

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2006～2008

課題番号：18360053

研究課題名（和文）低温動作型 SOFC の開発を目指したセル薄膜化とその設計法に関する研究

研究課題名（英文）Design Methodology of Thin Electrolytes for the Development of Intermediate Temperature SOFCs

研究代表者

橋田 俊之 (HASHIDA TOSHIYUKI)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40180814

研究成果の概要： 固体酸化物燃料電池（SOFC）の機械的信頼性を向上させることを目的として、スプレー法を用いた電解質の簡易な薄膜化法を開発するとともに、SOFC 機器要素の小型パンチ試験法を用いた弾性率や破壊強度などの機械的特性評価法、ならびに AE 法を併用した SOFC 単セルの信頼性評価法の開発を行い、これらの知見を総合することにより、比較的低温で高いイオン導電性を示すガドリニアを添加したセリア系セラミックスを電解質とする SOFC を対象として電解質薄膜の厚みを最適にする方法を提案した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	6,600,000	1,980,000	8,580,000
2007年度	4,400,000	1,320,000	5,720,000
2008年度	3,800,000	1,140,000	4,940,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学 機械材料・材料力学

キーワード：材料設計・プロセス・物性・評価

1. 研究開始当初の背景

SOFC を実用化する上で最も重要な課題が、信頼性ならびに耐久性の確保である。しかしながら、従来の研究においては電氣的性能に関する知見が大部分であり、SOFC システムの機械的な信頼性・耐久性評価に関する検討は極めて乏しい状況にあった。先行的な調査研究によれば、運転条件によっては一部に損傷が発生する事例も報告され、機械的信頼性を保証するための材料強度学的な視点に立った検討が切望されていた。この状況に対して、

本研究は、SOFC 構成要素の機械的信頼性を確保することを目的として、SOFC の設計・作製・評価に関する開発ループを構築するとともに、信頼性・耐久性を向上させるための電解質の薄膜化を目指した検討を行ったものである。

2. 研究の目的

SOFC を実用化する上で必須である低温作動化を目指した、セル構造薄膜化のための設計-合成-評価の開発ループを構成し、電氣的

性能のみならず機械的信頼性を保証するための知見ならびに方法論を提供することを目的とする。本研究では、特に、低温作動化のために効果的であると考えられる電解質の薄膜化法の開発、ならびに SOFC 構成要素および単セルの機械的特性・信頼性評価法の考案を行い、SOFC の設計手法に関する提案を行う。

3. 研究の方法

材料強度額, 材料科学・合成, ならびに固体イオニクス分野の専門家からなる研究チームを編成し, 以下の4つの課題に関する研究を推進することにより, SOFC システムの実現に要求される性能ならびに信頼性を保証するための知見ならびに手法を提供する。材料系としては, 比較的低温でイオン導電率が高いセリア系セラミックスを電解質とする構成要素を対象とする。

・課題1 SOFC の薄膜化のための合成法に関する検討

・課題2 構成要素の基礎特性評価

・課題3 模擬作動環境下における単セルの特性評価

・課題4 SOFC の設計手法に関する検討

すなわち, 課題1で構成要素ならびに単セルを作製するための合成法に関する検討を行う。比較的安価で実用性を有する, セラミックス粒子をゾル化することによるスプレー法を用いた電解質の薄膜化法の開発に焦点を当てた検討を行う。課題2と課題3では, 構成要素の弾性率や破壊強度を評価するための小型パンチ試験法(SP 試験法)ならびに AE 法を併用した円盤形 SOFC 単セルの模擬作動環境下における機械的信頼性評価法の検討を行い, 構成要素ならびに単セルの特性評価の開発を行う。さらに, 課題4では以上の研究から得られる知見を総合し, SOFC の基礎的設計に関する検討を行う。

