

# X線応力測定法による横縞形SOFC 電解質応力のin-situ測定

東京ガス株式会社  
矢加部久孝

1. SOFCの原理と開発の紹介

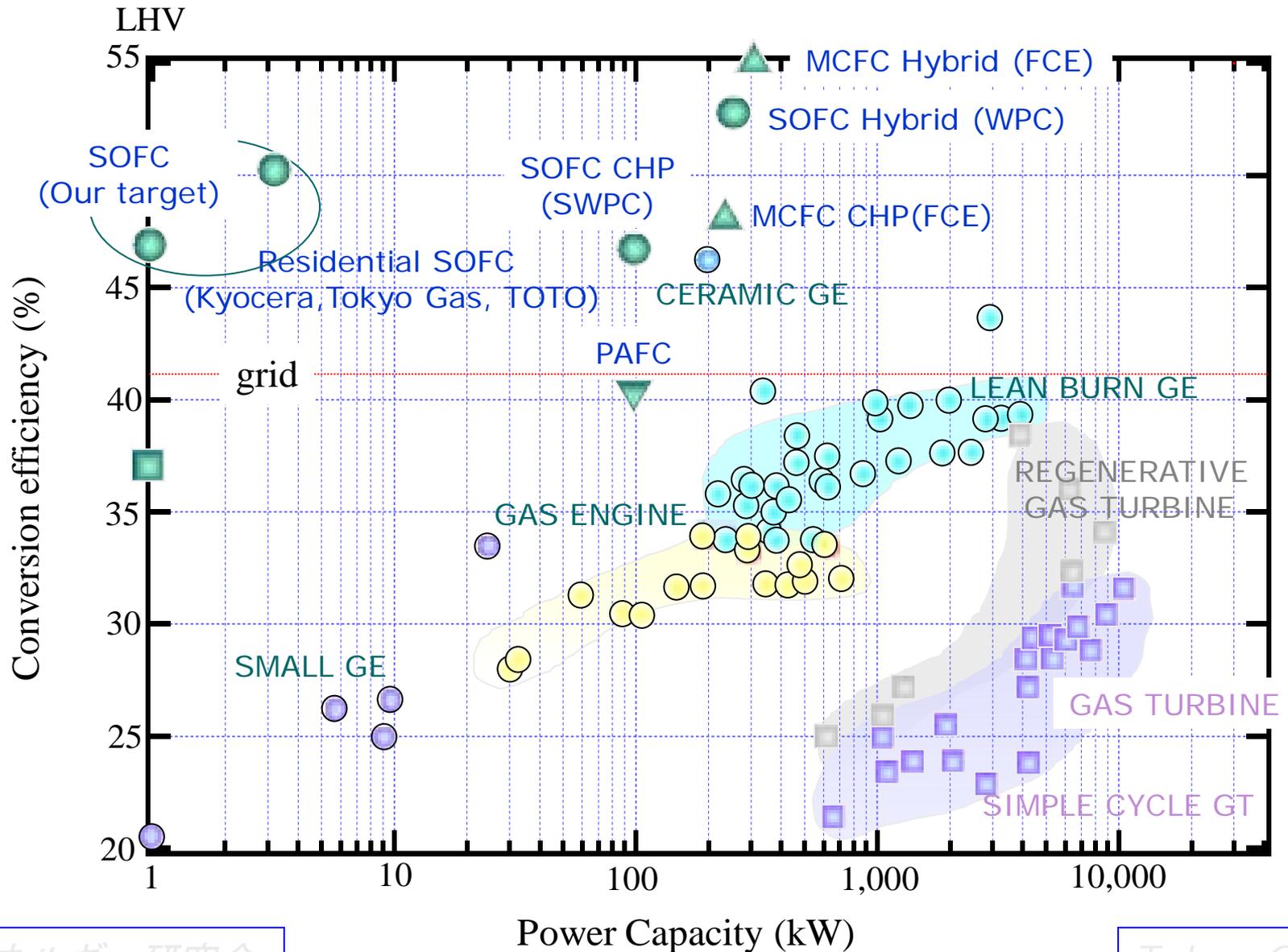
2. 研究の背景

SOFCの応力と応力評価

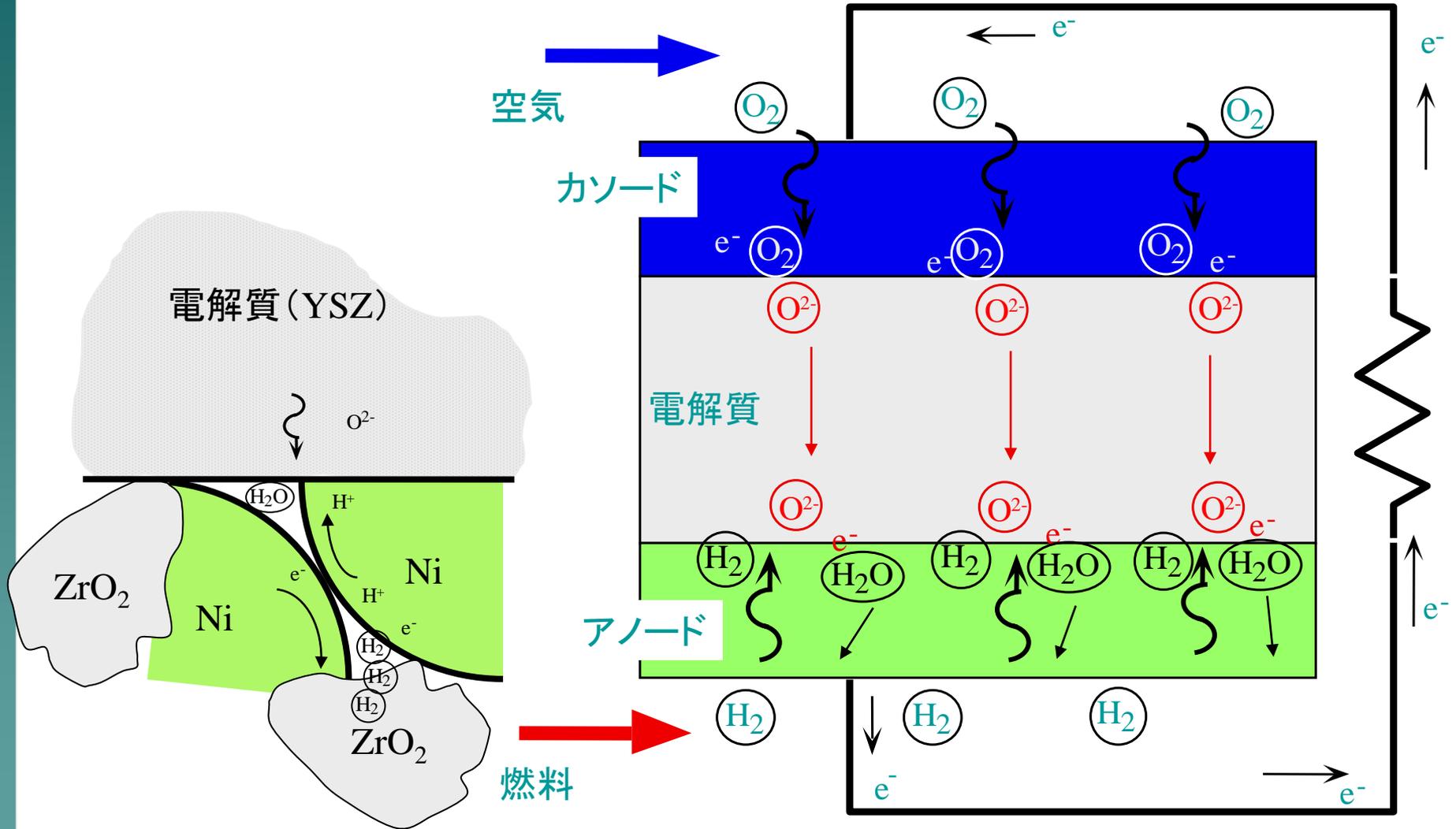
3. 応力測定

4. 測定結果

# 各種分散型電源の発電効率



# SOFCの発電原理

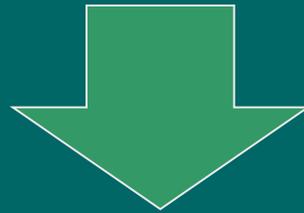


# SOFCの構成材料に求められる要件

構成部位	標準的な材料	要求特性	
		各材料に固有の項目	全材料に共通の項目
電解質	ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (YSZ)	<ul style="list-style-type: none"> <li>高いイオン導電率</li> <li>電子導電率が低い (イオン輸率が高い)</li> <li>ガスを透過しない緻密性</li> <li>十分な強度</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>製造時・運転時における化学的安定性</li> <li>接触する材料相互の化学的両立性</li> <li>熱膨張の整合</li> <li>適度なコスト</li> </ul>
空気極 (カソード)	LaMnO <sub>3</sub> 系 固溶体	<ul style="list-style-type: none"> <li>高い電子導電率</li> <li>酸素還元のための触媒活性</li> <li>適度な多孔性</li> <li>微構造の長期安定性</li> </ul>	
燃料極 (アノード)	Ni-YSZ サーメット	<ul style="list-style-type: none"> <li>高い電子導伝性</li> <li>燃料酸化のための触媒活性</li> <li>炭化水素改質のための触媒活性</li> <li>適度な多孔性</li> <li>微構造の長期安定性</li> </ul>	
インタコネクタ (セパレータ)	LaCrO <sub>3</sub> 系固溶体 または 耐熱合金	<ul style="list-style-type: none"> <li>高い電子導伝性</li> <li>イオン導電率が低い (電子輸率が高い)</li> <li>ガスを透過しない緻密性</li> <li>十分な強度</li> <li>寸法安定性</li> </ul>	

