

1. 緒言

固体酸化物形燃料電池 (SOFC: Solid Oxide Fuel Cell) は各種燃料電池の中でも、最も高い発電効率を得る事が可能なポテンシャルを有しており、単体で約 50% (HHV) 程度、ガスタービンと組み合わせたハイブリッドシステムでは 60% (HHV) 超の発電効率が期待され、将来の分散型電源システム、集中火力代替の発電システムとして注目されている^{1, 2)}。SOFC は、電解質部分が酸素イオン導伝性のセラミックスで構成され、酸素イオンの導伝性を利用して発電を行う電池であり、高い発電効率に加えて、高温の廃熱が利用可能であること、高温で運転するために電極の活性が高く、水素以外に一酸化炭素、セルの構成次第ではメタンも直接燃料として利用できるというメリットもある³⁾。一方で、電解質を含め、セルの構成部材ほとんどがセラミックスであること、加えて、約 700~1000℃ という高温で運転することに起因し、特有の課題もある。その一つは、発電時における材料の熱耐久性、起動・停止の熱サイクルに対する機械的耐久性等である。機械的信頼性の確保は、SOFC の実用化に向けて、重要な課題である。

SOFC は、大別すると、運転温度領域の違いによって、高温作動型と中低温作動型に分けることができる。高温作動型は約 1000℃ で運転するタイプであり、主抵抗体である電解質部分厚く形成しても、内部抵抗を抑えることが可能であり、高い性能を得ることができる。電解質を厚くして単セル構造を支持する、いわゆる“電解質自立式セル”と呼ばれるセルが主流であり、電解質の部分でセル構造を担保するために外力に対して至って脆弱である。単セルをスタック化 (高電圧を得るためにセルを積層して直列接続すること) する場合には、高温であるが故に合金材を構造材として使用することが困難であり、セラミックスを構造材として使用することになる。こうして、単電池だけでなく、スタックにおいても機械的信頼性の担保が課題となる。すなわち、運転時もしくは起動・停止時に、熱応力に配慮し、決してセルやスタックの破壊が起こらないようにセルスタックの機械的信頼性を担保して慎重に運転することが重要である。

このように、高温作動型 SOFC は、その構成上本質的に熱応力に対して脆弱であり、起動方法や運転方法には十分な配慮が必要となる。そこで、セルの作動温度を下げて、構造材として合金を使用し、スタックとしての機械的信頼性を高めるという試みが成されている。具体的には、酸素イオン導伝性の高い電解質を使用する方法と、電解質を薄膜化することによって内部抵抗を軽減する方法が検討されており、双方ともに 600~800℃ 程度の温度領域で作動するタイプのセルが合成され、単体及びスタックの発電試験が行われている^{4, 5)}。このレベルの温度領域までセルの作動温度を下げる如果能够と、耐熱合金をスタック構造材として使用できるようになり、金属の特性を活かした柔軟なスタック構成が可能で、応力耐性を高めることが可能である。

我々は、後者の、電解質を薄膜化する手法を選択している。電解質を薄膜化したタイプのセル (単電池) は、約 2 mm という厚いアノード基板の上に約 20 μm 程度の電解質薄膜をスクリーンプリント法、もしくはディッピング法で塗布し、約 1500℃ で共焼結することによって合成している (これを燃料極支持型セルと呼ぶ)⁵⁾。この、燃料極支持型のセルは、750℃ 程度の温度でも良好な発電特性を示すことは立証されているが、単電池及びスタックの熱応力に対する耐性、機械的信頼性に関しては、まだ実証段階である。我々は、スタックの機械的信頼性を高めるために、スタックを支持する合金材として、電解質の熱膨張係数とマッチングの良い低熱膨張合金を使用し、また、合金と電解質を接合するシール材も熱膨張係数が電解質のそれに近いガラス材を選択して使用している⁶⁾。また、スタックの構造に関しても、独自に工夫を施し、スタックの自重がセル部分に加重しないよう、また、発電時にセルに発生する熱応力が緩和されるように独特の構造を提案し、実証試験を行ってきた⁶⁾。これまでも、高温作動タイプの SOFC に関しては、機械的信頼性に関する試験と、数値計算による応力解析を併用した評価を繰り返し、機械的信頼性の評価技術を構築している⁷⁾。中低温作動タイプのセルスタックに関しても、機械的安定性、信頼性の検証実験を実行し、併せて数値計算による応力評価も行ってきた。

