

固体酸化物形燃料電池の分極特性に及ぼす電極微細構造の影響

Effects of SOFC Electrode Microstructure on Polarization Characteristics

学 坂本 雄祐 (東大) 正 鹿園 直毅 (東大)

Yusuke SAKAMOTO, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo

Naoki SHIKAZONO The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo

Anode microstructure parameters were quantified by SEM-EDX measurements and the dependence of polarization characteristics on the anode microstructure parameters is investigated experimentally. Anode microstructure was successfully imaged and quantified by ultra low voltage SEM and by means of stereology. Cell voltage measurements and impedance spectroscopy were performed at 650 and 750°C with hydrogen diluted by nitrogen as a fuel. A quantitative relationship between measured polarization and microstructure parameters, e.g., three phase boundary length, contiguity, etc., was discussed. Finally, a cell with an anode functional layer (AFL) was fabricated to investigate the possibility of improving both activation and concentration polarization characteristics.

Key words: Solid Oxide Fuel Cell, Distributed energy system, Anode microstructure, Image analysis, Polarization characteristics

1. 緒言

固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, 以下 SOFC) は 700~1000°C の高温で作動し、燃料電池の中でも発電効率がよく、炭化水素燃料の直接内部改質が可能であるなどの利点を持ち、実用化が期待されている。一方で、さらなる信頼性向上とコスト削減のため、650~750°C の中温作動においても高効率を達成する SOFC の開発が求められている。SOFC の高性能化にはオーム分極、化学反応に起因する活性化分極、反応ガスの拡散に起因する濃度分極の 3 つの内部抵抗を低減することが必要である。

燃料極の電子、酸素イオン、反応ガスのパスや、電極反応の場である三相界面 (Triple phase boundary, 以下 TPB) などの微細構造は、分極特性に大きく影響を与える。これまでも燃料極の製作条件を変えることによって燃料極微細構造を変え、性能を改善した研究例は多い^[1]。しかしながら、得られた微細構造を定量的に評価した研究は少なく、そのため燃料極の微細構造と分極特性との関係は明らかになっていない。

そこで本研究では、原料粉体及び空隙率の異なる燃料極支持 SOFC の電極微細構造が分極特性に及ぼす影響を実験的に評価した。

2. 実験セルの作製と実験方法

実験は、自作した燃料極支持円筒型 SOFC (図 1) を用いて行った。セルの直径は 2 mm、空気極長さは 10 mm、有効電極面積は約 0.67 cm² である。燃料極、電解質、空気極材料には、それぞれ NiO-8YSZ, 8YSZ, LSM (AGC セイメケミカル (株) 製) を用いた。燃料極には原料粉体と造孔剤の添加量を変えた計 6 種類を用いた。原料粉体には混合法 (Mechanical mixing) と共沈法 (Co-precipitation) の 2 種類を用いた。混合法は数 μm の粒子が機械的に混ぜられ、共沈法では 10 nm 程度の一次粒子が数 μm の二次粒子を構成している。造孔剤には、直径 1.5 μm の架橋アクリル単分散粒子 (綜研化学 (株), MX-150) を用い、添加量を 0 wt %, 9 wt %, 17 wt % とした。燃料極支持体は、NiO-8YSZ 粒子と造孔剤を混合して押し出し成形した後、造孔剤無しの燃料極は 1100°C で、造孔剤を添加した燃料極は 1200°C で 3 時間焼成した。電解質と空気極はディップコート法に

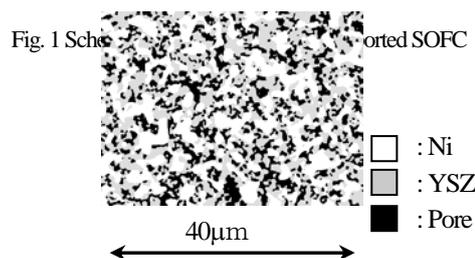
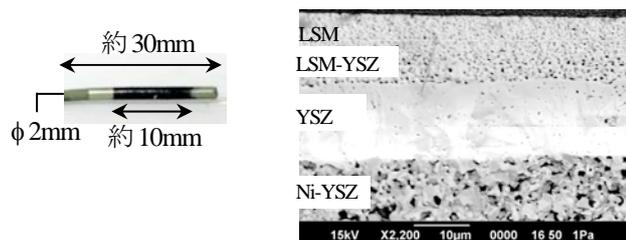


Fig. 2 Processed SEM Image (Co-precipitated cell w/o pore former)

より成膜した。電解質は 1400°C で 3 時間焼成し、空気極は第一層と第二層に LSM-YSZ を 1200°C で 3 時間、第三層と第四層に LSM を 1100°C で 3 時間、それぞれ焼成した。集電には銀線と銀ペーストを用いた。NiO の還元は発電実験直前に 750°C で行った。

