

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2015

課題番号：24686017

研究課題名(和文) 水素環境誘起ナノ欠陥の材料強度学的評価の体系化と燃料電池の信頼性向上に関する研究

研究課題名(英文) Systematization of Fracture Mechanics Evaluation for Hydrogen Environment Induced Nano Defect and Improvement of Reliability for Fuel Cells

研究代表者

佐藤 一永 (SATO, Kazuhisa)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50422077

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、固体酸化物燃料電池の構成材料であるセリア、ジルコニア系材料の力学電気化学(Mechano-electro-chemistry(メカノエレクトロケミストリー):MECh)特性に関する研究を中心に遂行した。特に、運転条件である酸化/還元勾配下での電池やスタックの機械的特性を実験・計算科学の両面から予測することに成功した。応力・変形解析では化学誘起膨張による応力を解析することに成功し、破壊の起点を簡便に知ることができた。本研究での目的である力学・電気化学連成効果を正確に予測することに成功し、研究の目的を達成できた。また、アクチュエータをはじめとする分野に応用展開を見いだすことができた。

研究成果の概要(英文)：In this project, we evaluated mechanical electrochemical (Mechano-electro-chemistry:MECh) properties of the components for SOFC comprised of ceria, zirconia, lanthanum gallate based electrolyte, and conducted experiments and numerical calculations to evaluate the mechanical properties of the single cell and stack/module under oxidizing/reducing gradient conditions. A stress analysis method taking chemically induced expansion into account was developed for SOFC system evaluation, and studies were conducted using this method to identify fracture conditions. The aim is to develop a foundation of SOFC design/evaluation methods which take into account mechanical and electrochemical factors.

研究分野：材料力学、無機材料、電気化学

キーワード：固体酸化物燃料電池 シェル その場観察 メカノエレクトロケミストリー 性能 信頼性 耐久性 不定比性 化学ポテン

1. 研究開始当初の背景

現在、普及している電池（電気化学デバイス）は、液体が主流となっているため、材料強度学的設計は必要ないものの、イオンのキャリアとなる液体の蒸発により寿命は短い。それに対して、電池の完全固体化は電池形状の自由度が高いことや電池の長寿命可能性があるため、サステナブル社会の実現に向け、従来の液体型電池では成しえない長時間高出力電源として最も寄与する可能性を秘めている。一方、液体ベースとした電気化学デバイスとは異なり、イオンや電子のやり取りとなる反応場が固・固相界面で行われているため、割れやはく離などの機械的な損傷は性能の劣化に直接的に影響を及ぼす。構成材料は金属材料などに比べて脆弱なセラミックス（酸化物）を用いるため、よりシビアな設計が求められている。従来の材料科学・電気化学を基にした設計に加えて、材料強度学的設計が必要となる。特に、従来の外部刺激である熱・外力に加えて化学・電気・熱反応を考慮する必要がある。

そこで、本研究では、従来の材料科学・電気化学・化学に加え材料力学を基にした設計をすることにより、性能と信頼性の両方を予測・最適設計できるモデルを構築することを目的とする。申請者は、科研費（若手スタートアップ：固体酸化物燃料電池の信頼性・耐久性評価手法および設計手法の開発（H18～H19年度））において、電池内部における化学ポテンシャル分布により燃料電池の内部に発生する応力が大きく変化することが明らかにした。また、科研費（若手B：化学ポテンシャル下における機能性酸化物の酸素欠陥とその機械的特性（H20～H21年度））において、高温で酸素欠陥量を制御し、欠陥量を凍結した状態で室温における機械的特性を評価し、欠陥量と弾性特性の理論化に世界に先駆けて成功した。ただ、凍結した材料は欠陥量は制御できるものの、欠陥分布（電子構造に起因）は凍結前の状態と異なることが実験的に明らかになっており、定量的かつ体系的に研究する動機に至った。

