

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：32503

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02033

研究課題名(和文) 高靱性な固体酸化物形燃料電池の電極製造に向けた新しい設計基盤の構築

研究課題名(英文) Construction of a new design basis toward the manufacturing of high toughness electrode in solid oxide fuel cells

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) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では多孔体のメソスケール破壊解析シミュレーターの基盤を開発し、多孔体の破壊特性の空隙率依存性を予測可能とした。並行して、解析の検証を目的として、固体酸化物形燃料電池空気極材料の微小押し込み基礎実験を行い、破壊靱性値の空隙率依存性を求めた。さらに、集束イオンビーム-走査型電子顕微鏡複合装置を用いて、多孔体電極中のき裂進展の様子とその発生メカニズムを明らかにした。また、多孔質電極材料の機械的特性と微細構造との関係を予測できる、畳み込みニューラルネットワークに基づく深層学習の基礎モデルを開発した。

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電極の信頼性と耐久性を向上するためには、多孔質電極の脆性的な破壊特性の理解が必要不可欠である。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、微小押し込み試験中に多孔体電極内部に発生するき裂進展の様子とそのメカニズムを初めて明らかにした。さらに、多孔体電極の脆性的にき裂が進展する様子を予測できるシミュレーション技術を構築した。得られた技術を発展させることによって、高靱性かつ安全な燃料電池製造が実現可能となる。

研究成果の概要(英文)：In this study, a novel numerical technique, capable of predicting the damage evolution in porous materials at meso-scale, has been well developed. Using this technique, the porosity dependence on fracture properties for cathode materials has been simulated. In addition, the micro-indentation experiments were conducted to obtain the porosity dependence of fracture toughness. Furthermore, using a focused ion beam-scanning electron microscope system, the crack propagation mechanism in a porous electrode were clarified. Finally, a basis of deep learning model using convolutional neural networks that can predict the relationship between mechanical properties and microstructure of porous electrode has been developed.

研究分野：材料力学・材料強度

キーワード：固体酸化物形燃料電池 FIB-SEM 微細構造 焼結 破壊 シミュレーション

様式 C - 19, F - 19 - 1, Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

セラミックス材料が積層化した固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の製造 / 作動温度は高温であり、製造温度から作動温度への温度変化した際、材料間の熱膨張係数差により、電極内に大きな熱応力が発生する。こうした熱応力は、電極の脆性的な破壊にもつながるため、電極設計において、熱応力制御は切実な課題となっている。しかしながら電極は、焼結製造プロセスで製造された多孔体セラミックスであり、微小クラックの発生機構は、多孔体のネットワーク構造や空隙度などの微構造特性と強く関係するため、未だ十分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) SOFC で使用される電極材料の初期破壊プロセスを微構造レベルで予測することを目的とし、多孔体破壊解析シミュレーターの基礎コードを開発する。
- (2) 超微小硬度計による押し込み試験を行い、多孔質電極材料の破壊靱性値を評価するとともに、集束イオンビーム - 走査電子顕微鏡装置 (FIB-SEM) を用いて押し込み近傍のき裂進展を観察し、押し込み時のき裂発生と進展メカニズムを把握する。
- (3) 多孔質電極材料の機械的特性と微細構造との関係を予測・推論できる、畳み込みニューラルネットワーク (CNN) に基づく深層学習の基礎モデルを開発する。

3. 研究の方法

(1) 多孔体電極の破壊解析用基礎コード開発

本研究では、Silling らによって提案された Peridynamics 理論を用いた、微構造ボクセルデータの各ボクセル位置に粒子を配置後、解析モデルの側面粒子に対し拘束を与えた。また、温度差 $T = -1000$ を -100 増分で与え、温度増分ごとに、準静的に安定配置を求めた。破壊を記述するための臨界結合長は、典型的なセラミックスのエネルギー解放率から設定した。また、粒界部の臨界値はバルク部の半分とした。本解析では、異なる密度の微構造モデルに対し解析を実施した。

(2) 微小押し込み試験と FIB-SEM 観察による多孔体電極のき裂進展メカニズム解明

本研究では、電解質材料 YSZ (イットリア安定化ジルコニア) を対象とした。まず、YSZ 粉末からペレット成形体を製作し、様々な温度で焼結させ、異なる密度の焼結体を作製した。試料表面を鏡面化した後、イオンミリング装置で試料表面をより平坦にした。試験は超微小硬度計 (DUH-211) を用いた。試料に圧子を打ち込み、荷重 - 変位曲線から弾性率を得た。また、ピッカーズ圧子で押し込み試験を行い、試料表面に圧痕とき裂を発生させた。その後、圧痕とき裂長さを計測し、IF 法を用いて破壊靱性値を算出した。