発電実験は 750°C, 650°C で行った。燃料には窒素で希釈した水素を、酸化剤には空気を用いた。水素流量は、室温で 20 sccm, 5 sccm, 2 sccm の三通りで計測し、窒素流量との合計がそれぞれ 30 sccm となるように設定した。セルの電気特性は 4 端子法により計測し、電流・電圧特性 (IV カーブ) と交流インピーダンスの測定を行った。

3. 微細構造の定量化

燃料極の微細構造を観察するため、作製した燃料極を樹脂詰め後、Ar Ion Beam Cross Section Polisher (CP) を用いて断面を研磨した。研磨面を極低加速電圧走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope) で撮像し、エネルギー分散型 X 線分析 (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) により構成粒子のマッピングを行った。得られた画像から Ni, YSZ, 空隙をそれぞれ判別し 3 値化処理を行った。図 2 に、3 値化画像の例を示す。3 値化画像から、それぞれの相の体積率、径、形状、ネットワーク、また三相界面長さを計量形態学^[2]により算出した。

4. 結果と考察

4.1 画像解析結果

粒子径を算出した結果、共沈法は細かい Ni, YSZ 構造、大きな空隙構造を有していることが分かった。図 3 (a) に示すように、空隙率も共沈法の方が大きかった。各相のネットワークを示す各相間の境界面積は、Ni-YSZ 間、YSZ-YSZ 間は共沈法の方が大きく、Ni-空隙間は混合法の方が大きかった。また、図 3 (b) に示すように、三相界面長さは造孔剤添加に伴い減少し、共沈法の方が混合法よりも大きい。

4.2 電流・電圧特性

図 4 に水素流量 20, 2ccm, 発電温度 750°C での I-V カーブを示す。共沈法、混合法セルともに、造孔剤を 17 wt % 添加したものは

開放端電圧 (OCV)が低く、出力も小さかった。これは電解質の焼結性が悪かったためと考えられる。高水素流量時には、造孔剤の少ないセルは共沈法、混合法共に高い性能を示した。一方、低水素流量時には共沈法セルは混合法よりも性能が良く、また造孔剤添加により取り出せる最大電流量が増加した。図 5 にそれぞれのセルの最大発電効率を示す。低水素流量時に高い出力を出せる共沈法の効率が高いことがわかる。

4.3 交流インピーダンス測定

3 種類の分極抵抗を分離するため、交流インピーダンス測定を行った。図 6 に 20 kHz ~ 0.2 Hz の周波数範囲での交流インピーダンス測定で得られた Cole-Cole plot の例を示す。SOFC の内部抵抗は R と C 両方の性質を持つ CPE (Constant phase element) を用いて、 R_{ohm} , $R_{h} // CPE_{h}$, $R_{l} // CPE_{l}$ が直列に接続された等価回路で表される。Cole-Cole plot とこの等価回路のフィッティングを行うことで、 R_{h} , R_{l} を算出した。なお、本実験の条件では高周波側に燃料極及び空気極の活性化分極 (R_{h})、低周波側に燃料極の濃度分極 (R_{l}) が含まれると考えられる^[3]。また、図 6 から分かるように、 R_{ohm} は R_{h} と R_{l} に比べて小さく、その値は燃料極、電解質のオーム抵抗から推定される値とオーダーが一致した。

図 7 に水素流量 20, 2ccm で、 $i = 0.10A$ での R_{h} , R_{l} を求めた結果を示す。全体的に合計の分極抵抗は共沈法の方が小さかった。活性化分極は共沈法の方が小さく、また造孔剤を添加するに従って増加した。これは図 3 (b) の三相界面長さとの定性的傾向が一致する。濃度分極は共沈法では造孔剤を添加するに従って減少し、図 3 (a) の空隙率と傾向が一致した。しかし、混合法では造孔剤添加による濃度分極抑制の効果が得られず、特に水素流量が小さい時の濃度分極による混合法セルの性能低下が顕著である。C-9 wt %セルと M-9 wt %の空隙率がほぼ同じであるにもかかわらず濃度分極に差が見られたのは、空隙の屈曲度ファクタや、交換電流密度の水素、水蒸気分圧の依存性が共沈法と混合法で異なるなどの可能性が考えられる。

