

解 説

固体酸化物形燃料電池材料の 機械的特性の *in situ* 測定

雨澤 浩史^a, 佐藤 一永^b, 橋田 俊之^b, 川田 達也^c

^a 東北大学 多元物質科学研究所

^b 東北大学 大学院工学研究科附属エネルギー安全科学国際研究センター

^c 東北大学 大学院環境科学研究科

(受取日 : 2012 年 11 月 21 日, 受理日 : 2012 年 12 月 6 日)

***In Situ* Measurements of Mechanical Properties of Materials for Solid Oxide Fuel Cells**

Koji Amezawa^a, Kazuhisa Sato^b, Toshiyuki Hashida^b, and Tatsuya Kawada^c

^a Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials,
Tohoku University

^b Fracture and Reliability Research Institute,
Graduate School of Engineering, Tohoku University

^c Graduate School of Environmental Studies,
Tohoku University

(Received Nov. 21, 2012; Accepted Dec. 6, 2012)

For ensuring mechanical durability and reliability of solid oxide fuel cells (SOFCs), precise evaluation of mechanical stresses in SOFC cells/stacks is necessary. In SOFCs under operation or fabrication, the components are exposed to high temperatures and specific oxygen potential conditions, and the local distributions of these conditions vary depending on the operation or fabrication condition. Changes in temperature and oxygen potential frequently lead to changes in crystal structure and oxygen nonstoichiometry, thus mechanical properties, of the SOFC component materials. Therefore, mechanical properties of the SOFC component materials are required to be evaluated at elevated temperatures while controlling oxygen potential. In this paper, results in our research group on *in situ* measurements of mechanical properties of SOFC component materials are reviewed.

Keywords: Solid oxide fuel cell, *in situ* measurements, mechanical properties, elastic modulus, resonance method



雨澤 浩史
Koji Amezawa
E-mail: amezawa@tagen.tohoku.ac.jp



橋田 俊之
Toshiyuki Hashida
E-mail: hashida@rift.mech.tohoku.ac.jp



佐藤 一永
Kazuhisa Sato
E-mail: kazuhisa@rift.mech.tohoku.ac.jp



川田 達也
Tatsuya Kawada
E-mail: kawada@ee.mech.tohoku.ac.jp

1. はじめに

地球温暖化などの環境問題や化石燃料枯渇などの資源問題の解決という社会的ニーズを背景に、エネルギー変換効率の高い燃料電池が次世代の環境調和型エネルギー変換システムとして注目されている。¹⁾ 燃料電池に対する期待は、2011年3月に発生した東日本大震災以降、非常時対応の分散型電源、あるいは原子力代替電力源として、さらに高まっている。

燃料電池は、使用される電解質材料によっていくつかの種類に分類される。中でも安定化ジルコニア（例えば $(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}$, 8YSZ）、希土類添加セリア（例えば $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$, 10GDC）、ランタンガレート $(La,Sr)(Ga,Mg)O_{3-\delta}$ などの酸化物イオン伝導体を電解質に用いた固体酸化物燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) は、その作動温度 (700~1000 °C) の高さから、エネルギー変換効率が高い、使用可能燃料が多様である、高品位排熱の利用が可能である、多くの優れた特徴を有している。¹⁻⁴⁾ 我が国でも、0.7kW の小規模分散型 SOFC コージェネレーションシステム (新型エネファーム) が 2011 年 10 月から市場導入される⁵⁾ など、今後の本格的普及を目指し、活発な研究開発が行われている。

SOFC の本格的普及に向けて解決すべき課題としては、コストの削減と共に、信頼性および耐久性の向上が挙げられる。^{6,7)} なかでも機械的に脆弱な固体酸化物 (セラミックス) を主構成材料とする SOFC の場合、材料の機械的損傷は、セルやスタックの劣化や、極端な場合、致命的な破損を引き起こす要因となる。SOFC は高温、かつ酸化・還元雰囲気下において作動するデバイスであり、各構成材料は本質的に非常に過酷な環境に曝される。Fig.1 に、SOFC 単セルにおける酸素ポテンシャル (酸素分圧) 分布の概略図を示す。例えば、電解質材料は、空気極側では高酸素ポテンシャル状態に、燃料極側では低酸素ポテンシャル状態に曝される。図には書かれていないが、単セルを接続するインターコネクタ材料についても同様である。また、材料が曝される環境は通電状態に応じても変化する。空気極を例にとると、開回路状態では酸素ポテンシャルは電極中で一様であるが、閉回路 (発電) 状態では電極に掛かる過電圧に応じて、電解質界面近傍の電極材料は還元状態に曝される。さらに、通電時の SOFC 内におけるガスの供給・排出や電流分布は必ずしも一様ではなく、これらによる局所的な温度や酸素ポテンシャルの分布も発生し得る。このように各種 SOFC 材料が曝される環境は、作動条件やセル、スタック内の位置に大きく依存する。

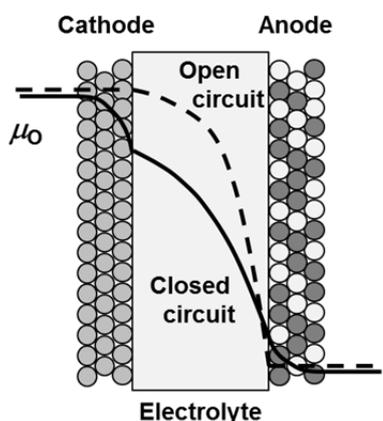


Fig.1 Schematic illustration of oxygen potential distribution in an SOFC single cell under open and closed circuit conditions.

