

# 固体酸化物形燃料電池アノードの電気化学的酸化時の劣化挙動

## Degradation behavior of SOFC anode under electrochemical oxidation

○学 高木 紀和 (東京大)

正 鹿園 直毅 (東京大)

正 笠木 伸英 (東京大)

Norikazu TAKAGI, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo

Naoki SHIKAZONO, The University of Tokyo

Nobuhide KASAGI, The University of Tokyo

In order to improve the reliability of the SOFC system, degradation mechanism must be clarified. Although the change of electrode microstructure is one of the main reasons for degradation, quantitative information of microstructure parameters under redox cycle is still limited. Electrochemical oxidation and subsequent reduction are imposed on anode, and performance degradation is evaluated through electrochemical measurements. As a result, polarization resistance increased more than three times, while ohmic resistance showed only slight increase. In addition, the anode microstructures including anode/electrolyte interface with and w/o redox cycle are measured by focused ion beam scanning electron microscopy (FIB-SEM). Then the microstructure parameters are calculated using stereology, which is consistent with the impedance spectroscopy data.

*Key Words:* SOFC, Anode, Degradation, Redox, Microstructure, FIB-SEM

### 1. 緒言

固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) は高温(700~1000°C)で作動し、各種燃料電池の中でも発電効率が最も高いことや、炭化水素燃料の直接利用が可能という特徴を有する。送電端発電効率 54%(LHV)を達成するなど高い初期性能が実証されている一方で、運転中の種々の劣化に対するセルの耐久性向上が目下の課題である。

SOFC の電極反応には気体、電子、イオンの三種の化学種が関与するため、これらの伝導相が接する三相界面 (Three Phase Boundary: TPB)において反応が生じる。したがって、SOFC 電極は多孔質で構成され、発電特性は電極内の物質輸送特性と TPB 長さに強く依存すると考えられる。微細構造の把握に関しては FIB-SEM を用いて撮像した多層の断面画像から三次元構造を再構築する手法が注目を集めている<sup>(1)</sup>。この手法により三相界面密度や物質輸送特性を定量化できる可能性が示唆された。

一方、実際の運転条件として高温通電条件下<sup>(2)(3)</sup>、高い燃料利用率、あるいは起動停止に伴う熱サイクル下<sup>(4)</sup>で電極微細構造変化することが報告されている。熱的・化学的な変化は多孔質電極内に応力を発生させ、薄膜電解質や粒子間ネットワークを破壊する。中でもニッケルの再酸化現象は広く研究が行われており<sup>(5)</sup>、致命的破壊を生じない下限温度あるいは下限酸化進行度が示されている<sup>(6)(7)</sup>。従来研究の多くが電極剥離や薄膜電解質割れなどの機械的破壊に着目しており、電極反応に関する調査は少ない。そこで本研究では、イオン電流によって緩やかに再酸化処理を施した上で、レドックス劣化前後の電気化学特性の変化を測定し、さらに劣化前後電極の微細構造パラメータを算出することで、再酸化が電極微細構造および発電特性に与える影響の定量的な把握を試みる。

### 2. 実験方法

#### 2.1 セル製作

実験には、8YSZ 電解質(日本ファインセラミックス㈱製、

φ20-0.5 t)に、NiO-YSZ(60:40wt%)アノード、LSCF カソード (AGC セイミケミカル㈱)をスクリーンプリントしたセルを用いた。焼結時間は、アノードが 1400 °C で 3 時間、カソードは 1100 °C で 3 時間である。電極は φ10 の円形で、面積 0.785 cm<sup>2</sup> である。電極厚みは 3 サンプル製作してアノード 20±5 μm、カソード 12±2 μm であった。アノードの還元は 800 °C において 50 ccm の純水素を 1 時間供給して行った。

#### 2.2 電気化学計測

インピーダンス計測は四端子法で Solatron 社 1255WB を用いた。周波数帯は 10 kHz~0.1 Hz で開回路にて計測を行った。また、電流制御で I-V 特性を計測した。集電体としてアノード側に Ni メッシュ、カソード側に Pt メッシュを用い、参照電極として Pt 線を電解質側面に巻き付けた。運転温度は 800 °C、アノード側に 50 ccm の 3 %加湿水素、カソード側に 50 ccm の酸素を供給した。

