

氏名	さとう かず ひさ 佐藤 一 永
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成17年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)地球工学専攻
学位論文題目	セリア系固体酸化物燃料電池の機械特性評価法の開発に関する研究
指導教員	東北大学教授 橋田 俊之
論文審査委員	主査 東北大学教授 湯上 浩雄 東北大学教授 水崎 純一郎 東北大学助教授 川田 達也

論文内容要旨

本研究の目的は、SOFC 発電システムの早期実用化を目指し、SOFC の電気的特性および機械的特性を考慮した評価法および設計法を開発することにある。本論文ではセリア系 SOFC の機械特性評価法の開発に関する研究結果について述べた。

1. 緒言

燃料電池は化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するため、変換途中で熱エネルギーや運動エネルギーへの変換過程を含む既存の火力発電や原子力発電に比べ、高いエネルギー効率が得られる。このような効率の向上により環境への負荷を大きく低減できることが期待されるため、現在、活発に研究・開発が進められている。

燃料電池の中でも固体酸化物燃料電池(Solid Oxide Fuel Cells : SOFCs)は 800 °C ~ 1000 °C で発電を行う高温発電システムであり、発電効率を最大 70 %程度まで向上させることが可能な発電システムとして大きな期待が寄せられている。実用化に向け発電容量の増大し、それに伴いセル面積も大型化している。このセルの大型化が、セル作製段階での様々な不良を発生させる原因の一つとなってきた。また、長期間使用するにあたり機械的信頼性と耐久性の確保が極めて重要な課題である。SOFC の実用化には発電効率や発電容量を上げるだけでなく、信頼性の確保が極めて重要な課題である。

これまでの SOFC 研究・開発においては高発電効率を有する SOFC 開発に主眼が置

かれてきた。そのため、SOFC 構成材料ををはじめセル・スタック等の機械的性能評価法は実験をはじめとしてシミュレーションに関してもいまだ確立しておらず、その開発が急務である。そこで、本研究においては特に SOFC の機械的特性評価法の開発に主眼を置いて研究を行った。

2. 小型パンチ試験法を用いた希土類酸化物添加の機械的特性に及ぼす影響評価

機械的特性評価法である小型パンチ試験法を用いて、室温および高温環境下においてセリア系セラミックスの機械的特性評価を系統的に行った。また、二端子法を用いて酸素イオン導電率も評価し、機械的特性との比較を行った。

3つのセリア系セラミックスについて SP 試験により得られた縦弾性係数 E_{SP} と希土類酸化物の添加量の関係を図 1 に示す。また、二端子法により求めた $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ における $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ のイオン導電率と希土類酸化物の添加量の関係も併せて示す。

全てのセリア系セラミックスにおいて希土類酸化物を添加することにより、純 CeO_2 に比べて剛性が低下することが観察された。 Y_2O_3 の場合、 E_{SP} は添加量 15 mol% で極小値を示し、添加量 20 mol% で極大値を示した後に若干減少する傾向が見られる。 Gd_2O_3 については、添加量 20 mol% まで低下するが、その後は添加量の増加に伴い増加し、添加量 40 mol% でほぼ添加量 10 mol% と同等の値を示した。 Sm_2O_3 についてもほぼ Gd_2O_3 と同様の傾向を示している。

イオン導電率については縦弾性係数とは反対に、希土類酸化物の添加量の増加とともに伝導度は上昇し、15 mol% で極大値を示した後に、低下することが観察された。温度の上昇とともにイオン導電率は上昇するが $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ においても $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ とほぼ同じ傾向が見られた。また、室温環境における機械的特性の変化傾向は、本研究で用いた 3 種類の希土類酸化物の種類による顕著な差異はないことがわかった。

3. 分子動力学法による機械的特性の評価に関する検討

分子動力学法を用いて酸素イオン導電率および縦弾性係数のメカニズムの検討を行った。

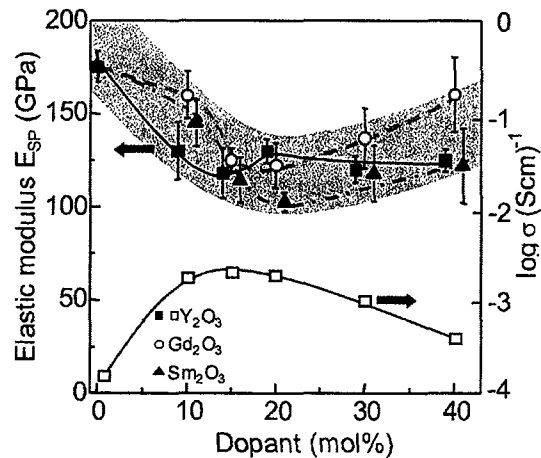


図 1 固溶量に対する縦弾性係数の変化およびイオン導電率変化

600 °C における $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{YO}_{1.5})_x$ ($x=0.10, 0.15, 0.20, 0.30, 0.40$) のイオン導電率の計算結果を実験値と比較して図 2 に示す。 $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{YO}_{1.5})_x$ に関し、酸素イオン導電率および縦弾性係数の Y_2O_3 の添加量に対する変化挙動が評価でき、本研究で用いたモデルおよびイオン間ポテンシャルの妥当性を示すことができた。

