

令和 2 年 7 月 1 日現在

機関番号：32503

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03149

研究課題名(和文) 固体酸化物形燃料電池の電極電解質一体焼成プロセスの解明と制御

研究課題名(英文) Controlling and understanding of the co-fired processes in Solid Oxide Fuel Cell electrodes/electrolyte

研究代表者

原 祥太郎 (Hara, Shotaro)

千葉工業大学・工学部・准教授

研究者番号：10401134

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：近年、固体酸化物形燃料電池の低コストな製造プロセスとして、電解質基板と電極とを同時に焼結させる一体焼結法が注目されているが、一体焼結法は収縮速度が異なる材料を同時に焼結させる複雑なプロセスのため、焼結後の電極の微細構造・機械的性質・マクロな変形特性は十分明らかとなっていない。そこで本研究では、集束イオンビーム走査型電子顕微鏡を用いて、一体焼結中の空気極/電解質界面近傍の微細構造変化を定量的に明らかにした。また、一体焼結体の弾性的性質や変形特性を予測できるキネティックモンテカルロ焼結解析コードを開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体酸化物形燃料電池の低コスト化を実現するためには、一体焼結製造プロセスの理解と制御が必要不可欠である。本研究では、トモグラフィー技術を駆使することで、一体焼結中に三次元的な内部構造が変化する様子を初めて明らかにした。さらに、一体焼結プロセス中の変形特性や機械的特性を予測できるシミュレーション技術の基礎を構築した。得られた知見と技術を発展させれば、一体焼結プロセスの最適化、高性能な電池製造の実現につながる。

研究成果の概要(英文)：Co-sintering of the electrode and electrolyte in solid oxide fuel cell is known as the promising technique, which can reduce the fabrication cost and time. However, the better understanding of its microstructure, mechanical property and macroscopic deformation after co-sintered electrode is still lacking. In this study, the change in three-dimensional microstructure during co-sintering of LSCF cathodes and GDC electrolyte are quantitatively characterized utilizing focused ion beam-scanning electron microscopy technique. In addition, the numerical technique, which can predict the microscopic deformation during co-sintering arising from the densification rate difference between two layers has been developed. Furthermore, a new computational approach that allows us to predict and design the elastic modulus of porous co-fired electrode is successfully presented.

研究分野：機械材料・材料力学

キーワード：固体酸化物形燃料電池 焼結 トモグラフィー マルチスケール 多孔構造 界面

## 様式 C - 19, F - 19 - 1, Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

固体酸化物形燃料電池(以下 SOFC)の電極は、電解質基板上で電極粉末材料を焼結することにより製造され、その界面近傍、数十ミクロン領域の多孔質微細構造が電気化学反応に参与する。よって、界面近傍の微細構造を理解することが重要となる。一方、近年、製造プロセスの低コスト化の観点から、電解質基板と電極とを同時に焼結させる一体焼結法が注目されているが、一体焼結は収縮速度が異なる材料を同時に焼結させる複雑なプロセスのため、一体焼結で得られる界面近傍の微細構造/マクロな焼結体の変形挙動/機械的特性は未だ明らかとなっていない。

### 2. 研究の目的

本研究の主な目的を以下に示す。

- (1) 一体焼結時の微細構造変化を明らかにするため、収束イオンビーム走査電子顕微鏡(FIB-SEM)を用いて、一体焼結中の空気極/電解質界面近傍の微細構造を三次元再構築化する。得られた構造を定量化するとともに、拘束焼結体とも比較し、その微細構造の違いを明らかにする。また、得られた焼結体の三次元微細構造をもとに、一体焼結の構造変化を予測するキネティックモンテカルロ法の簡易モデルを開発する。
- (2) 異なる電解質材料をマルチレイヤー構造にし、光学装置を用いた焼結過程のリアルモニタリング装置を用いて、一体焼結時の変形メカニズムを明らかにする。さらに、焼結中のそり変形の曲率と曲率速度を測定し、それらの時間発展を定量評価する。
- (3) 収束イオンビーム走査電子顕微鏡から得られた一体焼結体の実構造イメージデータをもとに、三次元有限要素法計算モデルを作成し、一体焼結体の機械的特性を算出する。ここでは、ヤング率といった機械的特性の密度依存性を評価するとともに、固相向きなどの微細構造の異方性がヤング率に与える影響を明らかにする。