4. 研究成果

課題1～課題4に関して, 以下に列記する知見を得ている。

(1) 課題1 SOFC の薄膜化のための合成法に関する検討: 電解質の成膜法として, ゼルゲル法と組み合わせたスプレー法を考案し, 多孔質なアノード基盤上に数マイクロオーダーで緻密なセラミックス薄膜を作製することに成功した。すなわち, アノード素材上

にスプレー法で電解質上に成膜したものを, 同時に加圧プレスしその後焼成し, さらにスクリーンプリント法でカソードを作製する方法を提案した。本法により $0.5\mu\text{m}$ から数 $10\mu\text{m}$ の厚さの範囲における電解質を作製することができる。さらに, 共沈法による混合原料を用いて作成した電極は, 機械的に混合したものより粒径寸法が小さくかつ均一組織となることを示すとともに, セル性能試験を実施することにより共沈法による電極の方が優れた発電性能を発現できることを明らかにしている。

従来のセラミックスの薄膜の成膜法は, 一般に極めて高価な装置が必要であり, かつ成膜速度も小さいきらいがあった。これに対して, 本研究で開発したスプレー法は安価で迅速な薄膜化法を提供できるものとして期待される。

(2) 課題2 構成要素の基礎特性評価: 還元環境すなわち酸素ポテンシャルが弾性係数ならびに破壊強度などの機械的特性に及ぼす影響について, イットリアをドーブしたジルコニアならびにガドリニアをドーブしたセリアセラミックスを対象とした検討を行い, 酸素不定比性と機械的特性の変化により対応関係があることをはじめて示した。すなわち, 図1と図2に示すように, 酸素ポテンシャルが小さくなり, 酸素イオン欠陥が増大するに従い機械的特性が低下する傾向が存在することを世界に先駆けて明らかにした。また, 希土類元素添加量に依らず温度が室温から増大するにつれ弾性率ならびに破壊強度が低下するものの, 特定の温度域から増大する現象があることを明らかにした。同時に, この機械的特性の温度依存性は酸素ポテンシャル依存性と連成していることを示した。

さらに, ジルコニアセラミックス単味を対象として機械的応力(ひずみ)が電気伝導度に及ぼす影響について調査し, 比較的小さい応力範囲で電気伝導度が応力負荷とともに減少することをはじめで見出すとともに, 本実験的観察結果を分子動力的方法により検証している。

(3) 課題3 模擬作動環境下における単セルの特性評価:

模擬作動環境下で SOFC 単セルの特性評価を行い, かつ AE 法により破壊過程を追跡する評価方法を開発した。その装置の概観と試験部模式図を図3と図4に示す。単セル