SOFC に使用される酸化物材料には、温度、酸素分圧に応じて、結晶構造、酸素含有量が変化するものが多い。これらの変化は材料の機械的特性にも大きな影響を及ぼすと考えられる。そのため、SOFC 材料の機械的損傷を考える場合、材料間の熱膨張率差に起因する力学的負荷はもちろん、雰囲気や通電状態に応じて生じる酸化物材料の酸素含有量変化 (酸素不定比性) や酸化・還元 (酸化収縮, 還元膨張), 材料間あるいは材料中における元素の拡散など、化学的要因に起因する力学的負荷をも考慮した総合的な検討が必要とされる。すなわち、機械的特性の観点から SOFC の信頼性・耐久性の向上を図るためには、

- ① 各構成材料が晒される環境 (温度, 酸素ポテンシャルならびにその分布) を把握し、それに伴う材料の熱的, 化学的状態の変化を明らかにする。
- ② SOFC 構成材料の機械的特性を、温度, 酸素ポテンシャルの関数として評価する。
- ③ ①, ②より、材料の熱的, 化学的状態の変化によって誘起される力学的負荷の分布を明らかにする。
- ④ ③に基づき、機械的劣化・破損が発生する危険性のある部位, 条件を明らかにし、これらに対して適切な措置を講じる。

ことが求められる。しかしながら、SOFC 構成材料の機械的特性を、高温、制御雰囲気下で評価した研究例は少ない。

以上の背景を踏まえ、我々の研究グループでは、SOFC 構成材料の機械的特性を系統的に評価すると共に、材料の熱的, 化学的状態の変化も考慮した SOFC 内における力学的負荷を評価できる手法の開発を行っている。⁶⁻²¹⁾ 本稿では、これらの研究のうち、各種 SOFC 構成材料の機械的特性の *in situ* 測定に関する最近の成果について紹介する。

2. 環境制御型機械的特性評価装置

前章で述べた通り、SOFC 材料の機械的特性を評価する場合、温度、雰囲気 (酸素分圧など) を制御しながら行うことが重要である。もちろんこのような目的には、評価する特性に応じた、種々の測定手法の適用が可能である。本稿では、環境制御型の共振測定を用いて得られた弾性率 (ヤング率あるいは剛性率) の温度、酸素分圧依存性を中心に紹介したい。⁸⁻¹⁶⁾ 共振測定とは、外部より測定試料に曲げ振動あるいはねじり振動を与え、試料が共振する固有振動数を測定することによって、弾性率を評価する手法である。共振測定では、共鳴振動の減衰とその波形から内部摩擦も同時に評価できる。共振測定は原理的に非破壊試験である。また一般的に、精度が高く、測定が比較的容易な手法としても知られている。したがって、共振測定を用いれば、同一試料を用い、異なる温度あるいは酸素分圧下において、弾性率を連続的に、かつ精密に評価することが可能となる。この点で、共振測定は SOFC 材料の弾性率を評価するのに適した手法と言える。

我々の研究グループでは、高温、制御雰囲気下で共振測定を行うことができる日本テクノプラス株式会社製「高温弾性率等同時測定装置 EG-HT」, 「同 EG II-HT」をベースとしたシステムを使用している。一例として、EG II-HT 装置の概略を Fig.2 に示す。この装置では、短冊状の試料を用い、試料上部を固定し、試料下部には振動機構部を取り付ける。振動機構部に電磁的に曲げ振動あるいはねじり振動を加え、その際の振動を変位センサーで検出する。試料は石英製のチャンバーで覆われ、そこに所望のガスをフローすることにより、試料周囲の雰囲気 (酸素分圧) を調整する。酸素分圧は、チャンバー出口に配置された酸素センサーによりモニターされる。チャンバーの外には電気炉

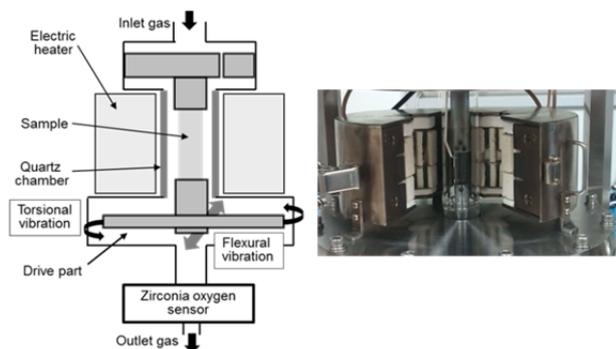


Fig.2 Schematic illustration and picture of experimental apparatus for *in situ* elastic modulus measurements with the resonance technique.