# 本研究の目的

- ◆ 応力の起源の把握
- ◆ 応力の実測と数値解析による応力分布推測

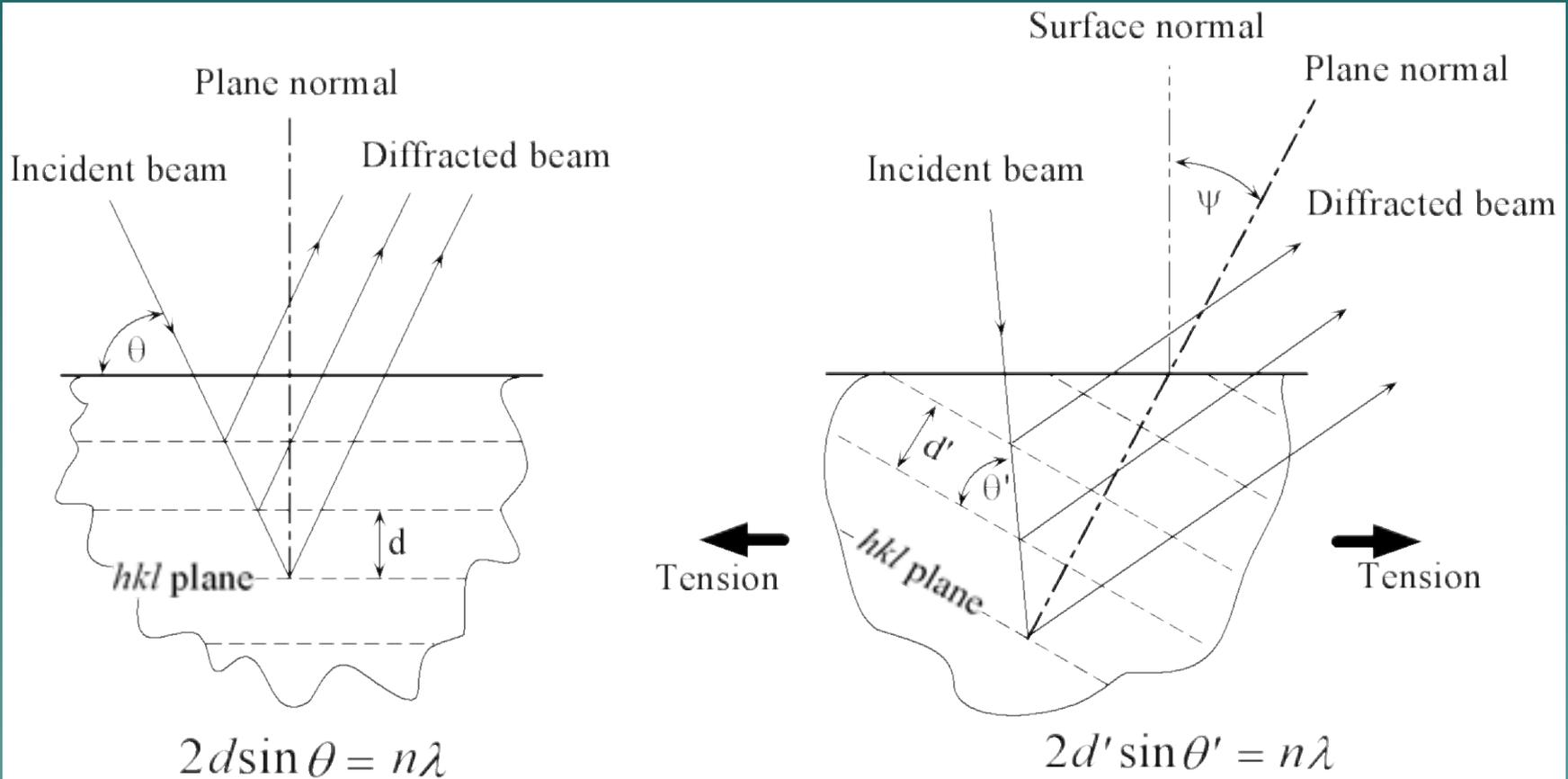


- ◆ 機械的信頼性の評価
- ◆ 応力軽減法の検討

# 応力の起源

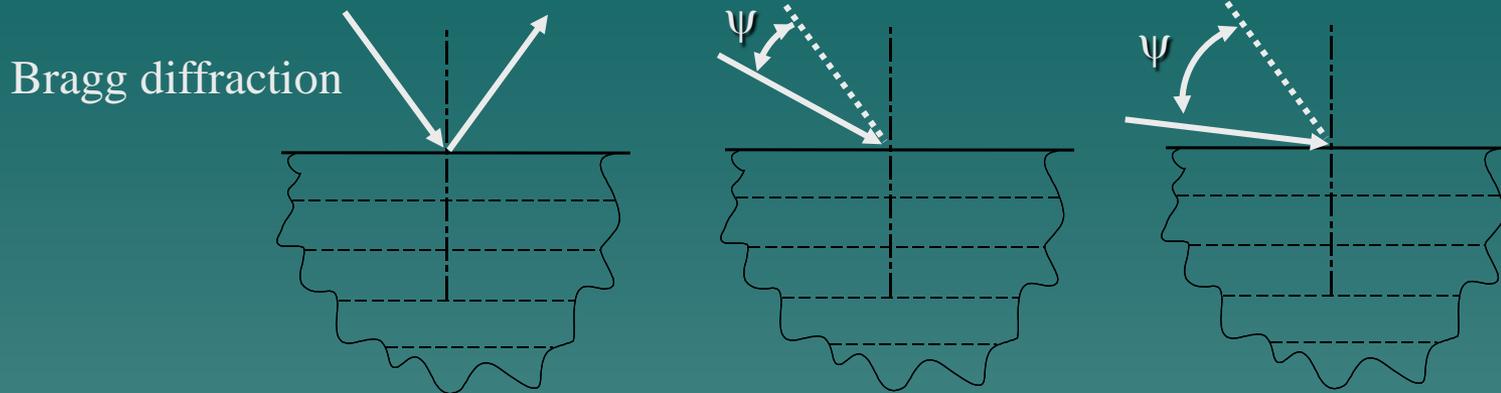
- ・膨張挙動のミスマッチによる残留応力
- ・温度分布に起因する熱応力
- ・化学変化により誘起される応力

# X線応力測定法の原理

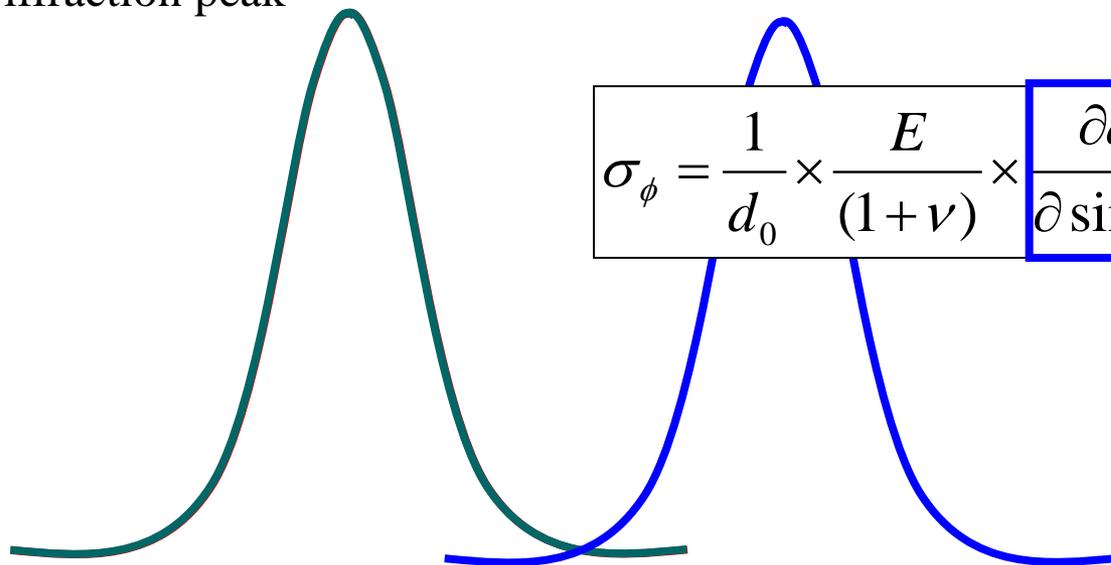


$$\sigma = \frac{E}{1 + \nu} \times \frac{1}{d_0} \times \frac{\partial d}{\partial \sin^2 \psi}$$

# $\psi$ の変化に伴うピーク位置のシフト



Diffraction peak

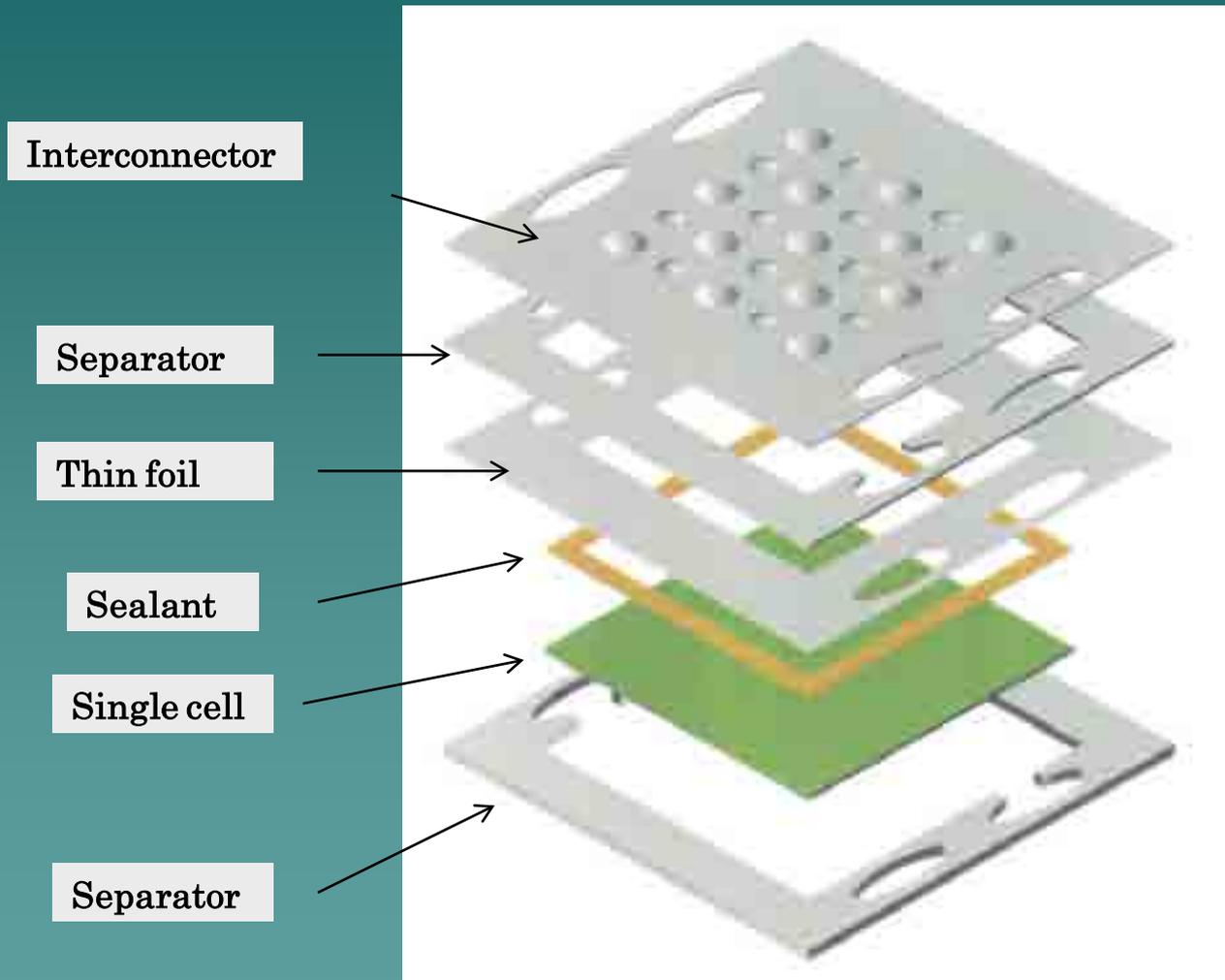


$$\sigma_{\phi} = \frac{1}{d_0} \times \frac{E}{(1+\nu)} \times \frac{\partial d_{\psi}}{\partial \sin^2 \psi}$$