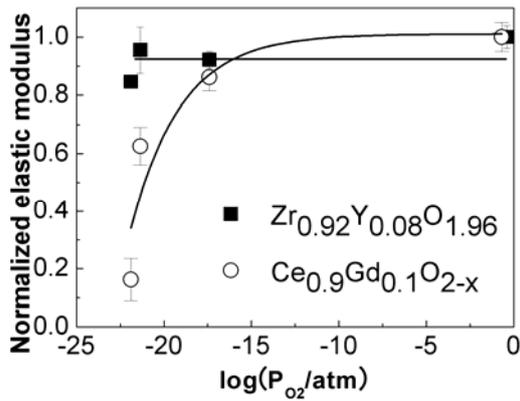


図1 無次元化したヤング率と酸素ポテンシャルの関係

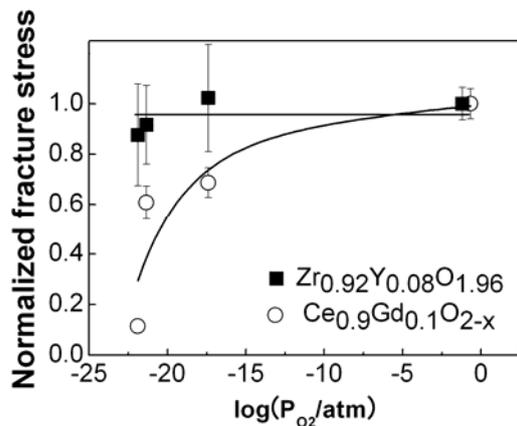


図2 無次元化した破壊強度と酸素ポテンシャルの関係

とセル容器のシールはガラスリングを溶融する方法を採用し、さらにセル損傷とガラスシール材の破壊とを識別するための方法を開発した。本研究で開発した評価装置を活用することにより、0.5 μm から 70 μm の厚みの電解質からなる単セルの性能評価試験を実施し、5 μm の厚みの時に最も高い発電性能を示すことを明らかにするとともに、それより小さい厚みでは電子伝導が支配的になり発電性能が低下している可能性があることを理

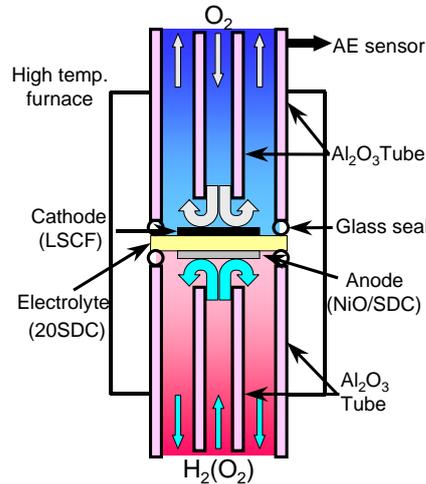


論モデルにより指摘した。また、AE法により、燃料枯れに伴うアノードと電解質界面近傍における酸化による割れ損傷を検出できることを見出している。加えて、空気極側の電解質において、空気極構成元素の拡散が認められ、電解質の破壊形態が粒界から粒内破壊に遷移することを示している。

図3 開発したSOFC特性評価装置の概観

図4 SOFC特性評価装置の試験部模式図

(4) 課題4 SOFC の設計手法に関する検討：SOFC 設計法の基礎として、作動環境条件において単セルに発生する応力状態を評価



するための数値解析の結果と AE 法を用いた実験結果を組み合わせることにより、SP 試験法で決定した破壊強度特性に基づいて単セルの破壊条件を予測できることを示している。また、セリア系電解質の薄膜化による作動温度の低減を設計するための電解質厚みと発電特性の関係を与えることができ、かつ理論的モデル予測と実際の発電特性との整合性を示し、低温下のための指針を提案した。

以上の成果は、SOFC の電解質薄膜化のための実用的な合成方法を提供し、これによる作動温度の低減に貢献するものである。かつガドリニアをドーブしたセリアセラミックスにおいては混合導電性を有するために最適な電解質厚みが存在することを明らかにするとともに、最適化のための推定法を提案している。

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 13 件)

