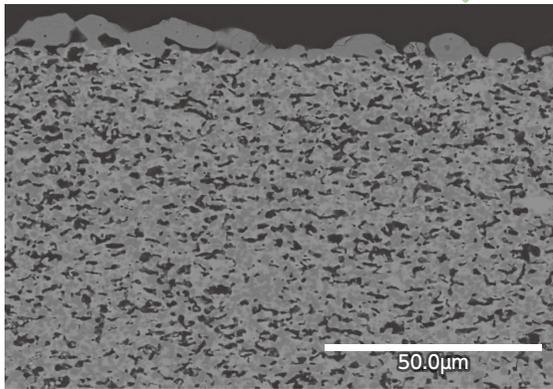
図3 SEMによる水素発生側電極表面観察例

表 2 3D形状計測の分析項目と取得情報

分析項目	取得情報
表面拡大写真	
3Dマッピング	<p>セル全体を観察し、そり・凹凸を3D化</p> 
表面の湾曲	<p>セル全体を観察し、そり・凹凸を数値化</p> 
線粗さ	<p>任意の線に沿った最大山高さや最大谷高さなどを測定 平均値・標準偏差なども算出可能</p> 
表面粗さ	<p>指定領域ごとの最大山高さや最大谷高さなどを測定 平均値・標準偏差なども算出可能</p> 

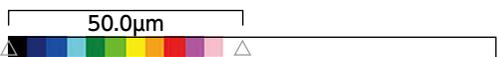
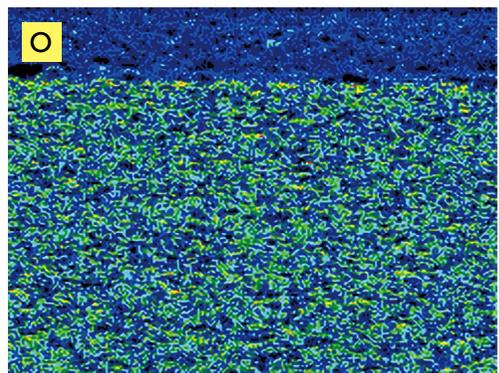
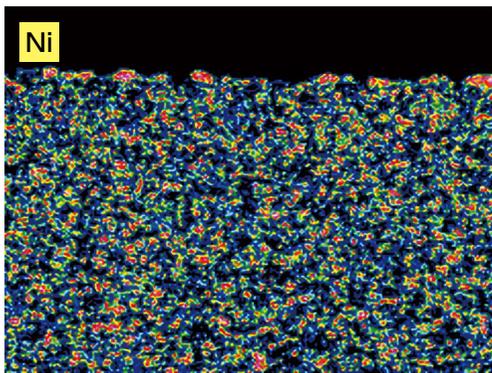


(a) 水電解試験前：NiとOの元素マッピング像



(a) 水電解試験前：反射電子像

(b) 水電解試験後：反射電子像



(b) 水電解試験後：NiとOの元素マッピング像

図4 SEM-EDSによる水素発生側表面近傍の断面観察例

2.3 元素組成評価

元素組成は、イオン伝導性や電子伝導性、触媒活性などの材料特性に関係し、セルの電解性能および耐久性に直接影響を及ぼす。特に、電極・電解質を構成する金属元素の比率や不純物の混入状態は、反応効率の低下や劣化進行の要因となる可能性がある。

元素組成評価では「エネルギー分散型元素分析(EDS)」を用いて、材料中の主要元素および微量成分の分布を測定し、その均一性からのずれを評価する。

セル断面における、電極（水素発生側）表面近傍のNiとOの元素マッピング例を図4に示す。図4のNiとOの元素マッピングにより、試験前

(a) はセル表面にNiおよびO元素が層状に分布しているが、試験後(b)は最表面の層構造が消滅していた。これらの結果から、電解反応または温度の影響により酸化反応や元素拡散が進行し、セル内部の組織変化が生じたことが示唆される。また、同極側の断面を拡大観察し、撮影した写真を画像処理にかけ、材料部(白)と空孔部(黒)に二値化した結果を図5に示す。水電解試験前後では空孔の分布や割合が変化することがわかった。空孔率はセル劣化の定量評価指標になる可能性があり、検討を進めている。

(本稿の元素マッピングには、堀場製作所 X-Max N50 を用いた。)

