

- ① 実施課題番号：2006B0119
- ② 実施課題名：「固体酸化物形燃料電池セルの発電時残留応力測定」
- 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：

1. 緒言

SOFC 実用化の課題の一つに、REDOX サイクルに対するアノード耐性の問題がある。通常 as-grown の状態でアノード中 Ni は酸化されており、発電前に還元することにより電池電極として機能する。初回の還元に対しては電池が劣化することはないが、一旦還元されたアノードが再び酸化される場合、すなわち Ni が NiO に変化する場合には注意を要する。Fig. 1 に示すように、Ni に比して NiO は、格子定数にして約 20% 程度大きく、Ni の酸化に伴う膨張により、電解質とアノードの界面に剥離が発生したり、電池にクラックが入ったりする等の問題が起こる場合がある。こうして REDOX サイクルを繰り返すことにより、電池が劣化して行く危険がある。現在のところ、アノードの再酸化を防ぐことは、システム運転上のシーケンスとして必須であり、起動時、運転時、そして停止時において、アノードが再酸化されないような注意深い運転方法が取られている。しかし、実用上の運転を考えると、緊急停止時などの異常時にいかに対処するかという問題もあり、アノードの REDOX 問題は、SOFC の運転方法及びその設備に著しく制約を加えることになる。そこで、REDOX 耐性を持つアノードの開発が望まれるが、REDOX に対する電池劣化のメカニズム自体さほど自明ではない。今回、間接的な方法ではあるが、電解質部分の残留変化を測定することにより、REDOX 時のアノードの機械的挙動を調査した。実際に電池を発電環境下に置き、電解質部分の残留応力をその場観察し、アノードの酸化還元に伴う残留応力の変化を測定することにより、アノードの機械的挙動を推測した。

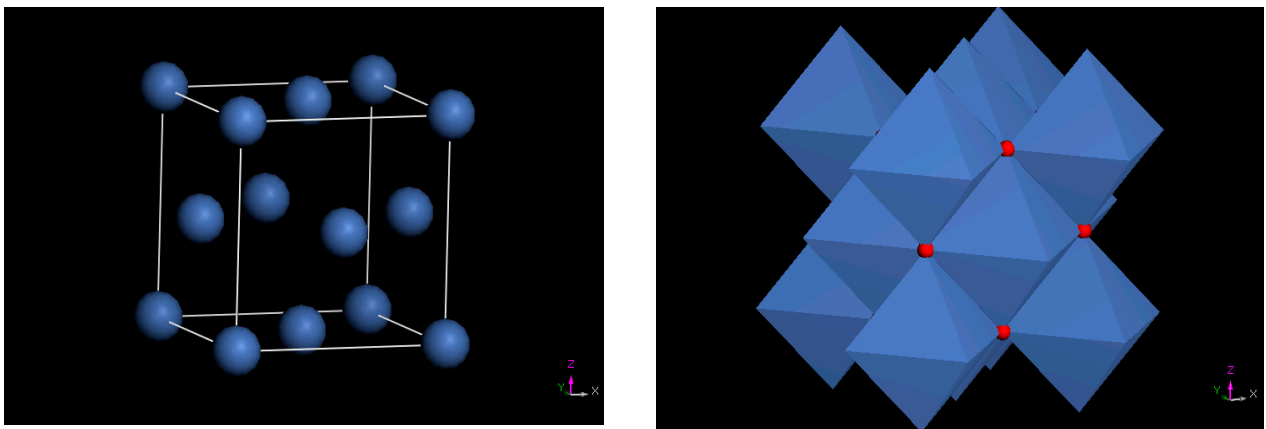


Fig. 1. Comparison of the structure for Ni and NiO.

Table 1. A list of the measurement conditions.