# SPring8における応力測定実験

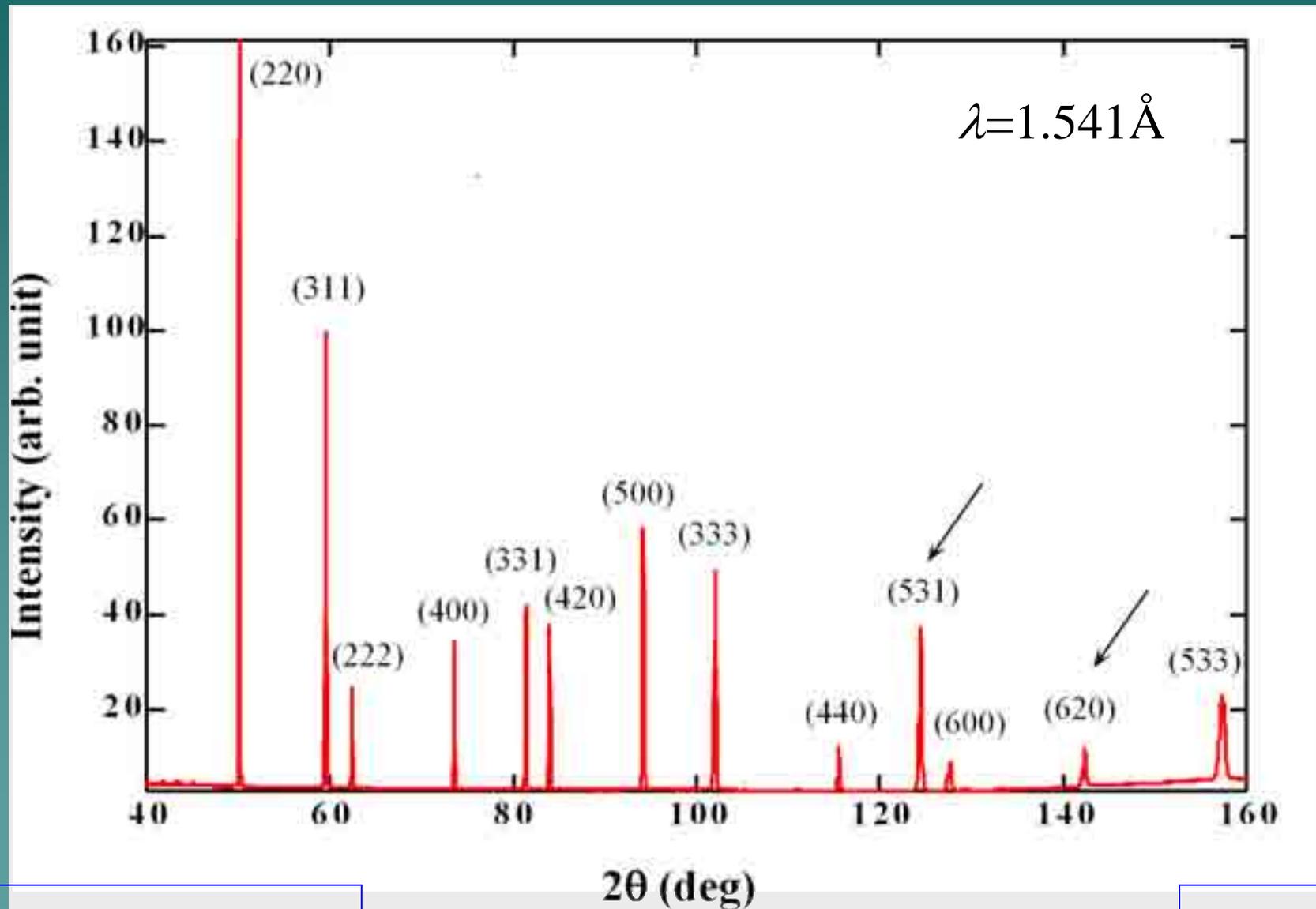
年次	測定内容	使用ビームライン
2000	単セルの残留応力	BL09XU
2002	セルスタックの残留応力	BL19B2
2002	単セルの深さ方向応力分布	BL19B2
2003 ～	横縞形セルの残留応力測定	BL09XU
2005 ～	発電時(平板型)の残留応力のin-situ測定	BL09XU
2008 ～	発電時(横縞型)の残留応力のin-situ測定	BL09XU

# 単セルスタックの構造



# 単セルの応力測定

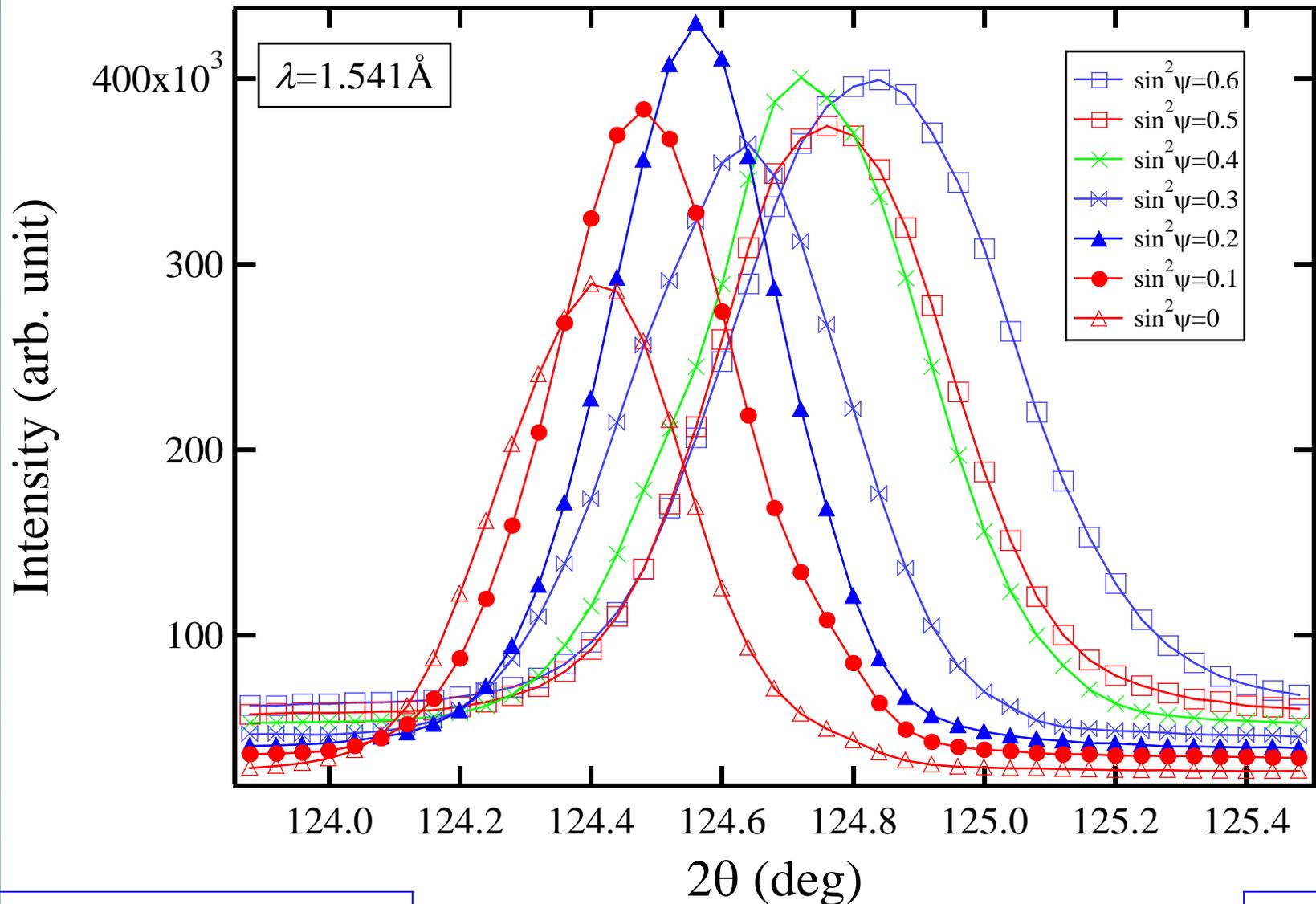
# セル電解質のXRDパターン



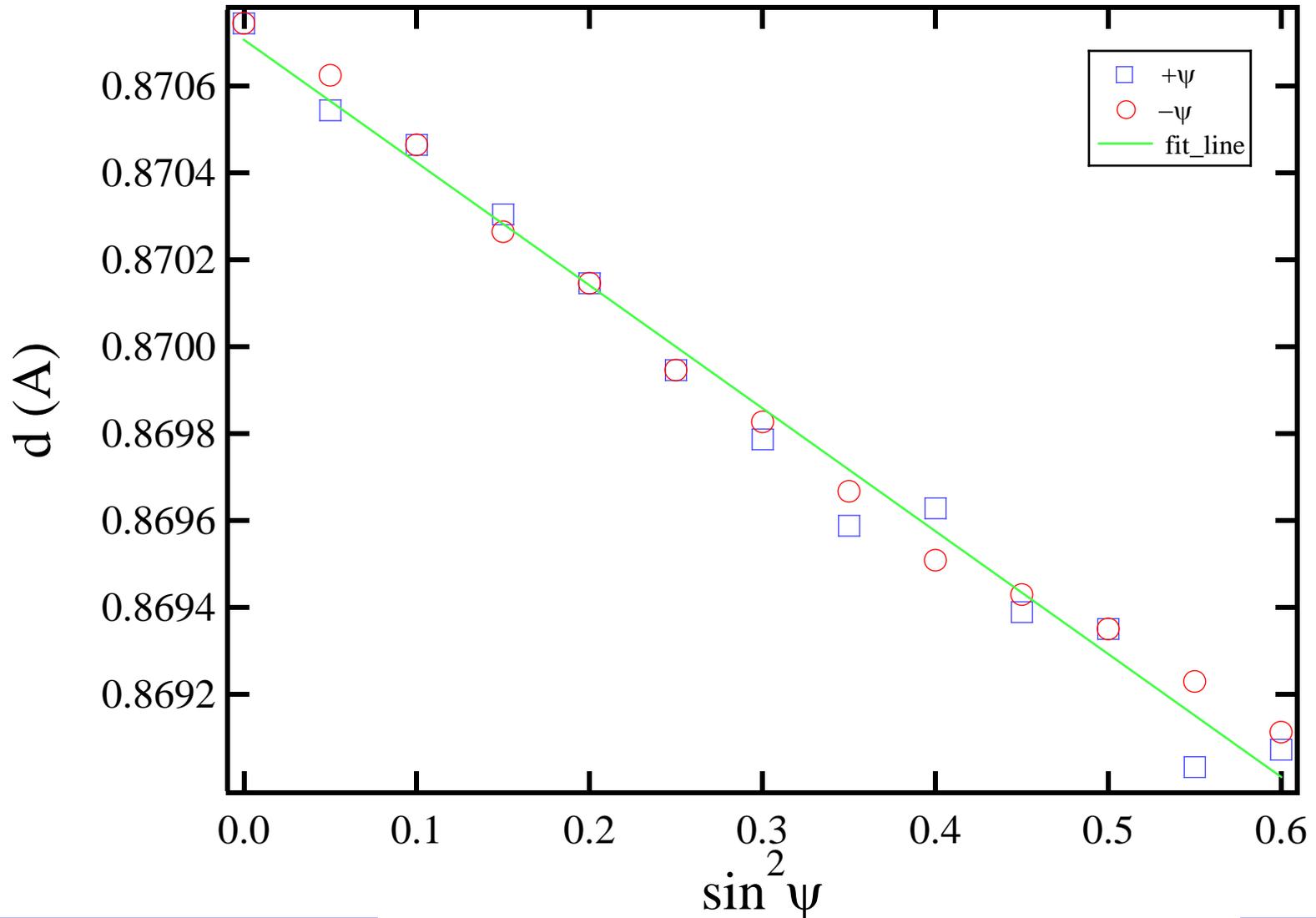
# 実験条件

放射光ライン	BL09XU
光源	真空封止アンジュレータ
X線エネルギー	8.05 keV
モノクロ結晶	Si 311
測定法	並傾法
スリット幅	1~5 mm × 0.5 mm
ソーラースリット	無し
アナライザー	無し