つづいて、FIB-SEM (JIB-4601F) を用いて圧痕近傍下のき裂発生の観察を行った。FIB-SEM 簡略図とき裂加工位置を図 1 に示す。加工場所と撮影場所は、き裂先端、き裂中間部、き裂末端、圧痕直下の四ヶ所とした。まず、圧痕の中心から $25\mu\text{m}$ 離れた位置に $20\mu\text{m}$ の正方形の穴を加工し、そこから $3\mu\text{m}$ 間隔で加工を行い、内部のき裂が観測できた場所を、き裂先端、そこから $3\mu\text{m}$ 加工した場所を、き裂中間、そこから $3\mu\text{m}$ 加工した場所を、き裂末端とし、最後に圧痕の中心まで加工し、圧痕直下の内部画像を取得した。

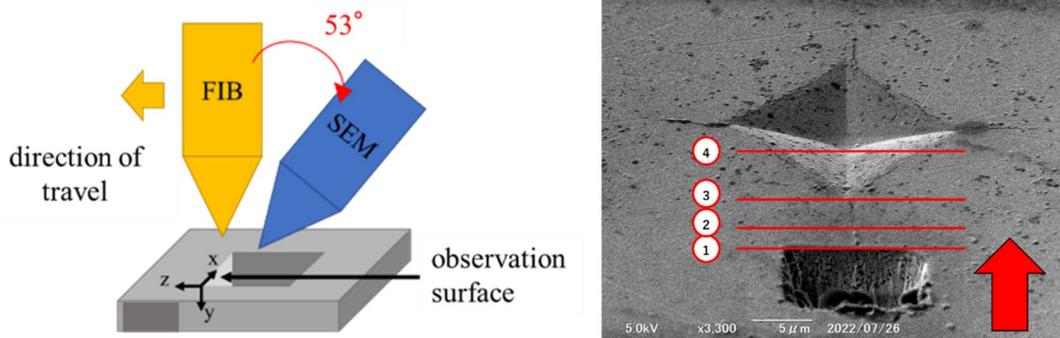


図 1. (左) FIB-SEM 簡略図 (右) FIB-SEM 加工位置と観察箇所

(3) 電極微細構造像から機械的特性を予測する深層学習基礎モデルの開発

電極三次元構造から抽出した多孔体断面画像を用意し、それらの画像を連結し、CNN に入力した。同様にして生成した 2200 枚の画像のうち、1800 枚を学習用データ、200 枚を評価用データ、残りの 200 枚を推論用データとして使用した。SONY が提供しているソフト Neural_Network_Console を用いて、多孔体画像からヤング率を予測する CNN を構築した。

4. 研究成果

(1) 多孔体電極の破壊解析用基礎コード開発

密度 75% の微構造モデルに対し、温度差を与えた際の微小クラック発生の様子を図 2 に示す。各構造とも -600 時までは、微小クラックがほぼ発生しなかったが、-700 時より、応力集中部となる粒子間ネック部を起点として、応力発生方向に対し垂直な粒界に沿って微小クラックが発生し、ネックが切断される様子が観察された。その後、温度差の増加とともに、微小クラック生成量は増え、-900 時には、もともと存在していた空隙と微小クラックが連結するような形で、z 方向に延びたクラックパスが観測された。三次元空間内に均質にクラックが発生するのではなく、初期クラック発生箇所を始点として、応力集中しやすいネックや空隙を媒介しながら、二次元面状のクラックが生成されることがわかった。

