

- ① 実施課題番号：2006A0128
- ② 実施課題名：「固体酸化物形燃料電池セルの in-situ 残留応力測定」
- ③ 実験責任者所属機関及び氏名：東京ガス株式会社商品開発部 矢加部久孝
- ④ 使用ビームライン：BL09XU
- ⑤ 実験結果：

測定対象の固体酸化物形燃料電池（SOFC）の最重要課題は耐久性の担保である。特に、アノード部分の酸化還元（REDOX）に伴う電池の劣化は、実用化の上でクリアすべき問題である。アノードの部分は図1に示

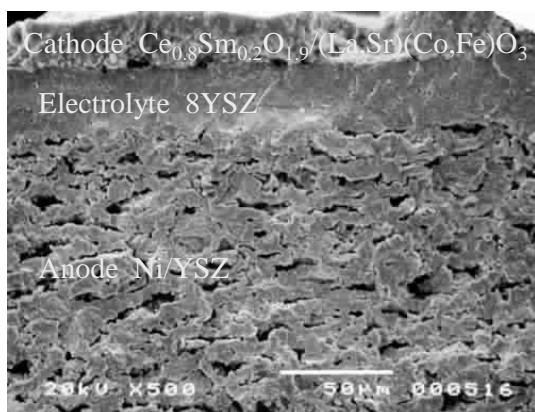


図1 電池断面

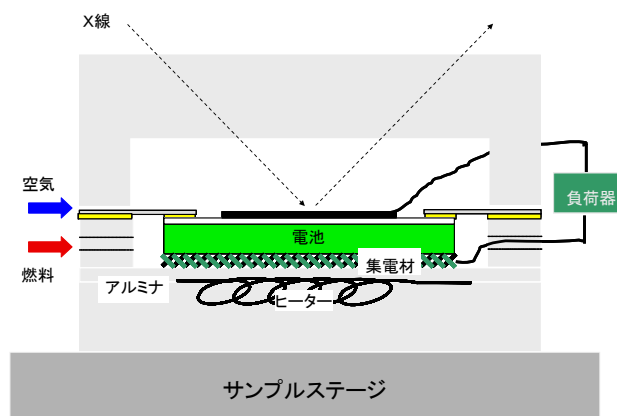


図2 応力測定配置図

すように Ni ベースの多孔質体になっているが、酸化還元に伴い、金属 Ni と NiO との構造転移を起こし、この時の体積変化により電池が破損する。そこで、この化学変化に伴う機械的劣化を探るために、電解質部分に発生している残留応力を測定し、その応力変化より電池劣化の状態を探る手法を試みた。図2に測定配置を示す。ヒーターを組み込んだ小型発電用治具をゴニオメータのステージ部分に設置し、電池昇温の後、還元性ガス、もしくは空気を送気し、それに伴うアノード部分の化学変化、そして、それに起因する電解質部分の残留応力変化を in-situ で計測し、電池の劣化を測定する。

電解質部分の応力測定は、 $\sin^2\psi$ 法を用いた。表1に測定条件を示す。

表1 応力測定条件

放射光ライン	BL09XU
光源	真空封止アンジュレータ
X線エネルギー	8.05 keV
モノクロ結晶	Si 311
測定法	並傾法
スリット幅	1~5 mm ×0.5 mm
ソーラーズリット	無し
アナライザー	無し

