

# 実用サイズ低温作動固体酸化物形燃料電池セルの 残留応力解析

関西電力(株) 出口博史  
deguchi.hiroshi@c4.kepcoc.co.jp

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は高効率でクリーンな電力源として期待されている。SOFC 単セルは、3種類のセラミックス膜(燃料極、電解質、空気極)を張り合わせた構造を持つ上、高温で動作するため、熱応力によりセルの割れや反りが発生しやすい。我々は、セルの製造条件や運転条件を改善するため、実用サイズ単セルに存在する残留応力を評価している。

図に電極焼付け前における実用サイズ(直径 120 mm、厚さ約 200  $\mu\text{m}$ )の電解質(材質  $\text{La}_{0.8}\text{S}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ )表面に存在する残留応力の評価結果を示す。図の横軸はセルの中心から測定点までの距離であり、0 mm はセルの中心部を、55 mm はセル縁部を示す。電極焼付け前の電解質には燃料極側、空気極側の両面に 300 ~ 400 MPa 程度の圧縮応力が存在し、セル中心部では燃料極側の圧縮応力の方が大きい。セル縁部に近づくにつれて燃料極側の圧縮応力は減少し逆転することが分かった。この傾向は程度の差はあるものの他のセルでも観察されており、電解質のシート形成から焼結にかけてのプロファイルを反映していると考えられる。また、電極焼付け後、運転後もこの応力はほぼ維持されることがわかった。これらのことから、電解質の応力を低減するには電解質焼成時に発生する応力を低減させることが重要である。

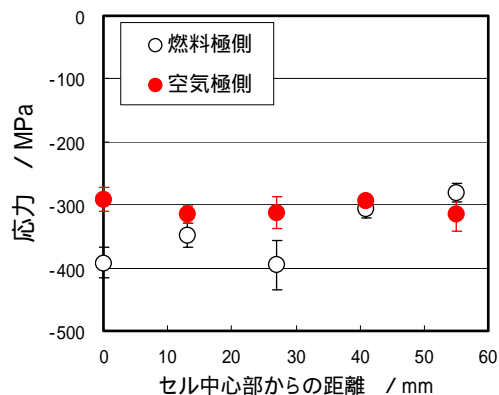


図 電極焼付け前の電解質に存在する応力

## 実用サイズ低温作動固体酸化物形 燃料電池セルの残留応力解析

関西電力株式会社

出口博史、吉田洋之、窪田善之、川野光伸、  
橋野幸次、稲垣 亨、今井義博

# 関西電力(株)における固体酸化物形燃料電池 開発へのSPring-8の適用例

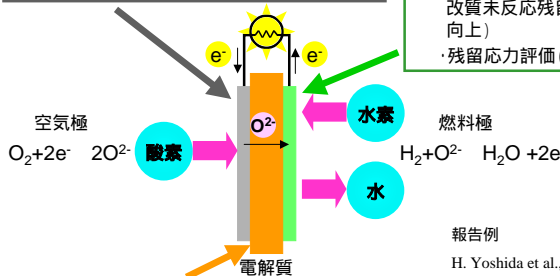


## 空気極に対するSPring-8適用例

- ・雰囲気ガスが材料構造に与える影響の解明(運転開始時(セル昇温過程)における電子導電性の低下防止)
- ・残留応力評価(反りや割れの防止)

## 燃料極に対するSPring-8適用例

- ・噴霧熱分解過程におけるミセルの熱分解過程の解明(電子・イオン導電性に優れた合成法開発)
- ・添加ルテニウムの化学状態解明(メタン等の改質未反応残留ガス等に対する触媒活性の向上)
- ・残留応力評価(電解質との密着性向上)



## 電解質に対するSPring-8適用例

- ・ドーパント種がイオン導電率に与えるメカニズムの解明(高いイオン導電率を有する材料設計への指針)
- ・残留応力評価(反りや割れの防止)

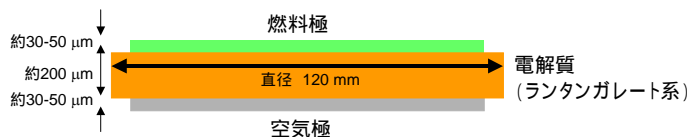
## 報告例

- H. Yoshida et al., Solid State Ionics, **140**, 191 (2001).
- H. Deguchi et al., Solid State Ionics, **176**, 1817 (2005).
- H. Yoshida et al., Solid State Ionics, **178**, 399 (2007).
- H. Yoshida et al., J. Electrochem. Soc., **155**, B738 (2008).

