

SOFCの信頼性と構成材料の物理化学的・機械的特性

川田達也, 渡辺 智, 坂本 正, 井口史匡, 佐藤一永, 橋本真一, 小澤伸樹, 島崎智実
寺田賢二郎, 八代圭司, 雨澤浩史, 橋田俊之, 久保百司, 湯上浩雄, 水崎純一郎
東北大学

〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6

Effects of Physicochemical and Mechanical Properties of the Materials on Reliability of SOFC

Tatsuya Kawada, Satoshi Watanabe, Fumitada Iguchi, Kazuhisa Sato, Shin-ichi Hashimoto,
Nobuki Ozawa, Tomomi Shimazaki, Kenjiro Terada, Keiji Yashiro, Koji Amezawa, Toshiyuki
Hahida, Momoji Kubo, Hiroo Yugami, Junichiro Mizusaki

Tohoku University

6-6 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579

Abstract: Mechanical reliabilities of solid oxide fuel cells (SOFCs) have been evaluated on the basis of physicochemical and mechanical properties of the constituent materials at elevated temperatures. Mechanical properties at elevated temperatures under controlled atmospheres were measured by a resonance method and small-punch or four point bending tests. Oxygen potential profile and mechanical stress distribution in a cell were evaluated by a finite element method considering the microstructures of the electrode layers using a homogenization technique. Ionic/electronic mixed conductivity of the materials as well as oxygen nonstoichiometry were included in the calculation so that the oxygen potential profile inside the solid phases and then stress distribution were evaluated under steady state and transient conditions. Experimental techniques to verify the results of the simulations, e.g. in-situ Raman microscopy, cell deformation analysis, or acoustic emission measurements were developed depending on the design of the cell stack.

Keywords: SOFC, 信頼性, 酸素不定比性, 弾性率, 強度

1. 緒言

SOFCの本格的な普及に向けて、高性能化・低コスト化の取り組みがなされているが、いずれにおいてもセル・スタックの信頼性の確保が前提となる。特に機械的な損傷はセル全体の破損につながるため、長期にわたる運転や緊急停止などの苛酷な条件でも損傷を起さないう材料・構造の設計と、セルの信頼性の評価技術の確立が急務である。

セルの損傷リスクを判断するためには、運転条件下のスタック内部でセルに加わる応力を見積もり、それぞれ

の場所で材料が破壊に至るまでのマージンを評価することが有効である。SOFCでは、高温で焼結したセラミックス積層体の「セル」を室温で「スタック」や「モジュール」に組み上げ、これを再び昇温して燃料を供給し、発電を行う。このため、構成材料間の熱膨張差など、熱—機械的な効果が応力発生的重要原因になる他、サーメット燃料極の酸化還元や空気極の酸素空孔生成に伴う変形(還元膨張、化学膨張)などの化学—機械的效果、さらには、電極過電圧に伴う局所的な状態変化などの電気化学—機械的效果も考慮に入れる必要がある。加えて、用いる材料の弾性率や破壊強度、クリープなどの特性が、

運転雰囲気・温度によってどのように変化するかも知らねばならない。

このように、SOFCの信頼性を正しく評価するには、材料に関する多くの情報と、それらを適切に扱う計算手法が必要になる。近年このような観点に基づいてのSOFCの信頼性評価の研究も散見されるようになってきたが、データの蓄積はまだ十分とは言えない¹⁴⁾。

筆者らは、NEDO委託事業「固体酸化物形燃料電池システム要素技術開発」において、これらの精緻な解析を可能にするためのデータの取得、シミュレーション手法の開発、検証手法の確立を通して、SOFCの信頼性の評価の体系を形成することを目指して研究を進めてきた。本稿では、これらの成果の一部を紹介し、SOFCの信頼性評価の考え方について議論する。