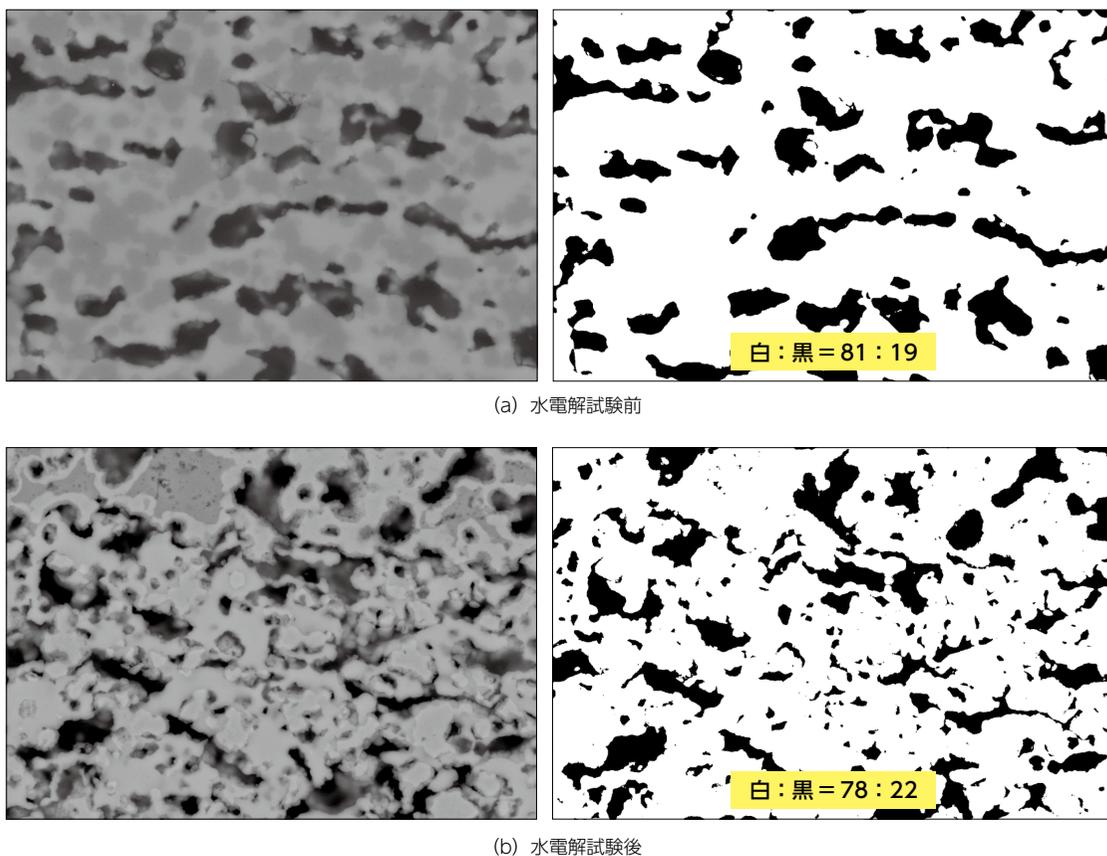


図5 水素発生側電極表面SEM像(反射電子像)の二値化処理(白:材料部、黒:空孔部)

2.4 結晶相評価

結晶相とは、元素がどのような結晶状態で存在しているかを示したものである。これは、イオンの移動しやすさや電気伝導経路の形成に関係し、電解効率および耐久性を左右する重要な要素である。特に、電極や電解質として用いられる酸化物材料が目的の結晶相を維持できていない場合、反応活性の低下や相分離による強度低下が起こりやすくなる。また、製造条件や運転中の環境によっては不純物相が生成すると長期安定性の低下につながる可能性がある。

結晶相評価では「X線回折 (XRD)」を用いて、

材料中に存在する結晶相の種類や割合を測定し、期待される相の形成状態や不純物相の有無、そのばらつきなどを評価する。

例として、約 100 ~ 400 μm 程度の領域を対象とした、微小領域 XRD 測定結果を図 6 に示す。セルの構成材料である NiO および YSZ (イットリア安定化ジルコニア) が明瞭に観測されている。この手法により、水電解試験前後のセル表面に対し、局所的な結晶状態評価ができる。

(本稿の XRD 測定には、リガク製 SmartLab SE を用いた。)

