

《様式B》

研究テーマ	「固体酸化物燃料電池の移動体適用に向けたパッケージ技術開発」		
研究責任者	所属機関名	岐阜工業高等専門学校 機械工学科	
	官職又は役職	准教授（役職が変わりました）	
	氏名	熊田 圭悟	メールアドレス kumada@gifu-nct.ac.jp
共同研究者	所属機関名		
	官職又は役職		
	氏名		

（令和2年度募集）第33回 助成研究 完了報告書

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要

固体酸化物燃料電池（solid oxide fuel cell : SOFC）は、化学エネルギーを電気エネルギーに高効率で変換可能な全固体エネルギー変換デバイスである。SOFCは家庭用分散電源として市販されており、その適用拡大のための研究・開発が世界中で進められている。SOFCはイオン導電性のある緻密質セラミックスを電解質（electrolyte）として、その両面に空気極（cathode）と燃料極（anode）となる電気導電性・触媒能のある多孔質セラミックスを積層して単セルが構成される。これまでにセル構造として、電解質支持型セル（electrolyte-supported cell : ESC）、燃料極支持型セル（anode-supported cell : ASC）、金属支持型セル（metal-supported cell : MSC）が提案されている。特にMSCは、集電およびガス供給の機能を兼ねる耐熱合金製インターコネクタ上に直接セル構成材料を積層・一体化する構造であり、熱衝撃耐性・酸化還元サイクル耐性・機械的強度に優れ、SOFCの移動体への適用を加速させる技術として注目されている。

本研究では、MSCの機械的強度が優れる理由を理論的に裏付けることを目的として、ESC・ASC・MSCの各セル構造についてEuler-Bernoulli梁理論を用いて、セルの反りおよび残留応力を計算した。変形したセルを平らにするために曲げモーメントを負荷すると、セル各層の応力勾配は無くなり基板の最大応力は平均化されて低下し、累積破壊確率が最小値をとることが分かった。室温における各セルが耐えられる曲げモーメント荷重は、ESCが $-0.18\sim 0.06$  Nm、ASCが $-0.30\sim -0.19$  Nm、MSCが $-0.34\sim 0.31$  Nmであり、曲げモーメント負荷耐性はMSCが最も優れていることが分かった。

本研究成果は、機械学会M&M2022材料力学カンファレンスにて報告済みである。今後は、MSCを自作し実験により強度評価すると共に、セルを振動や衝撃から守るパッケージ技術（=新規インターコネクタ形状）の開発、その実用化や特許出願を目指して研究を進める予定である。

## 2. 実施内容および成果の説明

### 2. 1 研究背景

平板型 SOFC において、単セルは金属インターコネクタ（単セルに接して集電すると共に燃料と空気を物理的に隔離しガス流路の機能を果たす部材）を介して積層され、スタックと呼ばれる集合体を形成する（Fig.1）．この際、単セル端部はガラスシール材を用いて気密性を確保する 경우가多く、このような構造を持つ SOFC スタックは振動や衝撃に弱いため移動体への適用は進んでいない．

単セルは各層で熱膨張係数が異なるため、温度変化に伴い、反り・残留応力が変化する<sup>(2)</sup>．単セルの発電性能を引き出すためには、外力の負荷によりセルの反りを抑え<sup>(3)</sup>、集電材との接触抵抗を下げる<sup>(4)</sup>必要がある．Liu ら<sup>(5)</sup>は、ASC を対象に残留応力と外力を考慮し、機械的損傷として電極の縦割れおよび電解質/電極間の界面はく離が発生する反り取り限界値を算出している．

本研究では、MSC を対象に ESC・ASC と比較しながら、残留応力および外力として曲げモーメントを考慮して各セル基板の累積破壊確率を算出することで機械的強度について考察を行った．

