

J056052

Redox サイクルにおける SOFC 燃料極の微細構造変化に関する定量的評価*

志村 敬彬^{*}, 尺田 将喜, 西橋 健, 鹿園 直毅

Quantitative Analysis of SOFC Anode Microstructure Change during Redox Cycles

Takaaki SHIMURA^{*1}, Masaki SHAKUDA¹, Ken NISHIBASHI¹ and Naoki SHIKAZONO^{1,2}

^{*1}Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, ²CREST, JST
Komaba 4-6-1, Meguro-ku, Tokyo, 153-8505 Japan

Solid oxide fuel cell (SOFC) attracts great attention as a most efficient power generation system in the future. However, high durability is required for SOFC systems as a stable and reliable power generation device. Degradation of SOFC cell during its operation is caused by several reasons. Re-oxidation and reduction of the anode is one of the most severe causes of degradation. This process is so called “redox” cycle. During redox cycles, microstructure change of anode is reported. However, its precise mechanism is not fully understood.

In this study, we focus on the correlation between SOFC anode microstructure and electrochemical performance during redox cycles. Ni/YSZ composite anode and LSM cathode were screen-printed on the YSZ electrolyte. Anode gas was switched from 5% humidified hydrogen to pure oxygen for the re-oxidation process. Each redox cycle was conducted every 24 hours. Tested samples were filled with resin and polished for FIB-SEM observation. Electrochemical measurement was also conducted during the power generation test.

As a result of microstructure analysis, clear differences were observed in TPB length and Ni grain size after redox cycles.

Key Words : Solid oxide fuel cell, Redox cycle, Mictrostructure

1. 緒 言

固体酸化物型燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell, 以下 SOFC)は、燃料が持つエクセルギーを高効率で電気エネルギーに変換することが可能であり、また、800°C~100°Cという高温作動による排ガスの二次利用等、次世代のエネルギー変換システムとして注目されている。しかしながら、SOFCの商用化においては、長期運転時のSOFCセルの電極構造変化による性能劣化が課題であり、高信頼性セルの開発のために、運転時の電極構造変化のメカニズムの解明が求められている。電極構造変化の原因の一つに、燃料極の酸化還元サイクルが挙げられる。この酸化還元サイクルはRedoxサイクルと呼ばれ、セルのシール破損、燃料枯れ、システムシャットダウン等の原因により引き起こされる。SOFCシステムの長時間運転時の信頼性確保のためには、セル自身が高いRedox耐久性を有することが求められる。現在、最も広く使われているニッケル(Ni)、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)混合の燃料極においては、Ni粒子が酸化時に膨張、還元時に収縮し、その変化は不可逆であることが知られている⁽¹⁾。また、Ni粒子の膨張時に周囲のYSZネットワーク構造にひずみが生じ、クラックを生成すると報告されている⁽²⁾⁽³⁾。燃料極内において、YSZのクラックは酸素イオン導電性を低下させ、オーム抵抗の増大につながる。また、Redoxサイクル下での運転により、分極抵抗が増加するという報告もある⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾。このように、Redoxサイ

東京大学生産技術研究所, 東京都目黒区駒場4-6-1
E-mail: tshimura@iis.u-tokyo.ac.jp

クルにおけるセル性能の変化や、電極構造変化に関する評価は幅広く行われているが、各研究によって異なる結論が散在しており、また、電極微細構造変化のメカニズムに関する統一的な見解は得られていない。

本研究では、YSZ 電解質支持型セルを用いて Redox サイクル運転試験を行い、電極性能と微細構造を定量的に評価し、さらには Redox メカニズムを解明することを目的としている。

2. 実験手法

AGC セイメケミカル製 Ni-YSZ(50:50 vol%)および LSM 粉末を、テルピネオールとエチルセルロース溶媒と混合し、アノードとカソード用スラリーを作成した。作成したスラリーを、φ20 の日本ファインセラミックス(株)製 YSZ ペレットにスクリーン印刷し、焼成することで電極を作成した。焼結温度は、それぞれアノードが 1400°C、カソードが 1200°C である。

Redox 試験および電気化学測定は、固体酸化物形燃料電池評価試験装置（日本ベル BEL-SOFC および電気化学測定システム (Solatron, 1255B)）を用いた。燃料として、アノードに 5% 加湿水素、カソードに純酸素を供給した。運転温度は 800°C とした。電気化学測定時以外は、0.2A/cm² の定電流保持とした。Redox 処理は、アノード側を 2 時間純酸素で酸化させ、水素で 1 時間還元した。Redox 処理間隔は 20 時間とした。