1. 佐藤一永, 八代圭司, 橋田俊之, 川田達也, 湯上浩雄, 水崎純一郎, 固体酸化物燃料電池の損傷に及ぼす化学膨張の影響, 日本機械学会論文集 (A 編), Vol. 74, No. 737, (2008), 68-74.(査読有)
2. Kazuhisa Sato, Kenji Yashiro, Toshiyuki Hashida, Tatsuya Kawada, Hiroo Yugami and Junichiro Mizusaki, Effect of Chemically-induced Expansion on Damage of Solid Oxide Fuel Cell, Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Vol. 74, No. 737, (2008), 68-74. (査読有)
3. Changsheng DING, H. Lin, Kazuhisa SATO, Toshiyuki HASHIDA, Synthesis of Nanometer NiO-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} Composite Nanopowders for Solid Oxide Fuel Cells, 5th International Workshop on Water Dynamics, (Sendai, Japan, September 25-27, 2007), AIP Conference Proceedings, Vol. 987, (2008), pp. 30-34.(査読有)
4. Changsheng DING, H. Lin, Kazuhisa SATO, Toshiyuki HASHIDA, Synthesis and Characterization of Nanometer La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ Nanoparticles for Intermediate-Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells, 5th International Workshop on Water Dynamics, (Sendai, Japan, September 25-27, 2007), AIP Conference Proceedings, Vol. 987, (2008), pp. 35-38. (査読有)
5. H. Lin, C. Ding, K. Kumada, K. Sato, Y. Tsutai, C. Wada, and T. Hashida, Ni-GDC Anode-Supported Ceria Electrolyte Film and Its Application in Solid Oxide Fuel Cells, 5th International Workshop on Water Dynamics, (Sendai, Japan, September 25-27, 2007), AIP Conference Proceedings, Vol. 987, (2008), pp. 54-57. (査読有)
6. H. Lin, C. Ding, K. Kumada, K. Sato, Y. Tsutai, C. Wada and T. Hashida, Application of AE Technique in Performance Evaluation of Anode-supported Ceria Electrolyte Thin Film-based SOFCs, 5th International Workshop on Water Dynamics, (Sendai, Japan, September 25-27, 2007), AIP Conference Proceedings, Vol. 987, (2008), pp. 163-166. (査読有)
7. Hongfei Lin, Changsheng Ding, Kazuhisa Sato, Yoshifumi Tsutai, Chiharu Wada and Toshiyuki Hashida, Autocombustion synthesis of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3- δ} (LSCF) perovskite nanosized powder via modified sol-gel route, Proc. of 1st Int. Sympo. on Aqua Science, Water Resource and Innovation Development of Countryside, (Sakawa, Kochi, Japan, November 26-30, 2007), (2007), pp.297-302. (査読無)
8. Y.Nakagawa,K.Yashiro,K.Sato,T.Kawada,J.Mizusaki, Microstructural Changes of Ni/YSZ Cermet under Repeated Redox Reaction in Environmental Scanning Electron Microscope(ESEM), Electrochemical Society transactions, Vol.7, No. 1 (2007),1373-1380. (査読有)
9. K.Sato,N.Imanaka,K.Fukui,M.Numao,S.Kyotani,K.Yashiro,T.Kawada,T.Hashida,J.Mizusaki, Reliability Evaluation of SOFC under Simulated Operating Condition, Electrochemical Society transactions, Vol.7, No. 1 (2007),455-458. (査読有)
10. Kazuhisa Sato, Hajime Omura, Toshiyuki Hashida, Keiji Yashiro, Tatsuya Kawada, Junichiro Mizusaki, Hiroo Yugami, Tracking the onset of Damage Mechanism in Ceria-based Solid Oxide Fuel Cells under Simulated Operating Conditions, Journal of Testing and Evaluation, Vol. 34, No. 3 (2006), 246-250. (査読有)
11. Kazuhisa Sato, Toshiyuki Hashida, Hiroo Yugami, Kenji Yashiro, Tatsuya Kawada, Junichiro Mizusaki, Characteristics of Damage and Fracture Process of Solid Oxide Fuel Cells Under Simulated Operating Conditions By Using AE Method, Journal of Acoustic Emission, Vol.24, (2006), 215-221. (査読有)
12. Kazuhisa Sato,R.Narumi,K.Yashiro,T.Kawada,H.Yugami,T.Hashida,J.Mizusaki, Effect of Mechanical Load on the Electrical Property of Yttria-Stabilized Zirconia, Electrochemistry and Thermodynamics on Materials Processing for Sustainable Production, Masko Symposium, (2006),823-827. (査読有)
13. Kazuhisa Sato, Shintaro Kyotani, Toshiyuki Hashida, Hirokazu Moriya, Tatsuya Kawada, Keiji Yashiro, Takashi Nakamura, Hiroo Yugami, Junichiro Mizusaki, A New Method for Evaluating Degradation of Solid Oxide Fuel Cell under Operating Conditions by Combining the Electrochemical Measurement

with Non-Destructive Test, Proceedings of Asian Symposium on Materials and Processing 2006,(2006),132-132. (査読有)

