

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：53701

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2023

課題番号：20K22404

研究課題名（和文）多孔質および緻密質セラミックスから成る機能性界面における破壊現象の解明

研究課題名（英文）Evaluation of fracture toughness in electrochemical interfaces composed of porous and dense ceramics

研究代表者

熊田 圭悟（Kumada, Keigo）

岐阜工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：40881652

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では固体酸化物燃料電池（SOFC）を対象として、燃料極材料である多孔質NiO-8YSZを電解質材料である緻密質3YSZによりサンドイッチした全セラミックス型4点曲げ試験片を作製し、室温における燃料極/電解質間の界面破壊靱性値を評価した。ばらつきを把握するためワイブルプロットを作成した結果、3YSZまたはNiO-8YSZ単体材料と比較してワイブル係数は小さく、界面破壊靱性値のばらつきは大きいことが分かった。さらに、試験片を還元処理し燃料極材料をNi-8YSZとした結果、界面破壊靱性値は低下する傾向にあることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

SOFCの研究・開発では、構造・熱・流体・電気化学などを連成した高度なシミュレーションにより、セル内部応力の推定が行われている。これに対し、本研究により得られた界面破壊靱性値は界面はく離が発生するか判断するための基礎的なデータとして活用することが期待される。

研究成果の概要（英文）：The fracture energy at a porous-dense ceramic interface was evaluated using all-ceramic four-point bending specimens consisting of a thin porous NiO-8YSZ electrode layer sandwiched between two dense 3YSZ electrolyte beams. The Weibull plot of the interfacial fracture toughness data shows that the Weibull modulus was smaller than that of a single material of 3YSZ or NiO-8YSZ, and the variation of the interfacial fracture toughness was large. In addition, when the specimens were reduced and the electrode was changed to Ni-8YSZ, the interfacial fracture toughness tended to decrease.

研究分野：材料力学

キーワード：界面 靱性 固体酸化物燃料電池

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

固体酸化燃料電池 (Solid oxide fuel cell: SOFC) は 500 ~ 800°C にて作動する高効率な電気化学エネルギー変換デバイスである。SOFC 単セルは、イオン導電性のある緻密質セラミックスを電解質として、その両面に導電性および触媒機能を持つ多孔質セラミックスを電極として積層して構成される。SOFC 単セルの構成材料間で界面はく離が発生すると、電気化学的機能を喪失してしまい、発電性能が著しく低下する。したがって、多孔質電極/緻密質電解質間の界面破壊特性はセルの耐久性を左右する重要因子である。しかし、セル構成材料は脆性材料であり靱性が低く、さらに薄膜であるため、界面はく離する前に膜が壊れてしまうという課題がある。

そこで我々は、電極材料を電解質材料でサンドイッチした全セラミックス型 4 点曲げ試験片を提案し、室温から 800°C、酸化環境から還元環境まで系統的に電極/電解質間の界面破壊靱性値を評価してきた。しかしながら、試験回数が少なく界面破壊靱性値のばらつきを把握できず、実験条件の変更による界面破壊靱性値の変化を明確に捉えることができていない。

### 2. 研究の目的

本研究では、室温環境下における SOFC 燃料極/電解質間の界面破壊試験回数を増やし、ばらつきの度合いを求めることを目的とした。そこで、セラミックス分野において強度の統計的解析に広く用いられているワイブルプロットを作成し、ばらつきの大きさを表すワイブル係数(形状母数)を求めた。さらに、試験片を還元処理した場合の界面破壊靱性値の変化を調べた。

### 3. 研究の方法

#### (1) 試験片作製方法と還元処理条件

試験片形状の模式図を図 1 に示す。内側支点間距離は 6 mm、外側支点間距離は 15 mm とした。基板厚さ  $h_2$  は 1.0 mm、基板厚さ  $h_s$  は 1.5 mm、電極厚さ  $h_1$  は約 0.03 mm、電極幅  $b_1$  は 4 mm、ノッチ幅は 0.5 mm である。2a はき裂長さであり、予き裂は導入しなかった。

電解質材料として 3YSZ 粉末 (Tosoh, TZ-3Y-E) を使用し、一軸成形した後、高温卓上型マッフル炉 (山田電機, MSFS-1218, 本科研費により購入) を用いて 1350°C, 8h で焼結した。得られた焼結体を #200 の砥石で機械研磨して所定の寸法に整え、900°C, 2h でアニール処理して基板と補強材を作製した。次に、燃料極材料として NiO-8YSZ (60:40 wt.%) スラリーを基板と補強材の片面にそれぞれスクリーンプリントし 1100°C, 1h で仮焼結した。さらに仮焼結後の燃料極表面に再度スラリーをスクリーンプリントし、燃料極同士が合わさるように基板と補強材を組み合わせ、約 15g の重しを載せ 100°C, 6h で真空乾燥を行った後、1350°C, 2h で焼結して試験片を得た。