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	なし
アナライザー	なし
測定回折面	(531)面

2. 測定方法

電解質部分の残留応力の測定は、X線応力測定法を用いて行った。線源は SPring8 の放射光を利用した。測定条件を Table 1 に示す。

測定に使用した回折ピークは、シングルピークで強度の強い (5 3 1) 面のピークである。X 線エネルギーは、CuK α 線の波長と同じ、8.05 keV を使用した。放射光は単色性が強く、試料結晶粒の不均一性の影響を受けやすいため、入射光に $\pm 1^\circ$ の揺動をかけることにより結晶不均一の影響を軽減している。

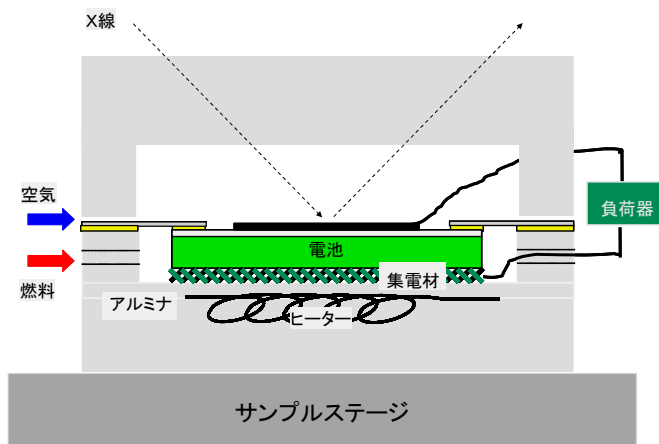


Fig. 2. Configuration of the measurements.

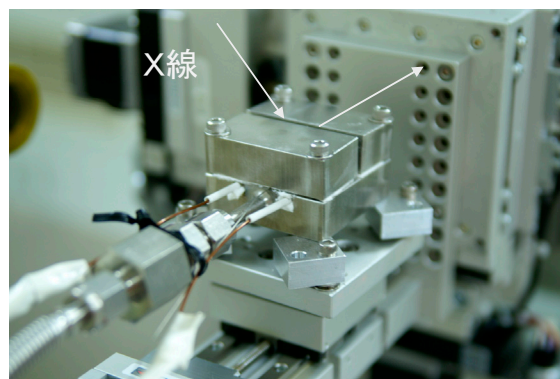


Fig. 3. Photo image of the sample stage.

REDOX の影響の測定は、Fig. 2 のような治具を作製し、ゴニオメータのサンプルステージに治具を取り付けて実施した。治具を設置した写真を Fig. 3 に示す。ヒーターであらかじめ試料を升温し、発電温度にて燃料極に供給するガスの組成をステップ状に変化させ、ピーク位置の時間変化を測定した。通常の $\sin^2\psi$ 法では、放射光を利用しても一回の応力測定に約 1 時間程度かかってしまう。そこで、 $\sin^2\psi$ の 2 点法により応力値の時間変化を追った。入射角は $\psi=0^\circ$ 及び 45° の 2 つである。試料は約 1 cm 角の燃料極支持型電池を使用した。アノードおよび電解質の厚みはそれぞれ約 2 mm 及び 30 μm である。

3. 結果及び考察

まず、REDOX に対する応力変化を測定する前に、電解質部分の残留応力の温度依存を測定した。電解質部分の残留応力の起源は電解質とアノードの膨張挙動のミスマッチである。電解質よりもアノードの方が熱膨張係数が大きいので、1400°C で共焼結させた電池を室温まで降温すると、アノードの方が電解質よりより収縮し、電解質部分に大きな圧縮応力が発生する。従って、逆に、室温より升温して行くと、残留応力が減少することが予測される。Fig. 4 に、室温から 750°C までの、各温度における $\sin^2\psi$ 法測定の結果を示す。 ψ の増加に伴い、ピーク位置が低角側にシフトしているが、これは残留応力が圧縮応力であることを示す。 ψ の増加に伴うピーク位置のシフト量は温度上昇とともに減少しており、圧縮応力が減少していることがわかる。各温度における測定結果を基に $d-\sin^2\psi$ 線図を作成した結果を Fig. 5 に、更に Fig. 5 の各温度におけるプロットの勾配値より計算した残留応力値を Fig. 6 に示す。残留応力は温度上昇と共に減少していくが、その変化は線形な単調変化にはなっていない。有限要素法による数値解析を用いて残留応力の温度依存を計算すると、この温度域では、応力は温度に依存してほぼ直線的に変化する結果となる。本測定結果は、膨張係数の温度変化が大きいのか、もしくは弾性定数の温度依存が大きいことを表している。いずれにしても、750°C においては、残留応力は 100 MPa 程度まで減少している。

