

〈一般研究課題〉 住宅・プラント用低環境負荷型燃料電池の高効率・
高信頼性化に関する研究
助成研究者 名古屋大学 木村 英彦



住宅・プラント用低環境負荷型燃料電池の高効率・ 高信頼性化に関する研究

木村 英彦
(名古屋大学)

Improvement in Efficiency and Reliability of Environmentally Friendly Solid Oxide Fuel Cell for Home and Plants

Hidehiko Kimura
(Nagoya University)

Abstract:

Solid oxide fuel cells, SOFCs, are the environmentally friendly energy source with the highest efficiency among fuel cells. In order to put SOFCs into practical use as power supply for home and plants, it is necessary to improve the reliability by investigating the mechanism of the failure and fracture.

In this research, the internal stresses of anode-supported SOFCs were measured by high energy X-ray from synchrotron radiation in SPring-8 as well as laboratory X-ray source in order to investigate the fracture mechanism. The in situ measurement was conducted on each layer of the anode-supported SOFCs during the thermal cycles and reduction-oxidation cycles. The results show that the internal stress of the electrolyte thin film was in compression before the thermal cycles. However, during the reoxidation cycle, the internal stress of the electrolyte changed to tensile stress that causes the fracture of the cells. The fracture and degradation of the anode-supported SOFCs could be attributed to the tensile stress introduced in the electrolyte under operation temperature. It was found that high-strength long-life anode-supported SOFCs could be manufactured by modifying the microstructure of the cells to suppress the tensile stress in the electrolyte under the operation temperature.

1. 研究目的

燃料電池は発電効率が高く、排ガスもクリーンであるため、エネルギー・環境問題を解決する新しい電力源として期待されている。中でも固体酸化物型燃料電池（SOFC）は最も高い発電効率を

有し大容量化が可能であるため、住宅用電力源やプラント用電力源として利用が期待されている。しかし、SOFCの実稼働時には化学反応下での発熱・冷却に伴い、構成材料の損傷・破壊が発生し、発電効率や信頼性の低下を招くため実用化が進まないのが現状である。SOFCに破壊力学を適用してその損傷・破壊機構を明らかにすれば、高い信頼性を確保でき実用化を推進することができる。また、破壊のメカニズムを解明することにより、住宅用・プラント用電力源として実稼働させる際の高信頼性メンテナンス体系を構築することが可能となり、燃料電池の普及にも寄与することが可能である。更に、破壊原因を特定できれば、それを排除した新材料・新構造設計が可能となるため、一層高効率な発電を実現することができ、環境負荷低減への波及効果は非常に大きいと考えられる。

本研究では、固体酸化物型燃料電池SOFCの稼働時における損傷・破壊のメカニズムを解明するため、高温化学反応雰囲気における稼働状態において、放射光による非接触・非破壊の応力・ひずみ計測を行った。稼働温度を従来より低くできる燃料極支持型SOFCを研究対象とし、実稼働時に損傷・破壊が問題となる酸化・還元サイクルにおけるその場計測を行った。燃料極支持型SOFCは、基板の燃料極、その上の電解質薄膜およびその上の空気極の3層構造で構成される。燃料極のNiOは発電サイクルにおいてNiに還元される。誤操作や雰囲気ガスの欠乏によってNiがNiOに再酸化されると、SOFCが変形し性能の低下や破損を招く。しかし、再酸化サイクルにおけるSOFCの変形・破損のメカニズムは明らかとなっていない。SOFCの3層構造はそれぞれ厚さ数 μm から数百 μm と微小であるため、この破壊のメカニズムを解明するためには、ミクロンオーダーの計測と解析が必要である。本研究では、SPring-8の高輝度放射光を利用することにより、ミクロンオーダーのその場計測を非接触・非破壊で行うことを可能とした。

2. 実験方法

本研究では、 Y_2O_3 を3 mol%含有するニッケル安定化ジルコニアサーメットの燃料極と、10 mol%の Sc_2O_3 と1 mol%の CeO_2 を含有する安定化ジルコニア ZrO_2 (10ScSZ)の電解質から成る2層構造の試料を使用した。SOFCの内部応力は主に厚い燃料極とその上の電解質によって決まると考えられるため、2層構造の試料の計測で正確な応力分布が得られると考えられる。試料の大きさは $20 \times 20 \text{ mm}^2$ であり、燃料極と電解質の厚さはそれぞれ $300 \mu\text{m}$ および $20 \mu\text{m}$ である。還元および再酸化サイクルの違いによって7種の試料を準備した。これらの条件を表2-1にまとめて示す。