を配し、室温～1000℃までの測定を可能としている。弾性率測定は、温度、酸素分圧が所定の値で安定するのを待つて行。ただし、温度や雰囲気に応じて酸素含有量が変化する試料の場合、試料が温度、雰囲気と平衡に達するのにある程度の緩和時間を要する。そのため、弾性率の測定値が一定の値（平衡値）に達するまで、測定を繰り返す必要がある。

弾性率の評価には、上述の共振測定のように、試料を振動させることによる動的測定法以外に、単純に試料に一定の力を掛け、そのときの歪み量を測定する静的測定法も適用可能である。我々のグループでは、静的測定法であるスモールパンチ試験、曲げ試験などを用いた SOFC 材料の機械的特性の *in situ* 測定も行っている。これらの測定手法は基本的には破壊試験であるため、様々な条件下での特性評価には必ずしも適切とは言えない。しかしこれらの測定では、弾性率だけでなく、破壊強度やクリープ特性など、実材料の破壊や塑性変形を議論する際に重要となる機械的特性が得られる点で意義深い。紙面の都合上、本稿ではこれらの手法についての詳細を述べるのは避けるが、興味をお持ちの方は既報を参照されたい。¹⁷⁻²⁰⁾

3. SOFC 材料の弾性率

3.1 SOFC 材料の弾性率の温度依存性

Fig.3 に、酸素分圧 1×10^{-4} bar において測定された、代表的な SOFC 電解質材料のヤング率の温度依存性を示す。**Fig.3** には各材料のヤング率のみを示すが、剛性率も、絶対値はもちろん異なるものの、基本的には似た温度依存性を示す。次章で示す酸素分圧依存性についても同様である。そのため以下ではヤング率についてのみ議論することとする。剛性率の詳細については、既報を参照されたい。⁸⁻¹⁴⁾

Fig.3 に示される通り、SOFC 電解質材料のヤング率は、材料に応じて異なる温度依存性を示す。最も単純な温度依存性を示すのは 10GDC であり、ヤング率は温度と共に単調に減少する。このような温度依存性は、アルミナ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ など、一般的なセラミックス材料のヤング率で見られる典型的な温度依存性である。温度上昇に伴うヤング率の低下は、熱膨張による原子間距離の増大に伴う原子間結合力の低下として解釈される。²²⁾

$(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{ScSZ})$ は、SOFC 作動条件下では 10GDC と同じ蛍石型構造をとるとされる。しかしそのヤング率は、573 K 以上の温度域で急激に減少し、873 K で最小値を示した後、873 K 以上の温度域では一転して徐々に増加する、という複雑な温度依存性を示す。ScSZ は、873 K 近傍において、菱面体晶から立方晶への相転移を起こすこ

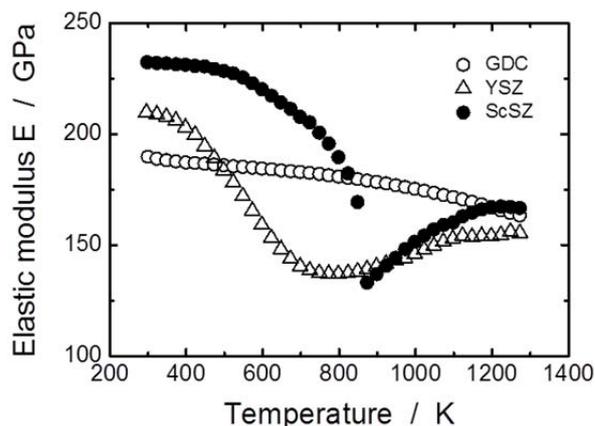


Fig.3 Young's moduli of typical SOFC electrolyte materials as a function of temperature under 1×10^{-4} bar of $p(\text{O}_2)$. GDC; $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$; YSZ; $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$, and ScSZ; $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}$.

とが報告されている。^{16,23,24)} したがって、ScSZ が示す、中温域でのヤング率の減少ならび増加は、結晶構造の変化に伴うものと推測される。

Fig.3 には、最も典型的な SOFC 電解質材料である 8YSZ のヤング率も示した。8YSZ は、**Fig.3** の測定温度域では、10GDC と同じ立方晶蛍石型構造を取ると言われている。しかし、8YSZ のヤング率は、10GDC のそれとは大きく異なり、むしろ ScSZ のヤング率に近い温度依存性を示す。すなわち、ヤング率は、変化の様子は ScSZ ほど急ではないものの、中温域 (400～800 K) において減少した後、さらに温度が上昇するとやや増加する。同様の温度依存性は、Giraud と Canel によっても報告されている。²⁵⁾ 既述の通り、8YSZ では低温まで立方晶が安定化されると言われている。しかし、立方晶は低温では安定でなく、正方晶または単斜晶に相転移するという報告もある。実際に本研究で用いた 8YSZ の場合、X 線回折測定からは立方晶と同定されるが、ラマン分光測定では正方晶由来のスペクトルが観測される。^{16,24)} この結果は、8YSZ では、カチオンは立方晶配置しているものの、アニオン（酸素イオン）は立方晶配置からずれ、正方晶配置していることを示唆している。ラマン分光測定の結果によると、このようなアニオンの正方晶配置は温度上昇と共に変移し、ヤング率が最少となる温度近傍で、ほぼ立方晶配置となる。したがって、8YSZ のヤング率で見られる特異な温度依存性も、結晶構造変化に因るものと考えられる。

似たようなヤング率の温度依存性は、同様に中温域で相転移を起こす SOFC 電解質材料 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM)²⁶⁾ や SOFC 空気極材料 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF), $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC), $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF) においても観測されている。これらは全てペロブスカイト型構造を取る酸化物である。酸素分圧 1×10^{-1} bar における、LSCF, LSC, LSF のヤング率の温度依存性を、**Fig.4** に示す。これらの空気極材料は、いずれも 700～1100 K の温度域において、菱面体晶から立方晶に二次相転移する。¹¹⁾ 酸素分圧が同じであれば、相転移温度は $\text{LSC} < \text{LSCF} < \text{LSF}$ の順で高い。**Fig.4** に示される通り、LSCF, LSC, LSF のヤング率は、それぞれ 800～1000 K の中温域において最小値を示し、その後、昇温と共に増加する。LSC のヤング率の場合、さらに昇温すると再び減少する。同様の温度依存性は、同じくペロブスカイト型構造をもつ $(\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ のヤン