測定は (5 3 1) の回折ピークを利用した。図3に室温および750°Cにおける  $\sin^2\psi$ 法の測定結果を示す。

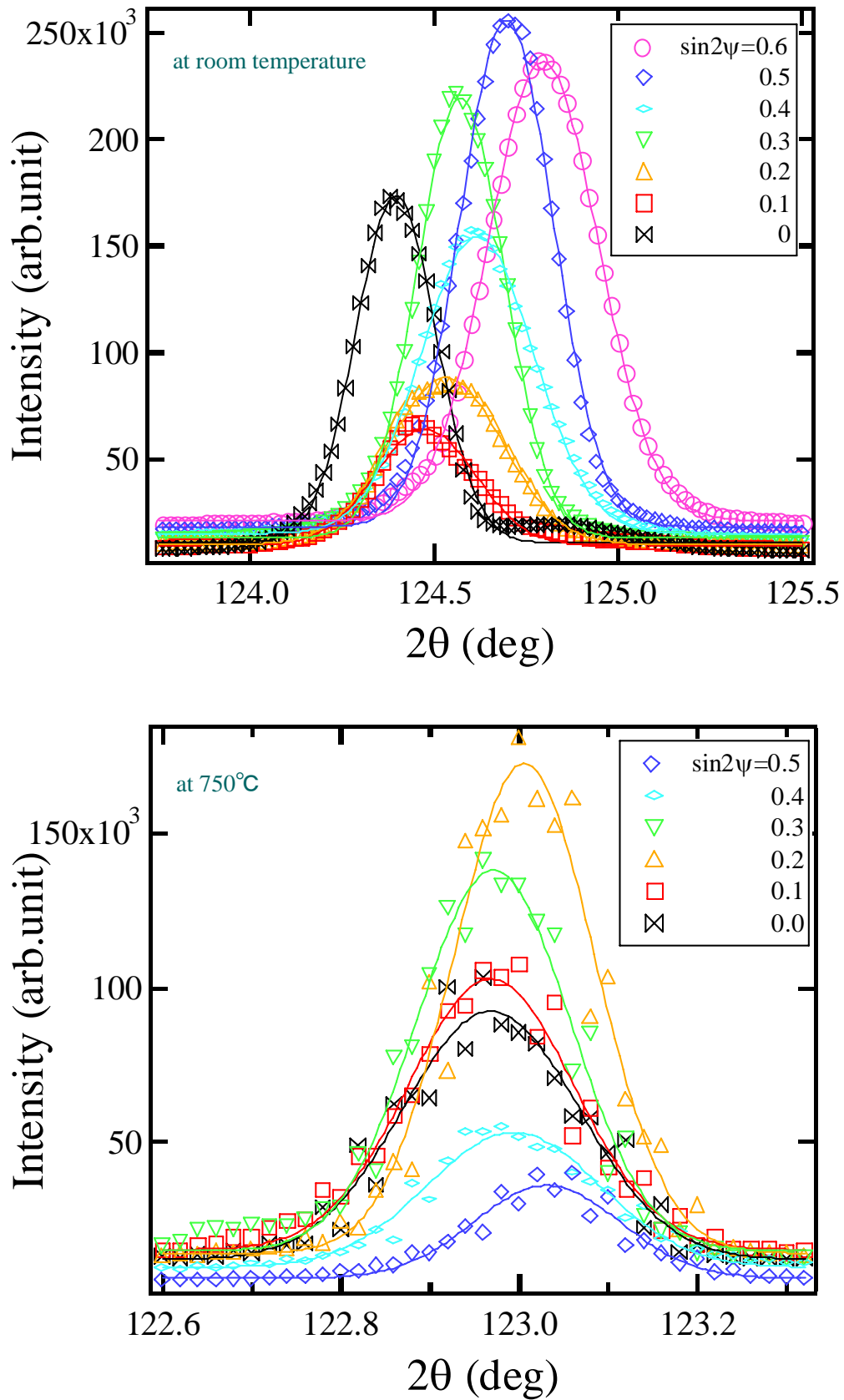


図3 室温及び750°Cにおける $\psi$ の変化に伴うピーク位置の変化

温度の上昇とともに残留応力が緩和され、 $\sin^2\psi$ の変化に伴う回折ピーク位置の変化量が小さくなる。図4に、 $d$ - $\sin^2\psi$ 線図より求めた、各温度における応力値を示す。温度の上昇とともに応力が緩和されていくのがわかる。