### 3. 研究の方法

#### (1) FIB-SEMを用いた一体焼結体の三次元再構築化

GDCに1mol%の酸化銅を添加した電解質ペレットを900°Cで仮焼結させ、相対密度60%程度、直径10mm、厚さ1mm程度の基板を作製した。続いてスクリーンプリント法を用いてLSCFスラリーを(1mol%Cu-GDC)基板上に20 $\mu$ mほどの厚さで塗布した。その後、得られたLSCF/(1mol%Cu-GDC)サンプルを1000°Cで60分間一体焼結させた。つづいて、10分及び60分間一体焼結させたLSCF/(1mol%Cu-GDC)サンプルに対し、空隙部を樹脂埋めし、クロスセクションポリリッシャによる断面出しを行った後、FIB-SEM(JIB-4600F)を用いて界面近傍の連続SEM画像を取得した。ここでSEMの解像度とFIBのスライス幅はともに25nmとした。さらに、得られた連続断面画像に対し、トリミング・位置合わせ・二値化を行い、三次元再構築像を取得した。最後に微細構造解析を行い、密度(体積分率)・粒径・屈曲度ファクターといった構造パラメータを算出した。

#### (2) 一体焼結体の変形のその場観察

本研究ではまず、厚さ150 $\mu$ mのYSZテープ材を作製し、厚さ150 $\mu$ mのGDCテープ材と重ね合わせ、熱プレス機でマルチレイヤー構造にした。つづいて、200°Cで1時間有機剤を除去した。その後、常温から1300°Cまで10°C/minで焼結した。その間、管状炉の観察窓を通して試料形状を30秒間隔で撮影し、画像解析ソフトに取り込み二値化処理を行い、曲率の時間発展と曲率速度を測定した。

#### (3) 一体焼結体の微細構造を反映した機械的特性予測

本研究では、Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite(LSCF)の一体焼結体を対象とした。まず、FIB-SEMで取得したボクセルサイズ25nmの連続断面写真に対し、画像処理ソフトimageJを用いて適切なフィルタリング処理を行い、一辺150ボクセル程度の三次元構造モデルを作成した。続いて、メッシュ生成汎用ソフトHyperMeshを用いて多孔モデルに対し四面体メッシュを生成した後、汎用コードMarc Mentatで弾性有限要素法解析を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) FIB-SEMを用いた一体焼結体の三次元再構築化

空気極材料LSCFと電解質材料GDC一体焼結させたサンプルならびに、GDC基板上にLSCFを拘束焼結させたサンプルの収束イオンビーム走査電子顕微鏡(FIB-SEM)三次元再構築像について、焼結体界面近傍の空隙構造の三次元的な配向性を定量化した。図1に、異なる温度プロファイルで拘束焼結させた焼結体の三次元再構築像を、図2に一体焼結像を示す。まず、空隙の形状配向性を評価するため、SNOWアルゴリズムを用いて、空隙の三次元セグメンテーションを行った。セグメンテーション後、分割された数百から数千の空隙に対し、三次元楕円近似を施し、空隙配向性を統計的に見積もったところ、拘束焼結においては、界面並行方向に働く引張り応力の影響で、同方向の収縮率が低下するため、空隙が界面に対して垂直方向に伸びた形状をすることが明らかとなった。一方で、一体焼結においては、逆に圧縮応力の影響で、空隙が界面に対して並行方向に伸びた形状をすることがわかった。この傾向は、焼結が進展するほど顕著となることを明らかにした。