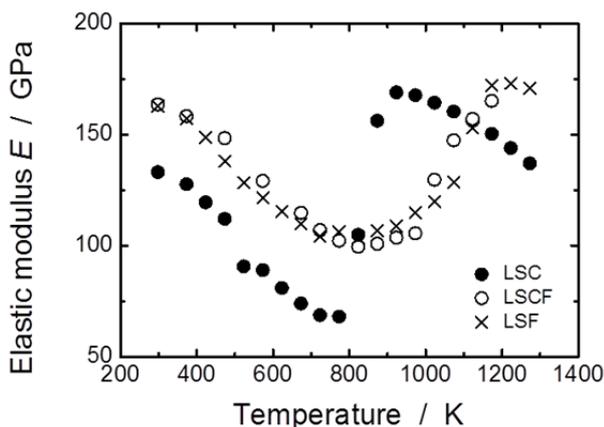


Fig.4 Young's moduli of $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC), $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF), $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF) as a function of temperature under 1×10^{-1} bar of $p(\text{O}_2)$.

グ率においても報告されている。²⁷⁾ LSCF, LSC, LSF のヤング率の温度依存性が急変する温度は、各材料の相転移温度とほぼ一致する。このことから、**Fig.4** で見られる特異な温度依存性も、ScSZ のヤング率と同様、結晶構造の変化に起因すると考えられる。

Fig.5 には、酸素分圧 1×10^{-1} , 1×10^{-4} bar における LSC のヤング率の温度依存性を示す。どちらの酸素分圧においても類似の温度依存性が観測されるが、ヤング率が最少となる温度は、酸素分圧が低いほど低くなる。LSC は雰囲気中の酸素分圧に応じて酸素含有量が変化する。一般にペロブスカイト型構造酸化物の場合、酸素欠損量 δ が増加すると、立方晶がより安定化することが知られている。^{28,29)} これを考慮すれば、**Fig.5** に示される結果も、中温域における LSC のヤング率の減少ならびに増加が、菱面体晶から立方晶への転移に起因することを支持している。

しかし、本章で紹介した 10GDC 以外の材料全てについて言えることだが、相転移を含む構造変化が弾性率にどのように影響を及ぼしているかについては明らかにされていない。菱面体晶のように、無応力状態において結晶学的に同一あるいは鏡像関係にある配向状態を複数取り得る材料は、外部から応力が印可されると、結晶の再配向(双晶形成)が起こり、その応力を部分的に緩和することがある。^{27,30,31)} これは、いわゆる強弾性と呼ばれる現象である。

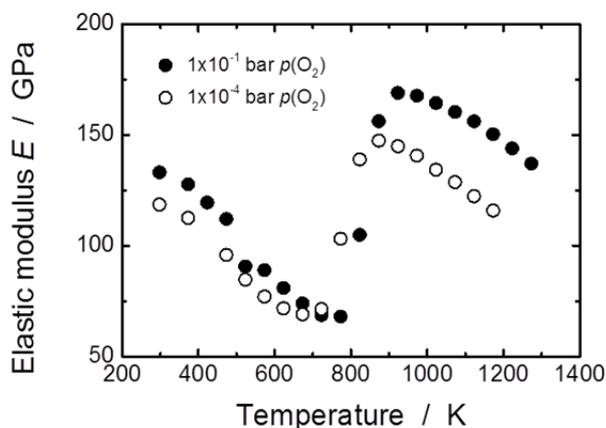


Fig.5 Young's moduli of $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) as a function of temperature under 1×10^{-4} and 1×10^{-1} bar of $p(\text{O}_2)$.

測定中にこのような応力緩和が生じると、応力緩和が生じない場合に比べ、弾性率の値は小さく見積もられてしまう。LSC, LSCF, LSF は低温から中温域において菱面体晶構造を取ることから、これらの材料で見られる中温域での弾性率の減少には、強弾性が影響している可能性が示唆される。しかし強弾性の影響は、ほとんど立方晶に近い菱面体晶構造をとる相転移温度近傍では小さくなるため、単純にこれだけでは中温域での弾性率の減少は説明できない。一方、相転移温度近傍では、二つの異なる相(例えば LSCF では菱面体晶相と立方晶相)がエネルギー的に近い状態にある。そのため、相転移温度近傍で外部から応力が印可されると、応力誘起の相転移を起こす可能性がある。これもまた、弾性率が小さく見積もられる要因となり得る。しかし、二相のエネルギー差が大きくなる相転移温度から離れた温度では、応力誘起の相転移は起こりにくいと考えられる。そのため、相転移温度より数百度も低い温度域で弾性率が減少することをこれだけで説明することはできない。ただし、菱面体晶相のように結晶構造(例えば菱面体晶の場合、菱面体晶角)が連続的に変化する系では、相転移とまではいかなくとも、応力誘起の構造変化(例えば、菱面体晶における菱面体晶角の変化)が起こり得る。したがって、LSCF などで見られる中温域での弾性率の減少には、現状では明確な根拠はないものの、このような応力誘起の構造変化が影響を及ぼしているのかもしれない。強弾性、応力誘起相転移をも含めた応力誘起の構造変化と弾性率の相関については、今後、他の材料評価手法や計算科学的な手法などを併用した、さらに詳細な検討が望まれる。