2. 研究の目的

本研究では、完全固体電池の実用化を目指して、主要構成材料であるセラミックス（機能性酸化物）の組成ならびに様々な物性や機能性（機械的特性・電気化学的特性・化学反応性等）が酸素圧（酸化・還元）・温度・電位・外力等の外部刺激により、変化する機構を明らかにすることを第1の目的とする。また、実際に完全固体型のデバイスを形成した際ならびに運転した際に発生する応力や電池の性能を極めて正確に予測するための応力・電気化学連成解析モデルを世界に先駆けて構築することで、電気化学デバイスの完全固体化を実現できるようにすることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、目的を達成するために以下の4つの研究課題を重点的に進める。初年度は主に科研費（若手B：化学ポテンシャル下における機能性酸化物の酸素欠陥とその機械的特性（H20～H21年度））で開発した装置を用いて、様々な外部負荷（酸素圧・温度・電位・外力）下での機能性酸化物の機械的特性（膨張率・弾性・強度）、イオン・電子伝導の評価を行う。実験条件とモデル化に向けた欠陥量の精密測定ならびに化学拡散係数の導出を行う。特に固体酸化物燃料電池(SOFC)ならびにリチウムイオン電池の構成材料であるCo, Mn, Ce, Li系化合物を対象に研究を進める。続いて、準備が整い次第、各研究テーマを進める。

研究(1)

欠陥、過剰量（酸素・格子）の精密測定ならびに化学拡散係数（化学緩和速度）の導出（a）微小重量天秤を用いた酸素・格子欠陥量の精密測定（Co, Mn, Ce, Li系化合物）を行う。

（b）重量変化と電気化学的計測より化学拡散係数を導出

研究(2)

複合環境下における（酸素圧・温度・電位・外力）機械的・電気化学的特性評価を行う。

研究(3)

結晶構造ならびに電子構造を分光法を用いて評価する。研究室および多元研施設で有するInsitu分光技術を用いて結晶構造ならびに電子構造の動的変化を評価する。研究(1)で得られた欠陥量・結晶構造・電子構造から機械的特性に関する定式化を行う。

研究(4)

電池内部の状態を化学ポテンシャルとして考えれば、発電状態により内部の化学ポテンシャル分布は動的に変化し、応力・電気化学的特性も簡単に解析可能となる。最初は、電池断面のポテンシャル分布を解析するが、最終的には面内のポテンシャル分布計算ならびに応力解析を行う。最終的には動的応力解析ならびに電気化学的解析モデルを構築する。

4. 研究成果

本研究では固体酸化物燃料電池を対象に、主に4つの研究に関して系統的に研究を遂行した。まず、初年度に研究(1)を中心に欠陥、過剰量（酸素・格子）の精密測定ならびに化学拡散係数（化学緩和速度）の導出や熱・化学特性の評価に成功した。また、計算化学での予測にも成功した。本研究課題に関し、3件の査読付き論文と1件の招待講演を発表した。続いて研究(2)に関しては、複合環境制御（酸素圧・温度・電位・外力）試験装置の開発に世界に先駆けて成功し、系統的な機械的・電気化学的特性評価を様々な材料に行った。特に酸素欠陥に起因する不定比性と破壊強度に関しては、これまで不明な点

が多く、定式化やシミュレーションが困難であったが、本研究により多くの材料で強度がシミュレートできる可能性を見出した。本研究課題に関し、4件の査読付き論文と2件の招待講演を発表した。続いて研究(3)に関しては、ラマン分光やX線回折技術をその場観察のように展開し、これまで、難しかったその場観察を行えるようにすることに成功した。研究(2)と同様に欠陥・構造・電気・化学・力学の連成効果に一步踏み込むことができた。本研究課題に関し、1件の査読付き論文と1件の招待講演を発表した。

最後に研究(4)に関しては、上述の研究成果を踏まえ、欠陥に重要な外的要因となる化学ポテンシャル分布を考慮した解析に注力した。計画では、明記しなかったセルの変形や破壊を中心としたその場観察手法の開発も進展し、想定以上の成果を挙げた。これは、数値シミュレーションの解となりうる重要な部分であるが、解答を得る手法の開発に成功したと言える。これまで、研究レベルで扱う小型セルでのみの再現性しか得られなかったが、今回、製造メーカーやスタックメーカーで扱う実機レベルの大型電池でも同等の再現性が確認でき、本手法や解析の一般性を明らかにすることができた。本研究課題に関し、3件の招待講演を発表することができた。論文化されていない部分も現在、執筆中もしくは投稿中であり、近々、公開できるものと思われる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計8件)