酸素イオン導電率については、 Y_2O_3 の添加量の増加に伴い、酸素空孔が増加するため酸素イオンのジャンプ運動は活発になるが、酸素イオンが通りにくい Y-Y ペアの存在確率は反対に増加するため、拡散の際に利用できる経路が少なくなることがわかった。このトレードオフ効果により導電率に極値が存在すると考えられる。YSZ もほぼ同様のメカニズムが報告されており、セリア系セラミックスも YSZ と同様のメカニズムで極値が存在するものと考えられる。

600 °C における $((\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{YO}_{1.5})_x$ ($x=0.10,$

0.15, 0.20, 0.30, 0.40) の縦弾性係数の計算結果を SP 法によって求めた実験値と比較して図 3

に示す。縦弾性係数については、 Y_2O_3 の添加量の増加に伴い、酸素空孔が増加するため材料の剛性は低下するが、剛性が高い Y-Y ペアの存在確率が反対に増加するため、カチオン間の剛性が高くなることがわかった。導電率同様、このトレードオフ効果により縦弾性係数に極値が存在すると考えられる。

4. AE 法を用いた模擬作動環境下における単セルの破壊特性評価

$(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$ 電解質自立膜形式単セルを作製し、AE 法を併用して酸素環境下と模擬作動環境下において熱負荷試験を行った。

用いた単セルについては、1000 °C の温度条件まで、構成要素間の熱膨張のミスマッチによる熱応力のみでは損傷がないことがわかった。

模擬作動環境下において AE 信号が検出され、試験後のセルを観察すると機械的破損

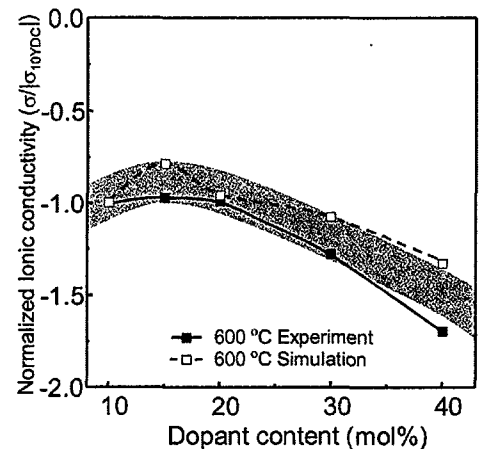


図 2 酸素イオン導電率の Y_2O_3 量依存性

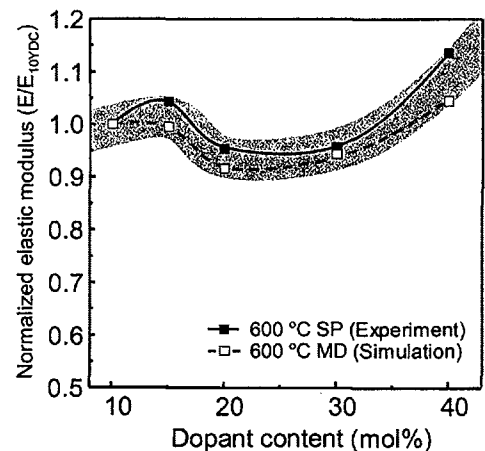


図 3 縦弾性係数の Y_2O_3 量依存性

が起きていたため、AE 法により SOFC 単セルの破壊を評価できることがわかった。SEM で試験片の断面を観察した結果、カソードの縦き裂、カソードと電解質界面近傍にはく離き裂そして電解質にたてき裂が観察され、破壊パターンは 3 種類あることがわかった。AE 信号の周波数解析を行った結果を図 4 に示す。カソードの縦き裂は $640^{\circ}\text{C} \sim 760^{\circ}\text{C}$ 、はく離き裂は $640^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ 、さらに電解質に発生する縦き裂は $660^{\circ}\text{C} \sim 720^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で発生することが推察された。

