

論文の内容の要旨

論文題目 固体酸化物形燃料電池燃料極の酸化還元サイクル特性と微細構造に関する研究

氏 名 志村 敬彬

1. 背景および目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC:Solid Oxide Fuel Cell)は、高効率、燃料多様性、高温の排熱・排ガスの2次利用が可能といった特徴から、次世代のエネルギー変換デバイスとして期待されている。大規模な商用化にあたり課題となるのが、SOFCシステムの耐久性である。耐久性向上の課題の一つが、酸化還元サイクル下での劣化である。これは、システムの停止に伴う外部からの空気の混入、高燃料利用率での運転に伴う水蒸気分圧の上昇、シールや電解質の破損による酸素の混入などにより、燃料極側の酸素分圧が上昇した場合に燃料極の金属が酸化され、再び還元されることにより燃料極が不可逆な構造変化を起こすものであり、酸化還元サイクルにより性能の劣化が引き起こされると報告されている⁽¹⁾。しかしながら、酸化還元による性能変化はセル設計、温度、ガス、材料など多くのパラメータに依存している。近年、酸化還元サイクルによる構造変化を定量的に評価する試みも行われているが、構造変化の詳細なプロセスは依然不明な点が多い。

本研究では、酸化還元サイクルにおけるSOFC燃料極の性能と構造変化を定量的に評価し、酸化還元の構造変化メカニズムを明らかにすることを目的とする。

2. 手法

東ソー製8YSZペレットにAGCセイメケミカル製NiO-YSZ(60-40vol%)をスラリーにしてスクリーンプリントすることで燃料極を作成した。同様に、LSM-YSZ(50-50wt%)をスラリーとし、空気極を作成した。燃料極は1450℃で、空気極は1200℃で焼成した。燃料極には5%加湿水素、空気極には純酸素を供給した。電流密度0.2 A/cm²で通電運転を行った。通電後に酸化還元処理を行い、酸化に純酸素を2時間、還元に純水素を1時間供給し行った。インピーダンス測定は通電

の前後と酸化還元処理後に行った。通電時間と酸化還元処理の回数を変えることによりいくつかの条件下で運転を行った。

運転後のセルを用いて試料を作成し、FIB-SEMにより燃料極連続断面画像を取得した。FIB-SEM (Karl Zeiss, NVision40)を用いて連続した断面像を取得し、画像処理によりニッケル、YSZ、空隙相に区別し三値化を行った。三値化された画像から3次元構造の再構築を行い、構造パラメータを算出した⁽²⁾。また、構造パラメータ以外の要因を考察するため、再構築した3次元構築を用いて過電圧計算を行った⁽³⁾。支配方程式はガス、イオン、電子の拡散と三相界面における反応電流を連成させたものであり、計算手法には格子ボルツマン法を用いた。反応電流はButtler-Volmer型方程式で与えた。パラメータとして三相界面における交換電流密度、YSZイオン導電率を考え、実験による過電圧測定結果を再現するようにとフィッティングすることにより適正な値を算出した。

さらに酸化・還元により詳細な挙動を考察するため、酸化・還元途中の試料をFIB-SEMにより観察し、構造パラメータの算出を行った。

3. 結果

Figure1に、実験中の燃料極 - 参照極間電圧の変化を示す。それぞれの実験において、電圧は通電間に減少し、酸化還元処理直後に上昇する様子が見られた。酸化還元処理後の通電において

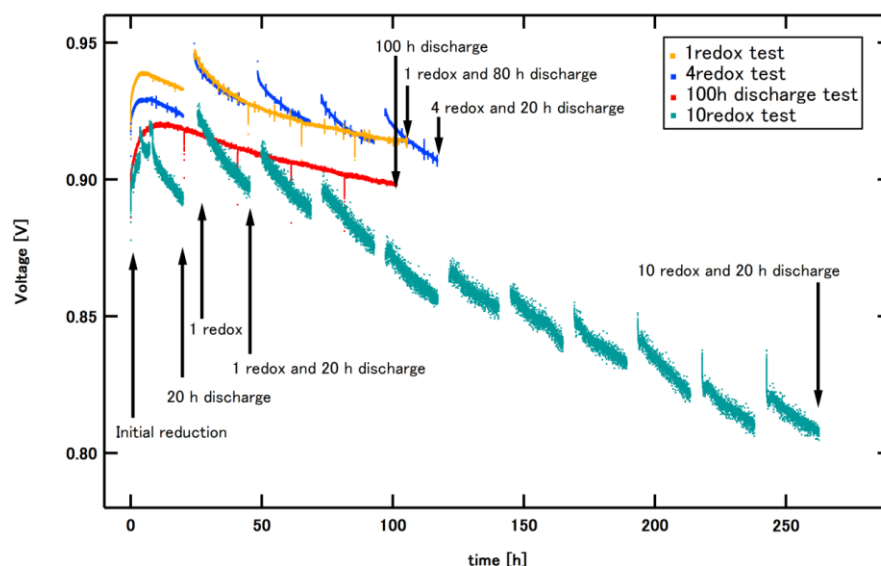


Figure 1 Anode-reference voltage change each test.