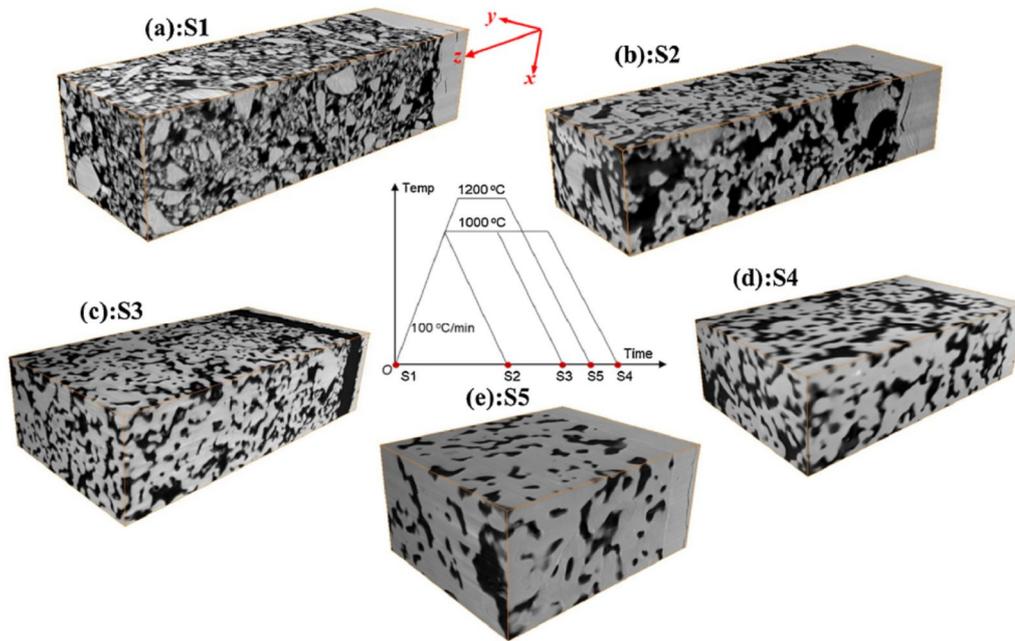


図 1. 拘束焼結体の FIB-SEM 三次元再構築像

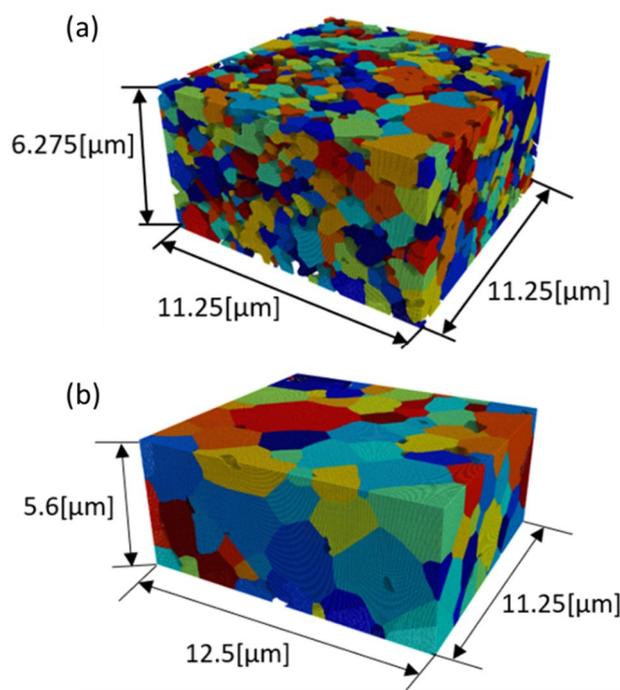


図 2. 一体焼結体の FIB-SEM 三次元再構築像 (a) 10 分焼結後, (b) 60 分焼結後

基板の影響なし

基板の影響あり

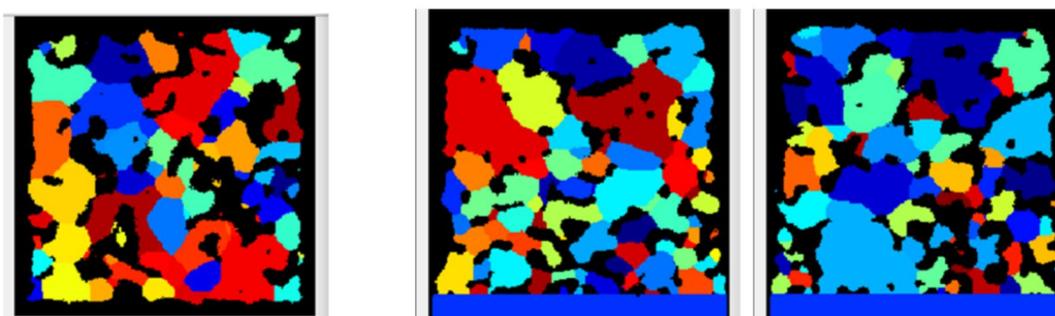


図 3. 基板の影響を簡易的に含めた焼結解析モデル

また、得られた実構造をもとに、簡易的に基板からの拘束の影響を含めたキネティックモンテカルロ焼結コードの開発に取り組んだ。ここでは、緻密化アルゴリズムの発生頻度について異方性を与え、かつ膜厚方向に依存性を持たせることで、応力の効果を簡便に取り入れた(図3)。簡易モデルであるが、本解析技術を用いれば、焼結中の微細構造を予測することが可能となる。本解析では、実験に合わせこむ形で基板の影響を取り込んだが、今後有限要素法などと連成させた、より高度な焼結モデルとすることで、さらに定量的な焼結挙動の予測が可能になると考えられる。

### (2) 一体焼結体の変形の様子観察

図4に800°Cから1300°Cまで昇温させた際の曲率速度の実測値及び理論予測値を示す。また、図5に1165°C(36.5分)の試料の形状をそれぞれ示す。実測では、800°C(0分)からGDCのみ収縮が始まるため、上に凸のそり変形が生じ、1060°C(26分)で速度が最大となる。1000°C(20分)からは、YSZの収縮が開始し、収縮速度差が解消され、1165°C(36.5分)で曲率速度もゼロとなる。その後、YSZの収縮速度が増加するため下に凸のそり変形が開始する。また全体として、理論予測値と実測値はおおむね一致することが確認できた。しかし、800°Cから1100°C間では、実験値が理論値より大きくなった。これは、実測ではテープ材内部有機物が低温時(400°C近傍)に揮発し、両材料の収縮速度差によって初期のそりが生じること、さらに理論モデルでは線形粘性体を仮定しているが、800°Cから1000°C間ではYSZは収縮せず、材料を粘性体とみなす仮定が成立しないためと考えられる。このような物性が遷移する領域における変形挙動の解明が今後の課題となることがわかった。