発電時、及び起動・停止時にスタックに発生する熱応力の計算を行う場合に問題となるのは、単セルには、室温において既に残留応力が発生していることである。精度の高い応力計算を行う

には、室温においてセルに発生している残留応力を正確に把握しておく必要がある。残念ながら、燃料極支持型のセルについては、残留応力が実測された例がほとんど無かった。そこで、我々は X線応力測定法により室温における燃料極支持型セルの残留応力測定を行い、データを構築した。より精度の高い測定、スタック形状を加味した測定を行うために、Spring8 のシンクロトロン光を利用した。単セルの残留応力測定に加えて、単セルをスタック化した、セルスタックレベルでの応力測定も実施し、より実用に近いレベルでセルに発生している残留応力を総合的に評価した。

2. 燃料電池セルスタックの構成

図1に燃料極支持型セルの構造を示す。燃料極はNiと8YSZのコンポジット材であり、その上にスクリーンプリント法もしくはデIPPING法により8YSZを塗布し、1500℃で共焼結することによってセルの母体を作成している。更にLaSrCoFeO₃カソードをスクリーンプリント法で形成し、約1200℃で焼成して単セルを得ている。図2は単セルの断面SEM像である。多孔質体アノードの上に、緻密体の電解質が、更にその上に多孔質体のカソードが形成されている様子がわかる。

単セルは開放起電力状態で約1V程度の出力しか得られないため、通常は単セルを直列に接続して電圧を高める必要がある。単セルを、直列に接続して積層したものをセルスタックと呼んでいるが、図3に燃料極支持型セルで構成した単セルスタックの構造を示す。燃料極/電解質/空気極で構成される単セルを、ガラスのシール材を介して合金薄板と接合し、更に合金薄板ごとセパレータ合金(全体構造を支持するフレームの役割を持つ)で保持する構造となっている。単セルの上に、セルどうしを直列に接続するためのインタコネクタと呼ばれる導電性の合金材を配置している。インタコネクタ部分は、セルの電極と接してはいるが、リジッドに接合はしていない。このため、インタコネクタがセル部分に直接的に力を及ぼすことは無い。セル及びセルスタックは、室温において大きな残留応力が発生している。セルについては、その残留応力の起源は、電解質とアノードの熱膨張挙動のミスマッチである。アノード部分の熱膨張係数は約 $12.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と電解質の $10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ という値と比較すると著しく大きい値である。このため、焼成時から室温まで降温すると、アノード部分の収縮が電解質より大きくなり、電解質に大きな圧縮応力を生じさせる。一方でアノード部分には、引っ張り応力が発生するが、電解質に比して厚みがあるために、その絶対値は小さくなる。スタックを構成すると、新たに熱歪が加わることになる。スタックを構成する金属部材とセルとは、ガラスのシール材を用いて約900℃で接合させているが、合金の熱膨張係数が電解質の熱膨張係数と異なるために、室温においては、合金材と接合したことによる応力が付加されることになる。電池を構成する部材の中で、特に応力に対して注意を要するのは電解質の部分である。電解質は空気及び燃料ガスが相互に透過しないよう緻密対である必要があり、電解質の部分がクラックが入る等で破損すると、燃料ガスと空気が混合し直接燃焼して急激なる温度上昇を引きおこし、電池が熱破壊するという危険がある。このため、電解質に発生する応力を吟味し、電解質が機械的耐性を持つようなスタック構成にすることが重要である。