REDOX に対する残留応力の変化は、電池を 750°C に保持した状態で、アノードに通気するガスをステップで変化させ、ガス変化に起因する応力の時間変化を測定した。入射角を $\psi=0^\circ$ 及び 45° で交互に変化させ、それぞれの角度における回折ピークの時間変化を測定した。Fig. 7 に $\psi=0^\circ$ 及び 45° 2 つの入射条件に対する回折ピーク的位置の時間変化の様子を示す。酸化アノードを出発点とし、供給ガスを 4% H_2/N_2 ガスにステップ状に変化させ、その時点をゼロ点として時間変化を追っている。還元性ガスの投入と同時にアノードの還元が始まり、 $\psi=0^\circ$ 及び 45° に対するピークともに高角側にシフトしていく。電解質は基本的に還元性ガスに対して不活性であるため、このピーク位置のシフトはアノード変形に伴う光軸アライアンスのずれにより起こっているものと考えられる。ここで重要なのは、 $\psi=0^\circ$ 及び 45° それぞれに対するピーク位置の差である。還元時間の経過とともにピーク位置差が明らかに減少していることが分かる。これは、電解質に発生している圧縮応力が減少していることを示している。2 点法で通常の $\sin^2\psi$ 法ほどには精度は出ないものの、 $\psi=0^\circ$ 及び 45° に対する回折ピーク位置の差より勾配を求め、応力値を推算して経過時間に対してプロットすると Fig. 8 のようになる。還元開始とともに急激に応力が減少し、約

20分経過後にはほぼ40 MPa程度で落ち着き、その後、徐々に減少していく。約120分経過後にガスの流量を増加させると、更に応力は減少する。前記のように、アノードの還元によりアノードボリュームが減少することが予測され、従って、還元に伴い、電解質の残留応力は増加すると予想されたが、実験結果はその逆の現象を示している。この理由であるが、還元によりアノード部分のヤング率が減少し、その結果として応力が減少したものと考えられる。逆に、アノード酸化モードにおける残留応力変化であるが、非常に複雑な応力変化を示し、圧縮応力を増加させるような結果になる。現在のところ、このふるまいの解釈は困難であり、今後の課題とする。