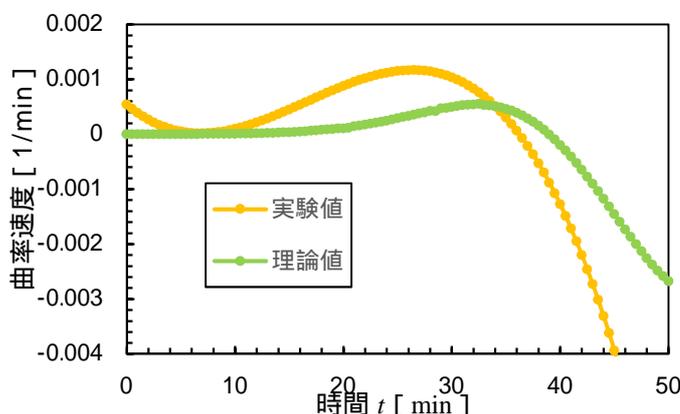


図4. 曲率速度の実測値及び理論予測値

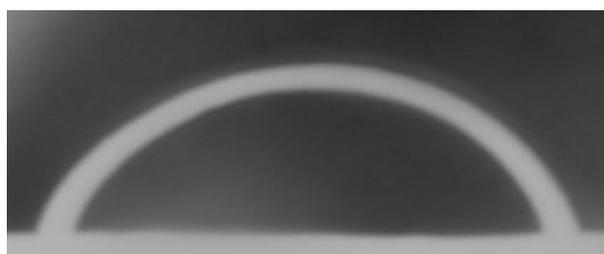


図5. 1165 (t=36.5 min) 時の試料の様子

### (3) 一体焼結体の機械的特性予測

LSCFペレット焼結体のFIB-SEM三次元再構築像とLSCF薄膜一体焼結体のFIB-SEM三次元再構築像から、ランダムに解析領域を抜き出し、各領域のヤング率を求め、実験値と比較した。図6に有限要素法解析モデル図を、図7にヤング率と密度の関係を示す。本研究で算出したLSCFのヤング率と、実験値とを比較したところ、広範囲の密度(50~100%)において、解析値と実験値はおおよそ一致した。このことから、本研究の解析手法は妥当であると考えられる。また、密度が増加するにつれ、ヤング率はほぼ直線的に増加しており、LSCFの密度とヤング率は比例関係にあることがわかった。また、製造方法の異なるLSCFペレットとLSCF薄膜では、ヤング率に明確な差は見られなかった。一方で、密度が80%以下になると、同じ製造方法であるLSCF膜でも、ヤング率のばらつきが顕著になった。このばらつきは、多孔体特有の構造の空間的ばらつきに由来するものと考えられる。