2. 酸化物の酸素不定比性と還元膨張

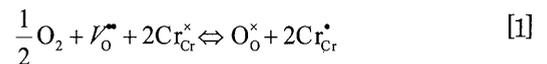
SOFCに用いられる酸化物の多くは格子酸素サイトに空孔を有するが、空気極やインターコネクト材料として用いられる遷移金属含有ペロブスカイト型酸化物や、燃料極サーメット等に使われるセリア系酸化物などは、作動温度・雰囲気に応じて平衡空孔濃度が変化する。酸素空孔の生成・消滅は、格子体積の膨張・収縮を伴い、応力の原因となる他、後述するように機械的特性をも変化させる。

酸素空孔濃度の測定には、微量重量天秤を用いる方法やクーロン滴定法などが用いられてきた。前者は、試料重量の温度・酸素分圧依存性から平衡酸素空孔濃度を見積もる手法、後者は、YSZなどの酸化物イオン導電体を用いて試料から電気化学的に一定量の酸素を汲み出し、対応する酸素ポテンシャルを起電力から求める方法である。これらの手法は、酸素空孔濃度の相対的な変化量を測定するものであるため、絶対値を決定するためには補助的な情報が必要となる。一般には、等温線上で空孔濃度の変化しない安定領域を、定比組成やイオンの安定価数などと結びつけて基準点を決定することが多いが、これらの安定領域が現れない系では、試料の還元分解での重量変化や、クエンチした試料のヨウ素滴定などの情報を用いる。

ペロブスカイト型酸化物については、これまでに、アルカリ土類金属で置換したLaCrO₃系、LaMnO₃系、LaCoO₃系など多くの酸化物について酸素不定比性の測

定が報告されている⁵⁾。ただし、前述した絶対値の見積もりの誤差などの原因により、複数のデータ間で必ずしも整合性がとれているわけではない。

酸素不定比性のデータをシミュレーションに用いるためには、これらのデータを温度と酸素分圧の関数として定式化することが求められる。各種の物性測定などから欠陥構造が明らかな場合には、欠陥化学的な知見に基づいた定式化が行われる。例えばLa_{1-x}Ca_xCrO_{3-δ}では、Cr上に局在化したホールを考慮して、酸化反応の平衡は以下の式で与えられる。

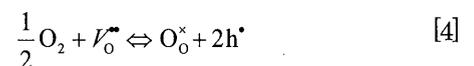


$$K_{ox} = \frac{a_o a_{Cr_{Cr}^{\bullet}}}{P(O_2)^{\frac{1}{2}} a_{V_o^{\bullet\bullet}} a_{Cr_{Cr}^{\times}}} \quad [2]$$

電価中性と格子点の物質収支を満たすように欠陥濃度間の関係を表すと、酸素空孔濃度 δ と酸素分圧との関係は、

$$\frac{1}{2}RT \ln P(O_2) = \Delta H^{\circ} - T \left[\Delta S^{\circ} + R \ln \left[\left(\frac{\delta}{3-\delta} \right) \left(\frac{1-x+2\delta}{x-2\delta} \right)^2 \right] \right] \quad [3]$$

のように、酸素空孔とホールの配置のエントロピーによって特徴づけられることがわかる。一方、La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ}では、電子はバンド伝導を示すため、非局在化したホールを考え



で欠陥平衡を表す。このため δ と $P(O_2)$ の等温線は

$$\frac{1}{2}RT \ln P(O_2) = \Delta H^{\circ} - T \left[\Delta S^{\circ} + R \ln \left(\frac{\delta}{3-\delta} \right) \right] \quad [5]$$

のように、酸素の定比組成でのみ平坦域を持つ。尚、実際のデータをフィッティングする際には、欠陥種間の相互作用や、欠陥生成に伴うフェルミ準位の変動による反応のエントロピーの変化を考慮した解析が行われる。

酸素空孔の生成によって生じる格子体積の膨張（化学膨張または還元膨張）については、高温X線回折や熱膨張率計による測定の結果が報告されている^{6) 7)}。これらの結果によれば、格子体積の変化は欠陥濃度とともに単調に増大することが多い。格子体積を決める原子間ポテンシャルの形状は、欠陥濃度で複雑に変化することが考えられるが、実用的には、温度と欠陥濃度それぞれの一次式として表すことで実験結果を表現している。