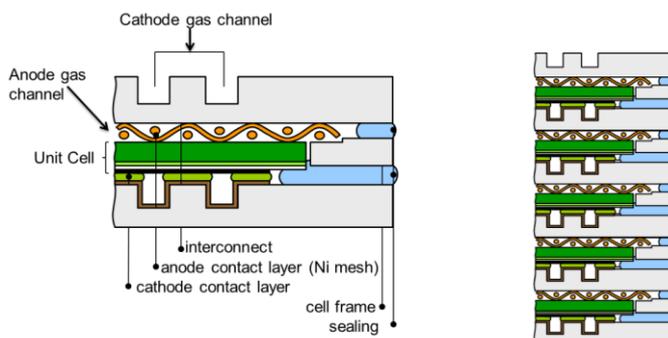


Fig. 1 Schematic of planar SOFC design of repeating unit (left) and stack(right)<sup>(1)</sup>．

### 2. 2 解析方法および解析条件

Fig. 2 は、底面から鉛直方向に  $z$  軸をとった多層梁の模式図である． $t$  は厚さ、添え字  $j$  は各層の番号を示す．Euler-Bernoulli 梁理論より、各層に働く応力  $\sigma_{x,j,z}$  は次式で表される<sup>(3)</sup>．

$$\sigma_{x,j,z} = \bar{E}_j \left( \varepsilon_{x,0} + zk - \int_{T_{0,j}}^{T_{1,j}} \alpha_j(T, z) dT(z) \right) \quad (1)$$

ここで、 $\bar{E} = E/(1-\nu)$ <sup>(6)</sup>、 $E$  はヤング率、 $\nu$  はポアソン比、 $\varepsilon_{x,0}$  は  $z = 0$  におけるひずみ、 $k$  は梁の曲率、 $\alpha$  は熱膨張係数、 $T$  は温度（添え字 0 は初期値、1 は変化後）である． $\varepsilon_{x,0}$  と  $k$  は次式で表される．

$$\varepsilon_{x,0} = \frac{-D(N+N_\alpha) + B(M+M_\alpha)}{B^2 - AD} \quad (2)$$

$$k = \frac{B(N+N_\alpha) - A(M+M_\alpha)}{B^2 - AD} \quad (3)$$

ここで、 $N$ は軸力、 $M$ は曲げモーメント（添え字無しは外力、添え字 $\alpha$ は熱応力）である。 $N_\alpha$ 、 $M_\alpha$ 、 $A$ 、 $B$ 、 $D$ は次式で表される。

$$N_\alpha = \sum_{j=1}^n \int_{t_{j-1}}^{t_j} \int_{T_0}^{T_1} w_j(z, T) \bar{E}_j(z, T) \alpha_j(z, T) dT(z) dz \quad (4)$$

$$M_\alpha = \sum_{j=1}^n \int_{t_{j-1}}^{t_j} \int_{T_0}^{T_1} w_j(z, T) \bar{E}_j(z, T) \alpha_j(z, T) dT(z) z dz \quad (5)$$

$$A = \sum_{j=1}^n \int_{t_{j-1}}^{t_j} w_j(z, T) \bar{E}_j(z, T) dz \quad (6)$$

$$B = \sum_{j=1}^n \int_{t_{j-1}}^{t_j} w_j(z, T) \bar{E}_j(z, T) z dz \quad (7)$$

$$D = \sum_{j=1}^n \int_{t_{j-1}}^{t_j} w_j(z, T) \bar{E}_j(z, T) z^2 dz \quad (8)$$

ここで、 $w$ は梁の幅である。

累積破壊確率 $P_f$ は、セル構成材料であるセラミックスの強度評価に広く用いられており、次式で表される<sup>(7)</sup>。

$$P_f = 1 - \exp \left\{ - \left( \frac{\sigma_{max}}{\sigma_0} \right)^m \frac{V_{eff}}{V_0} \right\} \quad (9)$$