3.2 SOFC 材料の弾性率の酸素分圧依存性

酸素分圧 1×10^{-1} , 1×10^{-4} bar, 水素分圧 0.991 bar—水蒸気分圧 0.009 bar の三種類の異なる酸素分圧雰囲気における、10GDC のヤング率の温度依存性を **Fig.6** に示す。水素—水蒸気混合雰囲気は、酸素分圧が非常に低い還元性雰囲気に相当するが、その際の酸素分圧は温度によって大きく異なる(例えば、800 K では 2.0×10^{-31} bar, 1200 K では 1.2×10^{-20} bar) ことに注意されたい。比較的酸素分圧の高い、前者二つの酸化性雰囲気下では、ヤング率に大きな違いは見られない。水素を含む還元性雰囲気、すなわち酸素分圧が低い条件においても、800 K 以下の低温では、酸化性雰囲気下と同様のヤング率が観測される。しかし、800 K 以上の高温においては、酸化性雰囲気でのヤング率に比べ、還元性雰囲気でのヤング率は小さい値となり、両者の差は温度が

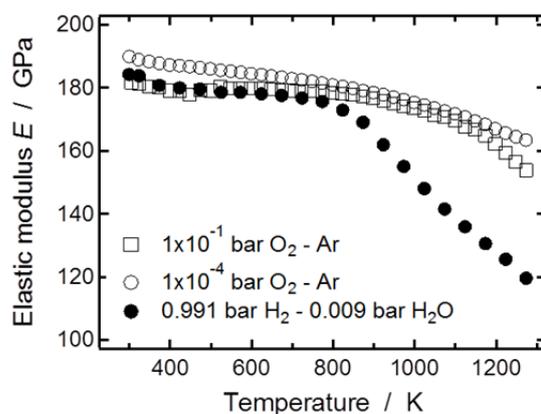


Fig.6 Young's moduli of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) as a function of temperature under 1×10^{-1} bar $p(\text{O}_2)$, 1×10^{-4} bar $p(\text{O}_2)$ and under 0.991 bar $p(\text{H}_2)$ -0.009 bar $p(\text{H}_2\text{O})$.

高くなるにつれて大きくなる。10GDC は、測定に用いられた実験条件（温度、酸素分圧）下では安定して立方晶蛍石型構造を取るため、Fig.6 に見られる雰囲気によるヤング率の違いは結晶構造に由来するものではない。高温かつ水素を含む還元性雰囲気における 10GDC では、Ce イオンの部分還元に伴い、酸素含有量が変化する。すなわち、10GDC の化学式は一般的には $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ と記述され、その酸素欠損量は酸化性雰囲気では近似的に $\delta = 0.05$ で一定と考えられるが、高温・還元性雰囲気では $\delta > 0.05$ となる。^{32,33} 還元性雰囲気において、ヤング率の温度依存性が変化する温度は、酸素欠損量 δ が 0.05 から増加し始める温度と一致する。したがって、この結果は酸化物材料の機械的特性が酸素不定比量に大きく影響を受けることを示している。

Fig.7 に、10GDC のヤング率を酸素分圧の関数として測定した結果を示す。これより、酸素欠損量がほとんど変化しない高酸素分圧条件下ではヤング率が一定値を示すのに対し、酸素欠損量が増加する低酸素分圧条件下ではヤング率が大きく低下する様子がよく分かる。類似の弾性率の酸素分圧依存性は、インデンテーション法を用いた *ex situ* の測定ではあるが、Duncan 等、Wang 等によって報告されている。^{34,35} 10GDC における酸素欠損量の増加は、酸素空孔の生成による。酸素空孔が生成されると、結晶中のカチオン-アニオン結合の数は減少する。また同時に、Ce イオンの一部が 4 価から 3 価へと還元とされる。これにより、カチオン-アニオン間の静電引力は減少する。さらに Ce イオンのイオン半径は価数が減少すると大きくなるため、Ce イオンの部分還元は結晶格子の膨張（還元膨張）、すなわちカチオン-アニオン間の結合距離を増大させる。以上、酸素空孔の生成に伴って生じる、① 結合数の減少、② 静電引力の低下、③ 結合距離の増加、という 3 つの現象は、いずれもカチオン-アニオン間の結合力を低下させる。このような結合力の低下が、低酸素分圧条件における 10GDC のヤング率減少の要因と考えられる。

これらの要因による影響は、原子間相互作用ポテンシャルとして、単純な Lennard-Jones ポテンシャル $U(r)$ を考えることにより、定量的に記述することができる。

$$U(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n} \quad (1)$$

ここで、 r は原子間距離であり、 A 、 m は原子間の引力を、 B 、 n は原子間の斥力を表すパラメータである。一般にイオン性結晶の場合、 m は 1（すなわち引力はほとんど静電引力のみ）、 n は 5~12 程度の値を取る。等方変形の場合、弾

性率 E は原子間相互作用ポテンシャルの 2 階微分を用いて、次式で表される。

$$E = \frac{1}{r_{eq}} \left(\frac{d^2U}{dr^2} \right)_{r=r_{eq}} \quad (2)$$

ここで r_{eq} は平衡原子間距離を表す。厳密に言えば、絶対零度以上の温度では熱振動の寄与があるため、(2)式が成り立つのは絶対零度においてのみである。しかし以下では、温度一定の条件においては二原子間の原子間相互作用ポテンシャルの形状に大きな違いはないと仮定して議論を進める。(1)、(2)式より、弾性率は、例えば原子間引力を表す定数と平衡原子間距離を用いて(3)式のように表される。

$$\left(\frac{E}{E^0} \right) = \frac{A}{A^0} \left(\frac{r_{eq}}{r_{eq}^0} \right)^{-m-3} \quad (3)$$