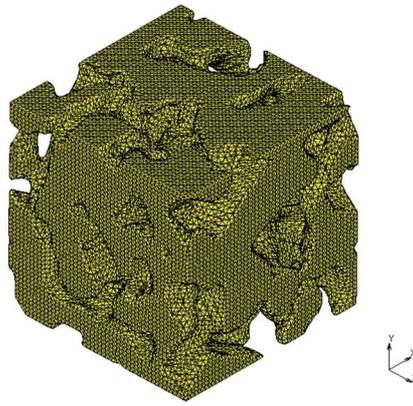


図6 LSCF 一体焼結体の有限要素法解析モデル

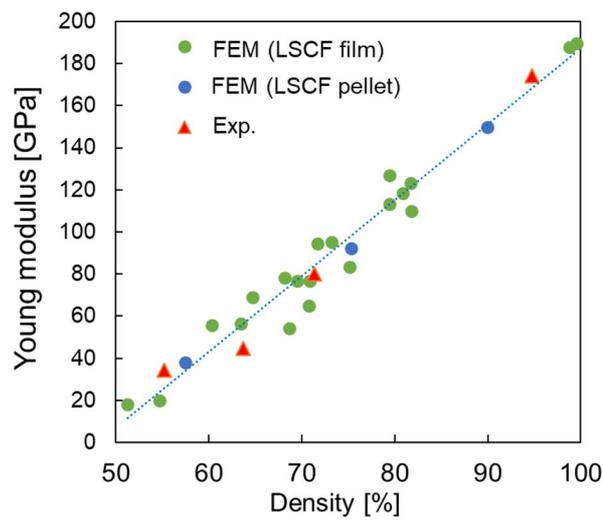


図7 FIB-SEM 構造から解析した LSCF 一体焼結体のヤング率

一体焼結体のような配向性のある微構造の弾性的特性を考察するため、離散要素法 (DEM) による粉末充填シミュレーションとキネティックモンテカルロ法 (KMC 法) による焼結シミュレーションを用いて、異方的な多孔構造データを生成後、得られた多孔構造体に対し三次元有限要素法 (FEM) モデルを作成し、その機械的特性を算出した。結果、配向性のある微構造の弾性的特性は、低密度時は異方的であるものの、焼結が進みその密度が 80% を超えると異方性が失われることがわかった。本解析技術を用いれば、実験をすることなく、任意の構造を出発点とした焼結体の弾性的性質を予測することが可能になると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Z. Yan, S. Hara, N. Shikazono, W. Negishi and A. Kajihara	4. 巻 39
2. 論文標題 Microstructure anisotropy of La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>0.8</sub> O <sub>3-δ</sub> film on rigid Gd <sub>0.1</sub> Ce <sub>0.9</sub> O <sub>1.95</sub> substrate during constrained sintering	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Euro. Ceram. Soc.	6. 最初と最後の頁 4850-4863
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.004">https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.004</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Z. Yan, A. He, S. Hara and N. Shikazono	4. 巻 198
2. 論文標題 Modeling of solid oxide fuel cell (SOFC) electrodes from fabrication to operation: Microstructure optimization via artificial neural networks and multi-objective genetic algorithms	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Energy Conversion and Management	6. 最初と最後の頁 11916
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.111916">https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.111916</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Z. Yan, A. He, S. Hara and N. Shikazono	4. 巻 190
2. 論文標題 Modeling of solid oxide fuel cell (SOFC) electrodes from fabrication to operation: Correlations between microstructures and electrochemical performances	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Energy Conversion and Management	6. 最初と最後の頁 1-13
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.04.002">https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.04.002</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Z. Yan, A. He, S. Hara and N. Shikazono	4. 巻 1
2. 論文標題 In-Silico Design of Functionally Graded Electrodes for Solid Oxide Fuel Cells	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ECS Transactions	6. 最初と最後の頁 2055-2064
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yan Zilin, Hara Shotaro, Kim Yongtae, Shikazono Naoki	4. 巻 42
2. 論文標題 Homogeneity and representativeness analyses of solid oxide fuel cell cathode microstructures	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 30166 ~ 30178
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.096">https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.096</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yan Z., Hara S., Shikazono N.	4. 巻 146