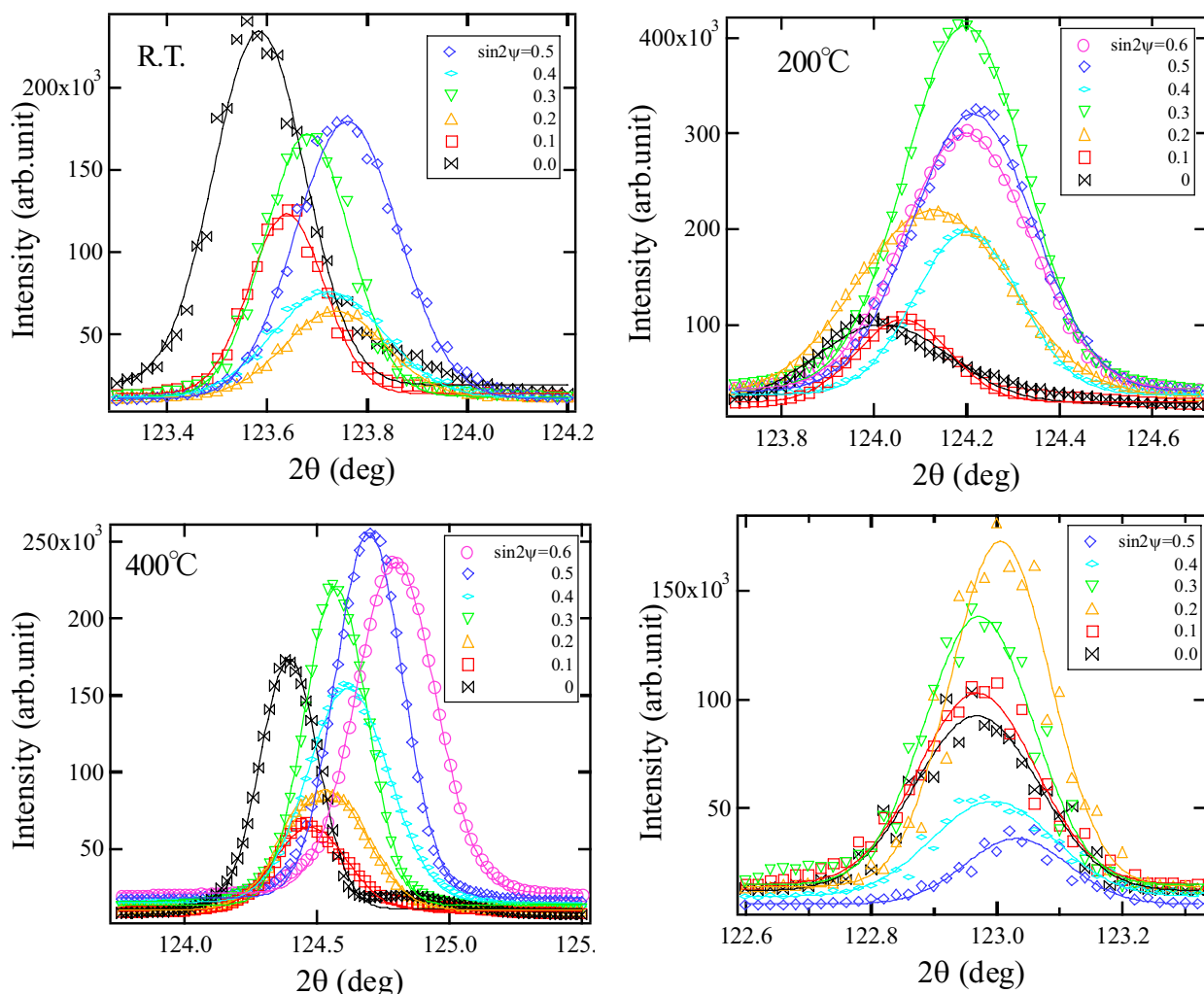


Fig. 4. Shifts of diffraction peak with ψ measured at various temperature from R.T. to 750°C.

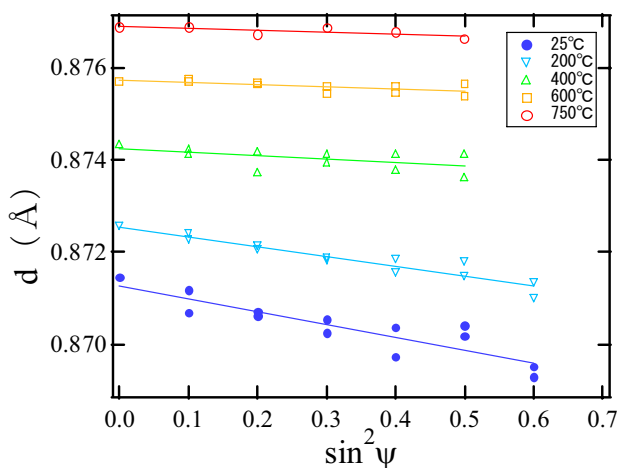


Fig. 5. d - $\sin^2\psi$ plot of (531) peak measured at various temperature.