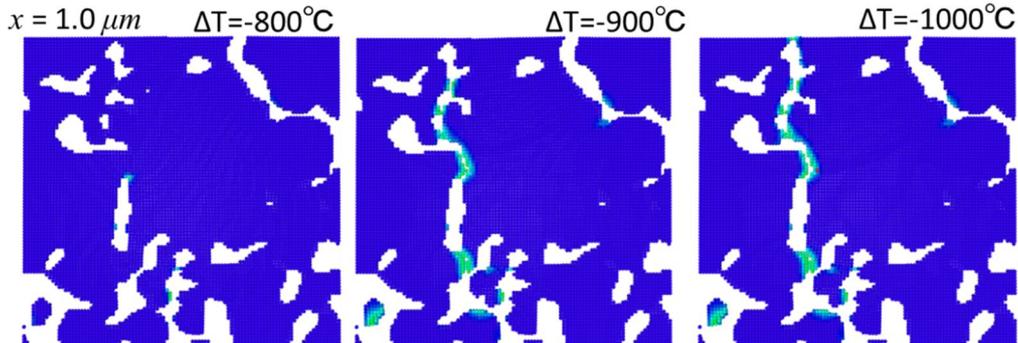


図 2. 多孔体構造内の微小き裂発生と進展シミュレーションの様子

(2) 微小押し込み試験と FIB-SEM 観察による多孔体電極のき裂進展メカニズム解明

図 3, 4 に、密度 76% と 97% の試料の押し込み後の、き裂先端、き裂中間部、き裂末端、圧痕直下における FIB-SEM 断面写真をそれぞれ示す。き裂位置 ~ において、押し込み方向のき裂が観察された。両試料とも から の地点に向かうにつれ、徐々にき裂長さが増加していた。ただし、今回の撮影では圧痕直下にき裂は見られなかった。本研究の設定荷重では、圧痕直下で試料が圧縮され緻密化しており、Half-penny 型に近い Palmqvist 型き裂が発生していると考えられる。また、高密度試料においては、主き裂の枝分かれや横方向き裂の発生も認められ、FIB-SEM 観察がき裂進展の詳細を知ることができる有用な手法であることがわかった。

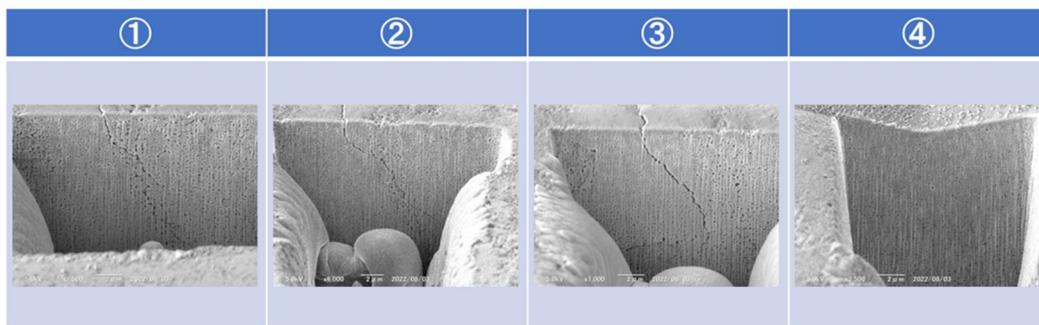


図 3. 密度 76% 微構造でのき裂進展の様子

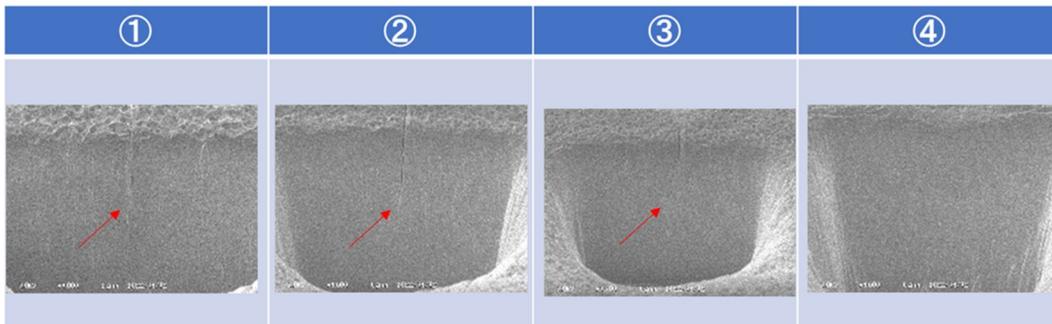


図 4. 密度 97% 微構造でのき裂進展の様子

(3) 電極微細構造像から機械的特性を予測する深層学習基礎モデルの開発

開発した CNN ネットワークを用いて空気極多孔体のヤング率を推論した。入力に用いた多孔体断面の一例を図 5 (左) に示す。また、数値シミュレーションによって求めた計算値と推論値との相関関係を図 5 (右) に示す。推論値の平均相対誤差は 8.4% となり良好な推論精度が得られた。よって、様々な特徴を持った画像を学習することで、高精度な推論が可能な深層学習ネットワークが構築できたといえる。一般的に SOFC 設計では、多孔質電極の機械的特性の改善が必要であり、特性と微細構造との関係を明らかにすることが重要になるが、その相関関係を求めるには、数値シミュレーションなどを用いた高負荷な計算が必要になる。本研究で基礎構築した予測技術は、ヤング率だけでなく破壊特性予測にも発展させることによって、高靱性な電極の最適設計に貢献できるものと考えられる。