3.3 微細構造観察

測定終了後のセルを、Cross-section Polisher (JEOL, SM-09010))を用いてアルゴンビームで研磨し、FIB-SEM (SII ナノテクノロジー, NVision40) を用いて、電極の連続断面画像を取得した⁽⁷⁾。取得した画像を Ni, YSZ, 空隙の三相に三値化したのち、三次元再構築を行い、微細構造の定量評価を行った。

3. 実験結果

3.1 Redox 試験

図 1 に、アノード参照極間^(?)の電流電圧特性を示す。Redox 処理直後は、性能の向上が見られたが、その後の 20 時間通電後は性能が低下した。

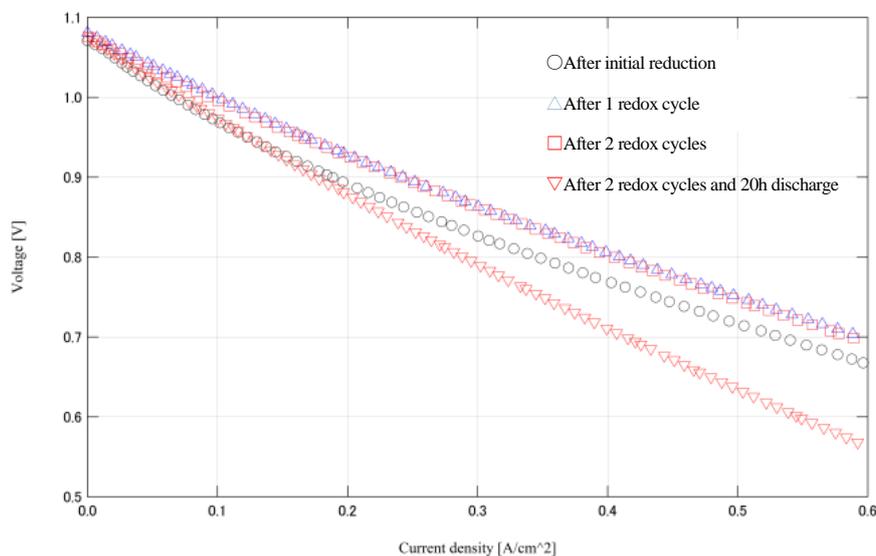


図 1 I-V curves during redox cycles

図 2 および図 3 に、インピーダンス測定結果から、等価回路を用いてフィッティングして求めたオーム抵抗と、IV カーブからオーム抵抗を減じて求めた分極抵抗による過電圧を示す。オーム抵抗は電流に依らず一定の値を示し、2 回目の Redox 後の通電により大きく値が増加していることが分かる。このオーム過電圧は図 3 に示す分極抵抗による過電圧よりも 1 オーダー程度高い値であり、このことから、図 1 の Redox 処理、通電前後での I-V カーブ変化は、オーム抵抗の変化によるものと推測される。