3. 実験方法

X線応力測定は $\sin^2\psi$ 法を用いて行った。図4に測定系の配置図を示す。図中 ψ は試料表面法線と測定回折面の面法線とのなす角、 σ_ϕ は ϕ 角方向の応力である。今、図中試料表面法線O3軸より手前に ψ が傾いている場合を $+\psi$ 側測定、向こう側に傾いている場合を $-\psi$ 側測定と定義する。応力測定は並傾法、また

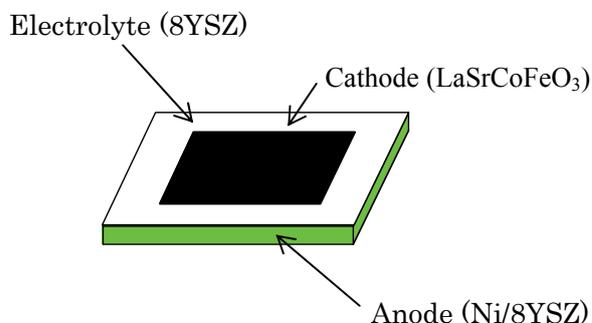


Fig. 1. Schematic diagram of a single cell.

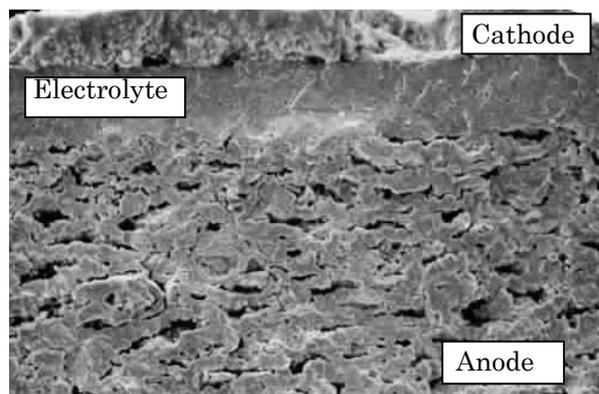


Fig. 2. Cross-sectional SEM image for the anode-supported cell.

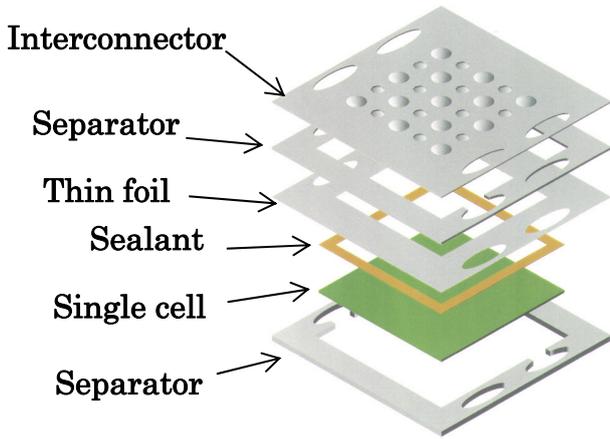


Fig. 3. Schematic view of a one-cell stack structure.

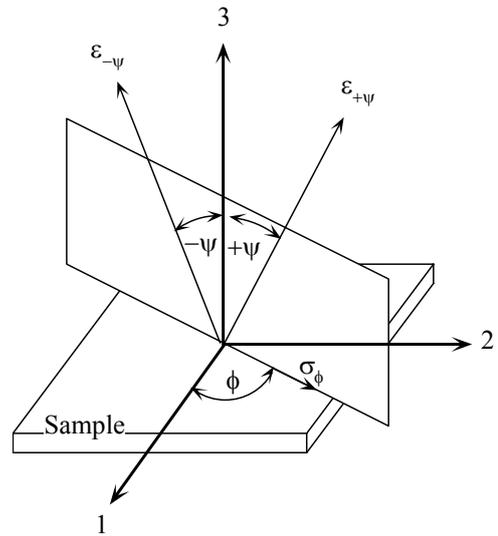


Fig. 4. Schematic view of stress measurement.