は、通電開始直後は電圧の減少率が速いが、徐々に減少率は収束した。酸化還元を繰り返した際は、酸化還元直後の電圧上昇と通電中の減少を繰り返しながら、徐々に電圧は減少した。インピーダンス測定の結果、分極抵抗は通電間に増大、酸化還元直後に減少することが分かり、電圧の減少・上昇と対応することが分かった。

FIB-SEMによって得られた燃料極断面画像をFigure2に示す。通電中にニッケルは焼結が進行し、丸くなり粗大化するが、酸化還元処理直後に細長い形状へと変化した。酸化還元サイクルを繰り返すにつれ、さらに、細かいニッケル粒子へと変化する様子が見られた。

三次元再構築画像から構造パラメータを算出した。Figure3に有効三相界面密度の変化を示す。有効三相界面は通電中に減少し、酸化還元直後に増大し、過電圧の変化の傾向とよく一致した。

一方, 酸化還元サイクルにより, 全三相界面, 有効三相界面ともに増大し, 実験結果とは異なる挙動となった. 有効三相界面密度の変化は, ニッケルの連結度の変化と大きな相関

が見られた. また, 酸化還元サイクルにより空隙率は低下した.

格子ボルツマン法により求めた交換電流密度とYSZイオン導電率をTable1に示す. YSZイオン導電率は1redox and 20h dischargeの場合の交換電流を用いて計算した. 実験によって得られた過電圧を再現するためには, 交換電流密度, YSZイオン導電率ともに酸化還元サイクルとともに減少する必要があることが分かった. これは, 酸化還元サイクルにより増大した有効三相界面の効果を打ち消す必要があるためである.

酸化・還元途中の燃料極断面画像をFigure4に示す. 酸化開始後に多数の内部空隙がニッケルまたはニッケル酸化物内に見られた. この内部空隙は2時間の酸化終了後

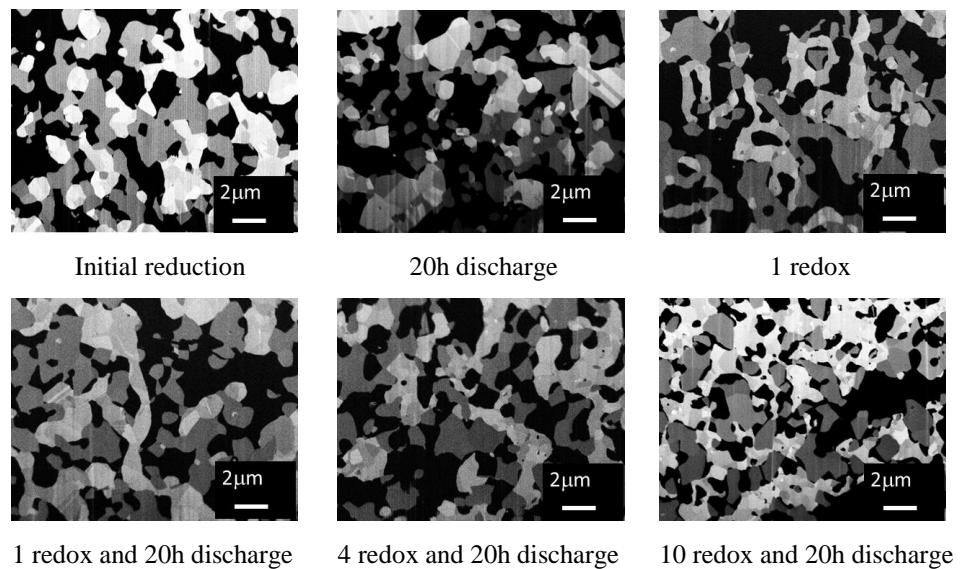
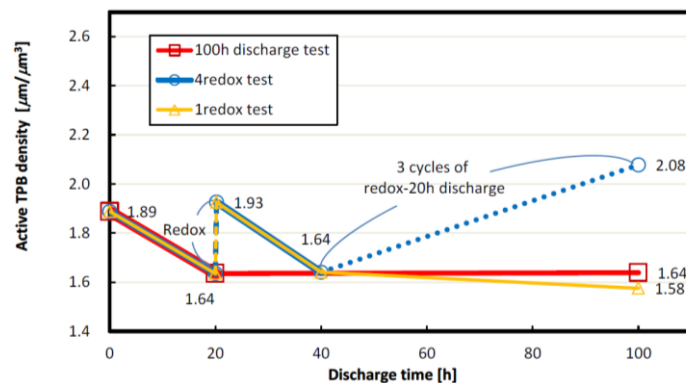
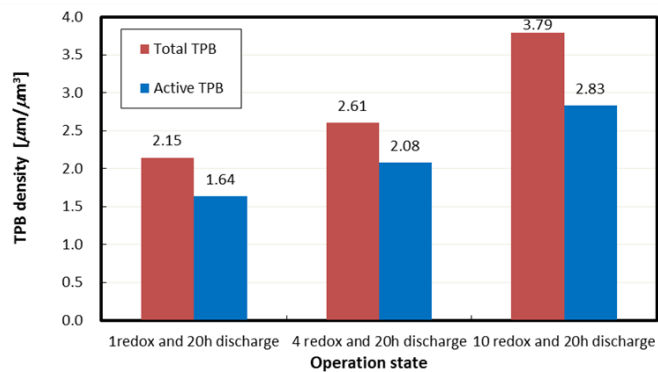