[学会発表] (計 18 件)

1. 佐藤一永、八代圭司、井口史匡、古山通久、雨澤浩史、寺田賢二郎、湯上浩雄、橋田俊之、水崎純一郎、川田達也、SOFCの信頼性評価のための機械的解析、第17回SOFC研究発表会、(2008年12月18日～19日、東京都科学技術館サイエンスホール)、(2008).
2. 川田達也、佐藤一永、古山通久、井口史匡、八代圭司、雨澤浩史、寺田賢二郎、湯上浩雄、橋田俊之、水崎純一郎、SOFCの機械的信頼性向上のための基礎研究、第17回SOFC研究発表会、(2008年12月18日～19日、東京都科学技術館サイエンスホール)、(2008).
3. 武山陽平、佐藤一永、川田達也、橋田俊之、水崎純一郎、固体酸化物燃料電池用セラミックスの機械的特性に及ぼす還元処理の影響に関する研究、日本機械学会M&M2008材料力学カンファレンス講演論文集、(2008年9月16日～18日、立命館大学、びわこ・くさつキャンパス)、(2008)
4. 武山陽平、佐藤一永、橋田俊之、水崎純一郎、高温還元環境下における固体酸化物燃料電池用セラミックスの機械的特性評価に関する研究、日本機械学会東北支部第38回学生員卒業研究発表講演会、(2008年3月7日、八戸工業大学)、(2008),pp.29-30(講演番号115).
5. 川田達也、渡邊秀貴、宇根本篤、佐瀬摩耶、雨澤浩史、中村崇司、佐藤一永、八代圭司、水崎純一郎、橋田俊之、湯上浩雄、SOFCの信頼性向上のための評価手法と材料設計、第16回SOFC研究発表会、SOFC研究会(2007年12月20日-21日、科学技術館サイエンスホール、東京)、(2007).
6. Hongfei Lin, Changsheng Ding, Kazuhisa Sato, Yoshifumi Tsutai, Chiharu Wada and Toshiyuki Hashida, Autocombustion synthesis of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) perovskite nanosized powder via modified sol-gel route, 1st Int. Sympo. on Aqua Science, Water Resource and Innovation Development of Countryside, (November 26-30, 2007, Sakawa, Kochi, Japan), (2007).
7. Changsheng DING, H. Lin, Kazuhisa SATO, Toshiyuki HASHIDA, Synthesis of Nanometer $\text{NiO-Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ Composite Nanopowders for Solid Oxide Fuel Cells, 5th International Workshop on Water Dynamics, (September 25-27, 2007, Sendai, Japan.), (2007).
8. Changsheng DING, H. Lin, Kazuhisa SATO, Toshiyuki HASHIDA, Synthesis and Characterization of Nanometer $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ Nanoparticles for Intermediate-Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells, 5th International Workshop on Water Dynamics, (September 25-27, 2007, Sendai, Japan.), (2007).
9. H. Lin, C. Ding, K. Kumada, K. Sato, Y. Tsutai, C. Wada, and T. Hashida, Ni-GDC Anode-Supported Ceria Electrolyte Film and Its Application in Solid Oxide Fuel Cells, 5th International Workshop on Water Dynamics, (September 25-27, 2007, Sendai, Japan.), (2007).
10. H. Lin, C. Ding, K. Kumada, K. Sato, Y. Tsutai, C. Wada and T. Hashida, Application of AE Technique in Performance Evaluation of Anode-supported Ceria Electrolyte Thin Film-based SOFCs, 5th International Workshop on Water Dynamics, (September 25-27, 2007, Sendai, Japan.), (2007).
11. Changsheng Ding, Hongfei Lin, Kazuhisa Sato and Toshiyuki Hashida, Yoshifumi Tsutai, Mabito Iguchi and Chiharu Wada, Spray-coating thin GDC films for solid oxide fuel cell applications, 資源・素材学会東北支部平成19年度春季大会講演予稿集(2007), (2007年6月8日、東北大学さくらホール)
12. 熊田圭吾、佐藤一永、水崎純一郎、橋田俊之、急速起動可能な小型固体酸化物燃料電池の試作と評価、資源・素材学会東北支部平成19年度春季大会講演予稿集、(2007年6月8日、東北大学さくらホール)、(2007)
13. 熊田圭吾、佐藤一永、橋田俊之、水崎純一郎、急速起動可能な固体酸化物燃料電池の概念設計と試作、日本機械学会東北支部第37回学生員卒業研究発表講演会、(2007年3月5日、弘前大学)、(2007)(講演番号203).
14. 佐藤一永、今中規景、福井健一、八代圭司、沼尾正行、川田達也、湯上浩雄、橋田俊之、水崎純一郎、自己組織化マッピング手法を用いたSOFCの損傷可視化に関する研究、第14回SOFC研究発表会、SOFC研究会(2006年12月8日-9日、科学技術館サイエンスホール、東京)(2006).
15. Kazuhisa Sato, Shintaro Kyotani, Toshiyuki