は側傾法、且つ ψ_0 一定法で測定を行った。今回測定する試料は、上記の通り薄膜試料であり、平面応力状態が想定される。応力の二次元性、試料の均一性、機械的物性の等方性を仮定すると、 ϕ 方向の応力 σ_ϕ は下式

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

より求まる⁸⁾。ここで d_0 は応力フリー状態での回折面間距離、 d_ψ は傾斜角に対応する回折面間距離、 E 及び ν はX線のヤング率及びポアソン比である。

線源はSPring8のBL09XUラインおよび、BL19B2ラインのシンクロトロン光を使用した。シンクロトロン光を利用することには以下のような利点がある。

- (1) 高輝度、且つ強度安定性が高く、任意波長を取り出すことができる。
- (2) 指向性が高く、ほぼ平行光である。
- (3) 単色光であり、特性X線の K_α 2重線のような処理に注意を要しない。

4. 実験結果

図5にアノード支持型セルの電解質表面にX線を照射した場合の θ - 2θ スキャン結果を示す。すべてのピークは立方晶構造の8YSZに同定することができる。この測定では、X線波長は1.452 Åに設定している。X線のジルコニア中における減衰長は入射角が垂直の場合で約10 μmであり、電解質の膜厚は約30 μmであることを考慮すると、反射スペクトルの中には基板のNi/YSZからのNi及びYSZの反射ピークはほとんど現れないと考えられる。応力測定は、図中矢印で示すYSZの(531)面からの反射ピーク及び(620)面からの反射ピークを利用して行った。

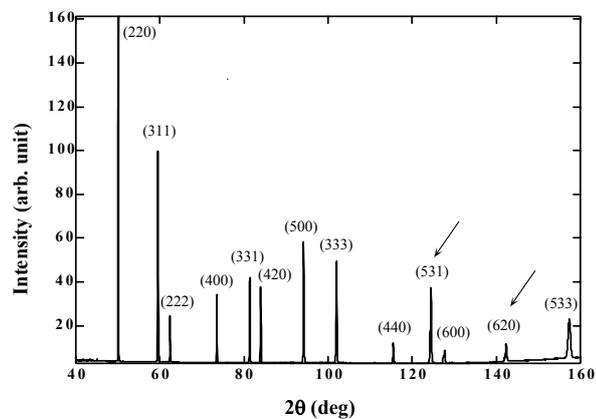


Fig. 5. Result of θ - 2θ scan for the electrolyte of the single cell.

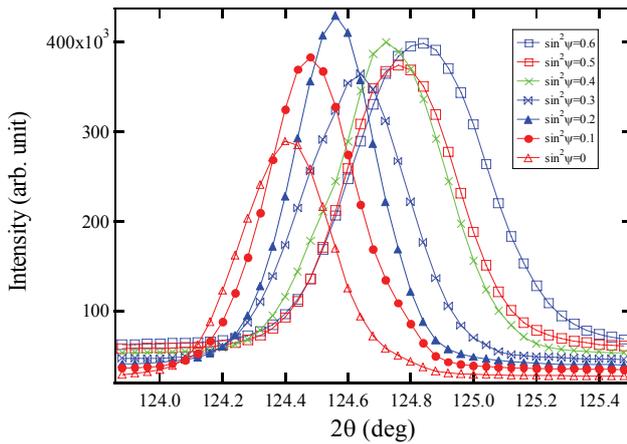


Fig. 6. Shift of the diffraction peak from (531) plane with ψ .

図6は、 ψ 角の傾斜に伴う(531)面からの回折ピークのシフトの様子を示す。 ψ 角の傾斜とともに、ピーク位置が高角側にシフトしており、残留応力が圧縮応力であることがわかる。ガウス型関数を用いて回折プロットのフィッティングを行い、ピーク中心を同定する。このようにして同定したピーク中心より、回折面間隔 d を算出し、横軸 $\sin^2\psi$ に対してプロットしたのが図7である。多少のスキヤタリングは見られるが、 $\sin^2\psi$ に対してほぼ線形に d が減少する。そこで d - $\sin^2\psi$ プロットの傾きより、(1)式を用いて残留応力値を推算すると、約 600~700 MPa 程度の圧縮応力となる。計算に用いたX線の弾性定数を下の表に示す。

Table 1. List of the parameters .