Figure2. FIB-SEM images of anode



(a)



(b)

Figure 3 Change of TPB density (a): temporal, (b): by different number of redox cycles

も見られ、還元途中にも見られた。大きなものは、粒子と同程度の大きさのものも見られた。しかしながら、

Table1 Exchange current densities and relative YSZ conductivities after fitting

	1 redox and 20h discharge	4 redox and 20h discharge	10 redox and 20h discharge
Exchange current density [A/m]	1.48×10^{-4}	9.96×10^{-4}	3.55×10^{-4}
Relative YSZ conductivity	1.611	0.972	0.156

Figure2 で示した酸化還元プロセス直後の

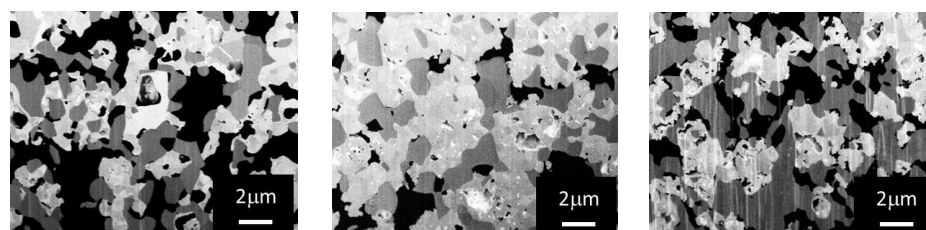


Figure4 FIB-SEM images of anode during oxidation and reduction

構造からはそのような大きな内部空隙は見られなかった。還元中に内部空隙が外部空隙とつながることで、酸化還元直後に見られる細長いニッケルの形状へ変化したと考えられる。2時間酸化後は、ニッケル酸化物は高い連結度を示した。

4. 結論

酸化還元サイクル下での性能測定、構造変化の評価を行い、以下の結論を得た。有効三相界面密度は通電後に減少し酸化還元直後に増大する結果となり、酸化還元処理前後の性能変化と一致する結果となった。しかしながら、酸化還元サイクル下では有効三相界面は増大し、性能変化とは相反する結果となった。格子ボルツマン法による数値シミュレーションの結果から、増大する有効三相界面と実験結果を合わせるためには、交換電流密度またはYSZイオン導電率の大幅な減少が必要であることが分かった。酸化途中、還元途中の構造に見られるニッケルまたはニッケル酸化物内の内部空隙が、酸化還元直後に見られる細長いニッケル粒子の形状へつながると考えられる。

参考文献

- (1) D.Sarantaridis, A. Atkinson, “Redox Cycling of Ni-Based Solid Oxide Fuel Cell Anodes : A Review”, *Fuel Cells*, Vol.7, No.3, pp. 246-258, 2007.
- (2) H.Iwai,N.Shikazono, T.Matsui, H.Teshima, M.Kishimoto,R.Kishida, D.Hayashi, K.Matsuzaki, D.Kanno, M.Saito,H.Muroyama, K.Eguchi, N.Kasagi, H.Yoshida, “Quantification of SOFC anode microstructure based on dualbeam FIB-SEM technique”, *J. Power Sources*,Vol.195, pp. 955-961, 2010.
- (3) N. Shikazono, D. Kanno, K. Matsuzaki, H. Teshima, S. Sumino, N. Kasagi “Numerical Assessment of SOFC Anode Polarization Based on Three-Dimensional Model Microstructure Reconstructed from FIB-SEM Images”, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (5) pp. B665-B672, 2010.