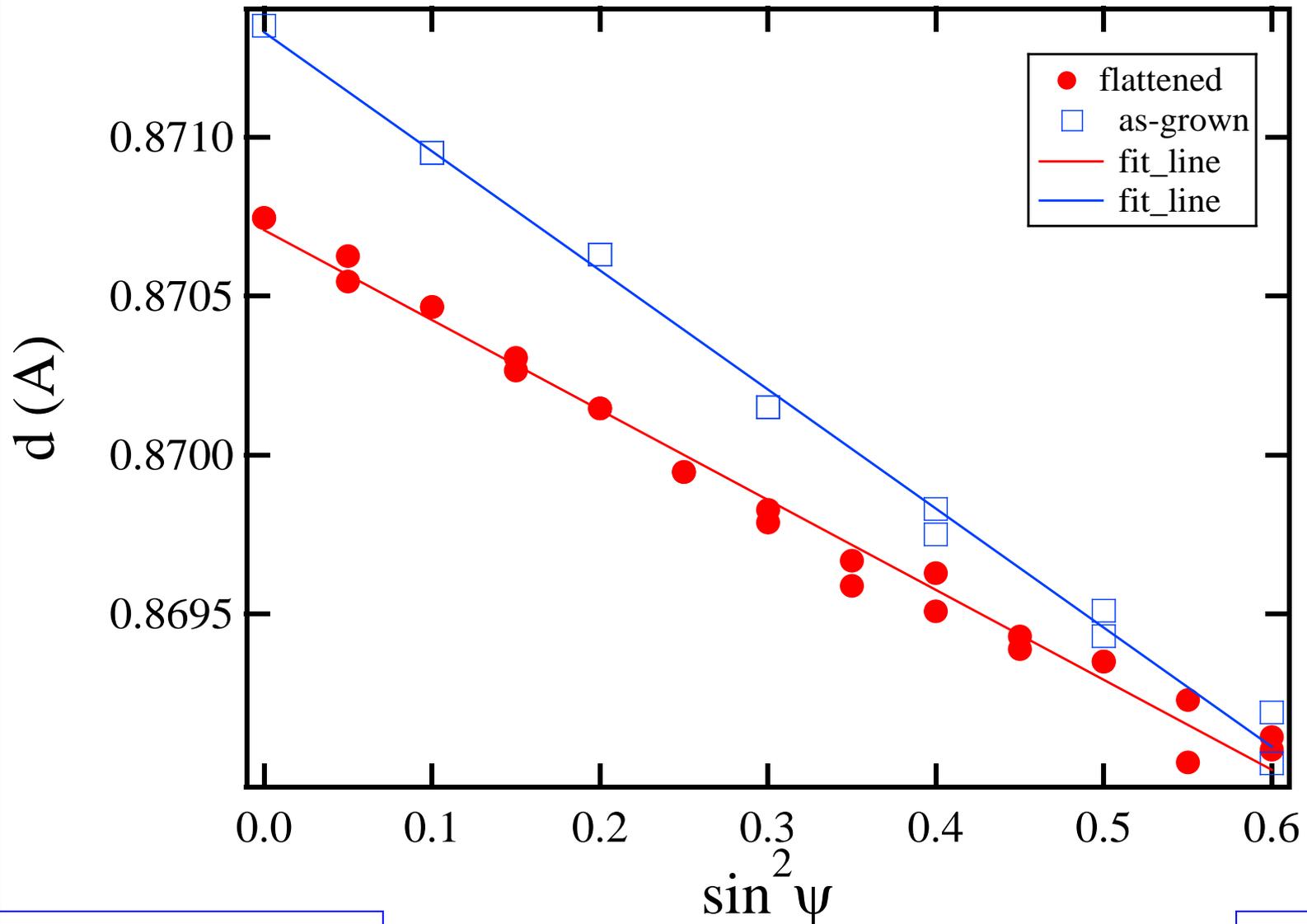
# $\psi$ の増加に伴う(531)面反射ピークのシフト



# *d - sin<sup>2</sup>ψ diagram*



# 反り取り処理の影響



# 応力評価に使用した機械的物性値

	E	$\nu$	$(1 + \nu)/E$ [ $10^{-4} / \text{GPa}$ ]
Electrolyte	219 <sup>a)</sup>	0.28 <sup>a)</sup>	171

a) K. Tanaka, Y. Doi, Y. Akiniwa, H. Sumi, Y. Mizutani, and K. Ukai, J. Soc. Mat. Sci. 54, 1080(2005).

# 残留応力の評価結果

ID	Material	Manufacturing Process	Post treatment	Reduced or not	Position	Calculated Stress [MPa]
1	YSZ	screen-print	as-sintered		center	823
2	YSZ	screen-print	as-sintered		corner	715
3	YSZ	screen-print	flattened		center	673
4	YSZ	screen-print	flattened		corner	720
5	YSZ	screen-print	flattened	reduced	center	700
6	YSZ	screen-print	flattened	reduced	corner	721
7	YSZ	dip-coat	flattened		corner	719

# 電池発電時の応力のin-situ測定 (REDOXに対する変化)

# SOFCの実用運転上の留意点

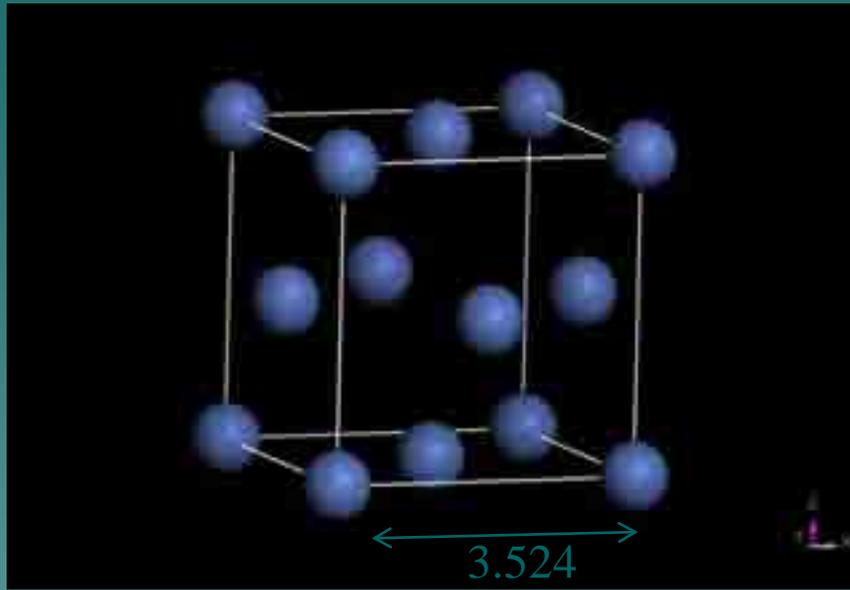
- ・非常停止時の対応は？
- ・局所リークによる対劣化性能？
- ・局所燃料枯れによる対劣化性能？