	Young's modulus [GPa]	Poisson's ratio
3YSZ	219 a)	0.28 a)

a)Taken from ref. 9.

次にセルスタックを用いて測定した残留応力の結果を紹介する。測定は剥き出しの電解質部分、カソード及び、金属薄板にX線を照射して、その下の電解質部分の応力を測定したものである。カソード部分及び合金部分の厚さはそれぞれ、数十 μm である。合金部分はフェライト系ステンレスであり主成分は α -Fe である。このため α -Fe を透過して、合金下の電解質からの回折光が検出できるような、高エネルギーのX線波長を選択する必要がある。今回の測定では、38.7 keV のエネルギーを利用して応力測定実験を行った。図8にむき出しの電解質にX線を照射した場合の θ - 2θ スキャン結果及び合金部分にX線を照射した場合の θ - 2θ スキャン結

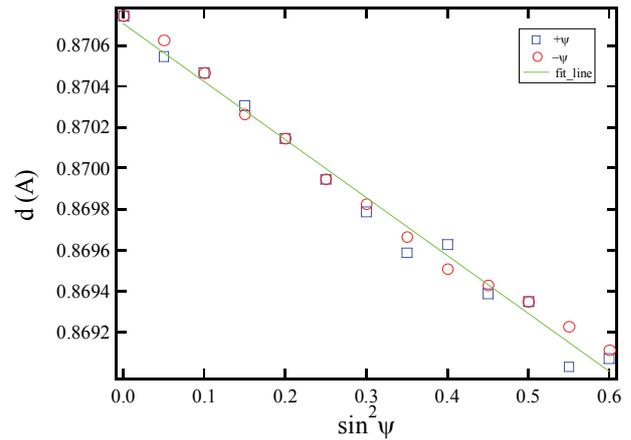


Fig. 7. d - $\sin^2\psi$ diagram measured for the electrolyte of the single cell.

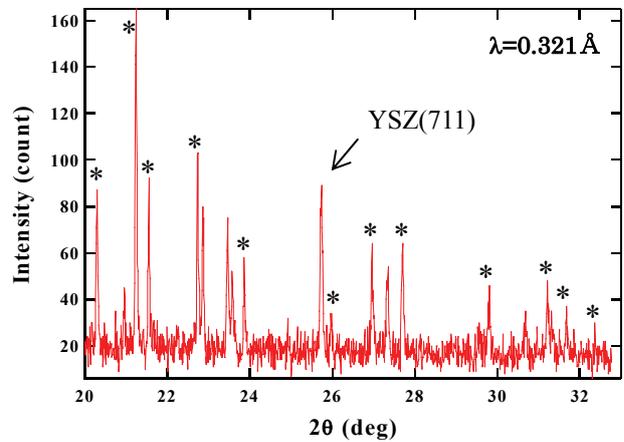


Fig. 8(a). Result of the θ - 2θ scan. The incident beam was irradiated on the bare electrolyte part of the stack.

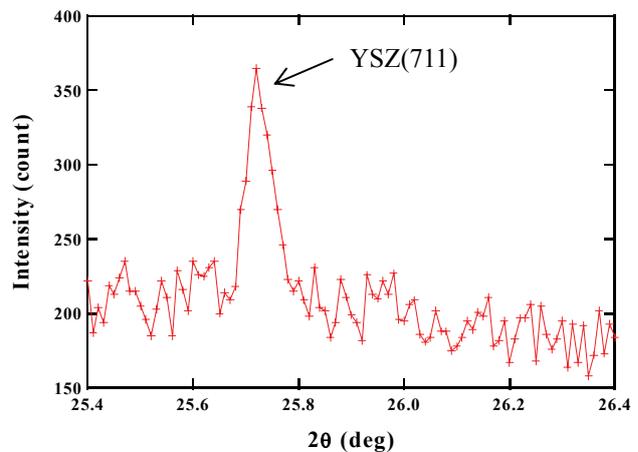


Fig. 8(b). Result of the θ - 2θ scan. The incident beam was irradiated on the alloy part.