ここで、 $\sigma_{max}$ は最大応力、 $V_0$ は基本体積、 $\sigma_0$ と $m$ は材料定数であり、 $m$ はワイブル係数と呼ばれ、強度のばらつきを表す指標である。 $V_{eff}$ は有効体積と呼ばれ、応力の不均一性を表す指標であり、本研究では四点曲げ試験片の有効体積<sup>(8)</sup>である次式を用いた。

$$V_{eff} = \frac{(m+3)}{6(m+1)^2} V \quad (10)$$

ここで、 $V$ は試験片体積であり、 $L$ を試験片長さとする<sup>(8)</sup>とすると $V = wLt$ である。

MSCの金属基板については、 $\sigma_{max}$ を降伏応力 $\sigma_Y$ で正規化し評価に用いた。

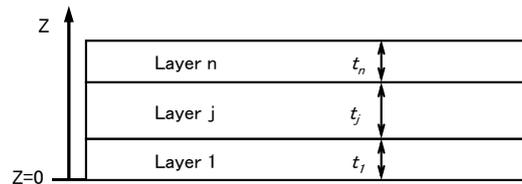


Fig. 2 Schematic of a multilayer composite with a co-ordinate system<sup>(3)</sup>.

計算に用いた物性値およびセル諸元を Table 1 に示す。物性値の温度依存性は考慮せず、室温における値を採用した。応力ゼロとみなす温度 $T_0$ に何を設定するかは議論の余地がある。焼結温度を設定する報告<sup>(9)</sup>や $1200^\circ\text{C}$ 以上の温度領域では塑性・クリープ変形により応力緩和するとして $T_0=1200^\circ\text{C}$ と設定する報告<sup>(10)</sup>がある。Nakajoら<sup>(6)</sup>はクリープ変形による電解質薄膜の残留応力緩和を約 $100\text{ MPa}$ と見積もっており、これは焼結温度と $1200^\circ\text{C}$ との差に相当すると述べている。本研究では、ESC・ASCについてクリープ変形は考慮せず各層の焼結温度を $T_0$ に設定

した。尚、温度設定には注意を要する。本研究では、室温における ASC を例にとると、NiO-8YSZ/8YSZ の 2 層を  $T_0: 1350^\circ\text{C} - T_1: 1200^\circ\text{C}$ 、NiO-8YSZ/8YSZ/CGO の 3 層を  $T_0: 1200^\circ\text{C} - T_1: 950^\circ\text{C}$ 、NiO-8YSZ/8YSZ/CGO/LSCF の 4 層を  $T_0: 950^\circ\text{C} - T_1: 25^\circ\text{C}$  として別個に計算し、それらを重ね合わせることで反り・残留応力を求めた。

MSC は製造過程において高温熱処理すると、大気中では金属基板が酸化・還元雰囲気中では空気極材料が分解するという課題があり、これを解決するために様々な成膜方法が試みられている<sup>(11)</sup>。MSC の先行企業である Ceres Power の特許によると、セルはフェライト系ステンレス鋼基板（レーザー微細孔加工を施行）/NiO-CGO/CGO/ScSZ/CGO/LSCF という構成であり、ジルコニア層および CGO 層の製造に用いた最高処理温度は  $980^\circ\text{C}$ <sup>(12)</sup>、LSCF はスプレー蒸着またはスクリーン印刷後に静水圧プレス（10~300 MPa）を加え還元環境下  $800\sim 900^\circ\text{C}$  で焼成し  $700^\circ\text{C}$  で再酸化処理している<sup>(13)</sup>。本研究では、金属支持基板にフェライト系ステンレス鋼の一種である Crofer22APU を選択し微細孔は考慮せず、セル部は ASC と同じ構成（燃料極の厚さのみ薄く変更）、 $T_0$  は上記の特許に倣って設定した。

Table 1 Geometry and thermo-mechanical properties of each cell configuration used for the calculation.