ただし、上付き添え字の 0 はある基準状態を表す。(3)式に含まれる A は、カチオン、アニオンの数 N_c 、 N_a 、形式価数 Z_c 、 Z_a 、第 i 近接イオンまでの距離の平衡原子間距離 r_{eq} に対する比 q_{ci} 、 q_{ai} 、第 i 近接イオン数 C_{ci} 、 C_{ai} を用いて次式のように表せる。

$$A = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \left[N_c \left\{ \frac{C_{c1}Z_cZ_a}{q_{c1}^m} - \frac{C_{c2}Z_cZ_c}{q_{c2}^m} + \frac{C_{c3}Z_cZ_a}{q_{c3}^m} - \dots \right\} + N_a \left\{ \frac{C_{a1}Z_cZ_a}{q_{a1}^m} - \frac{C_{a2}Z_aZ_a}{q_{a2}^m} + \frac{C_{a3}Z_cZ_a}{q_{a3}^m} - \dots \right\} \right] \quad (4)$$

ここで、 e は電気素量、 ϵ_0 は真空の誘電率を表す。10GDC の結晶中に酸素空孔が生成された場合、(4)式中の N_a 、 Z_c 、 C_{ci} (i が奇数)、 C_{ai} (i が偶数) が減少する。 $\delta = 0.05$ の状態（酸化性雰囲気下）での値と比較すると、これらは全て $(2-\delta)/1.95$ 倍になる。したがって、 $\delta = 0.05$ の状態を基準とすると、(3)式中の A/A^0 は次式のように表される。

$$\frac{A}{A^0} = \left(\frac{2-\delta}{1.95} \right)^2 \quad (5)$$

Fig.8 に、1273 K における 10GDC のヤング率を格子定数に対してプロットした結果を示す。縦軸、横軸共に、酸素分圧 1×10^{-1} bar での値に対する比で表している。Fig.8 には、(3)、(5)式、および格子定数、酸素欠損量の実験値を用いて計算されたヤング率も実線で示した。図より明らかな通り、計算で得られたヤング率は実験結果を非常に良く反映している。1073~1273 K のヤング率に対しても、実験値と計算値は良い一致をみている。

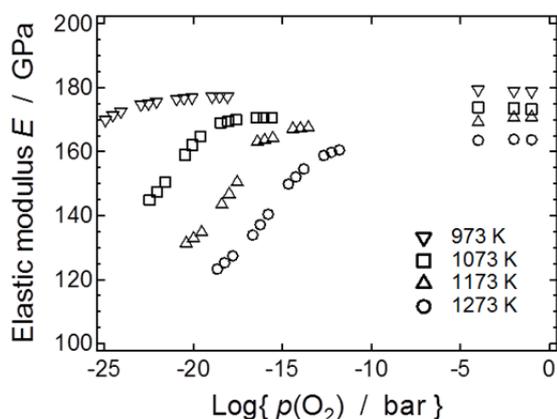


Fig.7 Young's moduli of $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ (GDC) as a function of $p(O_2)$ at 973, 1073, 1173, and 1273 K.

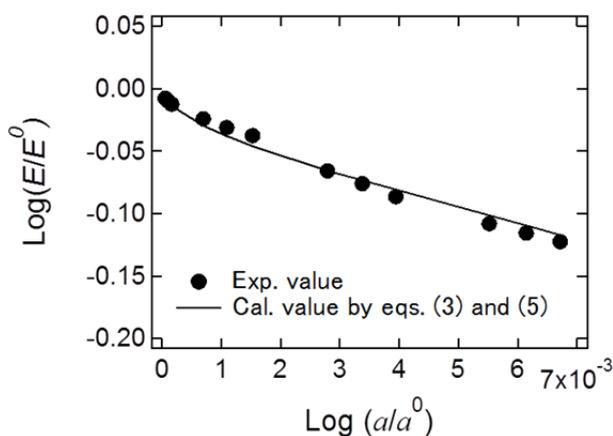


Fig.8 $\text{Log}(E/E^0)$ of $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ (GDC) as a function of $\text{Log}(a/a^0)$ at 1273 K. E ; Young's modulus, a ; lattice constant. The solid line expresses calculated values by eqs. (3) and (5).

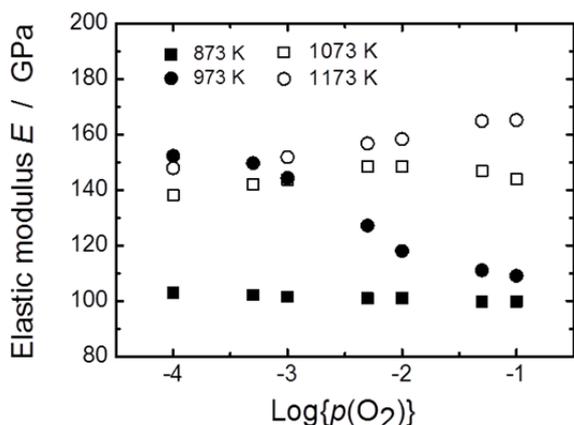


Fig.9 Young's moduli of $(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3-\delta}$ (LSCF) as a function of $p(O_2)$ at 873, 973, 1073, and 1273 K.