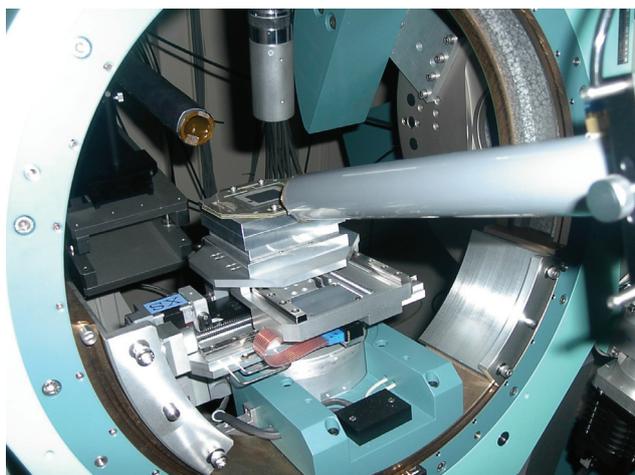


Fig. 9. Image of the sample stage at BL19B2.

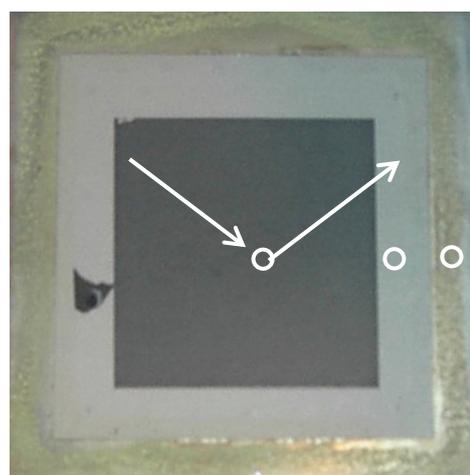


Fig. 10. Image of the single-cell stack.

果を示す。図中アスタリスクで示しているのは YSZ のピークであり、その他のピークは X 線強度が強いために、電解質下のアノード中のニッケルのピークが現れているものである。合金部分に X 線を照射した結果にも、むき出しの電解質に対する測定で見られた YSZ (711) のピークが現れている。今回、この YSZ (711) ピークを利用してスタックレベルでの残留応力測定を行った。測定は、図 9 で示すように、BL19B2 ラインのサンプルステージに、セル発電試験に使用したセルスタックをそのままマウントして行った。図 10 は単セルスタックの写真であるが、図中に白丸で示す 3 箇所（カソード下、剥き出し、合金下）の電解質に対して応力を測定した。 ψ 角の増加に伴い、ビームの照射領域が広がるために、 ψ 角の増加に合わせて照射領域が所定の箇所内に収まるようにスリット幅を調整している。また、配向や粒径等の影響を低減するために、揺動をかけながら測定を行った。測定条件を表 2 に示す。

図 11 (a) は、スタックのむき出しの電解質部分に X 線を照射して測定した、YSZ (711) 面からの回折ピークのシフトの様子を示したものである。異なった ψ 角の測定結果に対して、上方にずらしてプロットしている。 ψ 角の増加とともに、回折ピーク位置が高角側にシフトしており、残留応力は圧縮応力であることがわかる。図 11 (b) は、カソード部分に X 線を照射して測定した、YSZ (711) 面からの回折ピークのシフトの様子であるが、剥き出しの電解質部分に対する測定結果と同様に、大きな ψ 角の場合でも、比較的きれいな回折プロファイルが得られている。一方、合金部分に X 線を照射して測定した結果では（図 11 (c) 参照）、 $\sin^2\psi=0.5$ の場合、回折ピークがスプリットしている。これは試料の傾斜に合わせたフットプリントの調整がうまくいかず、剥き出しの電解質部分に入射光がかかってしまったためと考えられる。