表2-1 Sintering, reduction and reoxidation conditions for measurements at room temperature

No.	Sintering	Reduction	Reoxidation
1	1623K 120min		
2	1623K 120min	773K 60min	
3	1623K 120min	773K 60min	673K 60min
4	1623K 120min	773K 60min	773K 60min
5	1623K 120min	773K 60min	873K 60min
6	1623K 120min	773K 60min	973K 60min
7	1623K 120min	773K 60min	1073K 60min

7本の試料に対して、実験室X線によって室温での残留応力計測を行った。また、X線回折強度から各試料におけるNiおよびNiOの含有率を計測した。残留応力の計測には $2\theta - \sin^2 \psi$ 法を利用した。

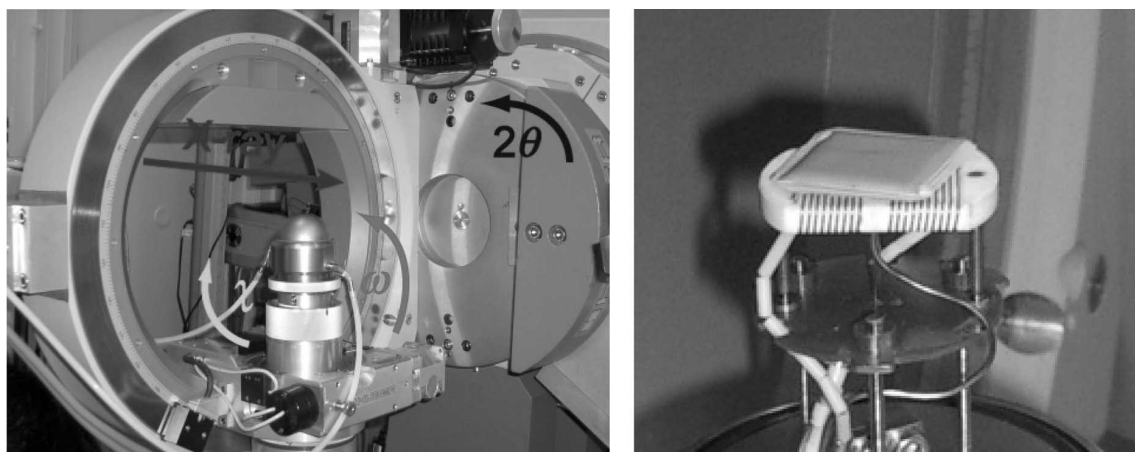
Cu-K α 線を使用し，ScSZの531回折（ $2\theta = 127^\circ$ ）を使用して応力を計測した．応力は $2\theta - \sin^2 \psi$ 線図の傾きとして以下の式から計算される．

$$\sigma = S \cdot M \quad (1)$$

$$S = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cot \theta_0 \quad (2)$$

$$M = \frac{\partial(2\theta)}{\partial(\sin^2 \psi)} \quad (3)$$

ここで， S は応力定数， E は縦弾性係数， ν はポアソン比，および M は $2\theta - \sin^2 \psi$ 線図の傾きである．



(a) Reaction chamber set on diffractometer

(b) Specimen on heater in reaction chamber

図2-1 Experimental setup for in situ stress measurement by synchrotron radiation at SPring-8

稼働環境におけるその場計測は，SPring-8の高輝度放射光を利用して行った．SPring-8のビームラインBL02B1において行った．実験のセットアップを図2-1に示す．ディフラクトメーター上に反応槽を設置し，試料をこの内部で1000 Kまで昇温して酸化・還元反応を起こしながらその場計測を行った．内部応力の変化は，秋庭らによって提唱された進入深さ一定法により計測した．本手法では， ω および χ 角を同時に制御することにより，有効進入深さ τ を一定にして計測を行う．

$$\tau = \frac{\cos \chi}{\mu} \frac{\sin \omega \sin(2\theta - \omega)}{\sin \omega + \sin(2\theta - \omega)} \quad (4)$$

ここで， μ は線吸収係数， ω は入射X線の角度， 2θ は回折角である． $2\theta - \sin^2 \psi$ 線図において，下式で定義される各角度 ψ に対してピーク位置を求める．

$$\cos \psi = \cos \chi \cos(\theta - \omega) \quad (5)$$

進入深さ一定法では，応力勾配が急であっても $2\theta - \sin^2 \psi$ 線図は直線となる．2層の材料においては，下層の回折からの進入深さは以下で表される．

$$\tau = \frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_2} h_1 + \frac{\cos \chi}{\mu_2} \frac{\sin \omega \sin(2\theta - \omega)}{\sin \omega + \sin(2\theta - \omega)} \quad (6)$$