#### 2.3 電気化学的再酸化

アノードに 50 ccm の窒素、カソードに 50 ccm の酸素を供給し、外部電源より 64 mA/cm<sup>2</sup> の電流を流すことで Ni を酸素イオン電流により酸化した。荷電はネットワーク内のニッケルがすべて酸化されてジルコニアの電気分解が開始すると考えられる電圧-10V に達した時点で終了させた。その後 50 ccm の 3 %加湿水素を供給して再還元を開始し、10, 30, 60 分経過後に再度電気化学計測を行った。

#### 2.4 微細構造パラメータ算出方法

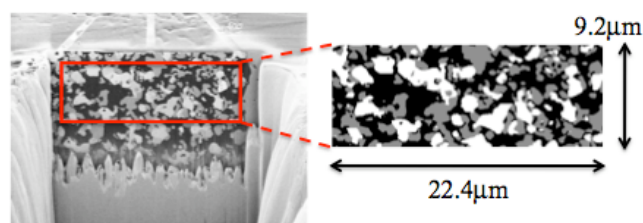


Fig. 1 Scheme of FIB-SEM and obtained three phase image

電気化学的再酸化処理を施したセルおよび電気化学計測のみを行ったセルについて、水素 5 ccm を供給しながら約 50 °C/min で降温し各サンプルを取り出した。ストルアス社製エポフィックスを用いて真空中で樹脂含侵し、セル断面に機械研磨およびアルゴンイオンビームによる CP 研磨を施した。

FIB-SEM(Carl Zeiss, NVision40)を用いて、アノード断面をイオンビームで削りながら連続撮像した。取得領域は円形電極の中央部で電解質界面を含む領域とした。SEM 画像にガウシアンフィルタをかけた後、輝度値から空隙、Ni, YSZ 相を 3 値化し、ノイズによる孤立相を目視により取り除くことで、図 1 に示すような 3 値化画像を取得した。再酸化・再還元処理を施したセルと電気化学計測のみを行ったセルについて、断面垂直方向に約 2 $\mu$ m 離れた 2 枚の画像を対象に計量形態学<sup>(8)</sup>に基づき三相界面密度と粒子間連結度を算出した。それぞれの平均値を比較してネットワークの評価を行った。

#### 4. 実験結果

##### 4.1 電気化学特性

再酸化処理時の出力電圧の時系列を図 2 に示す。アノードを窒素で十分にパージした後、荷電を開始し 12 C 荷電した時点で再酸化を終了した。アノード内ニッケルをすべて酸化するために 23 C 必要であり、半分程度のニッケルは再酸化されなかった。再酸化終了時の荷電量はニッケルネットワークを評価する指標になると考えられる。

アノード電解質間の I-V 特性の変化を図 3 に示す。初期性能として二度計測を行ったが、その差は小さく I-V 特性の再現性を確認した。再還元の際に伴い発電特性が低下する傾向がみられた。

次に、アノード電解質間のインピーダンス計測結果を図 3、および図 4 に示す。製作したセル間の分極抵抗の個体差は三つのサンプルで 2.0 $\pm$ 0.2 $\Omega$ であった。これに対し、レドックス後の分極抵抗はおよそ 3 倍の値を示した。一方、オーム抵抗は 10%の増加にとどまった。また、図 3 よりインピーダンスのピーク周波数が高周波数側にシフトしており、電極構造の変化に伴い電極反応過程に変化が生じたことが考えられる。

再還元を開始してから 10 分、30 分、60 分と経過するにつれてオーム抵抗、分極抵抗ともに増加しており、I-V 特性の結果と一致した。このときインピーダンスのピーク周波数