- Hashida, Hirokazu Moriya, Tatsuya Kawada, Keiji Yashiro, Takashi Nakamura, Hiroo Yugami, Junichiro Mizusaki, A New Method for Evaluating Degradation of Solid Oxide Fuel Cell under Operating Conditions by Combining the Electrochemical Measurement with Non-Destructive Test, Asian Symposium on Materials and Processing 2006 (ASMP 2006), (November 9-10, 2006, Sofitel Central Plaza Bangkok, Thailand), (2006).
16. 鳴海涼, 佐藤一永, 橋田俊之, 川田達也, 八代圭司, 湯上浩雄, 水崎純一郎, イットリア安定化ジルコニアの電気特性に及ぼす力学的負荷の影響に関する研究, 2006年電気化学秋季大会講演要旨集, (2006年9月14-15日, 同志社大学工学部), 2F28 (2006)
17. Changsheng Ding, Hajime Oomura, Kazuhisa Sato, Toshiyuki Hashida, Synthesis and Characterization of Nanometer NiO-SDC Composite Powders for Solid Oxide Fuel Cells, Joint Conference of 8th Int. Sympo. on Hydrothermal Reactions and 7th Int. Conf. on Solvo-Thermal Reactions (ISHR&ICSTR 2006), (August 5-9, 2006, Sendai, Japan), (2006)
18. Toshiyuki Hashida, Kazuhisa Sato, Tatsuya Kawada, Junichiro Mizusaki, and Hiroo Yugami, Development of Mechanical Design Methodology for Solid Oxide Fuel Cells, Proceedings of International Conference For Mechanical and Automotive Technologies 2006 (ICMATE 2006), New University for Mechanical and Automotive Technology Education, (Chonbuk National University, Jeonju, Jeonbuk, Korea, April 26-28, 2006)

[図書] (計0件)
該当なし

[産業財産権]
○出願状況 (計0件)
該当なし

○取得状況 (計0件)
該当なし

[その他]
FC EXPO 2009 第5回国際水素・燃料電池展 (2009年2月25日-27日, 東京ビッグサイト) において本研究の一環で開発した SOFC 評価試験装置を展示した.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

橋田 俊之 (HASHIDA TOSHIYUKI)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 40180814

(2) 研究分担者

水崎 純一郎 (MIZUSAKI JUNICHIRO)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号: 90092345

湯上 浩雄 (YUGAMI HIROO)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 60192803

川田 達也 (KAWADA TATSUYA)
東北大学・大学院環境科学研究科・教授
研究者番号: 10271983

佐藤 一永 (SATO KAZUHISA)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号: 50422077

(3) 連携研究者

該当なし