ここで， μ_1 および μ_2 はそれぞれ上層および下層の線吸収係数であり， h_1 は上層の厚さである．

放射光は72 keVとし、応力計測時の有効進入深さを30 μm とした。電解質の内部応力計測は、ScSZの115, 333および511回折を利用して行った。燃料極の内部応力計測は、NiOの420およびNiの400回折を利用して行った。再酸化過程における酸素流量は100 ml/minとした。

3. 実験結果および考察

燃料極支持型セル(ASC)と従来の電解質支持型セル(ESC)の発電結果を図3-1に示す。実験を行った800°Cにおいて、燃料極支持型セルの方が高い発電効率を示すことが明らかとなり、稼働温度を低くできるだけでなく、高電流領域において高い電圧を発生可能であることが解った。

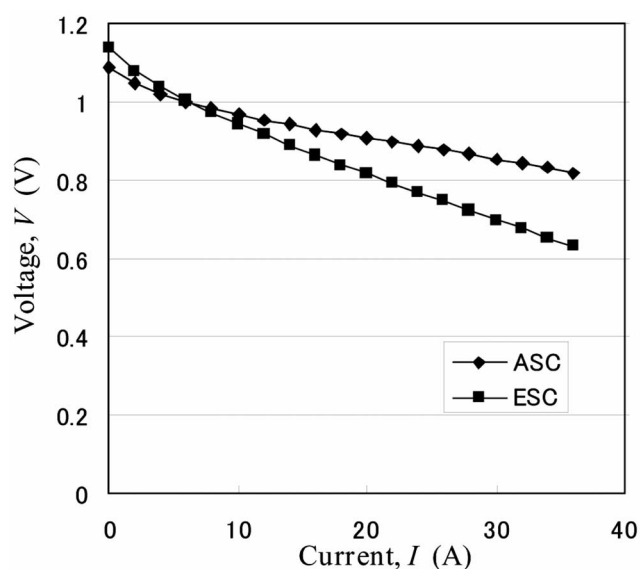


図3-1 Relation between voltage and current for anode-supported and electrolyte-supported cells at 800°C.

発電テスト後、セルを空気によって再酸化した。再酸化後、電解質支持型セルでは発電効率が低下したが、燃料極支持型セルでは発電ができなかった。図3-2に再酸化後の各セルの表面写真を示す。燃料極支持型セルではき裂が観察され、再酸化に対して強度が低いことが解った。

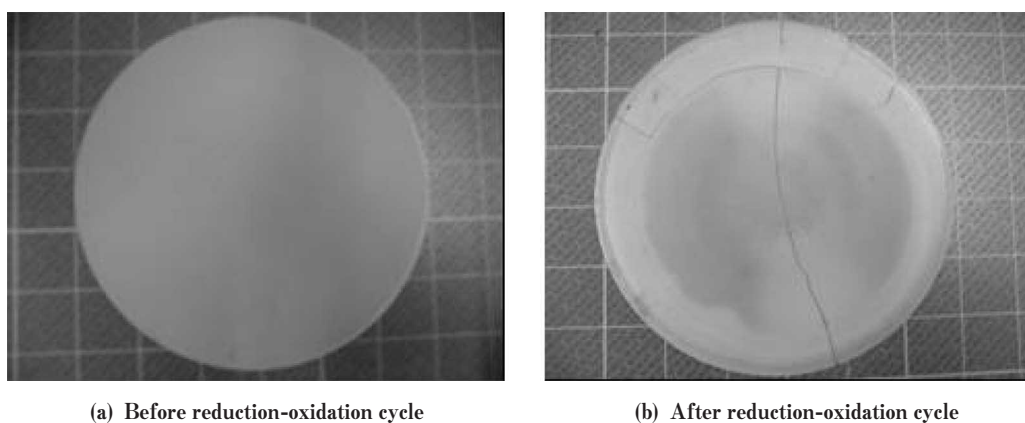


図3-2 Surface of anode-supported cell

図3-3にNiOおよびNiの還元および酸化の影響を示す。Sample2では、773 Kにおける還元によってNiO含有量は14%に減少する。還元した材料を再酸化する際、つまりサンプル番号が増加するにつれ、NiO含有率は増加し、Sample5に見られるように873 Kの再酸化で100%となった。この結果から、誤操作による空気の影響や燃料ガスの欠乏によって、NiがNiOに酸化されNiOの比が増加することが解った。