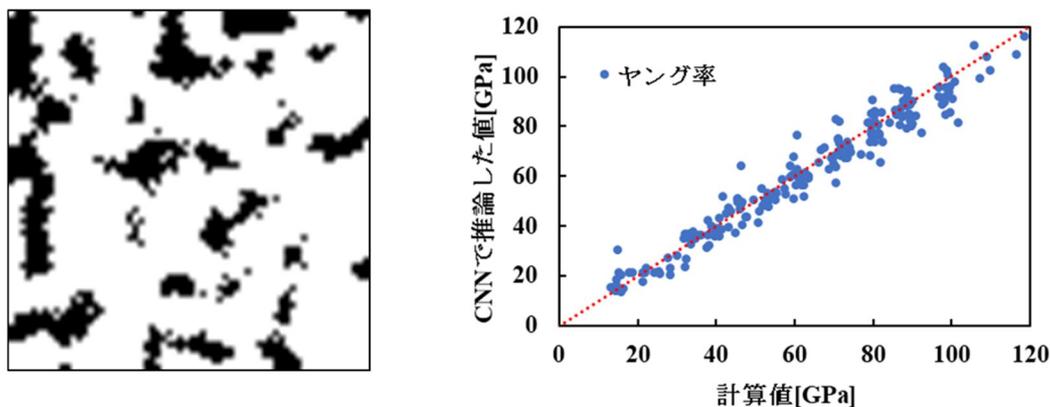


図 5. (左) 入力多孔体断面像の一例、(右) 推論したヤング率と真値との相関関係

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Liu Xuhao, Zhou Shihao, Yan Zilin, Zhong Zheng, Shikazono Naoki, Hara Shotaro	4. 巻 7
2. 論文標題 Correlation between microstructures and macroscopic properties of nickel/yttria-stabilized zirconia (Ni-YSZ) anodes: Meso-scale modeling and deep learning with convolutional neural networks	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Energy and AI	6. 最初と最後の頁 100122 ~ 100122
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.egyai.2021.100122	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, He An, Hara Shotaro, Shikazono Naoki	4. 巻 47
2. 論文標題 Design and optimization of functionally graded electrodes for solid oxide fuel cells (SOFCs) by mesoscale modeling	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 16610 ~ 16625
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2022.03.165	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 Okuma Gaku, Miyaki Ryo, Shinobe Kan, Sciazko Anna, Shimura Takaaki, Yan Zilin, Hara Shotaro, Ogashiwa Toshinori, Shikazono Naoki, Wakai Fumihiro	4. 巻 215
2. 論文標題 Anisotropic microstructural evolution and coarsening in free sintering and constrained sintering of metal film by using FIB-SEM tomography	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 117087 ~ 117087
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2021.117087	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12件（うち招待講演 2件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 原祥太郎
2. 発表標題 SOFC電極製造シミュレーションによる高信頼設計への取り組み
3. 学会等名 第126回SOFC研究会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小瀧直輝, 瀬川伊響, 原祥太郎
2. 発表標題 微小押し込み試験による多孔質セラミックスの破壊特性評価とFIB-SEMき裂観察
3. 学会等名 第8回材料WEEK材料シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 原祥太郎, 史寅龍, 鈴木聖矢, 梅澤慧伍
2. 発表標題 積層化したSOFC 電極の共焼結中の変形予測
3. 学会等名 日本機械学会M&M2022 材料力学カンファレンス
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木聖矢, 史寅龍, 梅澤慧伍, 原祥太郎
2. 発表標題 その場観察法によるSOFCセラミックテープ成形体焼結時の変形挙動評価
3. 学会等名 第8回材料WEEK材料シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 梅澤慧伍, 原祥太郎
2. 発表標題 SOFC燃料極の初期粉体特性と機械的特性とを関連づけるメソスケールモデル開発
3. 学会等名 日本機械学会第13回マイクロ・ナノ工学シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 瀬川伊響, 小瀧直輝, 原祥太郎
2. 発表標題 結合力モデルを用いたSOFCセラミックス材料のクラック生成解析
3. 学会等名 日本機械学会第13回マイクロ・ナノ工学シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 ジハンムハマドアサドゥッラー, 史寅龍, 原祥太郎
2. 発表標題 深層学習技術を用いた三次元多孔モデルの再構築
3. 学会等名 日本セラミックス協会2023年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 白畑圭太, 原祥太郎
2. 発表標題 主成分分析を用いた微細構造依存の多孔体特性予測
3. 学会等名 日本セラミックス協会2023年年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 梅澤慧伍, 原祥太郎
2. 発表標題 固体酸化物形燃料電池のNiO-YSZ燃料極多孔体の機械的特性予測
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 原祥太郎, 鹿園直毅
2. 発表標題 固体酸化物形燃料電池電極の三次元微細構造の熱変形・微小クラック生成解析
3. 学会等名 日本機械学会M&M2021材料力学シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 原祥太郎, 金木咲良
2. 発表標題 メゾ/マクロ組み合わせ解析による多孔体製造と機械的特性の相関評価
3. 学会等名 日本材料学会第6回マルチスケール材料力学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 金木 咲良, 糸井 正聡, 原 祥太郎, Zilin Yan, 鹿園 直毅
2. 発表標題 FIB-SEM三次元再構築像の補正法と異方的なSOFC電極構造の定量評価への適用
3. 学会等名 日本機械学会 2020年度 年次大会
4. 発表年 2020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)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------