	$\alpha$ ( $\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ) <sup>(14)</sup>	$E$ (GPa) <sup>(14)</sup>	$\sigma_0$ (MPa) <sup>(6)</sup>	$m$ ( $\cdot$ ) <sup>(6)</sup>	$V_0$ ( $\text{mm}^3$ ) <sup>(6)</sup>	Yield stress $\sigma_y$ (MPa) <sup>(14)</sup>	Layer thickness $t_j$ ( $\mu\text{m}$ )			Zero stress temperature $T_0$ ( $^\circ\text{C}$ )		
							ESC	ASC	MSC	ESC	ASC	MSC
							Porous LSM	12.4	35	52	6.7	1.217
Porous LSCF6428	15.3	45	130	10.7	1.217	-	-	30	30	-	950	800
CGO10	12.5	200	134	3.8	1.028	-	-	7	7	-	1200	980
8YSZ	10.5	215	332	5.1	0.512	-	150	10	10	1200	1350	980
NiO-8YSZ	12.8	70	92	6.8	5.103	-	30	300	30	1200	1350	980
Crofer22APU	12.7	220	-	-	-	270	-	-	200	-	-	980

\*1 Poisson's ratio  $\nu=0.3$  in all layers. \*2 Operating temperature =  $850^\circ\text{C}@ESC$ ,  $750^\circ\text{C}@ASC$ ,  $550^\circ\text{C}@MSC$ . \*3  $L=100\text{mm}$ ,  $w=100\text{mm}$ .

## 2. 3 解析結果および考察

Fig. 3 に焼結後の室温・作動温度における各セルの反り形状と残留応力分布の計算値を示す。本条件では、全セルが凸に反った。室温よりも作動温度の方が、 $T_0$ との差が小さくなることから、反り・残留応力は共に値が小さくなる傾向にある。よって、以下では室温に絞って考察を進める。

ここでは、圧縮応力によるバックリングや界面はく離は評価対象とせず、引張応力作用箇所に着目する。室温における各セル基板において、ESC の空気極側電解質部に 15.9 MPa、ASC の電解質側燃料極に 38.9 MPa、MSC の電解質側金属基板に 25.7 MPa が作用している。これら各セル基板の最大応力を用いて累積破壊確率を求め、さらに外力として曲げモーメントの負荷を考慮して整理した (Fig. 4)。ただし、MSC の金属基板については最大応力を降伏応力で正規化した値を評価に用いた。