2. 論文標題 Towards a realistic prediction of sintering of solid oxide fuel cell electrodes: From tomography to discrete element and kinetic Monte Carlo simulations	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 31 ~ 35
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.10.035">https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.10.035</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 勝田昂平, 原祥太郎, Zilin Yan, 鹿園直毅
2. 発表標題 三次元数値シミュレーションに基づくSOFC多孔質材料のヤング率予測
3. 学会等名 第28回SOFC研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Hara, S. Kaneki, Z. Yan, N. Shikazono
2. 発表標題 Characterization of the microstructure anisotropy during co-firing in solid oxide fuel cell electrodes/electrolyte
3. 学会等名 MS&T19 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原祥太郎
2. 発表標題 ミクロ解析による固体欠陥モデリングとメゾ解析による燃料電池製造プロセス設計
3. 学会等名 先進複合材料・構造CAE研究部門セミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原祥太郎
2. 発表標題 実計測に基づく焼結中の微細構造予測シミュレーションとその応用
3. 学会等名 第104回フロンティア材料研究所講演会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yan, Z., He, A., 鹿園直毅, 原祥太郎
2. 発表標題 固体酸化物形燃料電池電極微細構造の最適化に関するモデリングフレームワーク
3. 学会等名 第24回動力・エネルギー技術シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原祥太郎
2. 発表標題 SOFC製造プロセスシミュレーションによる電極構造設計への取り組み
3. 学会等名 第122回触媒討論会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 金木咲良, 久保田直樹, 生嶋大暉, 原祥太郎, Zilin Yan, 鹿園直毅
2. 発表標題 SOFC電極電解質一体焼結プロセスにおける三次元微細構造変化のFIB-SEM評価
3. 学会等名 日本機械学会関東学生会卒業研究発表講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 久保田直樹, 金木咲良, 生嶋大暉, 原祥太郎, Zilin Yan, 鹿園直毅
2. 発表標題 SOFC電極電解質の一体焼結プロセスにおける三次元微細構造変化
3. 学会等名 第27回SOFC研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山根佑介, 岡部雅, 原祥太郎
2. 発表標題 酸化鉄添加によるNiO-YSZ混合粉末の緻密化促進効果
3. 学会等名 日本機械学会2018年度年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yan, Z., Hara, S. and Shikazono, N.
2. 発表標題 Microstructural Optimization for Solid Oxide Fuel Cell Electrode using Artificial Neural Networks and Genetic Algorithm
3. 学会等名 5th Asian SOFC Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山根佑介, 原祥太郎
2. 発表標題 NiO-YSZ混合粉末の焼結プロセスにおける酸化鉄添加効果
3. 学会等名 日本セラミックス協会2018年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Z. Yan, S. Hara, Y. T. Kim, N. Shikazono
2. 発表標題 Prediction of Microstructure Evolution of Solid Oxide Fuel Cell Electrodes during Sintering through Kinetic Monte Carlo Simulations
3. 学会等名 International Conference on Sintering 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 S. Hara, Z. Yan, Z. Jiao and N. Shikazono
2. 発表標題 Numerical Simulations towards Microstructural Design of Solid Oxide Fuel Cell Anodes.
3. 学会等名 International Conference on Sintering 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	鹿園 直毅  (Shikazono Naoki)  (30345087)	東京大学・生産技術研究所・教授    (12601)	