酸化危険温度以上で、還元性ガスを供給し、酸化を防止する必要がある

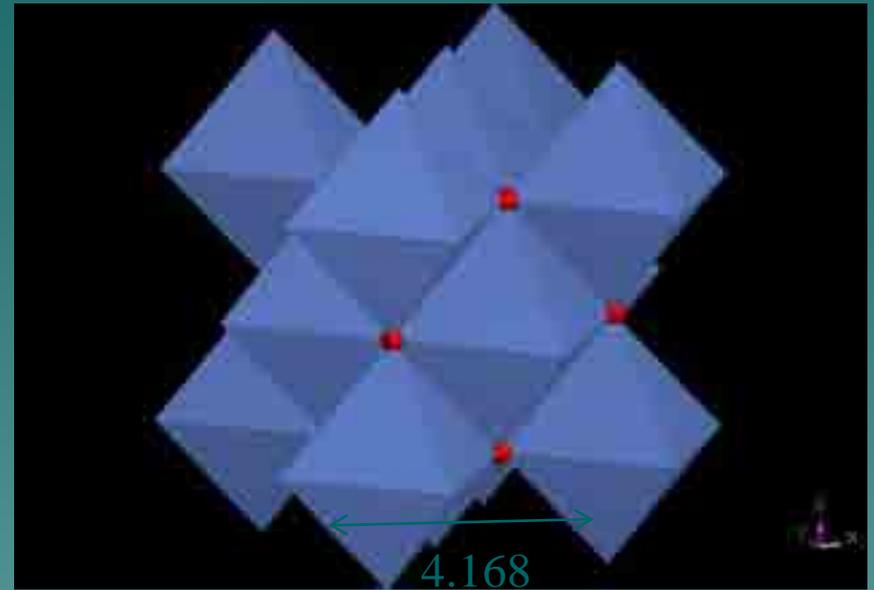
対REDOX耐性を有するアノード

# アノード劣化のメカニズム

# Ni及びNiOの基本構造



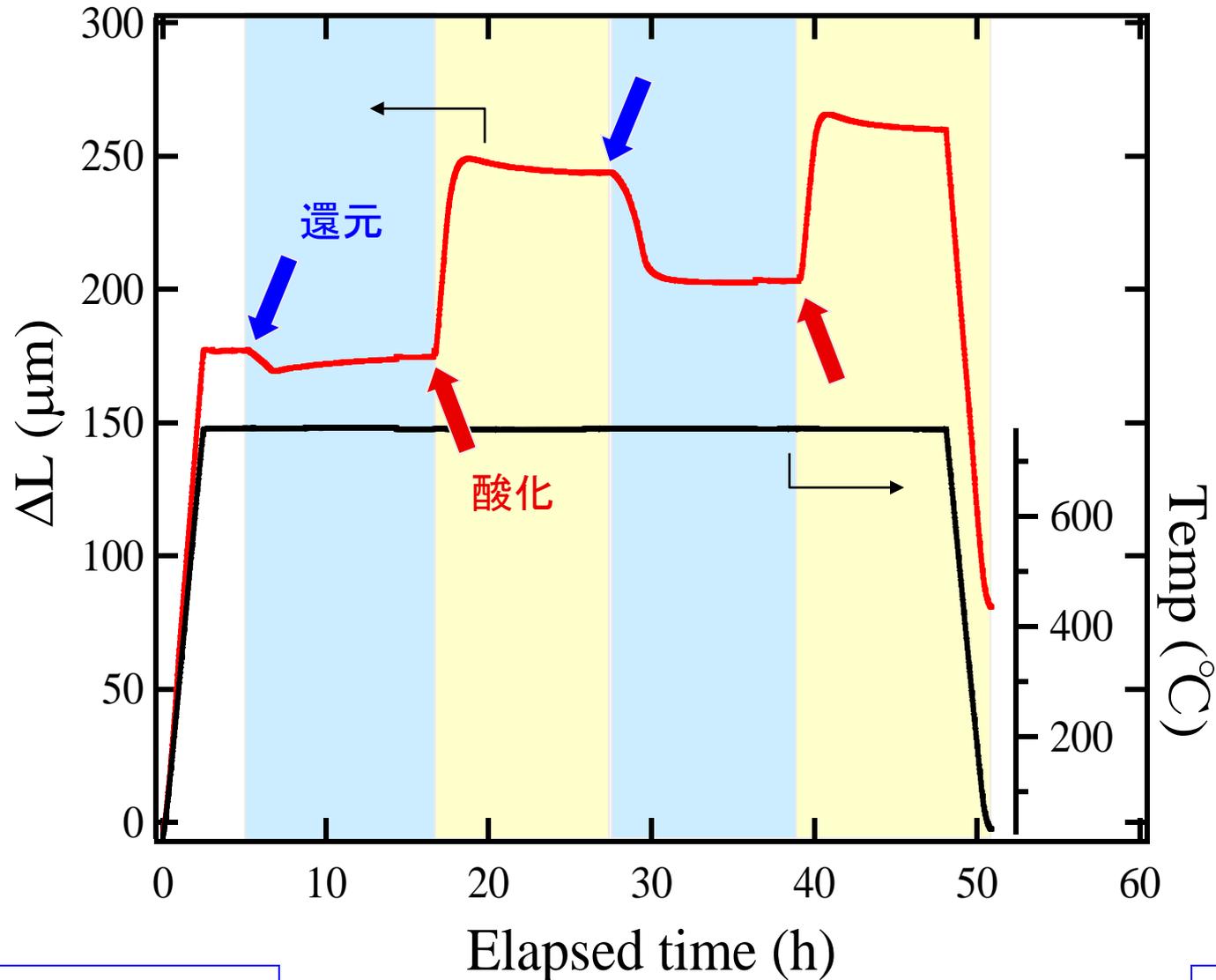
Ni



NiO

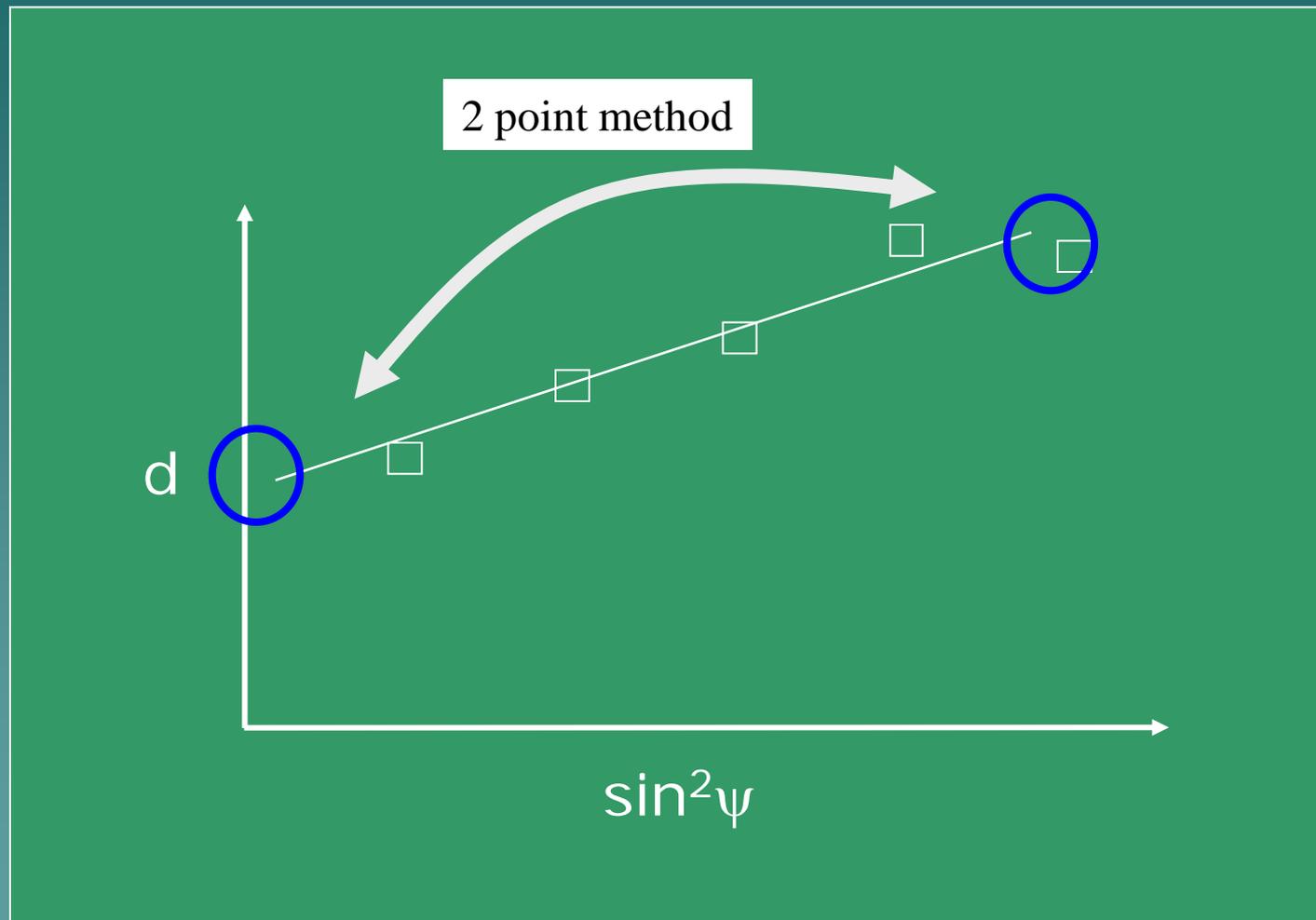
Niの酸化還元によるアノードの不可逆的な塑性変化

# REDOXによるアノードの膨張挙動

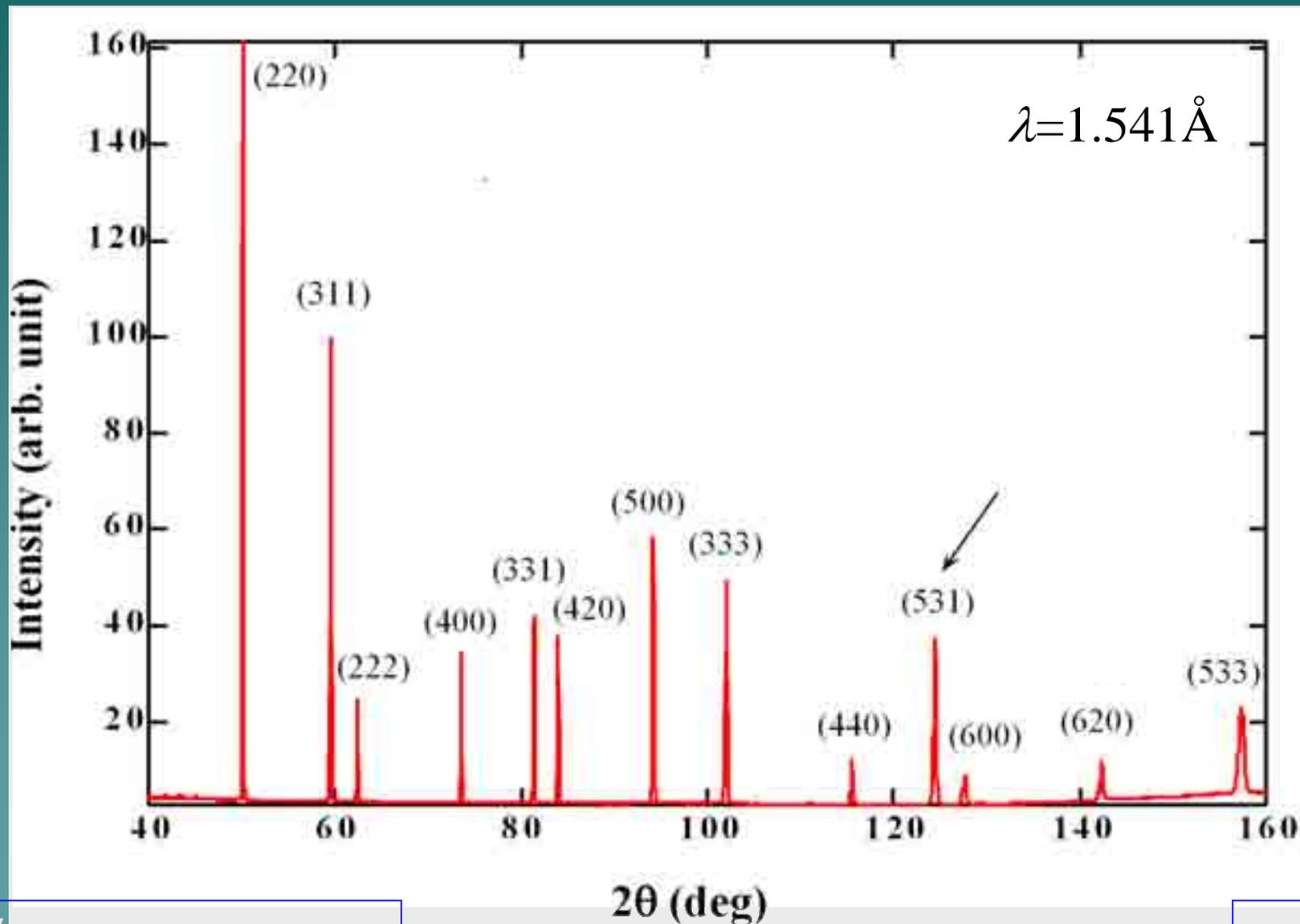


# 応力測定

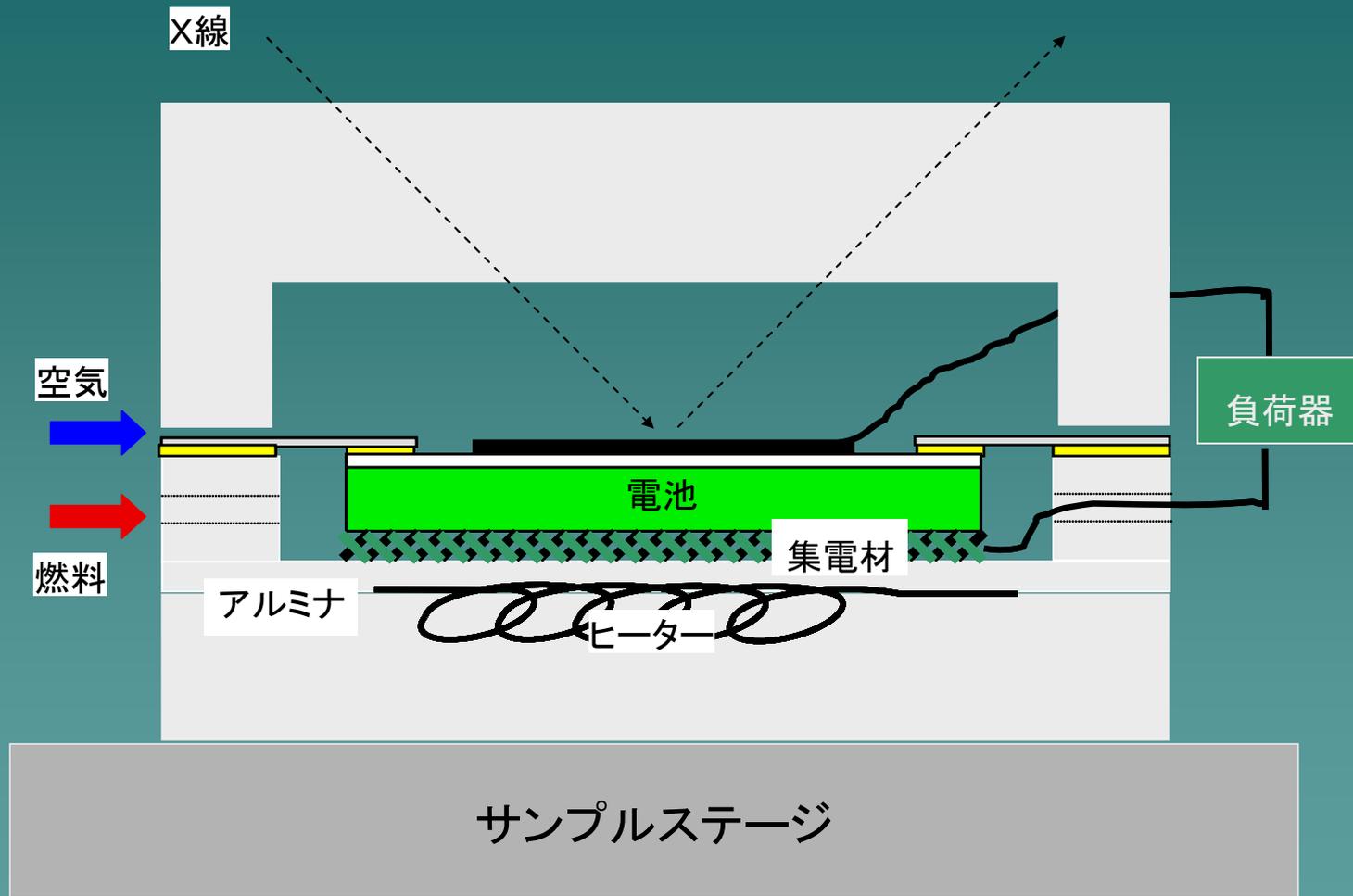
# 応力変化のin-situ測定



# 電解質部分 (YSZ) の 2θ パターン



# 応力in-situ測定を試料配置



# 残留応力変化のin-situ測定条件

放射光ライン	BL09XU
光源	真空封止アンジュレータ
X線エネルギー	8.05 keV
モノクロ結晶	Si 311
測定法	並傾法
スリット幅	1~5 mm × 0.5 mm
ソーラースリット	無し
アナライザー	無し
試料(アノード支持)	15 mm × 15 mm × 2mm