# 本研究の背景



## 開発しているSOFCセルの構造(関電、三菱マテリアル共同開発品)



- ・熱膨張率の異なる薄いセラミックス3枚を張り合わせた構造
- ・1000 ~ 1500 程度の高温で作製し、700 ~ 800 で運転

各材料の熱膨張係数の差によりセルに歪が生じ、歪が大きいと破損につながる。

ジルコニア系電解質を用いた燃料極支持形セルの応力測定例は報告<sup>1,2)</sup>されているが、ランタンガレート系電解質を用いた電解質支持形セルの応力は測定されていない。

歪みを低減し耐久性の向上につなげていくため、実用サイズのランタンガレート系セルにおける電極焼付け前後ならびに運転試験後の残留応力を追跡した。

1) 齋見他、材料、Vol. 54、440(2005)。  
2) H. Yakabe et al., J. Power Sources, **135**, 9(2004)。

# 測定したセル



材料	セル1	燃料極: NiO-RuO <sub>x</sub> -SDC(還元前)、Ni-Ru-SDC(還元後) (SDC: Ce <sub>0.8</sub> Sm <sub>0.2</sub> O <sub>2-δ</sub> )
		電解質: LSGMC(La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Ga <sub>0.8</sub> Mg <sub>0.15</sub> Co <sub>0.05</sub> O <sub>3-δ</sub> )
		空気極: SSC(Sm <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> CoO <sub>3-δ</sub> )
	セル2	燃料極: NiO-GDC(還元前)、Ni-GDC(還元後) (GDC: Ce <sub>0.9</sub> Gd <sub>0.1</sub> O <sub>2-δ</sub> )
		電解質: LSGMC(La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> Ga <sub>0.8</sub> Mg <sub>0.15</sub> Co <sub>0.05</sub> O <sub>3-δ</sub> )
		空気極: BLC(Ba <sub>0.5</sub> La <sub>0.5</sub> CoO <sub>3-δ</sub> )

運転履歴 電極塗布前の電解質(LSGMC粉末スラリーを1400 ~ 1500 で焼成)

電極焼付け直後

- 1.電解質にSDC(セル1)もしくはGDC(セル2)とNiOとの混合スラリーを塗布して1100 ~ 1300 で焼付け。
- 2.電解質裏面にSSCスラリー(セル1)もしくはBLCスラリー(セル2)を塗布し1000 ~ 1200 で焼付け
- 3.セル1に対しては、燃料極側にRu含有溶液を滴下、乾燥

発電試験後

発電条件 温度750、出力25 W、運転時間約5分、  
供給ガス 燃料極側:水素、空気極側:air

試験片を傾斜させ、X線回折法で、異なった傾斜角(Ψ)をもつ面間隔を区別して測定

引張応力が存在する場合、傾斜角が大きいとd値が広い面を測定することになるので、回折ピーク位置は低角側にシフト

ピーク位置がシフトする方向から引張状態、圧縮状態を区別できる

シフトの大きさから引張応力の強さが分かる

横軸に  $\sin^2\Psi$  をとり回折ピーク位置をプロットすると、理論上直線に乗り、その勾配は応力値に比例する。

勾配 = 存在する応力 × 材料固有の定数

理論式

$$2\theta = \frac{2(1+\nu)}{E} \sigma \tan \theta_0 \sin^2 \Psi + \frac{4\nu}{E} \tan \theta_0 \sigma + 2\theta_0$$

注: 測定されたピークの位置 (2θ), X線の弾性定数 (E), 求める応力値 (σ), 歪がない場合のBragg角 (θ₀)

同じ結晶面であっても、引張応力が存在していれば、面間隔(d)は  $d(a) > d(b) > d(c)$

2θ - sin²Ψ-プロットの例 (燃料極中NiO)

## 測定条件

利用したビームライン: SPring-8 BL16XU  
 X線エネルギー: 37 keV

測定上の侵入深さ: 15 μm (侵入深さ一定法を使用)。ただし、BLCと電解質はほぼ同じ位置に回折ピークが現れるため、BLCの測定はLSGMCの情報が含まれないよう5 μmの侵入深さで測定。BLCに覆われたLSGMCは測定できなかった。

測定ポイント: 0 mm (中心部)、13mm, 27 mm, 41 mm, 55 mm (端部) の5箇所 (セルによっては3箇所)

利用した回折面

燃料極	還元前	還元後	2θ₀ /deg
NiO	511/333	24.05	
Ni	331	23.95	
SDC	622	23.59	
GDC	622	23.67	
電解質	LSGMC	422	24.29
空気極	SSC	332	23.83
BLC	422	24.35	

X線の弾性定数は、別途、各材料の標準試験片に既知応力を印加して測定 (ただし、GDC、BLCはそれぞれSDC、SSCと同じ値を用いて応力に換算)

## XRDピークプロファイルおよびsin²Ψプロットの例

[例] 燃料極側電解質422ピークプロファイルと2θ-sin²Ψプロット (セル: Ni-GDC/LSGMC/BLC発電試験後、測定ポイント: 27mm)

sin²Ψが増加したとき、電解質のピークは高角側へシフトしているが燃料極中ニッケルのピークはほとんどシフトしていない → 電解質には圧縮応力が存在し、ニッケルにはほとんど残留応力が存在していないことが示唆