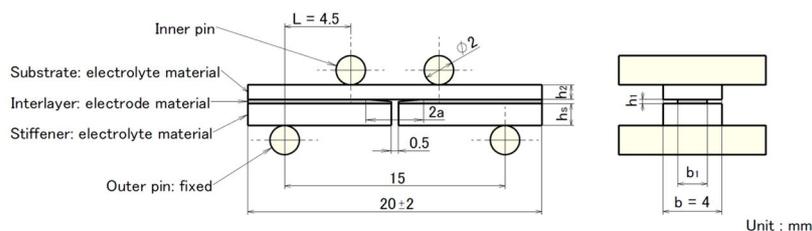


図1 全セラミックス型4点曲げ試験片

還元処理を行うために本科研費により自作した還元炉の模式図を図 2 に示す。無加湿  $H_2 \cdot Ar$  ガスをマスフローコントローラにて流量制御し、環状炉に設置した石英ガラス管内へ導入する構造とした。 $H_2$  ガスは排出する際にバイパスさせた Ar ガスにより希釈させた。還元処理中は、水素検知器 (新コスモス電機, XP-702 -B-H2) にて水素漏れが起きていないかを随時確認し、安全を確保した。還元処理は、Ar ガスを流した状態で 200°C/h にて昇温し、800°C に達してから Ar ガスから 100%  $H_2$  へ段階的に切り替え、100%  $H_2$  で 4h 保持することで実施した。その後、再度 Ar ガスへ切り替えヒーターを落として室温まで降温し試験片を取り出した。

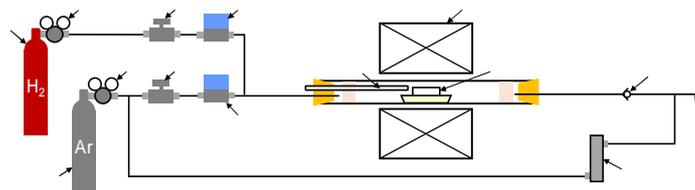


図2 還元炉の模式図: 水素ボンベ, Arボンベ, 水素用レギュレータ, Ar用レギュレータ, ストップバルブ, 水素用マスフローコントローラ, Ar用マスフローコントローラ, 熱電対, 環状炉, 試験片, Ar用流量計, 逆止弁, 排気口

(2)4点曲げによる界面破壊靱性試験方法  
試験機には小型卓上万能試験機 (TSE, AC-500N)を用い,変位制御にてクロスヘッド速度を0.03 mm/min一定として試験片に荷重を負荷した。その際,荷重はロードセル (TSE, TS-500N-B3, max 500N)により測定し,クロスヘッド変位と合わせて荷重-変位曲線を得た。荷重-変位曲線の初期勾配から傾きが逸れ始めた箇所をばらつき開始荷重とし,界面破壊靱性値を求めた。ここで,複数の界面破壊靱性値を基に,ミーンランク法によりワイブルプロットを作成し,ワイブル係数を求めた。

#### 4. 研究成果

3YSZ/NiO-8YSZ/3YSZ 試験片の代表的な荷重-変位曲線を図3に示す。小規模な荷重の低下を繰り返す場合もあり脆性的な挙動を示した。サンプル数12個のNiO-8YSZ/3YSZ 界面破壊靱性値  $G_c$  は0.8~5.0 J/m<sup>2</sup>までばらついた。この値を用いて作成したワイブルプロットを図5に示す。ワイブル係数は  $m = 1.91$ であった。単体材料の曲げ強度におけるワイブル係数として3YSZ:  $m = 8.7$ , NiO-8YSZ:  $m = 6.8$  という報告がある。これらと比較してNiO-8YSZ/3YSZ 界面破壊靱性値のワイブル係数は小さく,ばらつきは大きいことが分かった。

還元処理時の電気炉設定温度は800°Cであったが,試験片近傍に設置した熱電対は775°Cを示した。よって,この温度を還元処理温度と判断した。3YSZ/Ni-8YSZ/3YSZ 試験片の代表的な荷重-変位曲線を図4に示す。図3に比べて延性的な挙動を示した。サンプル数9個のNi-8YSZ/3YSZ 界面破壊靱性値  $G_c$  は0.8~4.7 J/m<sup>2</sup>までばらつき,ワイブル係数は  $m = 1.97$ であった(図5)。

還元処理前後で比較すると,ワイブル係数に大きな変化はなく,ばらつき具合は同程度である一方で,界面破壊靱性値は平均値  $G_{c,avg}$  が3.1→2.4 J/m<sup>2</sup>,尺度母数  $G_{c,0}$  が3.6→2.8 J/m<sup>2</sup>と低下する傾向が見られた。NiOは還元されてNiに変化すると約40%収縮するため,電極内に気孔が増え,より多孔質になる。これに伴い,一般的に強度は低下する。これは,本研究で得られた界面破壊靱性値にも当てはまると考えられる。

#### <引用文献>

- J. Malzbender et al., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 2597 (2007).  
A. Nakajo et al., *Ceram. Int.*, **38**, 3907 (2012).  
田川博章, 固体酸化物燃料電池と地球環境, アグネ承風社, 180 (1998).

