

低温作動固体酸化物形燃料電池実用サイズセルの残留応力解析

関西電力株式会社 出口博史

deguchi.hiroshi@c4.kepcoco.jp

関西電力株式会社は三菱マテリアル株式会社と共同で低温作動固体酸化物形燃料電池(SOFC)を開発している。低温での高い発電効率を確保するために、我々は電解質にランタンガレート系化合物(LSGMC)、燃料極にニッケルとセリアの複合体(Ni-SDC)、空気極にサマリウムコバルタイト系化合物(SSC)を使用している。現在セル1枚あたりの出力を上げることが目標として開発を進めているが、出力密度が上がると電池反応により発生する水蒸気や熱の量が増加するため、セルの耐久性を向上することが課題の一つとなっている。そこでセルの機械的特性を評価するために、我々は、放射光を利用して、実機のパネルセル(直径120mm)の燃料極、空気極およびそれらに覆われた電解質の残留応力を求めた。

図は高出力運転後のセルの残留応力分布を示す。図の横軸はパネルセルの中心から測定点までの距離であり、0mmはセルの中心部を、55mmはセル縁部を示す。電極については、燃料極(SDCおよびNi)にはほとんど応力はなく、空気極(SSC)には中心部で200MPa程度の引張応力が存在した。電解質については、燃料極・空気極の両面で圧縮応力が存在し、特に燃料極側のセル中心部付近で450MPa程度の大きな圧縮応力が存在した。また、セルの広い範囲で燃料極側の方が空気極側よりも高い圧縮応力を有していた。

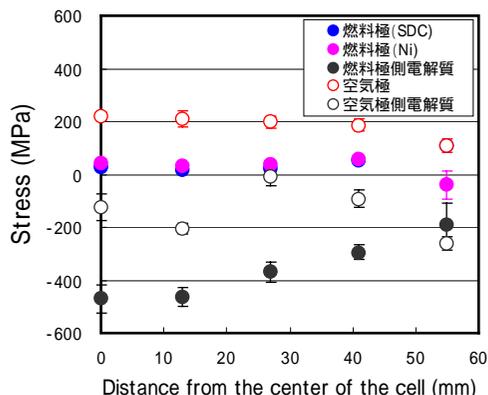


図. 高出力運転後セルの残留応力分布

低温作動固体酸化物形燃料電池 実用サイズセルの残留応力解析

関西電力株式会社

出口博史、吉田洋之、窪田善之、川野光伸、
橋野幸次、稲垣 亨、今井義博

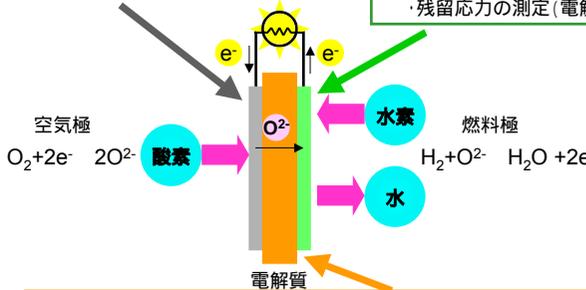
第4回 SPring-8産業利用報告会 平成19年9月11日~12日 於:総評会館

空気極に対するSPring-8適用例

- ・雰囲気ガスが材料構造に与える影響の解明(セル昇温過程における電子導電性の低下防止)
- ・残留応力の測定(反りや割れの防止)

燃料極に対するSPring-8適用例

- ・噴霧熱分解法におけるミセルの熱分解過程の解明(電子・イオン導電性の向上)
- ・添加ルテニウムの化学状態の解明(反応活性の向上)
- ・残留応力の測定(電解質との密着性向上)



電解質に対するSPring-8適用例

- ・ドーパント種がイオン導電率に与えるメカニズムの解明(高イオン導電率を有する材料設計への指針)
- ・残留応力の測定(反りや割れの防止)