Fig.8の結果は、10GDCのような酸素不定比性を示す酸化材料の弾性率は、基本的には(3)式を用いて定量的に表せることを示している。しかし、酸素空孔の生成あるいは消失に伴い、構造が変化する材料の場合、弾性率の酸素分圧依存性はかなり複雑になる。一例として、873~1173 KにおけるLSCFのヤング率の酸素分圧依存性をFig.9に示す。LSCFのヤング率は、温度に応じて、全く異なる酸素分圧依存性を示す。酸素分圧 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ barにおけるLSCFのヤング率は、酸素分圧の減少と共に、873 Kではわずかに増加、973 Kでは大幅に増加、1073 Kでは一度わずかに増加した後にはわずかに減少、1173 Kではわずかに減少する。3.1節で述べた通り、LSCFは低温では菱面体晶をとるが、温度の上昇と共に立方晶へと二次相転移する。また、菱面体晶のLSCFの場合、酸素空孔が生成されるとより立方晶へと近づく。LSCFの場合、菱面体晶から立方晶への転移に伴い、弾性率は急激に増加する。したがって、酸素分圧を減少させた場合、LSCFの弾性率では、酸素空孔生成による減少効果と、菱面体晶から立方晶への遷移による増加効果が競合することになる。相転移温度近傍の973 Kでは後者の影響が、立方晶転移後の1173 Kでは前者の影響がそれぞれ顕著になると考えられる。この中間である1073 Kでは、高酸素分圧では後者の影響が優勢であるものの、酸素分圧が低くなると、立方晶への転移が完了し、前者の影響が表れると解釈できる。

以上で述べたように、酸素不定比や構造の変化を示す酸化材料のヤング率が示す複雑な酸素分圧依存性も、定性的には説明が可能である。しかし、これらの影響を総合的に、かつ定量的に記述するには、3.1節で述べた通り、結晶構造の変化が弾性率にどのように影響を及ぼしているかを明らかにする必要がある。

4. おわりに

本稿では、次世代の高効率エネルギー変換デバイスとして期待される固体酸化燃料電池(SOFC)に用いられる各種酸化材料の機械的特性の*in situ*測定について、共振法を用いた弾性率測定を例に概説した。SOFCセル、スタックの耐久性、信頼性を確保するには、SOFCセル、スタック作製時あるいは作動時の応力状態を精密に把握し、機械的な劣化や破損を抑制するための適切な措置を講じる必要がある。本稿で述べた通り、SOFC材料の弾性率は、温度、酸素分圧に対して、複雑な挙動を示すケースが多い。このような複雑な挙動を把握することは、SOFCの耐久性、

信頼性の向上を図る上で重要な知見となる。例えば、8YSZなどで見られた中高温度域における弾性率の特異な温度依存性は、SOFCの起動・停止による機械的な劣化・破損挙動を考える際に重要である。LSCFで見られた複雑な酸素分圧依存性は、一定温度であっても、空気極近傍の応力状態がSOFCの作動条件に応じて大きく変化する可能性があることを表している。しかし、このような弾性率の複雑な挙動を予測することのできる理論は、筆者等の理解する限り、未だ確立されてはいない。したがって、SOFCセル、スタックにおける応力状態を理解するという工学的観点からはもちろん、また機械的特性を決定する要因を定量的に明らかにするという学術的観点からも、機械的特性の*in situ*測定がいかに重要であるか、お分かり頂けるであろう。近年、我々のグループによるものを含め、SOFC構成材料の機械的特性の*in situ*測定の報告例は増えつつある。このような地道なデータの積み重ねが、SOFC材料はもちろん、セラミックス材料の機械特性の総合的な理解に繋がることを期待して、本稿の結びとしたい。

謝 辞

本稿で述べた結果の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)事業「固体酸化燃料電池システム要素技術開発事業/耐久性・信頼性向上に関する基礎研究/機械的解析による劣化機構の解明、加速試験方法の確立」の委託を受けて得られたものである。ここに謝意を表す。

文 献

- 1) D. Stolten and B. Emons, ed., "Fuel Cell Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology", Wiley-VCH (2012).
- 2) 田川博章, 「固体酸化燃料電池と地球環境」, アグネ承風社 (1998).
- 3) 江口浩一編, 「固体酸化燃料電池: SOFCの開発」, シーエムシー出版 (2005).
- 4) 横川晴美, *Electrochemistry* **80**, 250-255 (2012).
- 5) JX 日鉱日石エネルギー, 2011年ニュースリリース, http://www.noe.jx-group.co.jp/newsrelease/2011/2011091_01_0950261.html
- 6) T. Kawada, S. Watanabe, S. Hashimoto, T. Sakamoto, A. Unemoto, M. Kurumatani, K. Sato, F. Iguchi, K. Yashiro, K. Amezawa, K. Terada, M. Kubo, H. Yugami, T. Hashida, and J. Mizusaki, *Electrochem. Soc. Trans.* **25(2)**, 467-472 (2009).
- 7) 水崎純一郎, *Electrochemistry*, **80**, 144-149 (2012).
- 8) T. Kushi, K. Sato, A. Unemoto, K. Amezawa, and T. Kawada, *Electrochem. Soc. Trans.* **25(2)**, 1673-1677 (2009).
- 9) T. Kushi, K. Sato, A. Unemoto, S. Hashimoto, K. Amezawa, and T. Kawada, *J. Power Sources* **196**, 7989-7993 (2011).
- 10) K. Amezawa, T. Kushi, K. Sato, A. Unemoto, S. Hashimoto, and T. Kawada, *Solid State Ionics* **198**, 32-38 (2011).
- 11) Y. Kimura, T. Kushi, S. Hashimoto, K. Amezawa, and T. Kawada, *J. Am. Ceram. Soc.* **95**, 2608-2613 (2012).
- 12) Y. Kimura, T. Kushi, S. Hashimoto, T. Kawada, K. Amezawa, K. Yashiro, and J. Mizusaki, *Proceedings of 13th Asian Conf. Solid State Ionics*, 235-245 (2012).
- 13) 榎拓人, 佐藤一永, 宇根本篤, 雨澤浩史, 川田達也, 松山健男, 中村美穂, 島崎智実, 久保百司, 第18回SOFC研究発表会, 181C (2009).
- 14) 榎拓人, 湯山哲史, 中山翔太, 佐藤一永, 井口史匡, 八代圭司, 雨澤浩史, 湯上浩雄, 水崎純一郎, 川田達也,