3. 高温・制御雰囲気下での機械的特性

応力解析にあたっては、セル構成材料の縦弾性係数（ヤング率）やポアソン比が必要となる。筆者等は、高温・制御雰囲気下で再現性よく測定が可能な共振法を用いた測定を行い、SOFCを構成する電解質、電極、インターコネクト材料等の測定を行ってきた。共振法測定には日本テクノプラス社製EG-HTおよびEG-HT-IIを用いた（図1）。これらのガス導入部に酸素-アルゴン系または水素-水蒸気系混合ガスの導入系を追加し、雰囲気制御を行った。

通常、アルミナなどのセラミックス材料では、ヤング率は温度とともに緩やかに低下する。ところが、SOFCを構成する酸化物材料には、酸素不定比性や相転移に伴って複雑な温度・雰囲気依存性を示すものが多い。

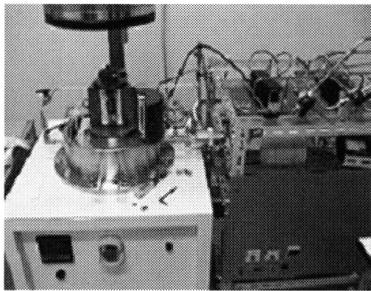


図1. 温度・雰囲気制御共振法測定装置

図2は、様々な電解質材料のヤング率の温度依存性を共振法で測定した結果を表している。セリア系材料の弾性率は、比較的単純な温度依存性を示すが、図3に示すように、還元雰囲気では酸素空孔濃度の増大に伴って減少する。還元雰囲気での変化は、格子定数に対して整理するとよく説明できることがわかっている⁹⁾。一方、ジルコニア系では酸素空孔濃度はほとんど変化しないにも関わらず、弾性率が大きな温度依存性を示す。この傾向は特にスカンジウム添加ジルコニアでは大きい。これらの安定化ジルコニアは、X線回折では立方晶を示しているが、低原子価カチオンの添加によって立方晶を安定化させていることから、局所的には歪んだ構造を取り易いと考えられる。中温域でのヤング率の複雑な温度依存性は、内部摩擦の増大を伴っており、局所的な歪みに対し酸素空孔の配置による応力の緩和などの機構が影響しているものと考えている。

(La,Sr)MnO₃系や(La,Sr)(Co,Fe)O_{3-δ}系の空気極材料では、弾性率はさらに複雑な温度・雰囲気依存性を示す⁹⁾。図4

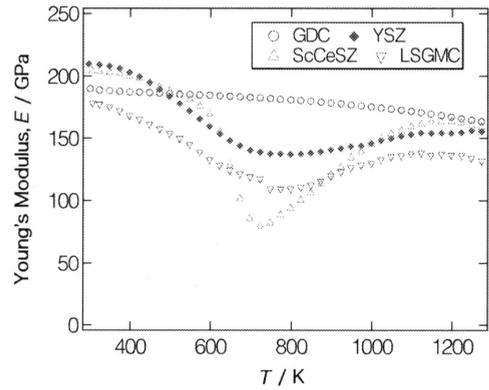


図2. 共振法によるヤング率の温度依存性（電解質材料）

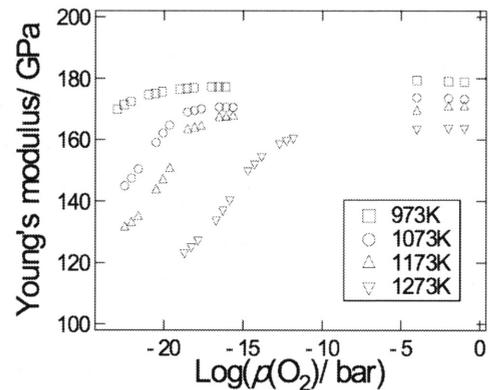


図3. 共振法によるヤング率の温度依存性 (Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ}) (T. Kushi et al. ECS Transaction 35, 1145 (2011)⁹⁾より転載)