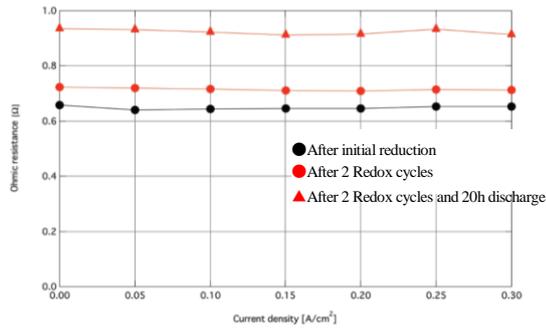


図 2 Ohmic resistance

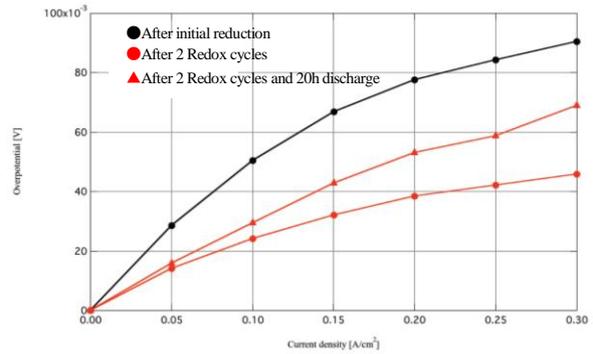


図 3 Overpotential from polarization resistance

3.2 電極微細構造三次元再構築

FIB-SEM で取得した燃料極微細構造画像を三次元再構築したのち、構造パラメータを算出した。初期還元後、2 回 Redox 処理後、2 回 Redox 処理後 20 時間通電を施したものの、それぞれの燃料極 SEM 画像を図 4 に、3 次元再構築構造を図 5 に示す。Redox 処理によって、Ni 粒子が小さく、細かくなっていることが確認できる。図 6 に Ni 粒子径分布を示す。初期還元後は 620nm 周辺にピークを持つが、Redox 処理直後、Redox 処理のち通電したサンプルに関しては、372nm 付近の分布が増加する一方、620nm 周辺のピークは小さくなり、粒子径が小さくなったことが分かる。図 7 に、三相界面 (TPB) 密度の変化を示す。全三相界面密度は、2 回 Redox 処理、2Redox 処理後 20 時間通電をした場合ともに、初期還元後に比べ TPB 密度は増加した。有効 TPB 密度は、2 回 Redox 処理後に通電をしたものは、初期還元後のものとほぼ同じ値となった。図 3 で示したように、2 回の Redox 処理後通電をしたものは、Redox 処理後のものに比べ過電圧が上昇するが、初期還元後に比べて過電圧は低い値を示している。2 回の Redox 処理後通電をしたものは全 TPB 密度と有効 TPB 密度の差が大きいことから、相間の接続が低下していることが影響している可能性がある。前節でも述べたように、インピーダンス測定の結果から、今回行った Redox サイクル下における運転において、活性化過電圧の変化よりもオーム抵抗変化の方が顕著であり、セル全体の性能変化を決定づけていると考えられる。

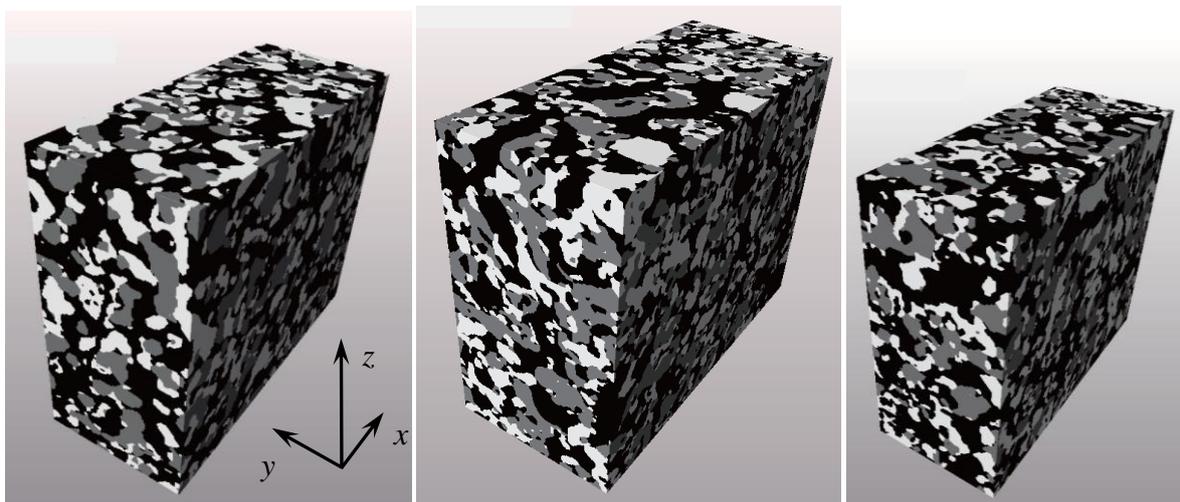


図 5 3D reconstruction of anode microstructure

a) : after initial reduction, b) : after 2 redox cycles, and c) after discharge subsequent to 2 redox cycles

Light gray : Ni, Dark gray : YSZ, Black : Pore

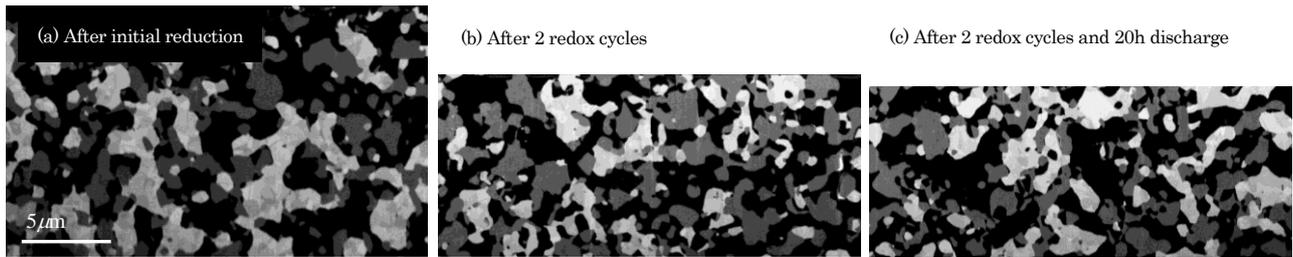


図4 SEM image of anode microstructure

a) : after initial reduction, b) : after 2 redox cycles, and c) after discharge subsequent to 2 redox cycles.