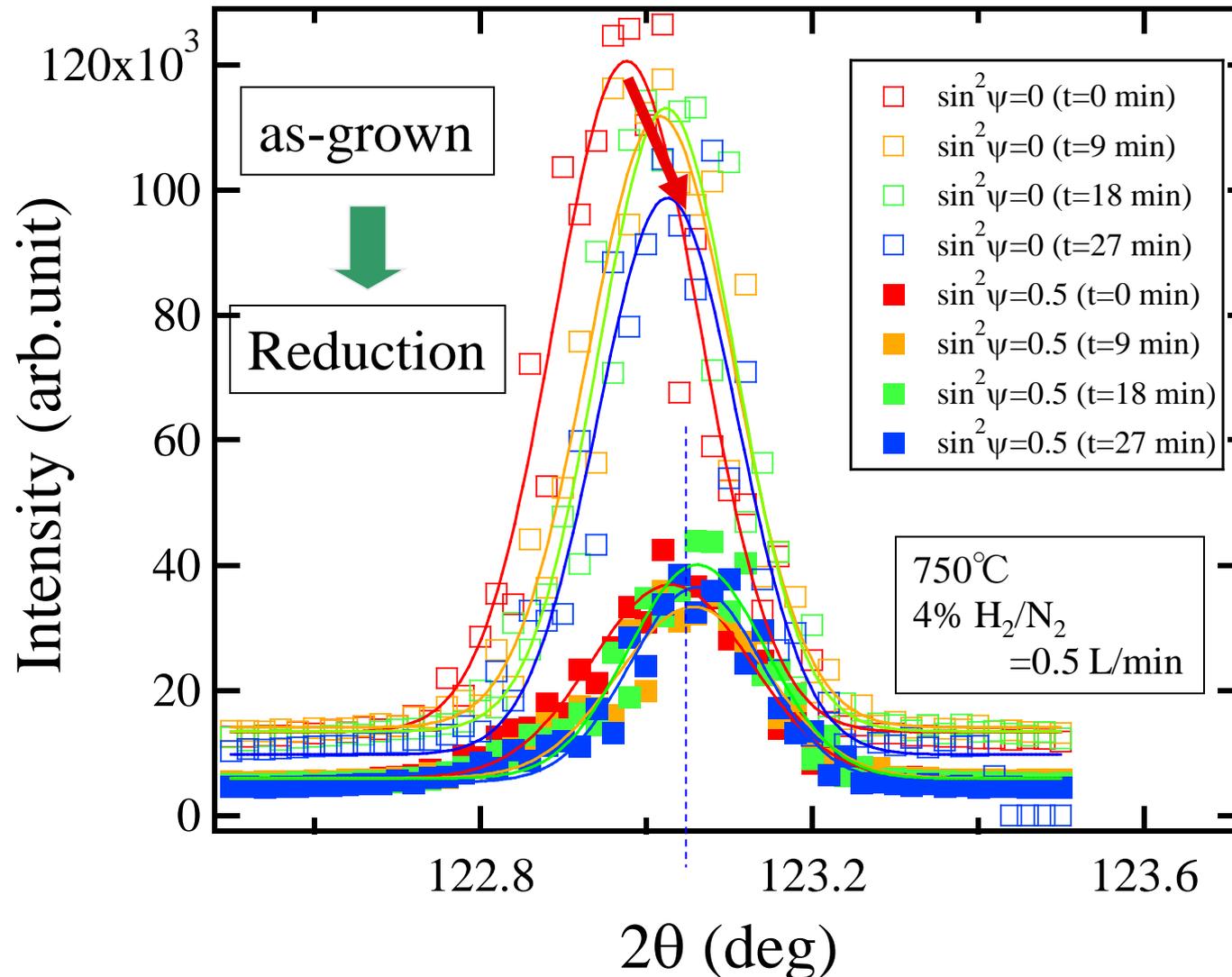
# 測定実施項目

1. 残留応力の温度依存
2. as-grown試料の還元挙動
3. 空気による酸化挙動
4. 750°C発電時の挙動

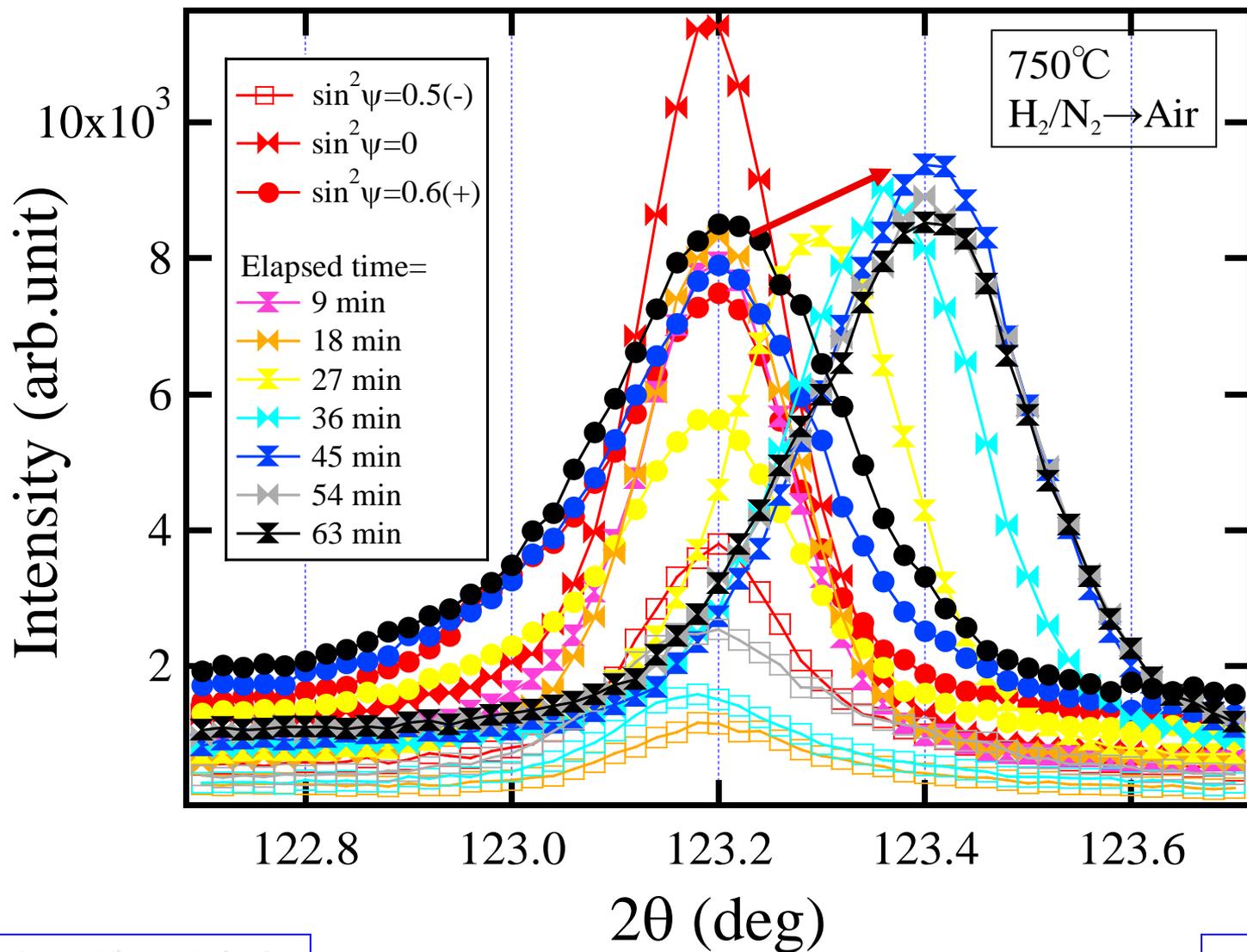
OCV→0.8 V→0.1 V→-0.1 V

# 応力測定結果

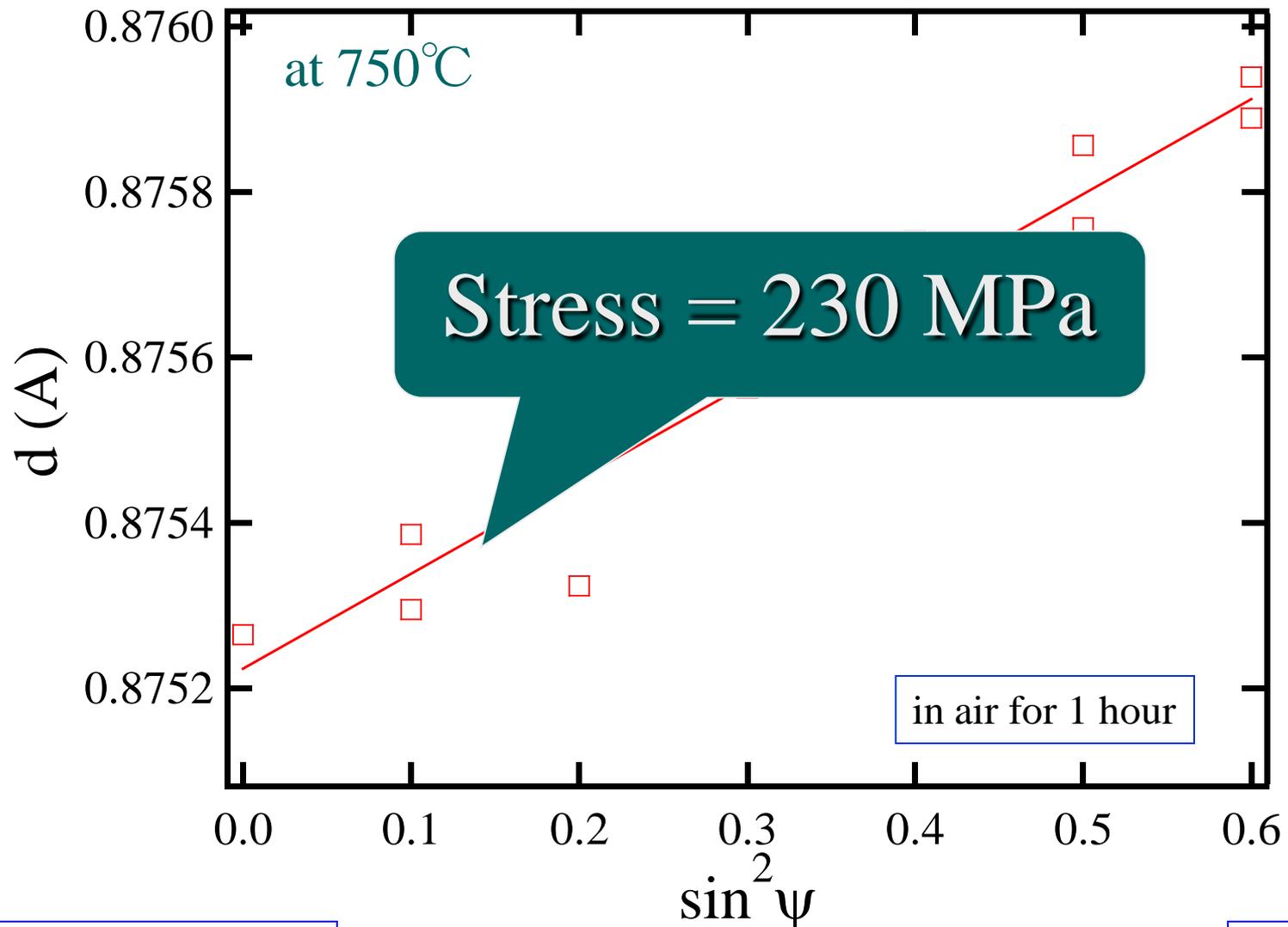
# ピーク位置の時間変化(還元挙動)