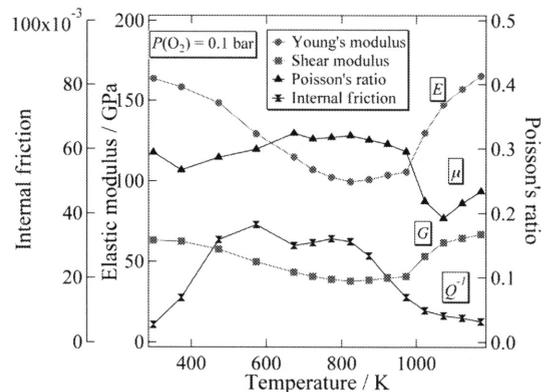


図4. ヤング率の温度・酸素分圧依存性（空気極材料）

はLa_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}の弾性率E、剛性率G、ポアソン比μ、内部摩擦Q⁻¹の、0.1 bar酸素雰囲気下での温度依存性を示す。弾性率の中温域での減少と、1000 K付近での急激な増大に特徴がある。1000 Kでの変化は、菱面体晶から立方晶への二次相転移温度と符合しており、変形のモードの多い菱面体晶から変形モードの少ない立方晶への変化によるものと考えられる。LaMnO₃系やLaCrO₃系ペロブスカイトでも菱面体晶から他の晶系に

相転移の際に弾性率の増大がみられている。 LaCoO_3 の菱面体晶相では、一定以上の応力の印加によって双晶変形を起こすことも知られている。当研究グループにおいても、ノルウェー科学技術大学のProf. Tor Grande、Prof. Mari-ann Einarsrudの協力のもと、 $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3$ 系の一軸圧縮試験を行い、双晶変形によると考えられるヒステリシスを伴う変形を観測した。共振法で見られた中温域での弾性率の変化は、このような双晶変形の影響による可能性も考えられる。

共振法は非破壊試験であるため雰囲気依存性などの測定においてメリットがあるが、動的な試験であるため、静的試験による挙動の確認も必要である。上記のような非線形的な変形挙動や、クリープ変形などが生じる材料では、SOFCの製造から運転の各プロセスでの信頼性を評価するためには、時間軸を含むデータの取得が必要になる。そこで本研究では、比較的小さな試験片での実験が可能な、スモールパンチ (SP) 法を主に用いて、曲げ試験、強度試験を実施している (一部の試料については通常の4点曲げ試験を併用している)。制御された雰囲気中でSP試験を行うために、図5.に示すように、Oリングシールによってガス流路を確保したアルミナ管上に薄片状の試料を載せ、この上面の中心部を、先端を曲率2mmのアルミナロッドで押して、試料の変形と破壊強度を測定した。

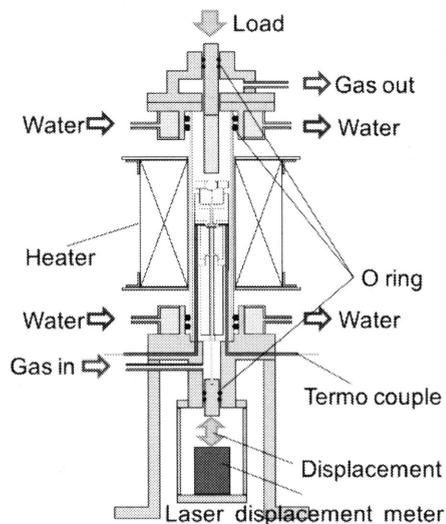


図5. ス環境制御高温スモールパンチ(SP)試験装置

図6.は、多孔質Niサーメットの变形から破壊までの挙動を応力-変位曲線として示している¹⁰⁾。空气中で室温または1073 Kで測定した破壊挙動は、脆性材料としての特徴的なものであるが、還元ガス中、1073 Kで測定したも

のは、延性的な挙動を示していることがわかる。この閾値はニッケルの含有量がある一定量を越えて導電率が急上昇する領域と重なっており、ニッケル粒子同士が相互に接触する領域でニッケルの延性変形の影響がみられるようになるものと考えている。このような現象は、還元処理したサーメット試料を室温において測定した場合には再現することができない。これはニッケルの延性が顕著になるのが400°C以上であるためと考えられる。雰囲気制御・高温での測定が重要であることが明らかとなった。