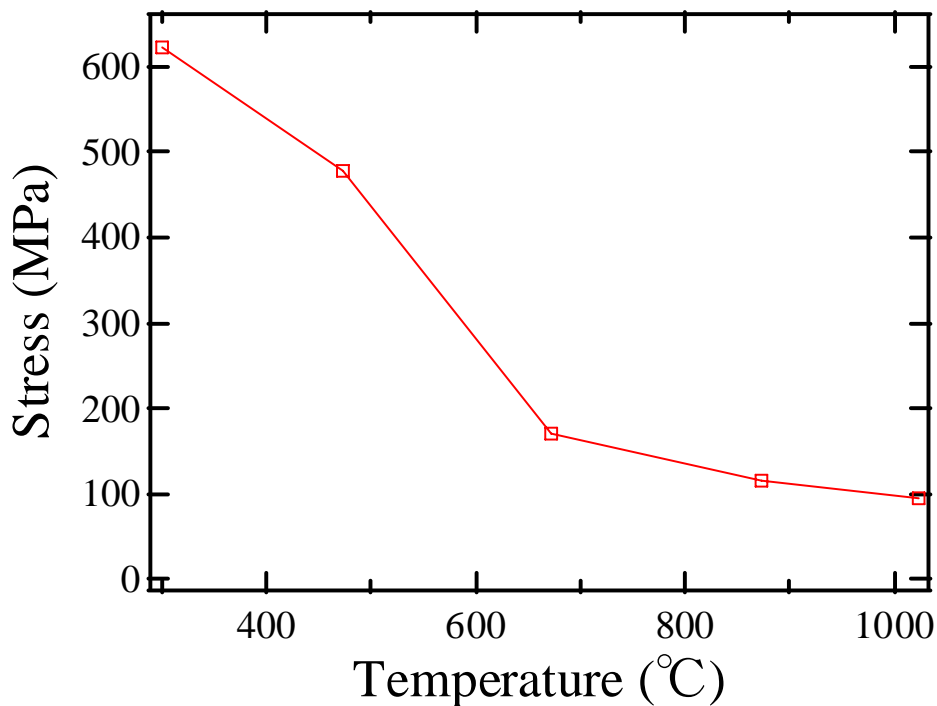


図4 残留応力の温度依存

電池を750°Cの状態に保持し、還元性ガスを投入する。還元性ガスは4%水素混合の窒素ガスであるが、アノード部分を還元するには十分である。還元性ガスを流しながら、 $\sin^2\psi=0$ と $\sin^2\psi=0.5$ の回折ピークを交互に測定する。ピーク位置の時間変化を測定した結果を図5に示す。