上記測定結果を図 12 に示すようにガウス型分布関数でフィッティングしてピーク中心を求めた。このようにして決定したピーク位置より、回折面間隔を算出し、横軸 $\sin^2\psi$ に対してプロットすると図 13 のようになる。合金部分に X 線を照射した場合のみ、誤差が大きくなってはいるが、 $\sin^2\psi$ の増加に伴って、 d はほぼ直線的に減少している。従って、プロットの傾きから、(1) 式を使用して応力値を推算することができる。前記のように X 線の手法で弾性定数を測定していない。そこで、前述の解析と同様に、表 1 で示した弾性定数値⁹⁾を代替して応力値を推算した。表 3 に、残留応力の推算結果を示す。

Table 2. List of the conditions for the stress measurements.

Synchrotron line	BL19B2
Beam source	Bending magnet
X-ray energy	38.7 keV
Monochromator	Si 311
Measuring method	Side-inclination method
Slit	W blade of 5 mm thickness
Slit width	1 ~ 5 mm × 0.5 mm
Solar slit	without
Analyzer	without

Table 3. List of the calculated residual stresses.

Bare Electrolyte	Under Cathode	Under Alloy
522 [MPa]	505	592

残留応力はすべて圧縮応力である。剥き出しの部分に比べて、カソード下部分では若干応力の絶対値が減少している。一方、合金下部分では、逆に応力の絶対値は増加している。

5. まとめ

シンクロトロン光を利用して、燃極極支持型の固体酸化物形燃料電池単セル及びスタックにおける電解質部分の残留応力を測定した。剥き出し、カソード下、及び合金下の3箇所の電解質部分に対して応力測定を行った結果、応力は約500~600 MPa程度の圧縮応力であり、カソード下部分で若干絶対値が減少、逆に合金下部分では増加していることが明らかとなった。

謝辞

本研究は高輝度光科学研究センターの協力の下、SPring8のBL09XU, BL19B2ラインにて行ったものです。ご協力いただきました関係各位に深く感謝いたします。

また、本測定に使用いたしました試料は、新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託研究において作成したものです。関係各位に感謝の意を表します。