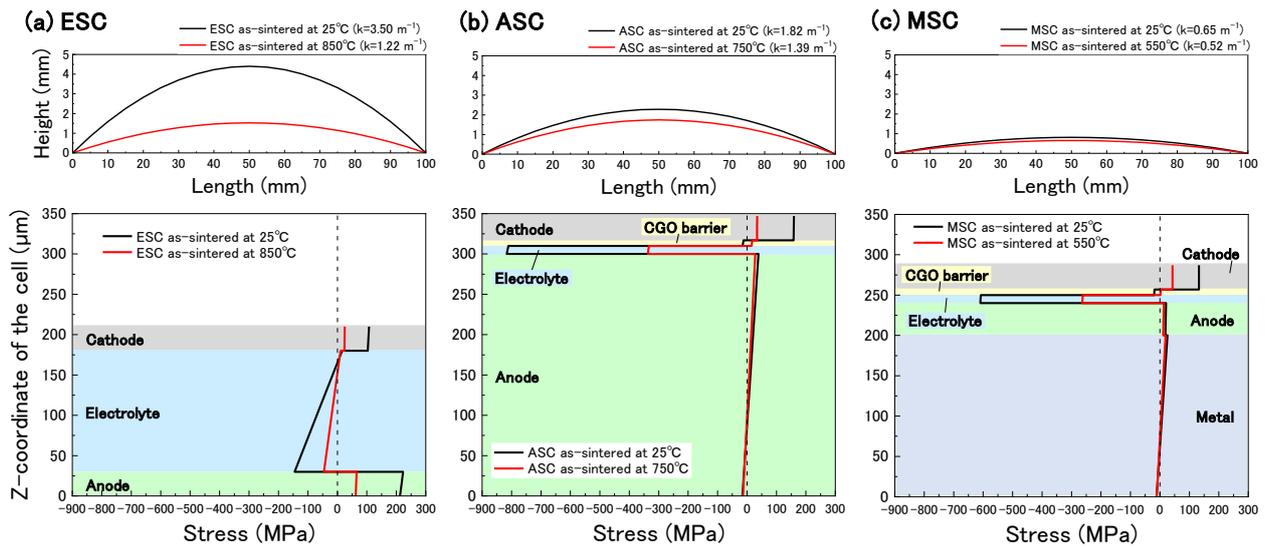


Fig. 3 Curvature profiles and residual stress distributions in an (a) ESC, (b) ASC, and (c) MSC.

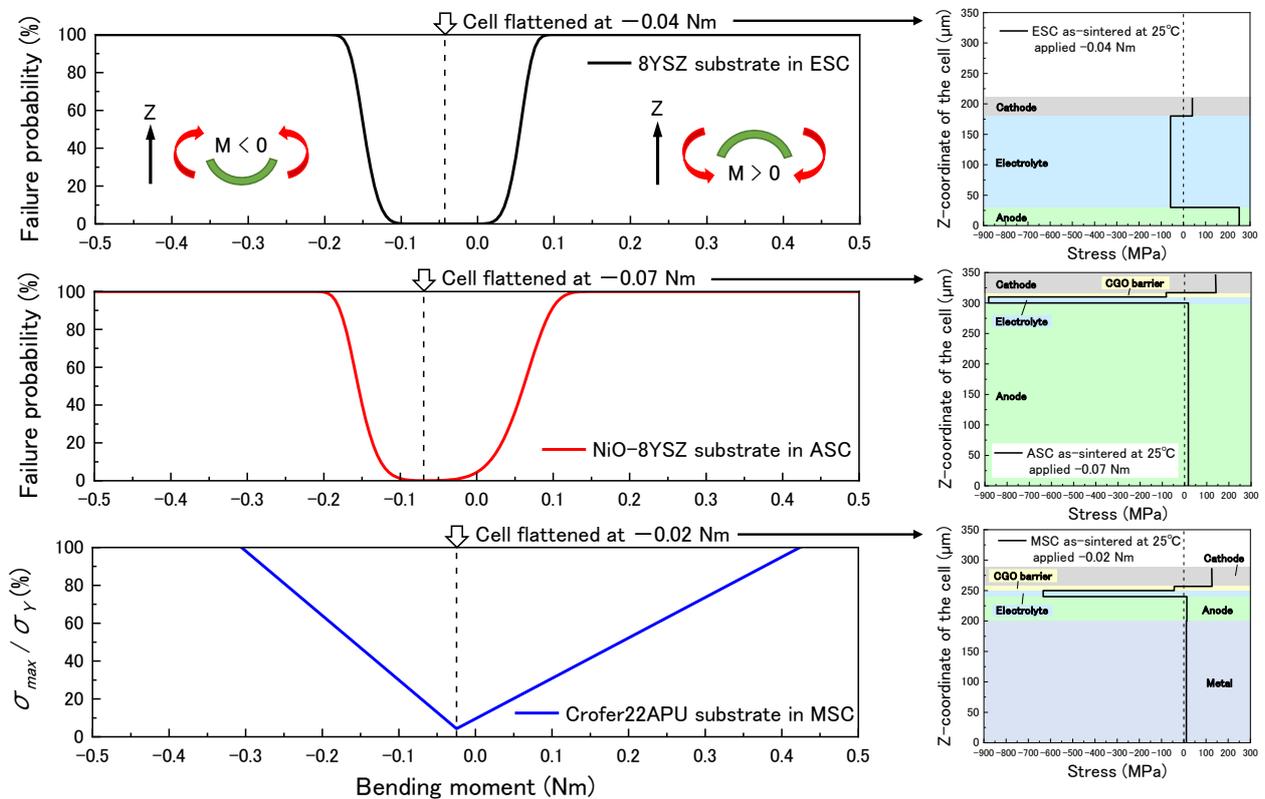


Fig. 4 Failure probability and normalized maximum stress in the substrate of each cell configuration as a function of the applied bending moment at room temperature.