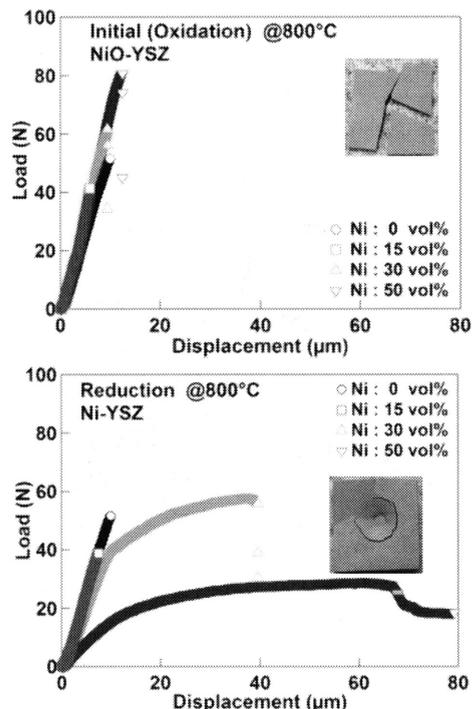


図6. Ni-YSZサーメットの応力-変位曲線

4. SOFCの応力・変形のシミュレーション

SOFCの機械的損傷の発生リスクは、材質、スタックの構造、および起動・停止や運転の順序に大きく影響される。そこで、各種のセルの形状について、様々な運転条件でのセルのストレスや変形を数値計算によって予測し、信頼性を評価することを試みている¹¹⁾。

先に述べたように、SOFCに用いられる材料には酸素不定比性を示すものが多く、欠陥生成を考慮して材料の熱・化学歪みを見積もることが必要である。そのため、シミュレーションにおいては、応力や変形の計算に先立って各種の条件でセル内部に発生する酸素ポテンシャルの分布を計算し、材料が置かれる雰囲気を選定する。

セル材質中の酸素ポテンシャルは、固相内部の電子・イオン輸送特性、気孔内のガス拡散、界面での化学/電気化学反応速度によって決まる。このうち、固相中の輸送については、多くの場合、各材質を電子、イオンのいずれか一方の導電体として取り扱う。しかしセルに用いられている材料には、CeO₂系のNiサーメットアノードや、混合導電性を有するLSGMC電解質など、電子・イオンの両方の輸送を扱わねばならないケースがある。そこで本研究では、すべての固相を統一的に電子・イオン混合導電体として扱い、以下の連成方程式で表現することとした。

$$\frac{c_{chem}}{-2F}(\dot{\eta}_{O_2} - 2\dot{\eta}_e) = -\nabla \left\{ -\left(\frac{\sigma_{O_2}}{-2F} \right) \nabla \eta_{O_2} \right\} + j_F \quad [6]$$

$$\frac{c_{chem}}{-2F} \left\{ -(\dot{\eta}_{O_2} - 2\dot{\eta}_e) \right\} = -\nabla \left\{ -\left(\frac{\sigma_e}{-F} \right) \nabla \eta_e \right\} - j_F \quad [7]$$

ここで、 η_e 、 η_{O_2} は、それぞれ電子および酸化物イオンの電気化学ポテンシャル、 σ_e 、 σ_{O_2} は電子、酸化物イオンの導電率、 j_F は気相との間の酸素の出入りに伴うファラデー電流、 c_{chem} は化学容量を表している。ここで化学容量とは、酸素ポテンシャル変化に対する酸素空孔濃度の変化量を示している。これらの値を計算に含めることにより、起動、停止、発電、緊急停止などの様々な動作モードでの酸素ポテンシャル分布の時間変化を計算することが可能となった。ファラデー電流は、酸素界面をはさんでの酸素ポテンシャルのギャップの関数として、Butler-Volmer式と同形の経験式を用いて表した。

また、SOFCの構成要素としては電極、多孔質支持体など、複雑な微細構造を持つものがある。そこでマクロ構造での解析においては、多孔質層を成す材質の物性値と構造とを用いて計算したパラメータを用いることで、均質な材質とした扱った。