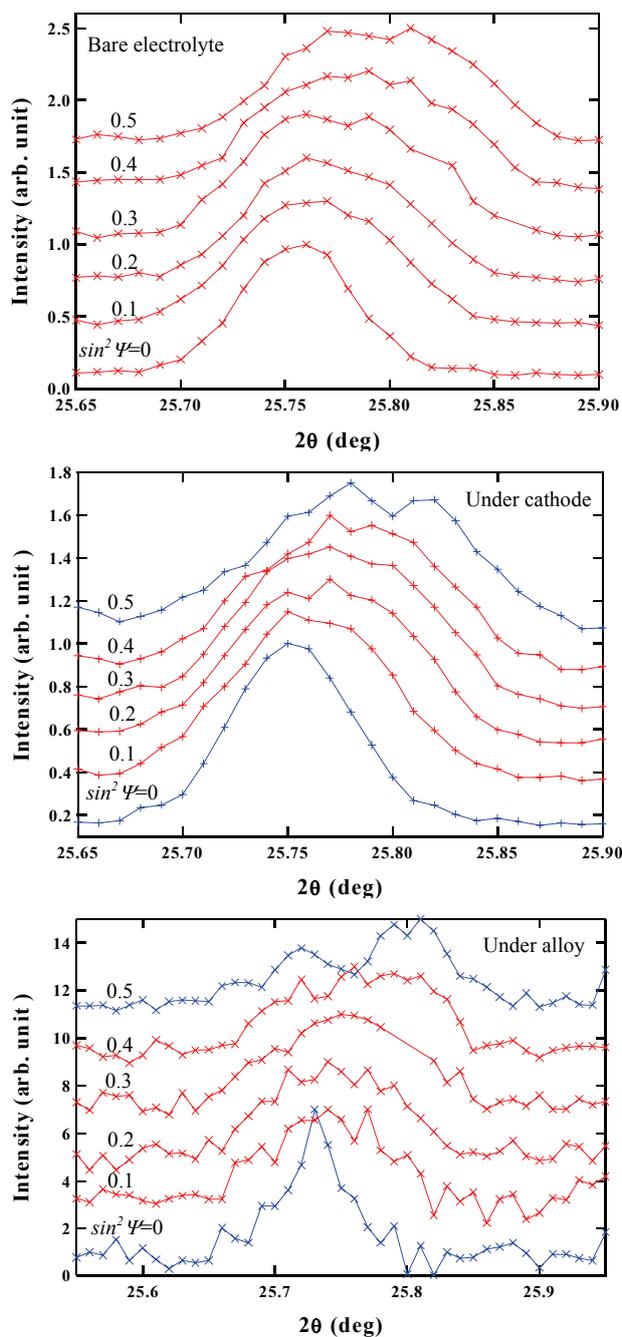


Fig. 11. Shifts of YSZ(711) peak with ψ .

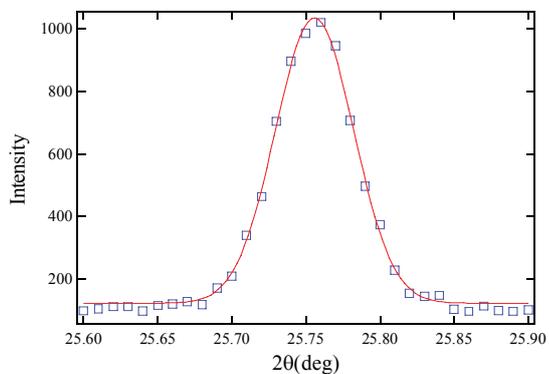


Fig. 12. Curve fit for the diffraction peak with Gaussian function.

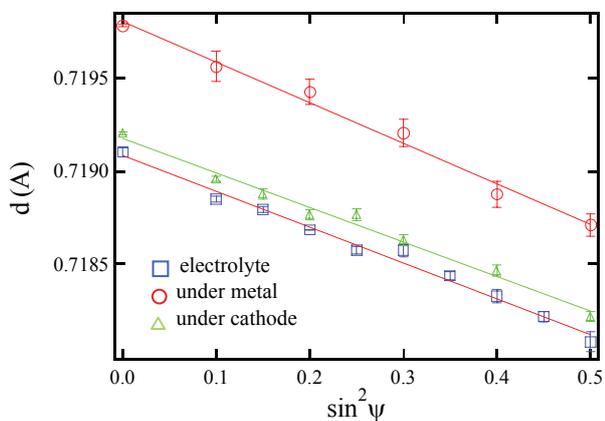


Fig. 13. d - $\sin^2\psi$ plots measured for the electrolytes.

参考文献

- 1) T. Nakayama and M. Suzuki, Proceedings of Solid Oxide Fuel Cell VII, p.8, Tsukuba(2001).
- 2) W. L. Lundberg and S. E. Veyo, Proceedings of Solid Oxide Fuel Cell VII, p.78, Tsukuba(2001).
- 3) E. Perry, T. Tsai and S. A. Barnett, Nature, 400, 649(1999).
- 4) T. Ishihara, S. Fukui, H. Nishiguchi, and Y. Takita, Proceedings of the Solid Oxide Fuel Cell VII, p. 439, Tsukuba(2001).
- 5) I. Yasuda, Y. Baba, T. Ogiwara, H. Yakabe, and Y. Matsuzaki, Proceedings of the Solid Oxide Fuel Cell VII, p. 131, Tsukuba(2001).
- 6) 松崎良雄、馬場好孝、萩原崇、矢加部久孝、第10回 SOFC 研究発表会予稿集、43(2001).
- 7) H. Yakabe, T. Ogiwara, and I. Yasuda, Proceedings of the Solid Oxide Fuel Cell VII, p. 1022, Tsukuba(2001).
- 8) X線応力測定法、日本材料学会編、養賢堂発行.
- 9) 田中啓介、土肥宜愁、秋庭義明、鷺見裕史、水谷安伸、鵜飼健司、材料 54, 1080(2005).