Fig. 4 の横軸 0 は、曲げモーメントを負荷していない Fig. 3 の応力分布に相当する。凸に反ったセルを平らにするためには、負曲げモーメントを負荷する必要がある、ESC は $-0.04 \text{ Nm}$ 、ASC は $-0.07 \text{ Nm}$ 、MSC は $-0.02 \text{ Nm}$  の負荷で平らな状態になる。この際、セル各層の応力勾配は無くなり (Fig. 4 右)、基板の最大応力は平均化されて低下し、累積破壊確率が最小になることが分かった。ただし、基板以外の層に関しては引張応力が追加される場合もあり (例:

ESC の燃料極層) , この限りではない.

累積破壊確率または $\sigma_{max}/\sigma_Y$ が 95 % 以下になる曲げモーメント領域は, ESC が $-0.17\sim 0.08$  Nm, ASC が $-0.18\sim 0.11$  Nm, MSC が $-0.29\sim 0.40$  Nm であり, 曲げモーメント負荷耐性は MSC が最も優れている.

## 2. 4 結論

本研究では, ESC・ASC・MSC の各セル構造について機械的強度を比較するために, クリープ変形は考慮せずに Euler-Bernoulli 梁理論を用いて, セルの反りおよび残留応力を計算した. 変形したセルを平らにするために曲げモーメントを負荷すると, セル各層の応力勾配は無くなり基板の最大応力は平均化されて低下し, 累積破壊確率が最小になることが分かった. 室温における各セル基板が耐えられる曲げモーメント荷重は, ESC が $-0.17\sim 0.08$  Nm, ASC が $-0.18\sim 0.11$  Nm, MSC が $-0.29\sim 0.40$  Nm であり, 曲げモーメント負荷耐性は MSC が最も優れている.

## 参考文献

- (1) J. Malzbender et al., *Fuel Cells*, 9(6), (2009), 785-793.
- (2) J. Malzbender et al., *J. Power Sources*, 182 (2008), 594-598.
- (3) J. Malzbender et al., *Fuel Cells*, 6(2), (2006), 123-129.
- (4) S. P. Jiang, *J. Power Sources*, 124 (2003), 390-402.
- (5) W. N. Liu et al., *J. Power Sources*, 192 (2009), 486-493.
- (6) A. Nakajo et al., *Fuel Cells*, 11(4), (2011), 537-552.
- (7) J. Laurencin et al., *Fuel Cells*, 6(1), (2006), 64-70.
- (8) 淡路英夫, “セラミックス材料強度学”, (2001), コロナ社
- (9) J. Laurencin et al., *ECS Transactions*, 7(1), (2007), 677-686.
- (10) A. Atkinson et al., *Acta Materialia*, 47(3), (1999), 867-874.
- (11) J. T. S. Irvine and P. Connor, “Solid Oxide Fuel Cell: Facts and Figures”, Springer, (2013).
- (12) 特表 2011-524844.
- (13) WO2006079800.
- (14) R. Leah et al., *ECS Transactions*, 35(1), (2011), 351-367.

## 研究成果

- ・熊田圭悟, 佐藤一永, 橋田俊之, “平板型 SOFC のセル構造と機械的強度に関する一考察” 日本機械学会 M&M2022 材料力学カンファレンス講演論文集, オンライン配布, (2022-9), 5pages, 査読なし.

## 謝辞

本助成により小型卓上万能試験機 (AC-500N, TSE) を購入させていただきました. 材料強度評価に必須の装置であり, 今後の研究活動においても最大限に活用させていただきます. また, コロナ禍のためオンライン授業・会議等に多くの時間を割くことになり, 研究活動に遅延が生じてしまいましたが, 研究期間の延長をご了承いただきまして誠にありがとうございました. 深く感謝申し上げます.