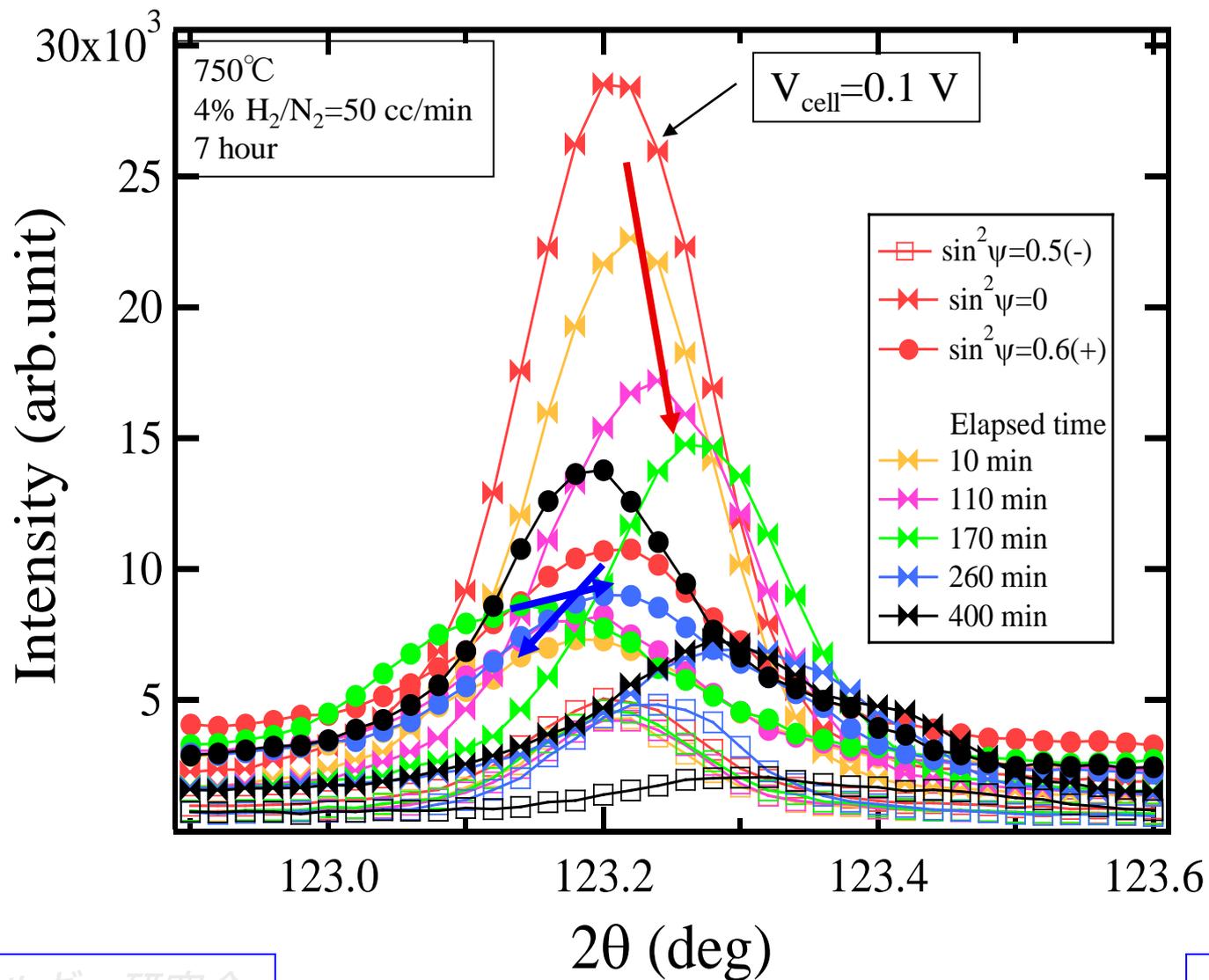
# ピーク位置の時間変化 ( $H_2/N_2 \rightarrow Air$ )



# 再酸化試料の $d\text{-sin}^2\psi$ ダイアグラム



# ピーク位置の時間変化 (0.1V → -0.1V)



# 測定実施項目

1 . 平板形SOFCの再酸化挙動

2-1. 横縞形SOFCの還元実施時の挙動

-基板 + 燃料極 + 電解質

2-2. 横縞形SOFCのRedox実施時の挙動

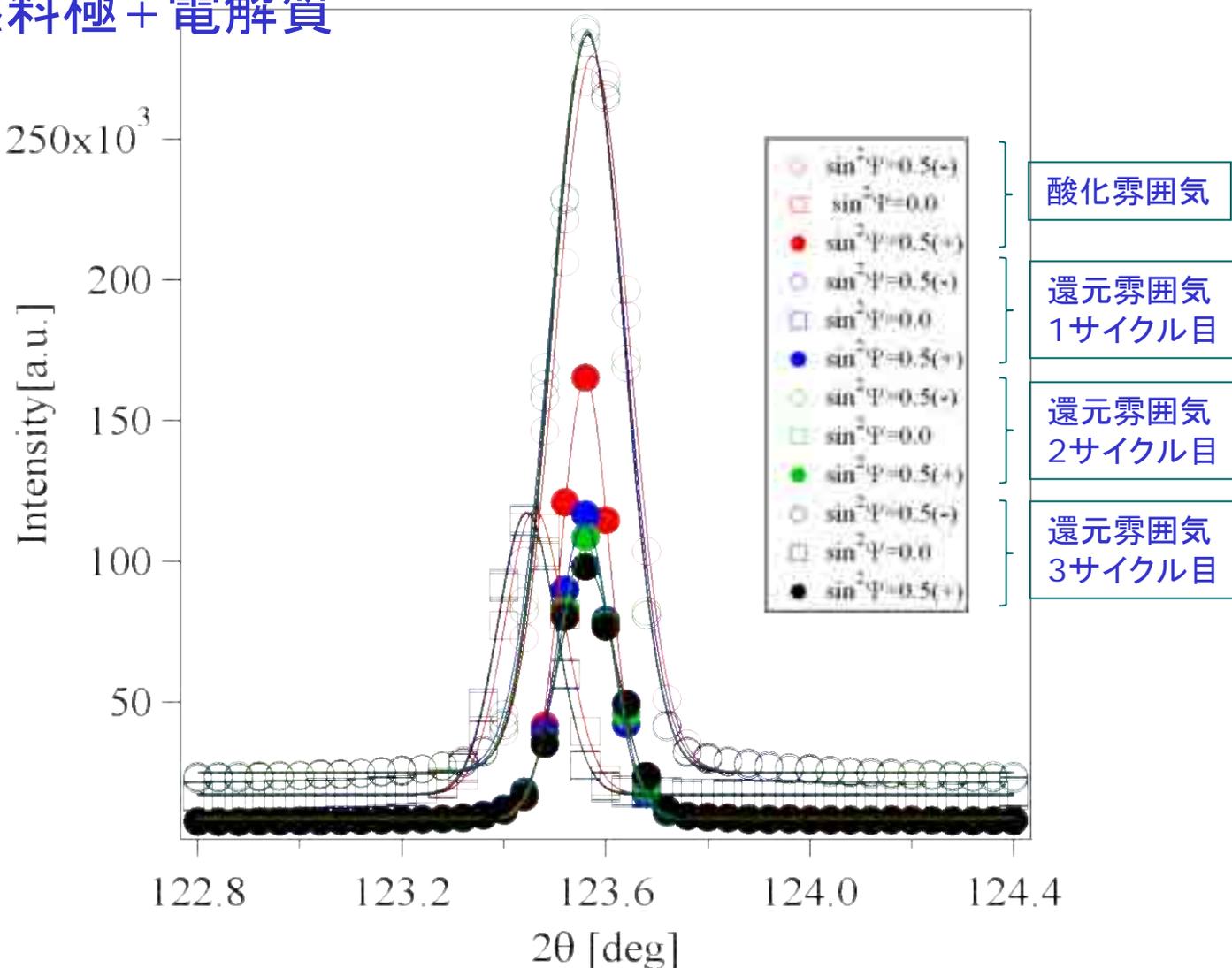
-基板 + 電解質

-基板 + 燃料極 + 電解質

# 2.1.横縞形SOFCの還元時の挙動

基板 + 燃料極 + 電解質

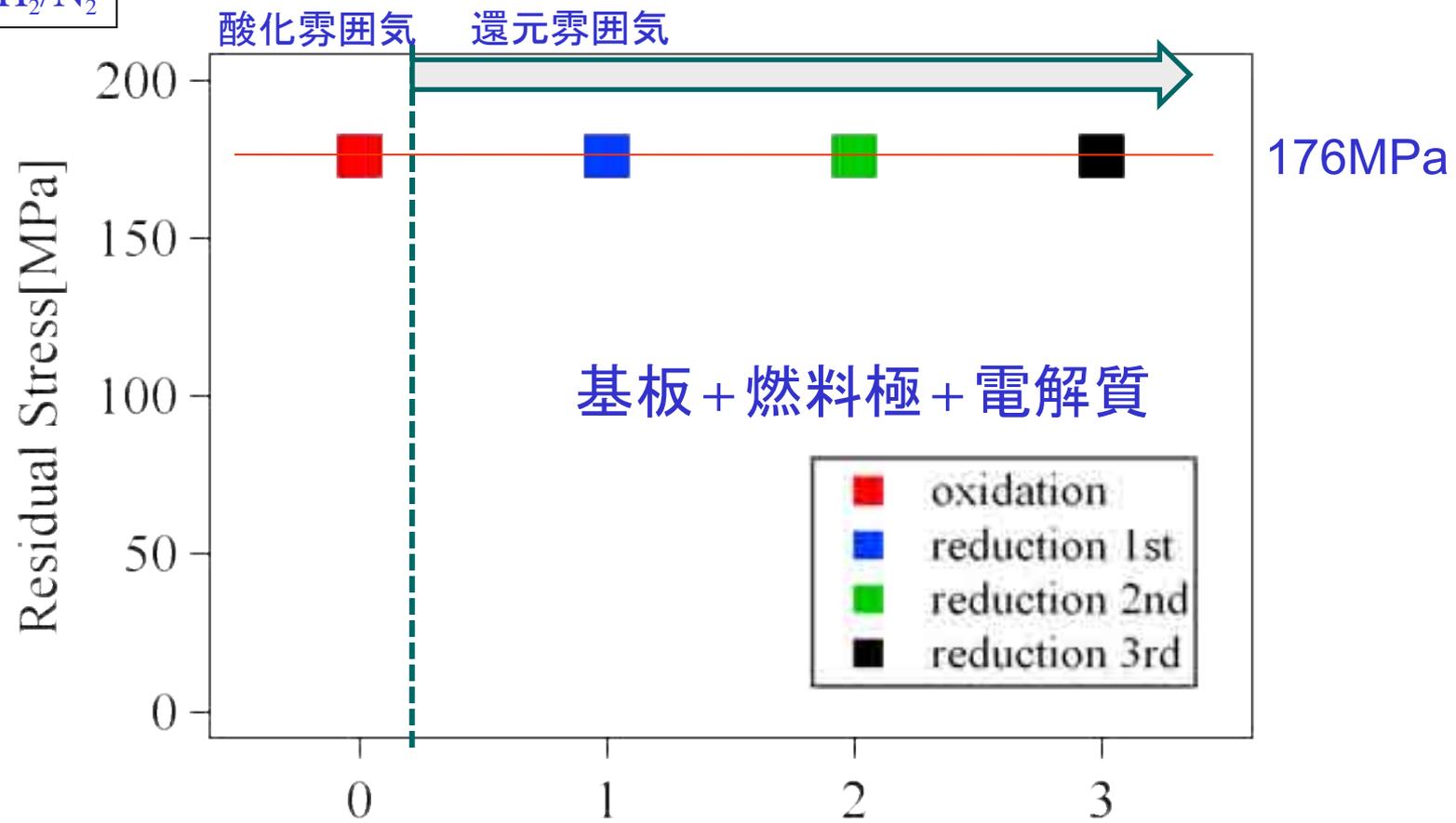
750°C  
Air → H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>