背景

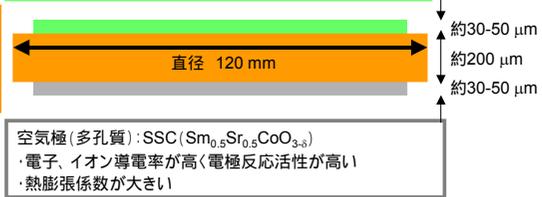
開発中のランタンガレート系セル(九州大石原教授・三菱マテリアル・関西電力 共同開発品)

燃料極(多孔質): NiO-SDC(還元前), Ni-SDC(還元後)
(SDC: Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ})

- ・電極反応活性が非常に高い
- ・Ni, SDCともに酸化・還元による膨張・収縮が生じる

電解質(緻密体): LSGMC
(La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_{3-δ})

- ・800 以下でのイオン導電率が高い
- ・機械的強度が弱い



空気極(多孔質): SSC(Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ})

- ・電子、イオン導電率が高く電極反応活性が高い
- ・熱膨張係数が大きい

SOFCの実用化に向けた課題: 耐久性向上、低コスト化

- ・耐久性の向上
- ・低コスト化

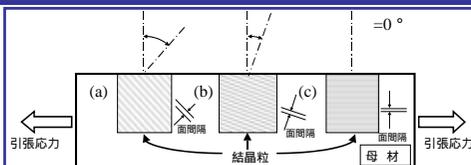
構成部材の減少 セルあたりの出力の増大

過酷な運転条件(多大な熱と蒸気が発生)

運転中にセルが受ける機械的応力を評価する必要がある

機械的応力を評価するため、実用サイズセルを対象に、燃料極、空気極、電解質の残留応力測定を実施

X線応力測定の実験

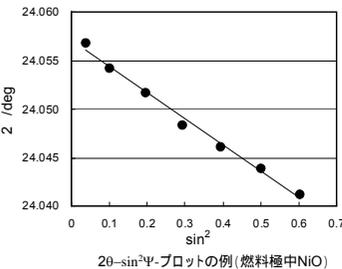


同じ結晶面であっても、引張応力が存在していれば、面間隔(d)は

$$d(a) > d(b) > d(c)$$

試験片を傾斜させ、X線回折法で、異なる傾斜角(ψ)をもつ面間隔を区別して測定

引張応力が存在する場合、傾斜角が大きいとd値が広い面を測定することになるので、回折ピーク位置は低角側にシフト



ピーク位置がシフトする方向から引張状態、圧縮状態を区別できる

シフトの大きさから引張応力の強さが分かる

横軸にsin²ψをとり回折ピーク位置をプロットすると、理論上直線に乗り、その勾配は応力値に比例する。

勾配 = 存在する応力 × 材料固有の定数

理論式

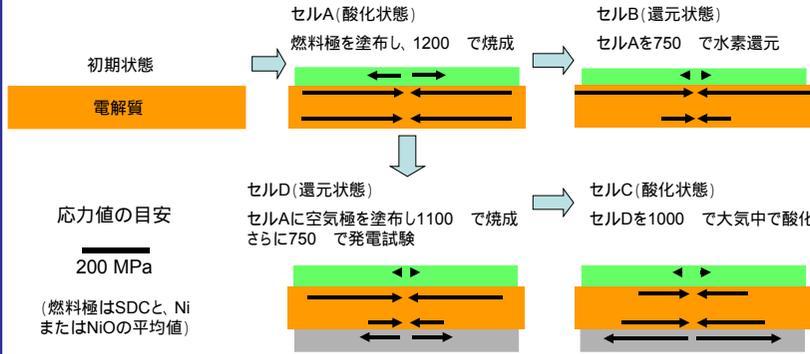
$$2\theta = 2\theta_0 + \frac{2(1+\nu)\sigma}{E} \tan\theta_0 \sin^2\psi + \frac{4\nu}{E} \tan\theta_0 \sigma + 2\theta_0$$