Light gray : Ni, Dark gray : YSZ, Black : Pore

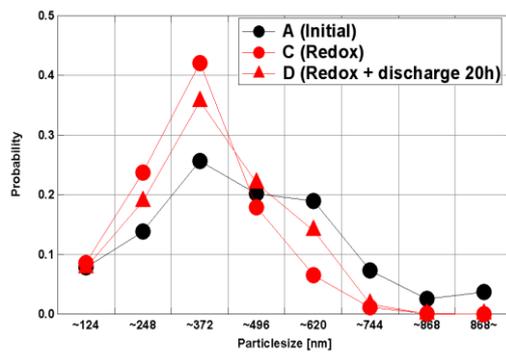


図6 Particle size distribution of Ni

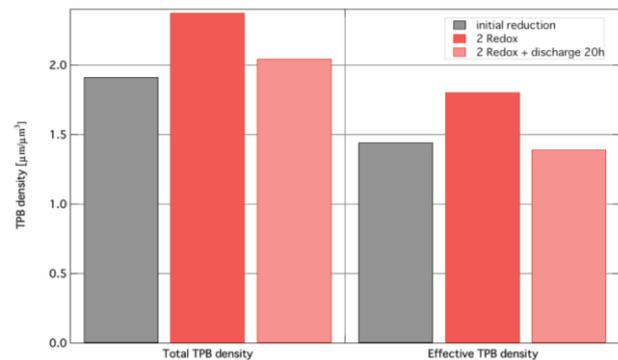


図7 TPB length change

3. 結言

電解質支持型平板 SOFC セルを用いて、Redox サイクル下における燃料極の微細構造変化と、セル劣化挙動を評価した。Redox サイクル下において、Redox 処理直後はセル性能の回復が見られ、通電とともに劣化してゆく傾向が観察された。過電圧の増加は、主にオーム抵抗の増加が支配的であった。燃料極微細構造再構築の結果から、2回 Redox 処理後、2回 Redox 処理後に 20 時間通電したものともに、初期還元後に比べ全 TPB 密度の増加が見られた。Ni 粒子は、2回の Redox 処理後、2回の Redox 処理後 20 時間通電したもの共に、初期還元後に比べ小さくなる傾向が見られ、TPB 密度の増加と関係しているものと考えられる。

文 献

- (1) D.Sarantaridis, A. Atkinson, "Redox Cycling of Ni-Based Solid Oxide Fuel Cell Anodes : A Review", *WILEY ONLINE LIBRARY, Fuel Cells*, Vol.7, No.3 (2007), pp. 246-258.
- (2) T. Klemenso, M. Mogensen, "Ni-YSZ Solid Oxide Fuel Cell Anode Behavior Upon Redox Cycling Based on Electrical Characterization", *The American Ceramic Society, Journal of the American Ceramic Society*, Vol.90, 11 (2007), pp. 3582-3588.
- (3) D. Fouquet, A.C. Muller, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, "Kinetics of Oxidation and Reduction of Ni/YSZ Cermets", *Springer, Ionics*, Vol.8, No.1-2 (2003), pp. 103-108.
- (4) J. Laurencin, G. Delette, O. Sicardy, S. Rosini, F. Lefebvre-Joud, "Impact of 'redox' cycles on performances of solid oxide fuel cells: Case of the electrolyte supported cells", *Elsevier, Journal of Power Sources*, Vol.195 (2010), pp. 2747-2757.
- (5) H. Sumi, R. Kishida, J.-Y. Kim, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi "Correlation Between Microstructural and Electrochemical Characteristics during Redox Cycles for Ni-YSZ Anode of SOFCs", *ECS, Journal of The Electrochemical Society*, Vol.157, No.12(2010), pp. B1747-B1752.

- (6) A. Faes, Z. Willemin, P. Tanasini, N. Accardo, J. Van Herle, "Redox stable Ni-YSZ anode support in solid oxide fuel cell stack configuration", *Elsevier, Journal of Power Sources*, Vol.196(2011), pp. 3553-3558.
- (7) 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 dual beam FIB-SEM technique", *Elsevier, Journal of Power Sources*, Vol.195(2010), pp. 955-961.