応力シミュレーションの実施例を図7.に示す。ここでは、電解質にLa_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O₃、カソードにLa_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃、アノードにNi-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}サーメットを用いる電解質支持平板セルを想定し、800°Cにおける電解質周辺部分での周方向応力を規格化した値として示した。LSGMC電解質は酸化物イオン導電率が電子導電率に比べて大きいため、内部での酸素ポテンシャル分布は、マイナーキャリアである電子の導電率によって決定される。LSGMCの電子導電ではホール伝導が主である

ため、これが小さくなる還元雰囲気側で急峻なポテンシャル勾配がつく。格子体積は酸化側で収縮、還元側で膨張するため、電解質内部では酸化側に近づくに従って引張り応力が強くなる傾向にある。さらに(La,Sr)CoO₃空気極は熱膨張係数が大きいため、電解質の空気極側により大きな引張り応力を誘起する結果となった。また、セル中心部分の温度が周辺部にくらべて高くなるような温度分布をセル平面内部に与えると、周辺部での周方向応力がさらに増大する。これらのことから、平面内の温度分布が損傷のリスクに大きく影響することも明らかとなった。

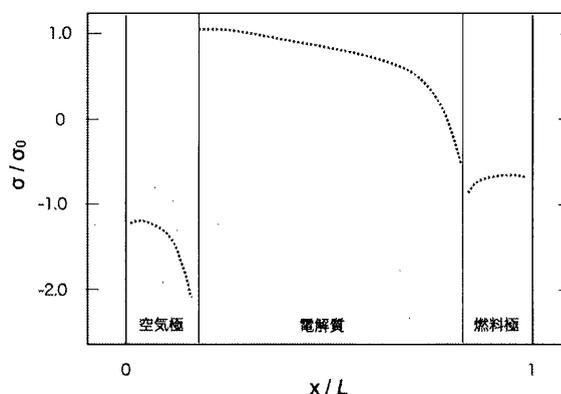


図7. LSGMC電解質支持円形平板形SOFCの応力計算例
規格化した周方向応力の厚さ方向への分布

一方、円筒形や筒状平板型で、一部にインターコネクトを有する所謂縦編型セルの場合、長手方向の拘束が小さいスタッキング形式をとるので、温度分布に対する許容度が大きい。ただし、セルの非対称性によってたわみなどの変形が生じる可能性があり、セル間の接続状態の健全性を確保する工夫が必要となる。

円筒や筒状平板の絶縁体基板の上に複数のセルを構成するSegmented-in-series形スタックでは、マクロなセルの変形が問題となることは少ない。電解質膜、またはインターコネクト部分の膜作製の健全性が確保されていれば、機械的損傷のリスクは比較的小さい形態であると考えられる。

5. 機械的損傷のその場検出

SOFCの動作はホットボックス内で行われるため、損傷が発生した場合にも、それがいつ、どこで発生したのかが分かりにくい場合が多い。そこで、損傷の発生を「そ

の場合」検知する手法として、アコースティックエミッション(AE)の適用を試みている。AEは亀裂の生成や材料の擦れによって生じる弾性波を被検体に接触させた圧電セラミックスセンサを用いて測定するものであるが、SOFCの動作温度で直接測定することは困難であるため、セルの集電板やガスマニフォールドなどに導波ロッドを設けて室温付近まで振動を取り出した上で測定する。図8は、セルを苛酷試験によって損傷を発生させた際に見られたAE信号の例である。(a)や(b)のような突発的で強度の大きな信号は亀裂の発生時に発生していた。(b)のほうが信号の持続時間が長く、損傷によって大きなエネルギーが解放されたと考えられる。(c)の信号の発生時には、目立った損傷はみられず、セル変形に伴う擦れなどの原因によるものと推察される。