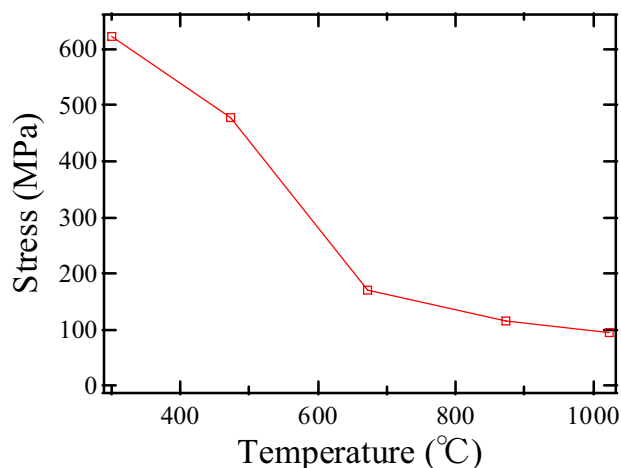


Fig. 6. Temperature dependence of the measured stress.

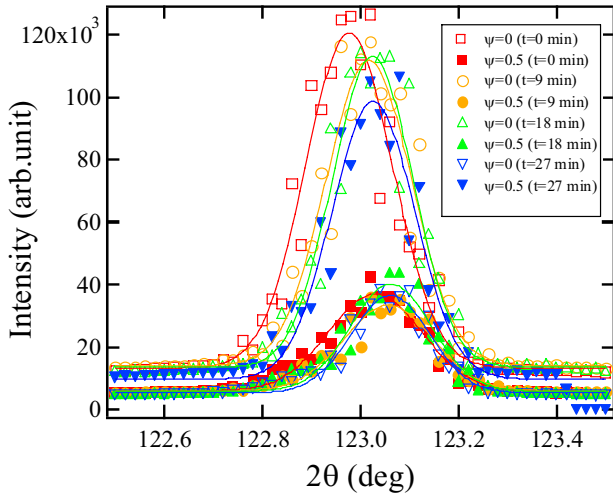


Fig. 7. Transient change of the (531) peak position.

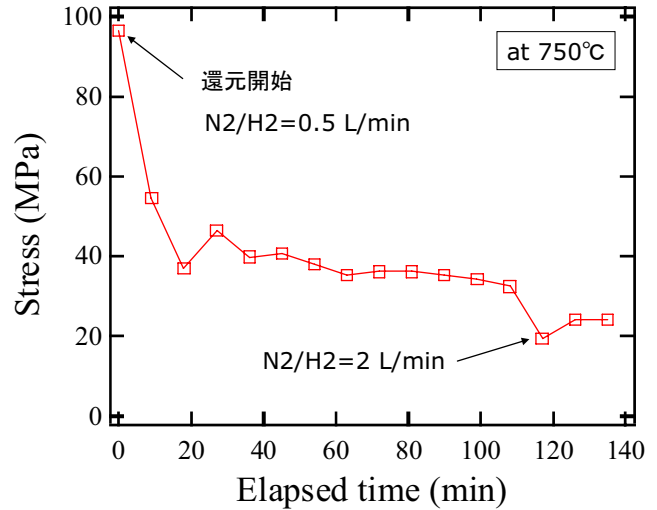


Fig. 8. Transient change of the stress.

4. 結論

SOFC セルの発電環境下におけるアノード部分 REDOX サイクルに対し、REDOX 時の劣化挙動を解明するために、SPring8 の放射光を利用して、電解質の残留応力変化の in-situ 測定を行った。酸化アノードを 750°C で還元、還元アノードを 750°C で再酸化し、その時の残留応力の時間変化を測定した。測定の結果、通常アノードの酸化還元に伴う膨張、収縮挙動の理解に反するような応力変化を示すことが分かった。

謝辞

本研究は 06 年度 SPring8 戦略活用プログラムの下実施したものです。測定にあたりご協力いただきました高輝度光科学研究センターの依田芳卓博士に深く感謝いたします。