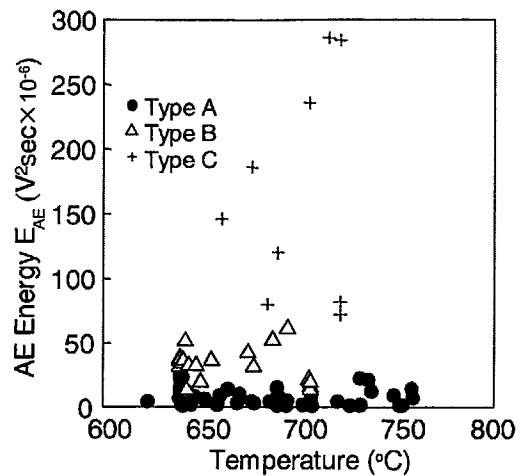


図 4 AE 周波数解析の結果

5. 有限要素法による単セルの応力評価と破壊条件の推定

20SDC 電解質型 SOFC 単セルを対象に、有限要素法を用いて作動環境下におけるセル内部の応力評価を行った。

熱応力および電解質の還元膨張を考慮した SOFC 単セルの応力解析手法を開発した。理論解析および実験との比較により本手法の妥当性が示された。

構成材料の破壊を判定するために $600^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ において電解質およびカソード内部に発生する最大周応力を FEM で求めたものを図 5 に示す。高温 SP 試験で得られたカソードおよび電解質の破壊強度 σ_{TSP} を内挿したものと $\sigma_{\theta\theta}$ を 5°C 毎に比較し、破壊判定を行った。その結果、カソードは 655°C 、電解質が 680°C で $\sigma_{\theta\theta}$ が σ_{TSP} を越えることがわかった。前章の実験結果と比較すると、カソードは 15°C 、電解質では 20°C の誤差であった。これにより SP 試験法で得られたデータではほぼ定量的にセリア電解質 SOFC 単セルの破壊を予測できることがわかった。

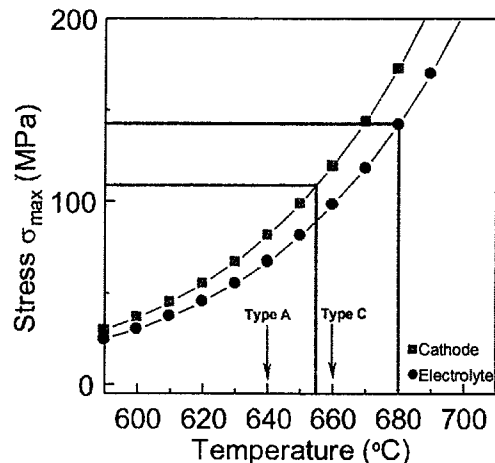


図 5 構成材料内部に発生する最大周応力

論文審査結果の要旨

固体酸化燃料電池 (SOFC) を実用化するためには、今後、十分な耐久性を確保するための検討が最も重要な課題の一つになるものと言われている。異なるセラミックス基材料で構成され、水素・酸素等の高温環境にさらされる SOFC においては、熱応力や構成材料と作動環境の相互作用に起因する応力が誘起されることが知られている。そのため電気的特性の評価に加えて機械的特性の評価に関する検討が耐久性を確保する上で必要不可欠な課題となっている。しかしながら、これまでの研究では SOFC の機械的特性に関する検討に関しては極めて限られている現状にある。本論文は、作動温度の低温化を目指してセリア系セラミックスを電解質とする SOFC を対象とし、構成要素材料の変形と破壊特性の評価ならびに模擬作動環境下における単セルの破壊機構の解明を行い、作動環境-材料間の相互作用を考慮した変形および応力解析と組み合わせることにより積層セル構造における破壊損傷の発生条件を推定する方法に関する検討を行い、それらの結果をまとめたもので全編 6 章よりなる。

第 1 章は序論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第 2 章では、セリア系セラミックスの機械的特性に及ぼす希土類酸化物添加の影響について、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Sm_2O_3 を添加物として用い、添加種および添加量を系統的に変化させた検討を行っている。スモールパンチ (SP) 試験法を用いて、縦弾性係数と破壊強度は添加量が 10~20mol% で最も小さな値を与え、電気導電率と負の相関関係にある傾向を見出している。また、この傾向は添加種によらないことを示している。

第 3 章では、分子動力学法を用いることにより、 Y_2O_3 を添加したセリア系セラミックスを対象として、 Y_2O_3 の添加量が電気導電率ならびに縦弾性係数に及ぼす影響を推定するための検討を行っている。Born-Mayer-Huggins ポテンシャルに基づき、従来の研究でも行われていた電気導電率の推定のみならず、縦弾性係数の Y_2O_3 添加量に対する変化挙動を予測できることをはじめて示している。これは極めて先導的な成果である。

第 4 章では、 Sm_2O_3 を添加したセリア系セラミックス (SDC) を電解質、NiO-20SDC をアノード、 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ をカソードとする電解質自立膜形式の単セルを作製し、アコースティックエミッション (AE) 法を併用した模擬作動環境下における破壊特性評価を行っている。単セルの破壊機構を明らかにするとともに、AE 法を用いることにより損傷発生条件を検出しその破壊過程を追跡し得ることを示している。これは有用な知見である。

第 5 章では、第 4 章で得られた単セルの損傷発生条件を、電解質の還元膨張を考慮した有限要素法による応力解析に基づき推定している。損傷の発生は、主として電解質の還元膨張によることを明らかにし、さらに第 2 章で述べた SP 法により決定した破壊強度をクライテリオンとして用いることにより、単セルの損傷発生条件を推定できることを示している。これは、重要な知見である。

第 6 章は結論である。

以上要するに本論文は、SOFC の耐久性を確保するための設計法の開発を目的として、破壊損傷発生条件を予測するための方法論を提案したものであり、地球工学ならびに材料工学の発展に寄与するところが少ない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。