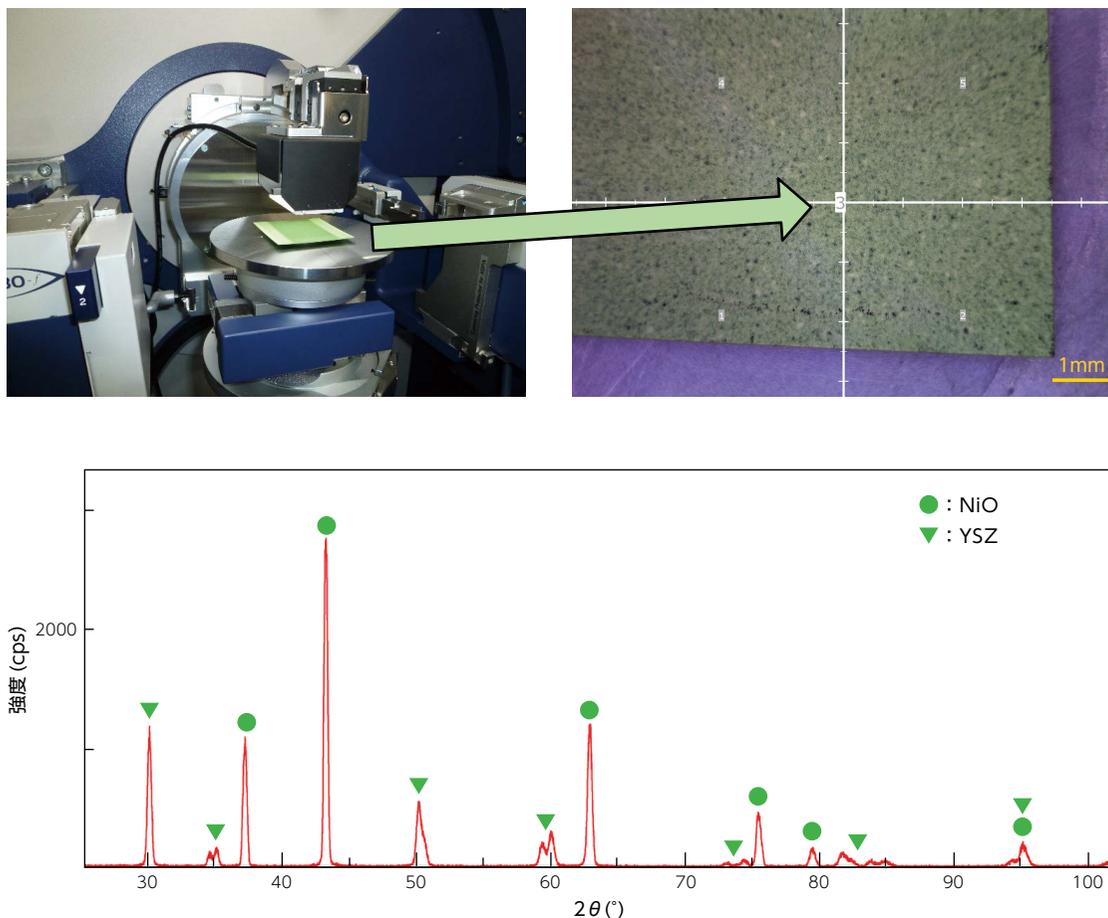


図 6 セル表面の XRD 測定結果

3. まとめ

SOEC は高効率な水素製造技術として実用化・普及が期待されており、単セルの電解性能と耐久性を確保するためには多角的な材料評価が不可欠である。

本稿で紹介した形状・構造、微細構造、元素組成、結晶相の各評価項目は、SOEC の品質管理や劣化メカニズムの解明、さらには高性能・高耐久材料の開発にとって重要な基盤となる。

SOEC の製造工程や運転中に進行する化学反応により、セルには大きな荷重や材料の体積変化が生じ、これらの影響によってセル内部に残留応力が発生し、ゆがみや割れの原因となり得る。このため当社では、セルの残留応力評価手法の検討を進めるとともに、ゆがみや割れの発生メカニズムの解明に取り組んでいる。今後も、これらの評価技術を活用し、材料特性とセル性能の最適化を継続的に推進することで、カーボンニュートラル社会の実現に貢献できると考える。



研究開発センター
研究開発グループ

田内 希

TEL 045-791-3522



研究開発センター
研究開発グループ 主査

七里 智美

TEL 045-791-3522