プロットの勾配

求める応力値

変がない場合のBragg角

セル中心部における侵入深さ15 μmの残留応力測定結果



セルの状態によらず、燃料極、空気極には引張応力が、電解質には圧縮応力が存在。

焼付け直後の燃料極に存在した引張応力は、還元により体積が縮小(NiO → Ni)するにもかかわらず、大きく緩和。

空気極の引張応力は全体的に燃料極よりも大きい。

電解質の圧縮応力はセルの状態によって複雑に変化。

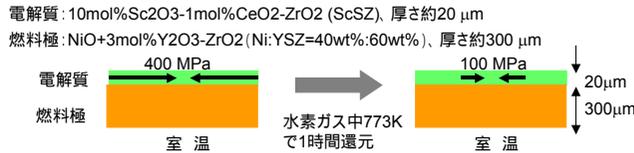
目的

高出力運転後を含む各種の運転履歴を有するセルを対象に、燃料極、空気極、燃料極側電解質、空気極側電解質の各部の応力を測定し、運転状態がセル残留応力に及ぼす影響を解析する

1枚のセルに対し複数のポイントで測定することでセル面内の応力分布を明らかにする。

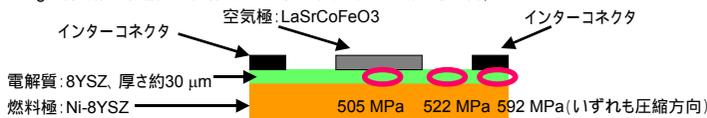
文献報告例 いずれも材料やセルの構成が異なる

鷲見他、材料、Vol. 54、440(2005)



矢加部、「先端材料の応力評価へのSPring-8の利用」講演会要旨集

(SPring-8利用推進協議会 放射光応力測定研究会、2003年4月25日)



測定したセル

セル1：電極焼付け後セル

燃料極を1100～1300 °Cで焼き付けた後、空気極を1000～1200 °Cで焼き付けたもの

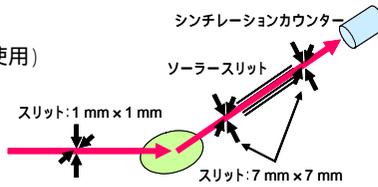
セル2：初期試験後セル

セル1を温度750 °C、出力0.3 A/cm²で約5分運転したもの
(供給ガス)燃料極側：水素、空気極側：air

セル3：高出力運転後セル

セル2を温度750 °C、出力0.5 A/cm²で約5分運転したもの
(供給ガス)燃料極側：水素、空気極側：air

利用したビームライン: SPring-8 BL16XU
 X線エネルギー: 37 keV
 測定上の侵入深さ: 15 μm (侵入深さ一定法を使用)
 測定ポイント: 0 mm (中心部)、13mm、27 mm、
 41 mm、55 mm (端部) の5箇所
 (セルによっては3箇所)



利用した回折面

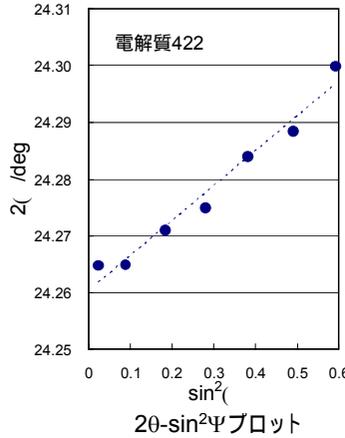
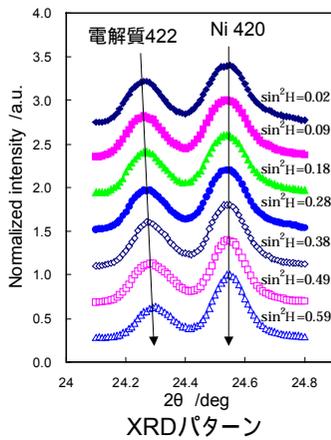
	回折面	$2\theta_0$ /deg
空気極	SSC	332 23.83
電解質	LSGMC	422 24.29
燃料極	NiO(酸化時)	511/333 24.05
	Niメタル(還元時)	331 23.95
	SDC	622 23.59