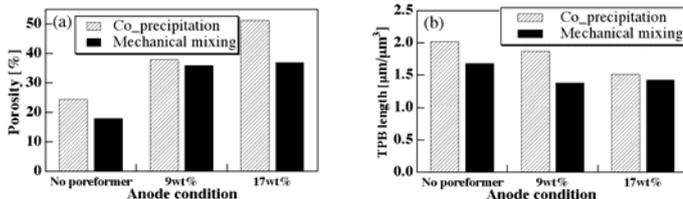


Fig. 3 Microstructure Parameters, (a) Porosity, (b) TPB length

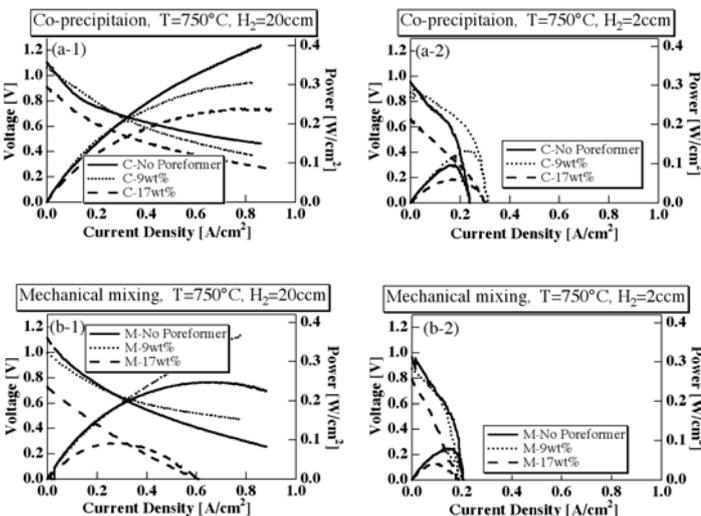


Fig. 4 Power generating characteristics, (a-1) C, $H_2 = 20$ ccm, (a-2)

C, $H_2 = 2$ ccm, (b-1) M, $H_2 = 20$ ccm, (b-2) M, $H_2 = 2$ ccm

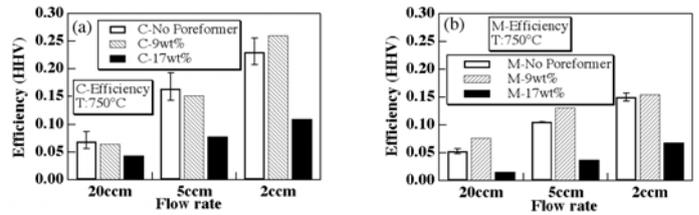


Fig. 5 Efficiency, (a) Co-precipitation, (b) Mechanical mixing

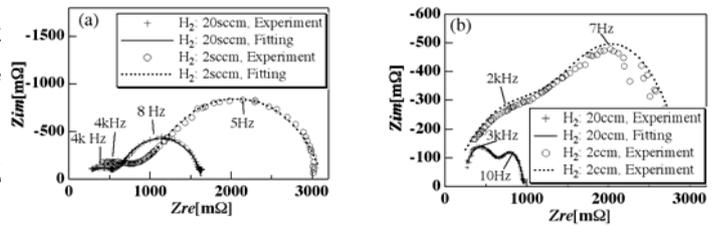


Fig. 6 Obtained impedance spectra and fitting circuit, (a) C-No poreformer, (b) C-9 wt %

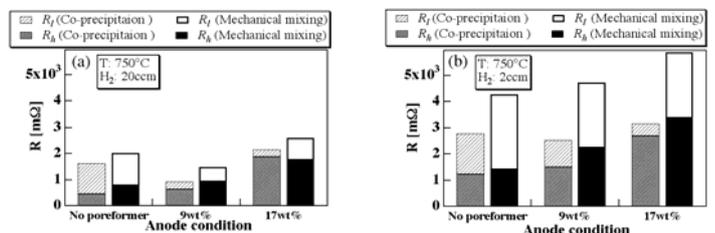


Fig. 7 R_h and R_l obtained by Cole-Cole plot fitting ($i = 0.10A$), (a) $H_2 = 20$ ccm, (b) $H_2 = 2$ ccm

5. 結論

燃料極支持円筒型 SOFC を作製し、燃料極微細構造の定量化を行った。発電性能として電流・電圧特性と交流インピーダンスを測定し、以下の結論を得た。

1. 共沈法セルは混合法セルに比べ高い出力密度が得られた。これは共沈法の細かい粒子構造、大きな空隙構造、Ni-YSZ 間、YSZ-YSZ 間の良好なネットワークが影響していると考えられる。
2. 造孔剤添加に伴い、活性化分極は大きくなり、共沈法においては濃度分極が小さくなる傾向が見られた。これは画像解析より求めた三相界面長さや空隙率とも定性的に一致した。
3. 混合法では造孔剤添加による濃度分極低減効果が得られなかった。
4. 高水素流量時には、三相界面が最も長く空隙率の小さい共沈法セルが最も高い出力密度を示した。低水素流量時には、高い空隙率と十分な三相界面を有する C-9 wt %が、燃料利用率、出力密度、効率ともに最大となった。

謝辞

本研究を行うに当たり、東京大学笠木伸英教授、セイミケミカル(株)、(株)環境セラミックスリサーチ、昭和シェル石油(株)の御協力を得た。記して謝意を表す。

参考文献

- [1] C, -H. Lee. *et al.*, 1997, *Solid State Ionics*, **98**, pp. 39-48.
- [2] J, -H. Lee. *et al.*, 2002, *Solid State Ionics*, **148**, pp. 15-26.
- [3] R, Barfod. *et al.*, 2007, *J. Electrochem. Soc.*, **154**(4), B371-B378