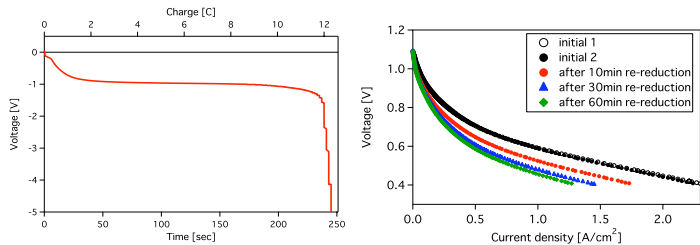


Fig. 2 Charging profile by ionic current

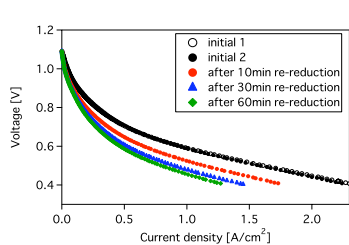


Fig. 3 Change of IV characteristic after redox cycle

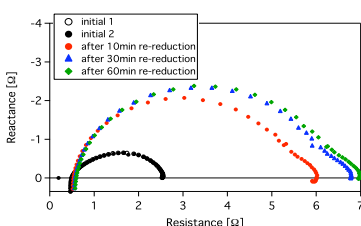


Fig. 4 Change of Nyquist plot after redox cycle

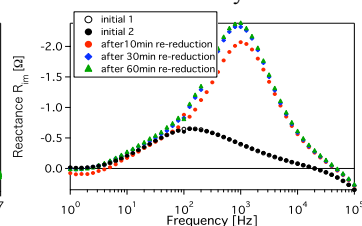


Fig. 5 Change of Reactance based on frequency after redox cycle

Table 1 Microstructure parameters and resistance of with and without redox

	Without redox	With redox
Rp (anode) [ $\Omega$ ]	2.0 $\pm$ 0.2	6.5 $\pm$ 0.5
Rs (total) [ $\Omega$ ]	2.3 $\pm$ 0.13	2.22
Pixel number	628 $\times$ 469	628 $\times$ 236
Pixel size [nm]	28.3	38.8
Area [ $\mu$ m <sup>2</sup> ]	236.7	224.8
TPB [ $\mu$ m/ $\mu$ m <sup>3</sup> ]	2.07 $\pm$ 0.008	2.07 $\pm$ 0.03
C_Ni-YSZ	0.114 $\pm$ 0.007	0.083
C_Ni-pore	0.094	0.102 $\pm$ 0.003
C_pore-YSZ	0.226 $\pm$ 0.01	0.238 $\pm$ 0.003
C_Ni-Ni	0.133 $\pm$ 0.007	0.121 $\pm$ 0.004
C_YSZ-YSZ	0.206 $\pm$ 0.002	0.207 $\pm$ 0.004
C_pore-pore	0.227 $\pm$ 0.007	0.248 $\pm$ 0.001



Fig. 5 Example of micro crack after redox

は変化していない。Laurencin ら<sup>(9)</sup>のシミュレーションによればピーク周波数の変化しない劣化モードは電極の剥離であるとしており、ニッケルの収縮を伴う再還元によりアノード/電解質界面のネットワーク破壊が進行したと考えられる。実際、降温後の SEM 観察により再酸化処理を施したセルのみにアノードの一部剥離と、図 5 のような粒子間クラックが観察された。

##### 4.2 微細構造パラメータ

表 1 に、計量形態学より算出した微細構造パラメータを示す。再酸化処理によって、三相界面密度に変化は見られなかった。連結度(粒子表面のうち特定の相に接触している割合)は、特に Ni-YSZ 間で約 20%、と Ni-Ni 同相間で約 10%の減少が見られ、その他の組み合わせでは違いは見られなかった。このことから、分極抵抗の増加はニッケルの膨張収縮による粒子間ネットワークの破壊に起因するものと考えられる。また、ニッケル相の有効導電率の低下が示唆される。今後、より多くの画像から算出することによるばらつきの評価とセル個体差の評価を進める必要がある。

#### 5. 結言

電気化学的再酸化により SOFC アノードの電気化学特性の変化を測定した。その結果、アノードの再酸化・再還元処理により、分極抵抗が 3 倍の値を示し、オーム抵抗が 10%増加した。また、FIB-SEM によって撮像した実際の電極 3 次元構造から微細構造パラメータを算出したところ、三相界面密度に変化は見られなかったが、Ni-YSZ 間連結度が 20%、Ni-Ni 間連結度が 10%減少した。

#### 6. 謝辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の支援を受けた。記して謝意を表する。

#### 参考文献

- (1) J. R. Wilson et al., *Microsc. Microanal.*, 15(2009), 71-77
- (2) A. Hagen et al., *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006), A1165-A1171
- (3) D. Simwonis et al., *Solid State Ionics*, 132 (2002), 241-251
- (4) S. Primdahl et al., *J. Applied Electrochem.* 30(2000), 247-257
- (5) D. Sarantaridis et al., *Fuel Cells*, (2007), No.3, 246-258
- (6) D. Sarantaridis et al., *J. Power Sources*, 180(2008), 704-710
- (7) A. Faes et al., *J. Power Sources*, 193 (2009), 55-64.
- (8) N. Shikazono et al., *J. Power Sources*, 193 (2009), 530-540
- (9) J. Laurencin et al., *J. Power Sources*, 192 (2009), 344-352.