各材料の測定面に対するX線の弾性定数は別途測定。
 測定されたピークはGaussian関数でフィッティングし、
 ピーク位置を求めた。

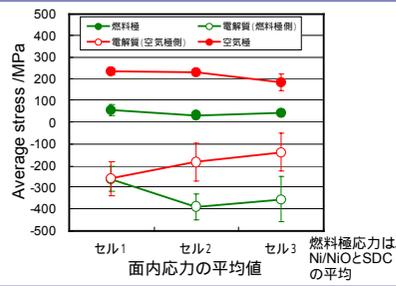
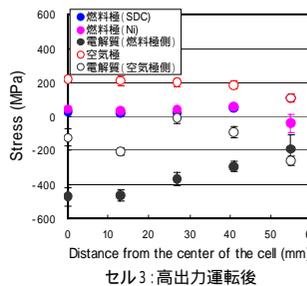
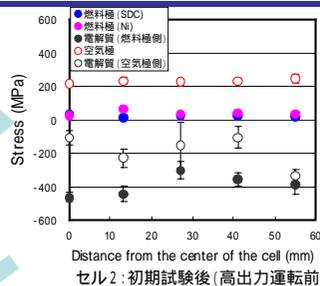
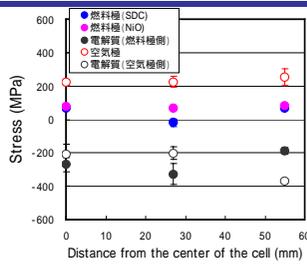
XRDパターンおよび $\sin^2\Psi$ プロットの例

試料は高出力試験後セル(27mm位置)で、燃料極側電解質422ピークを測定したもの
 (電解質422ピークを正確にフィッティングするためNi 420もあわせて測定)

$\sin^2\Psi$ が増加したとき、電解質のピークは高角側へシフトしているが燃料極中ニッケルのピークはほとんどシフトしていない → 電解質には圧縮応力が存在し、ニッケルにはほとんど残留応力が存在していないことが示唆



運転履歴が異なるセルの応力測定結果



燃料極と空気極の違い

1. 応力値の推移

燃料極: 焼付け直後の引張応力は初期試験(還元)によりほぼ緩和され、その後の高出力運転でも緩和状態を維持

空気極: 塗布乾燥後の引張応力は初期試験で緩和せず、高出力運転でやや緩和

相違点 空気極は燃料極よりも緩和しにくい

共通点 焼付け直後に最も強い引張応力が存在

2. 応力分布

共通点 高出力運転後の端部を除き応力分布はほぼ均質

考察(2)

電解質燃料極側と空気極側の違い

1. 応力値の推移

燃料極側: 初期試験により圧縮応力がセル全体的に増加

空気極側: 初期試験、高出力運転それぞれで圧縮応力がセル全体的にやや低下

相違点 初期試験後セルの応力増減方向が逆

→ 初期試験中のいずれかの時点で電解質にかかる負荷が大きかったことが示唆

2. 応力分布

燃料極側: 高出力運転後に端部に近いほど応力が低下する形で応力分布が発生

空気極側: 系統だった応力分布は見られない

相違点に見えるが、データのばらつきによる可能性もあり、今後検討

まとめ

電極について

- 燃料極、空気極ともに、焼付け直後に最も高い引張応力が存在することがわかった。
- 燃料極の方が空気極よりも緩和しやすい性質を持つことがわかった。
- 燃料極、空気極ともに、セル面内の応力分布はほとんど存在しないことがわかった。

電解質について

- 燃料極側と空気極側とで初期試験後セルの応力増減方向が逆であり、試験中のいずれかの時点で電解質にかかる負荷が大きかったことが示唆された。

謝辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)殿事業「固体酸化化物燃料電池システム技術開発」として実施されたものであり、NEDO殿および関係者各位に感謝の意を表します。