電解質422

Ni 420

XRDパターン

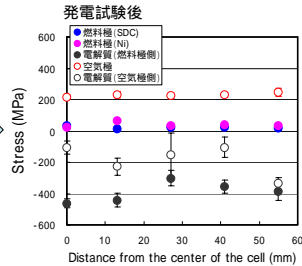
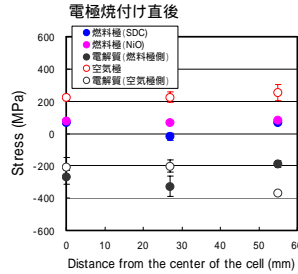
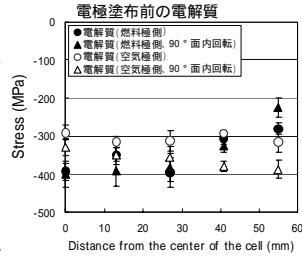
電解質422

2θ-sin²Ψプロット

# 応力測定結果1

## セル1

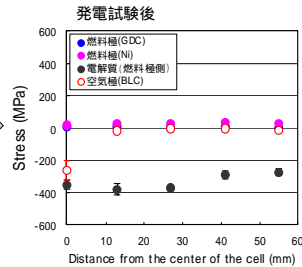
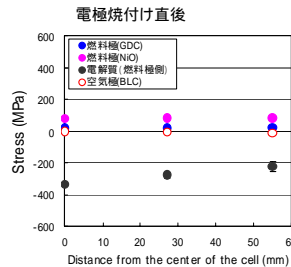
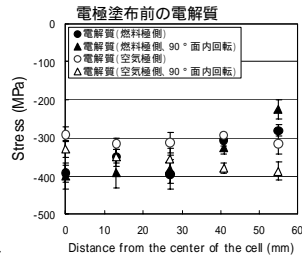
燃料極: NiO-RuO<sub>x</sub>-SDC(還元前)、Ni-Ru-SDC(還元後)  
 (SDC: Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub>)  
 電解質: LSGMC(La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.15</sub>Co<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>)  
 空気極: SSC(Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub>)



# 応力測定結果2

## セル2

燃料極: NiO-GDC(還元前)、Ni-GDC(還元後)  
 (GDC: Ce<sub>0.5</sub>Gd<sub>0.5</sub>O<sub>2-δ</sub>)  
 電解質: LSGMC(La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.15</sub>Co<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>)  
 空気極: BLC(Ba<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub>)



# 燃料極、空気極の応力挙動

## 燃料極

- セル1、セル2を問わず、焼付け直後は80 MPa程度の引張応力が存在していたが、発電試験により応力はほぼ緩和

NiOがNiに還元されると体積が収縮するが、応力変化は逆の傾向であり、金属ニッケルの変形によるものと考えられる

- 面内の応力分布はほぼ均一

## 空気極

- セル1(SSC)では、焼付け直後に220 MPa程度の引張応力が存在しており、それは発電試験後も維持

- セル2(BLC)では、焼付け直後、発電試験後を問わず応力はほとんど存在しない

- 面内の応力分布はほぼ均一

## 電極焼付け前

- ・燃料極側、空気極側両面に大きな圧縮応力が存在
  - ・セル中央部では燃料極側の圧縮応力が空気極側より大きく、セル端部ではそれらが逆転
- 電解質圧縮応力分布は他の電解質でもほぼ同様の傾向を示したことから、電解質のシート形成から焼成にかけての温度等のプロファイルが反映されたと考えられる

## 電極焼付け後

- ・電極焼付け前に存在していた圧縮応力は、電極焼付け後もほぼ維持
- 電極有無による影響を受けない

## 発電試験後

- ・電極焼付け前に存在していた圧縮応力は発電試験後もほぼ維持
- 電極内の応力状態や発電試験の影響を受けない

電解質に存在する応力は、ほとんどが作製時に発生  
応力低減には電解質作製時に発生する応力を低減させることが重要

# まとめ

電極焼付け直後の燃料極にはセル1、セル2とも80 MPa程度の引張応力が存在し、ともに還元により緩和された。空気極は、セル1では220 MPa程度の引張応力が存在し発電試験後も維持されたが、セル2では焼付け直後からほとんど存在しなかった。

電解質には電解質作製直後から燃料極側、空気極側両面に300～400 MPa程度の圧縮応力が存在し、電極塗布後、発電試験後もほぼ維持された。すなわち、電解質に存在する圧縮応力のほとんどは電解質作製時に生じたものであることがわかった。

電極に存在する引張応力は面内でほとんど分布がないが、電解質にはシート形成から焼成にかけてのプロファイルが反映したと考えられる応力分布が存在した。

これらの結果から、セルの面内および、電極/電解質界面付近での応力の残留度合いが明らかとなり、また、電解質焼成時に発生する応力を減少させることがセル全体の残留応力を緩和させるために重要であることが分かった。

## 謝辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO) 殿事業「固体酸化物型燃料電池システム技術開発」として実施されたものであり、NEDO殿および関係者各位に感謝の意を表します。

X線応力測定の実施に当たり、名古屋大学工学部田中啓介教授にご助言いただきました。厚くお礼申し上げます。