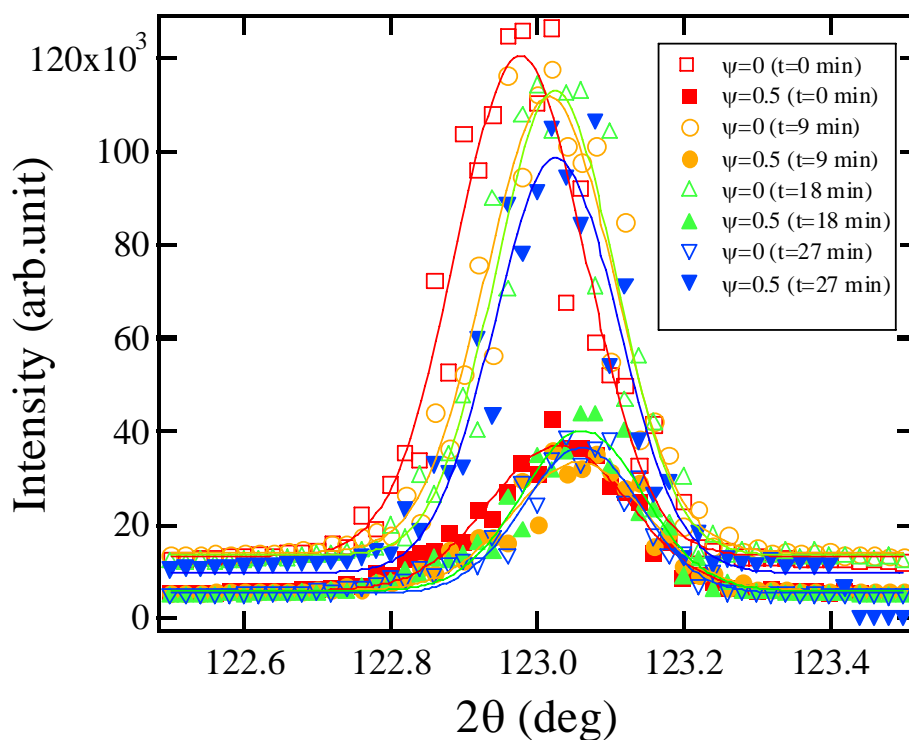


図5  $\sin^2\psi=0$ と $\sin^2\psi=0.5$ の場合のピーク位置の時間変化

時間とともに、ピーク位置シフト量が減少する。 $\sin^2\psi = 0$  と  $\sin^2\psi = 0.5$  の回折ピーク位置の差を時間とともにプロットすると図6のようになる。

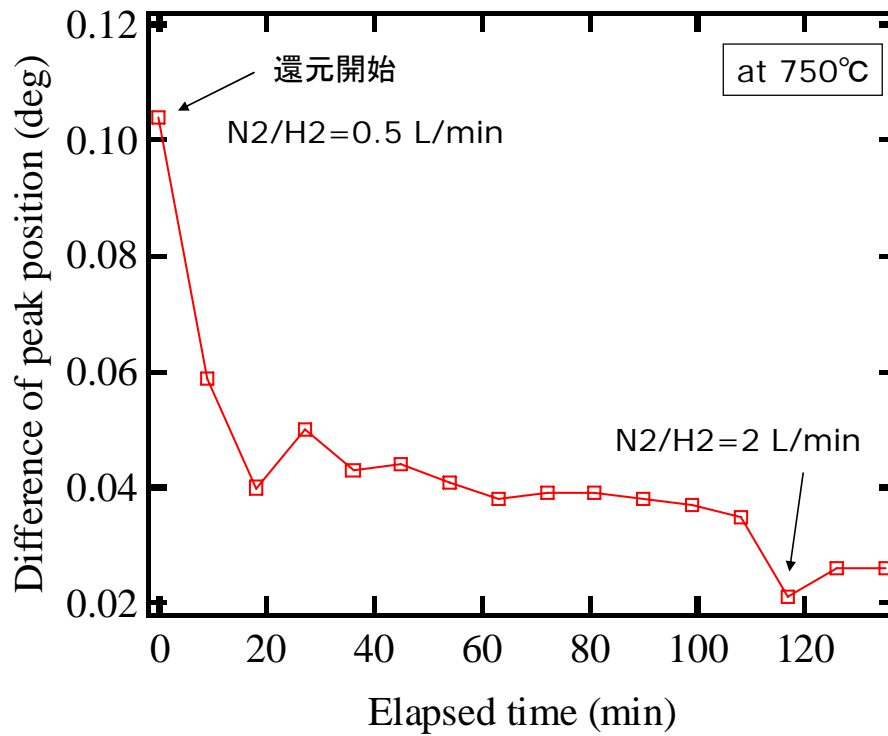


図6  $\sin^2\psi = 0$  と  $\sin^2\psi = 0.5$  のピーク位置差の時間変化

還元開始直後にピーク位置差は急激に減少し、その後徐々に減少していく。このことは圧縮応力が緩和されていくことを示している。 $\text{NiO}$  と  $\text{Ni}$  との格子定数の大小関係を考慮すると、 $\text{NiO}$  の還元に伴い、圧縮応力は増加することが予想されたが、その逆の現象となっており、弾力的な変化にはなっていないことを示している。