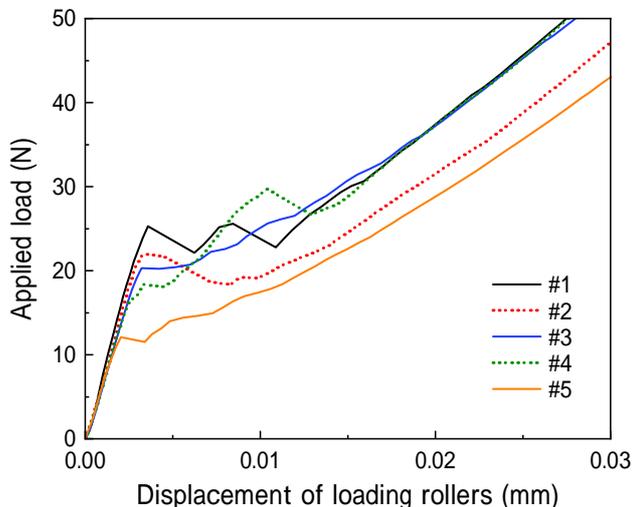


図3 3YSZ/NiO-8YSZ/3YSZ試験片の荷重-変位曲線

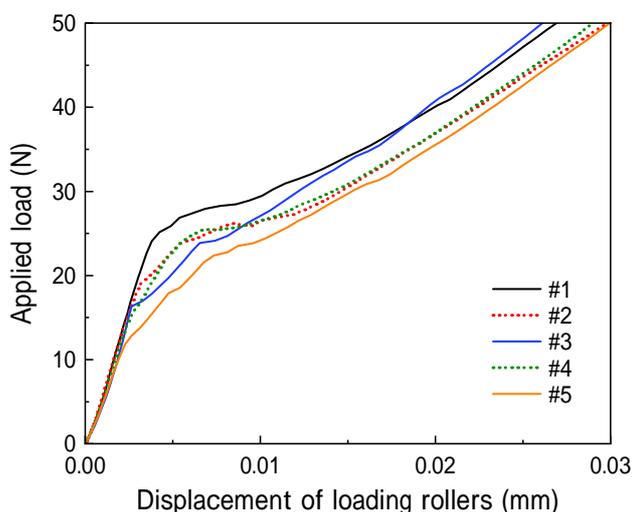


図4 3YSZ/Ni-8YSZ/3YSZ試験片の荷重-変位曲線

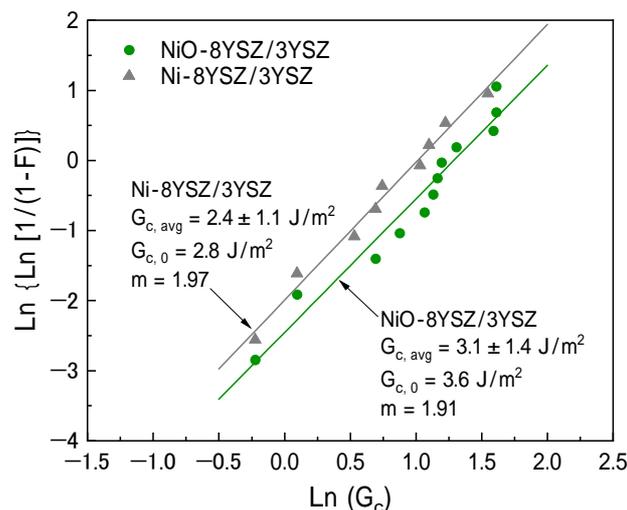


図5 界面破壊靱性値のワイブルプロット

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Keigo Kumada, Kazuhisa Sato, Tatsuya Kawada, Hirofumi Sumi, Hiroyuki Shimada, Toshiyuki Hashida	4. 巻 21
2. 論文標題 Effect of pinholes in electrolyte on re-oxidation tolerance of anode supported solid oxide fuel cells	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Fuel Cells	6. 最初と最後の頁 398-407
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/face.202000062	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1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 熊田圭悟, NAJMAN HELMI BIN JAAFAR, 佐藤一永, 橋田俊之
2. 発表標題 高温模擬作動環境下における SOFC構成材料間の界面破壊特性評価
3. 学会等名 第29回SOFC研究発表会
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
研究協力者	池田 光詠  (Ikeda Mitsunaga)		

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
---------	---------