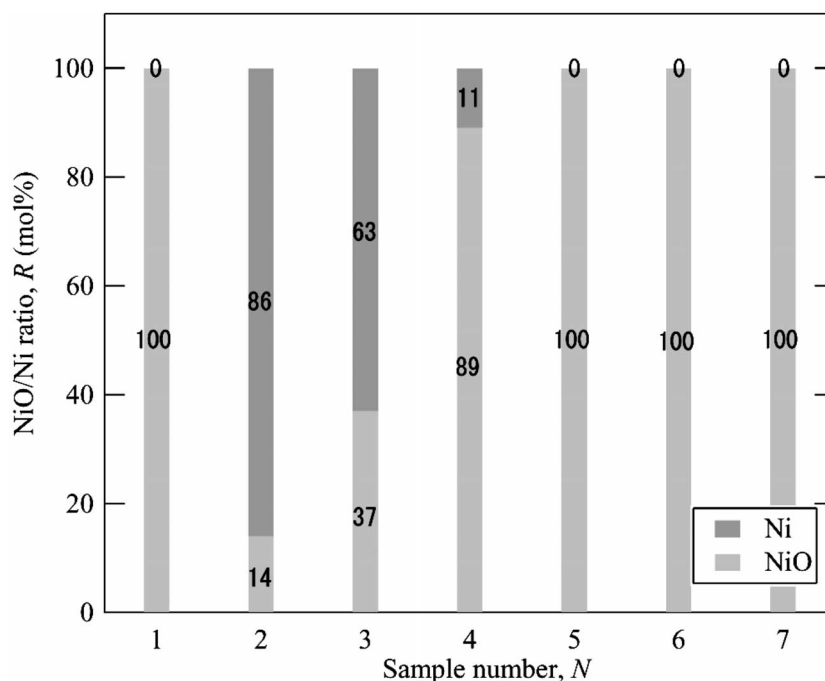


図3-3 NiO/Ni ratio in anode after reduction and reoxidation treatment

電解質の燃料極における残留応力の計測結果を図3-4に示す。Sample1に見られるように、焼結後にはScSZにおいて大きな圧縮残留応力が計測された。この残留応力は、電解質と燃料極の材料の線膨張係数の差によって導入される。燃料極の残留応力はこの図にはプロットしていないが、他の酸化・還元していない材料の計測結果から室温において引張りの残留応力が確認された。この燃料極における引張りの残留応力が、図3-2に示したセルの破壊に寄与していると考えられる。

燃料極を還元すると、Sample2に見られるように電解質の圧縮残留応力が低下した。この結果は還元サイクル中における線膨張係数の変化が原因であると考えられる。この結果から、還元したセルでは残留応力と曲率が小さいため、製造工程におけるセルの剥離が発生しやすいことが示唆される。

再酸化後の残留応力は、再酸化の温度によって結果が異なった。Sample3および4における電解質の応力は減少した。応力の緩和は673 Kにおいて発生したき裂によると考えられる。Sample5から7で見られるように、高い再酸化温度においては、電解質の残留応力が再び上昇した。これは高温において電解質と燃料極の線膨張係数の差が大きくなるためと考えられる。再酸化温度に依らず再酸化後の残留応力は圧縮となったが、その絶対値は還元や再酸化前の初期値よりも小さくなった。これはき裂の導入によると考えられる。