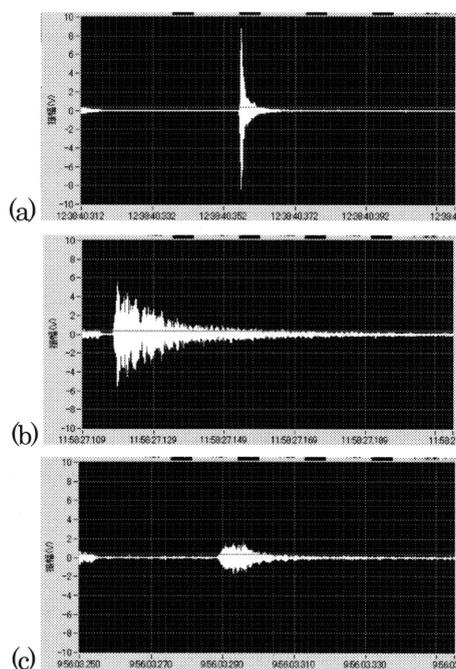


図8. SOFCの損傷時のAE信号の例

また、損傷に至る以前に、そのリスクを評価するためには、前述のシミュレーションで予想された最大応力の発生箇所について、その場測定により、実際の状況を確認することが効果的である。応力のその場測定法としては、XRDによるもの、ラマン分光法によるものが考えられる。後者は応力を検出する対象の材質が限られるが、セリアなど強いラマン信号が得られる系では、マイクロメートル領域の分析やファイバーを用いた解析も原理的には可能であり、有効な手法である。

6. まとめ

固体酸化物形燃料電池の機械的な信頼性を評価するために、高温・制御雰囲気下での物理化学的・機械的特性の取得、酸素不定比性や混合導電性を考慮したポテンシャル分布や応力分布のシミュレーション手法の確立、さらにはその検証手法の開発を行ってきた。これまでに、信頼性評価の素地は構築できたと考えている。ただし、材料の非弾性的な変形を含む解析や、長期間運転後の形態変化といった、時間軸を含む解析については基礎データの蓄積が十分ではなく、実施が困難なケースも多い。実際のセルの挙動はこれらの性質に大きく影響されるため、今後もこれらの活動を継続していく必要がある。

謝辞 本研究はNEDO委託事業「固体酸化物形燃料電池システム要素技術開発」の一部として行われました。

参考文献

1. T. Kawada, S. Watanabe, S. Hashimoto, T. Sakamoto, A. Unemoto, M., Kurumatani, K. Sato, F. Iguchi, K. Yashiro, K. Amezawa, K. Terada, M. Kubo, H. Yugami, T. Hashida, J. Mizusaki, ECS Trans. 25, 467 - 472 (2009)
2. A. Nakajo, F. Mueller, J. Brouwer, J. Van herle, D. Favrat, Int. J. Hydrogen Energy, 37, 9249-9268 (2012)
3. H. Yakabe, T. Ogiwara, M. Hishinuma, I. Yasuda, J. Power Sources, 102, 144-154 (2001)
4. A. Atkinson, T. M. G. M. Ramos, Solid State Ionics, 129, 259 (2000)
5. J. Mizusaki, Solid State Ionics, 52, 79-91 (1992)
6. S. R. Bishop, K. R. Dunkan, E. D. Wachsman, J. Am. Ceram. Soc., 93, 4115-4121 (2010)
7. M. Kuhn, S. Hashimoto, K. Sato, K. Yashiro, J. Mizusaki, Solid State Ionics, 195, 7-15 (2011)
8. T. Kushi, K. Sato, A. Unemoto, J. Amezawa, T. Kawada, ECS Trans. 35, 1145-1149 (2011)
9. Y. Kimura, T. Kushia, S. Hashimoto, K. Amezawa, T. Kawada, J. Am. Ceram. Soc. in print.
10. 渡辺智, 佐藤一永, 鋤納伸治, 井口史匡, 八代圭司, 雨澤浩史, 湯上浩雄, 橋田俊之, 水崎純一郎, 川田達也, 機械学会論文集A編, 掲載予定
11. K. Terada, T. Kawada, K. Sato, F. Iguchi, K. Yashiro, K. Amezawa, M. Dobo, H. Yugami, T. Hashida, J. Mizusaki, H. Watanabe, T. Sasagawa, H. Aoyagi, ECS. Trans. 35, 923-933 (2011)