第 19 回 SOFC 研究発表会, 170C (2010).

- 15) T. Kushi, Y. Kimura, K. Sato, F. Iguchi, A. Unemoto, S. Hashimoto, K. Amezawa, H. Yugami, and T. Kawada, 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Niigata, Japan (2011).
- 16) 白井良和, 木村勇太, 遠藤靖大, 中村崇司, 八代圭司, 佐藤一永, 橋本真一, 雨澤浩史, 水崎純一郎, 川田達也, 第 21 回 SOFC 研究発表会, 177C (2012).
- 17) 渡辺智, 佐藤一永, 武山陽平, 井口史匡, 八代圭司, 雨澤浩史, 湯上浩雄, 橋田俊之, 水崎純一郎, 川田達也, 日本機械学会論文集 A 編 **77**, 1357-1366 (2011).
- 18) 渡辺智, 佐藤一永, 鋤納伸治, 井口史匡, 八代圭司, 雨澤浩史, 湯上浩雄, 橋田俊之, 水崎純一郎, 川田達也, 日本機械学会論文集 A 編 **78**, pp. 349-360 (2012)
- 19) 井口史匡, 奥田倫也, 北原大道, 佐多教子, 川田達也, 湯上浩雄, 日本機械学会論文集 A 編 **78**, 523-530 (2012).
- 20) 北原大道, 井口史匡, 奥田倫也, 佐多教子, 川田達也, 湯上浩雄, 日本機械学会論文集 A 編 **78**, 1198-1207 (2012).
- 21) K. Terada, T. Kawada, K. Sato, F. Iguchi, K. Yashiro, K. Amezawa, M. Kubo, H. Yugami, T. Hashida, J. Mizusaki, H. Watanabe, H. Aoyagi, and K. Takahashi, *Electrochem. Soc. Trans.* **35(1)**, 923-933 (2011).
- 22) J. B. Wachtman, W. E. Tefft, and D. G. Lam, C. S. Apstein, *Phys. Rev.*, **122**, 1754-1759 (1961).
- 23) H. Fujimori, M. Yashima, M. Kakihana, and M. Yoshimura, *J. Appl. Phys.* **91**, 6493-6498 (2002).
- 24) M. Yashima, S. Sasaki, and M. Kakihana, *Solid State Ionics*, **86-8**, 1131-1149 (1996).
- 25) P. S. Giraud and J. Canel, *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 77- (2008).
- 26) T. Okamura, S. Shimizu, M. Mogi, M. Tanimura, K. Furuya, and F. Munakata, *J. Power Sources*, **130**, 38-41 (2004).
- 27) B. Huang, J. Malzbender, and R. W. Steinbrech, *J. Mat. Res.* **26**, 1388-1391 (2011).
- 28) S. Hashimoto, Y. Fukuda, M. Kuhn, K. Sato, K. Yashiro, and J. Mizusaki, *Solid State Ionics* **186**, 37-43 (2011).
- 29) S. Wang, M. Katsuki, M. Dokiya, and T. Hashimoto, *Solid State Ionics* **159**, 71-78 (2003).
- 30) K. Kleveland, N. Orlovskaya, T. Grande, A. M. M Moe, M. -A. Einarsrud, K. Breder, and G. Gogotsi, *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 2029-2033 (2001).
- 31) P. E. Vullum, R. Holmestad, H. L. Lein, J. Mastin, M.-A. Einarsrud, and T. Grande, *Adv. Mater.* **19**, 4399-4403 (2007).
- 32) K. Yashiro, S. Onuma, A. Kaimai, Y. Nigara, T. Kawada, J. Mizusaki, K. Kawamura, T. Horita, and H. Yokokawa, *Solid State Ionics* **152-3**, 469-476 (2002).
- 33) S. Wang, H. Inaba, H. Tagawa, M. Dokiya, and T. Hashimoto, *Solid State Ionics* **107**, 73-79 (1998).
- 34) K. L. Duncan, Y. Wang, S. R. Bishop, F. Ebrahimi, and E. D. Wachsman, *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 3162-3166 (2006).
- 35) Y. Wang, K. Duncan, E. D. Wachsman, and F. Ebrahimi, *Solid State Ionics* **178**, 53-58 (2007).