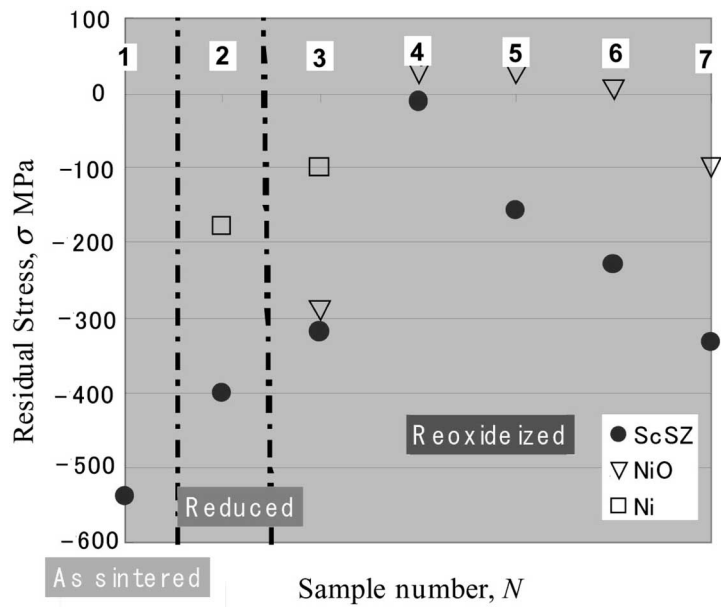


図3-4 Residual stresses in electrolyte and anode after reduction and oxidation

放射光による内部応力変化のその場計測の結果を図3-5に示す。電解質の内部応力は、Niが酸化される800 Kにおいて圧縮から引張りに変化することが解った。この引張り応力の導入は、燃料極が酸化によって体積膨張することが要因と考えられる。内部応力は高温になるほど低下している。これは高温ほど電解質と燃料極の線膨張係数の差が小さくなるためと考えられる。温度が低下するにつれ、電解質の圧縮内部応力は低下し、室温では-200 MPa未満になっている。熱サイクル前の400 MPaと比較すると、再酸化後の電解質の残留応力は小さくなっている。この不可逆変化は、熱サイクルによるき裂の導入とそれによる応力の開放が要因と考えられる。

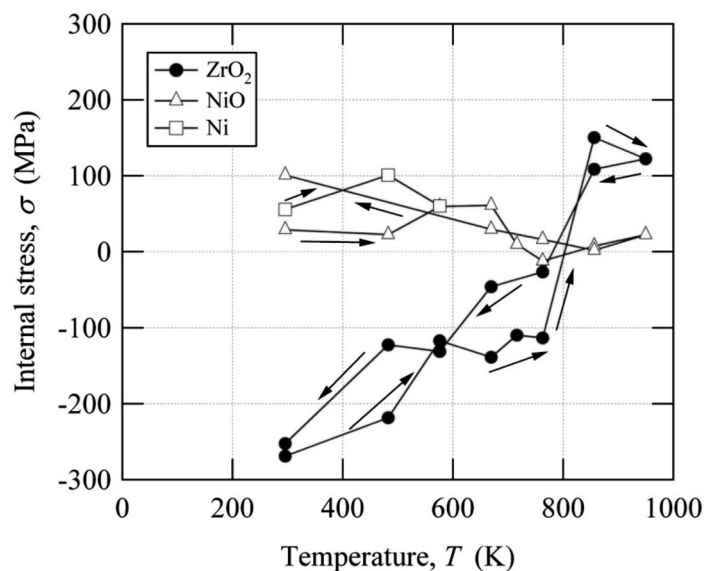


図3-5 Change of internal stress in anode and electrolyte

一方、Niの残留応力は673 Kまで引張りであり、それより高温では応力はほぼゼロとなる。NiがNiOに酸化された後、引張り残留応力は増加し、室温では100 MPaとなる。この結果から、室温では燃料極において引張り応力が発生し、これによりき裂が発生することが解る。一方、稼働温度では電解質に引張り応力が発生し、セルの損傷を招く。以上の結果から、燃料極支持型セルにおいて誤操作や反応ガスの欠乏時に破損が発生しないようにするためには、電解質の強度を増加させることが必要であることが明らかとなった。

4. まとめ

本研究では、高輝度放射光および実験室X線により、燃料極支持型SOFCの内部応力などを計測し、その破壊のメカニズムを解明した。以下に得られた結果をまとめる。

- (1) 燃料極支持型SOFCは、従来の電解質支持型SOFCよりも高い発電効率を示すことが解った。しかし、燃料極支持型セルは再酸化過程においてセルの破壊を生じやすいことが明らかとなった。
- (2) 内部応力は主に電解質と燃料極の線膨張係数の差によって導入される。熱サイクル中にNiがNiOに変化、またはNiOがNiに変化することによって線膨張係数が変化する。
- (3) 室温において燃料極に引張りの内部応力が発生し、これがき裂の発生を引き起こす。
- (4) 再酸化過程においては、Niの酸化温度において電解質の内部応力が引張りに変化し、この引張り応力がセルの破損を引き起こす。本研究の結果、稼働温度において電解質の引張り応力を低下させるように、セルの微視構造を改良することにより、高強度で長寿命の燃料極支持型SOFCを製造することができることが解った。