還元時にピークシフトは無いことを確認

# 2.1.横縞形SOFCの還元時の挙動

750°C  
Air→H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>



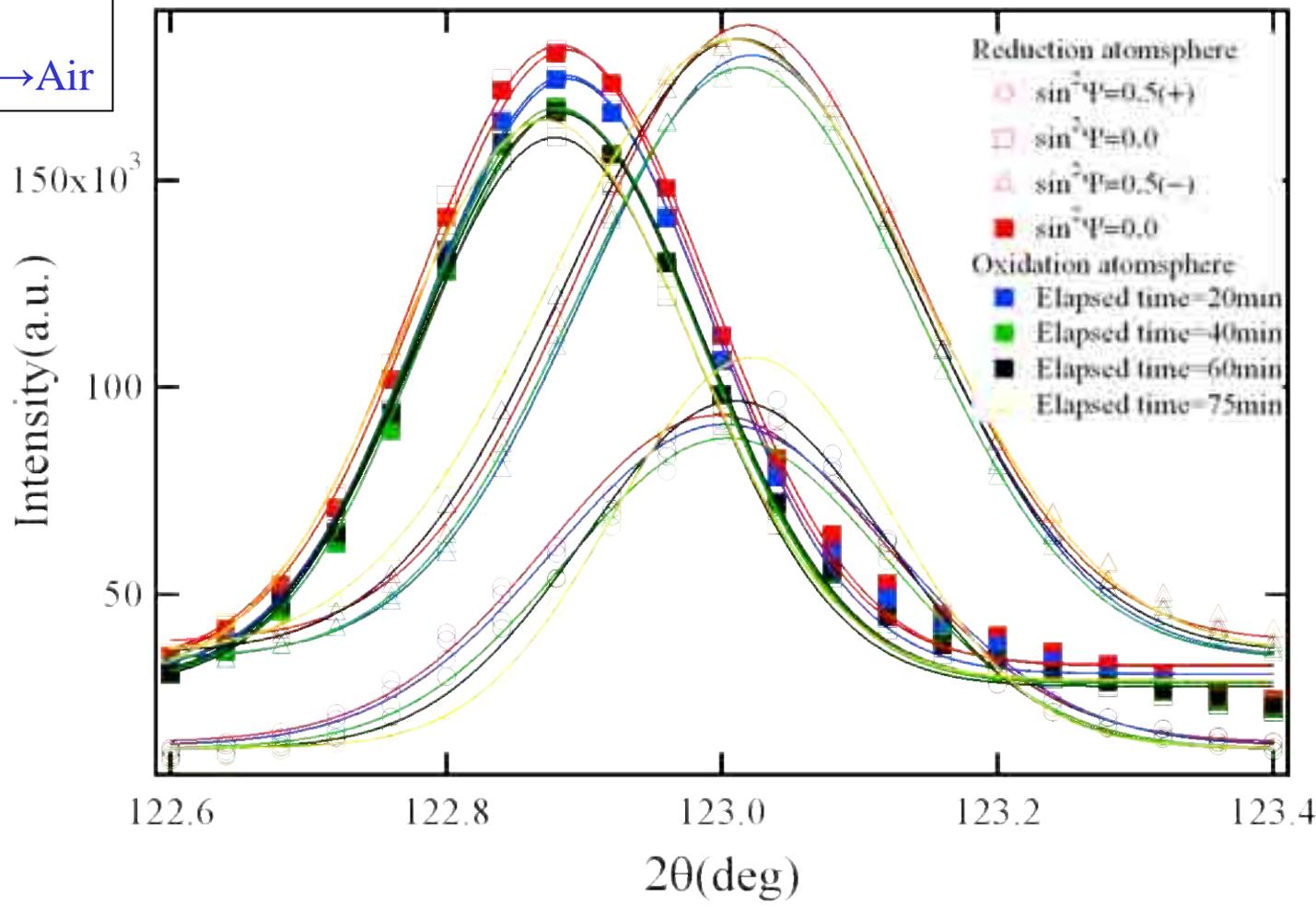
基板 + 燃料極 + 電解質

- oxidation
- reduction 1st
- reduction 2nd
- reduction 3rd

# 2.2.横縞形SOFCのRedox時の挙動

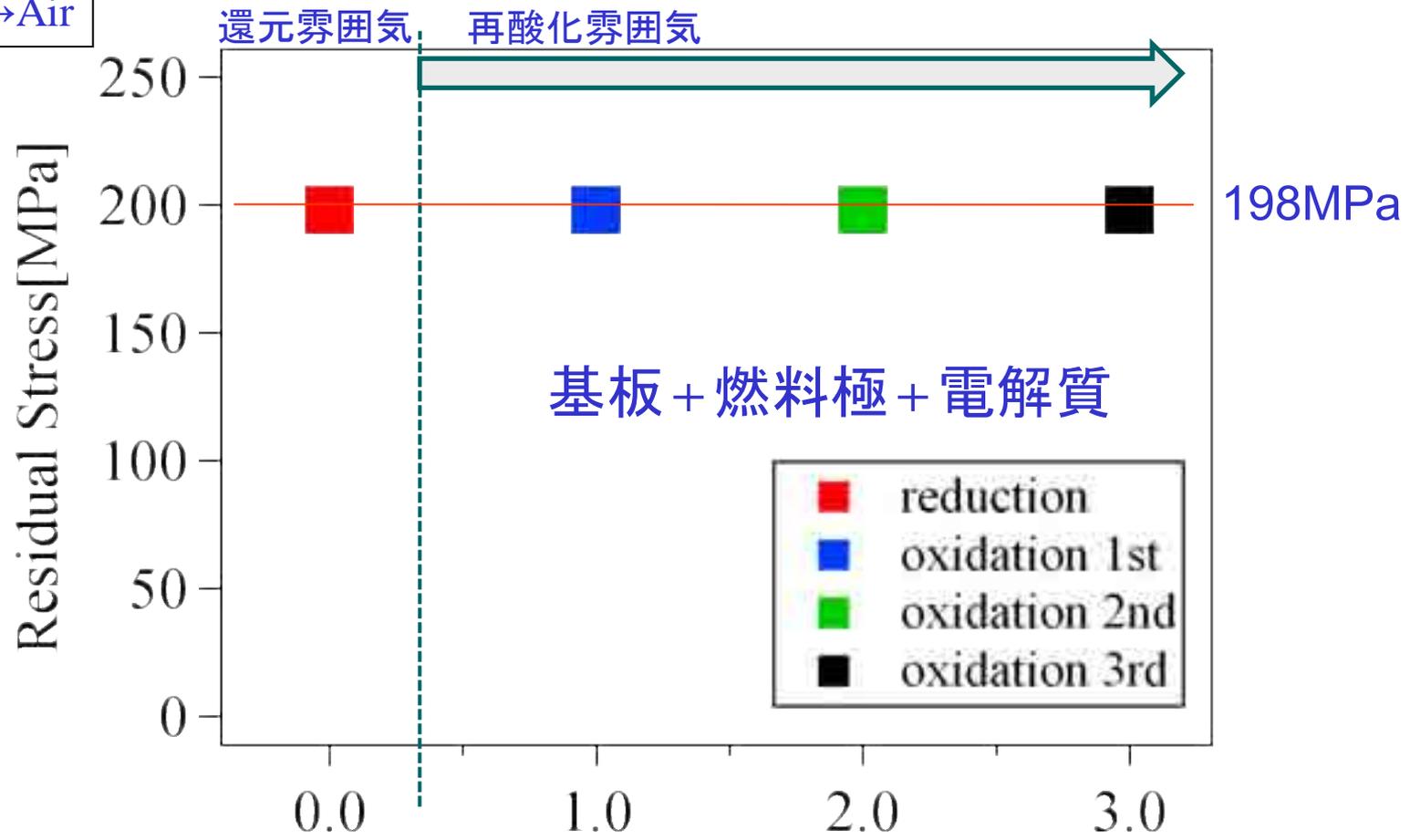
基板 + 電解質

750°C  
H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>→Air



# 2.2.横縞形SOFCのRedox時の挙動

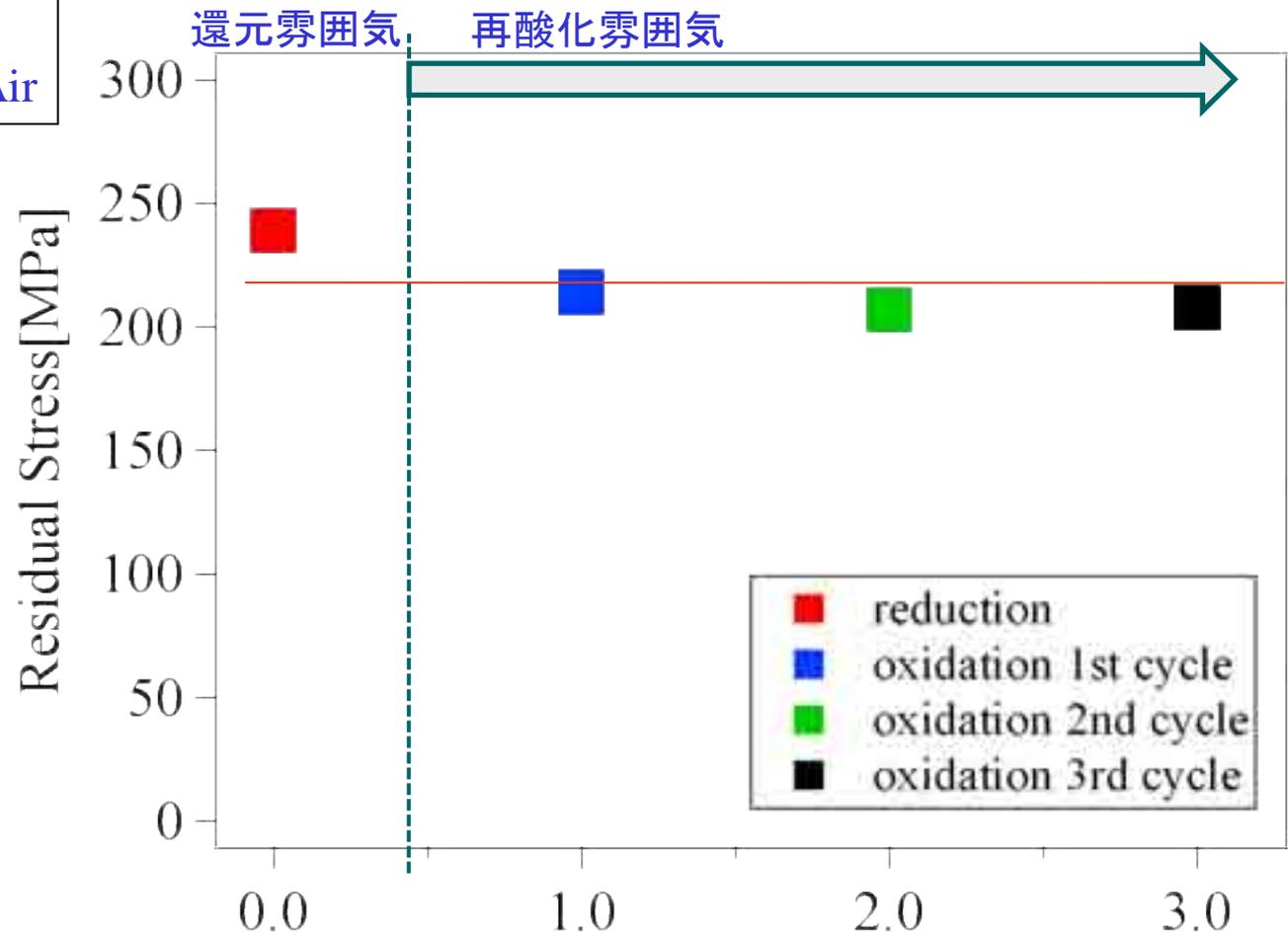
750°C  
H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>→Air



# 2.2.横縞形SOFCのRedox時の挙動

基板 + 燃料極 + 電解質

750°C  
H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> → Air



# まとめ

- ・放射光を利用して、SOFCセルの残留応力測定を行った。測定結果は数値解析結果と照合し、数値解析の妥当性を検証した。
- ・発電環境下における平板型セルの残留応力のin-situ測定を実施した燃料極の再酸化は引っ張り応力を誘起し、セル破壊を引き起こすことが明らかとなった。
- ・横縞形SOFC基板では、基板-電解質の組合せおよび基板-燃料極-電解質の組合せにおいて、Redox時に電解質の残留応力変化は確認されなかった。

# 謝辞

・本研究はSPring8の放射光を利用して実施したものであり、ご協力いただきました依田博士、佐藤博士、廣沢博士に深く感謝いたします。