1. T. Taguchi, S. Watanabe, K. Sato, T. Hashida, High Temperature Strength and Elastic Properties of Doped Ceria under Various Oxygen Partial Pressures Electrolyte Materials, Fabrication and Performance, ECS Transactions, 査読有 (68)375-385(2015)
2. J.Xu . S. Bai, Y. Higuchi, N. Ozawa, K. Sato, T. Hashida, M. Kubo , Multi nanoparticle model simulations of the porosity effect on sintering processes in Ni/YSZ and Ni/ScSZ by the molecular dynamics method, J. Mater. Chem. 査読有, 321518-21527 (2015)Doi: 10.1039/c5ta05575j
3. R. Sakanoi. T. Shimazaki. J.Xu. Y. Higuchi. N. Ozawa. K. Sato. T. Hashida. M. Kubo, Different behavior of Young's modulus and fracture strength of CeO₂: Density functional theory calculations, JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, 査読有 140(12), 121102 (2014)Doi: 10.1063/1.4869515

4. Y. Shirai, S. Hashimoto, K. Sato, K. Yashiro, K. Amezawa, J. Mizusaki, T. Kawada, Crystal structure and thermal expansion behavior of oxygen stoichiometric lanthanum strontium manganite at high temperature, SOLID STATE IONICS, 査読有 256,83-88(2014)Doi: 10.1016/j.ssi.2013.12.042

5. J.Xu . R. Sakanoi, Y. Higuchi, N. Ozawa, K. Sato, T. Hashida, M. Kubo , Molecular Dynamics Simulation of Ni Nanoparticles Sintering Process in Ni/YSZ Multi-Nanoparticle System, JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, 査読有, 117(19), 9663-9672 (2013)Doi: 10.1021/jp310920d

6. M. Kuhn, S. Hashimoto, K. Sato, K. Yashiro, J. Mizusaki, Oxygen Nonstoichiometry and Thermo Chemical Stability of Perovskite Type La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ}, Journal of Solid State Chemistry, 査読有, 197, 38-45, (2013) Doi: 10.1016/j.jssc.2012.08.001

7. M. Kuhn, Y. Fukuda, S. Hashimoto, K. Sato, K. Yashiro, J. Mizusaki, Oxygen Nonstoichiometry and Thermo Chemical Stability of Perovskite Type La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-y}FeO_{3-δ} (y=0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1) Materials, Journal of the Electrochemical Society, 査読有, 160, F34-F42(2013) Doi:10.1149/2.05031jes

8. M. Kuhn, S. Hashimoto, K. Sato, K. Yashiro, J. Mizusaki, Thermo chemical lattice expansion in La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{1-y}FeO_{3-δ}, Solid State Ionics, 査読有, 241,12-16(2013) Doi:10.1016/j.ssi.2013.03.023

[学会発表](計7件)

1. K. Sato, Mechanical and Thermal Properties of Anode Materials for SOFCs under Redox Cycle Conditions, 13th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells: Materials, Science and Technology, 2016/1/24-26(USA, デイトナビーチ)招待講演
2. 佐藤一永, 燃料電池における高温強度研究の必要性, 材料学会高温強度部門委員会, 2015/5/22 (米沢, 山形大学) 招待講演
3. 佐藤一永, 固体電池開発における高温その場観察と情報処理技術の必要性, 安全安心な社会を築く先進材料非破壊計測技術シンポジウム, 2015/3/16 (那覇, 沖縄県青年会館) 基調講演
4. K. Sato, Nano Scale Design of Solid Oxide Fuel Cells for Improvement of Reliability and Durability, Nano S&T 2014 BIT 's 4th Annual World Congress of Nano Science & Technology 2014 for Nano

Science & Technoligy, 2014/10/31 (中国, 青島) 招待講演

5. 佐藤一永, 固体電池の開発における材料強度学と情報科学の必要性, 最先端電池基盤技術コンソーシアム 燃料電池分科会セミナー, 2014/10/3(仙台, 東北大学)招待講演
6. 佐藤一永, 固体酸化物燃料電池用構成材料の機械的基礎物性研究, 日本熱測定学会第49回説測定討論会, 2013/10/31-11/2 (千葉, 千葉工業大学) 招待講演
7. K. Sato, Mechanical Analysis to Improve Reliability and Durability of Solid Oxide Fuel Cells, ElyT Workshop 2014, 2014/2/19-2/21 (フランス, フレジュス) 招待講演

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 一永 (SATO, Kazuhisa)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 50422077

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: