SOFC 動作環境中における燃料極 Ni-YSZ サーメットの機械特性評価*

渡辺 智^{*1}, 佐藤一永^{*2}, 鋤納伸治^{*3}, 井口史匡^{*4}, 八代圭司^{*5}
雨澤浩史^{*3}, 湯上浩雄^{*4}, 橋田俊之^{*6}, 水崎純一郎^{*5}, 川田達也^{*3}Mechanical Properties of Ni-YSZ Cermet Anode under SOFC Operating Condition
by Using In-Situ Mechanical Testing MethodSatoshi WATANABE^{*1}, Kazuhisa SATO, Shinji SUKINO, Fumitada IGUCHI,
Keiji YASHIRO, Koji AMEZAWA, Hiroo YUGAMI, Toshiyuki HASHIDA,
Junichiro MIZUSAKI and Tatsuya KAWADA^{*1} Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University
6-6-01 Aramaki-Aoba, Aoba-ku, Sendai, Miyagi, 980-8579, JAPAN

Ni-YSZ composites are widely used as SOFC anode materials for electrochemical devices. The mechanical properties of Ni-YSZ composites were investigated by using a Small Punch(SP) testing method under SOFC operating condition. The compositions of the Ni-YSZ composites tested in this study were 0:100 vol.%, 15:85 vol.%, 30:70 vol.%, and 50:50 vol.%. Electrical resistivity measurements suggested that the Ni particles formed a network-like structure at the Ni content greater than 30 vol.%. Experimental results obtained from the SP tests demonstrated that ductile-like deformation was induced under a reducing environment for the Ni contents of 30 and 50 vol. %. The ductile-like behavior could be attributed to the formation of Ni network. The first complete re-oxidation of NiO-YSZ composites then caused critical damage and resulted in a drastic strength reduction, probably due to Ni agglomeration. This study revealed the first evidence for the presence of potential plastic deformation capacity in Ni-YSZ composites under reducing environment.

Key Words: In-Situ Mechanical Testing Method, Small-Punch, Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), Ni-YSZ Composite, Mechanical Property, Fracture Stress

1. 緒 言

固体酸化物燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell ; SOFC)は高温作動で、発電効率がよく、コンバインドサイクル発電システムを併用することで更なる高効率化が見込めることから、次世代型の発電システムとして世界各国で研究開発活動が盛んに行われている。システムの実用化に際し、セルスタックの信頼性・耐久性の確保、コスト削減はクリアしなければならない課題の主として存在しており、解決へのアプローチとしてシステム動作環境中におけるセル構成材料の多角的な評価、セルやセルスタックの劣化・破損要因の洗い出しとその対策が急がれている。このような背景の基、本研究では動作環境中における SOFC 燃料極の材料特性に着目する。SOFC セルは空気極、電解質、燃料極の接合体で、燃料極には改質反応やシフト反応に活性の高い金属ニッケルと電解質材料であるイットリア安定化ジルコニア(Yttria stabilized zirconia ; YSZ)のサーメットが用いられる。Ni/YSZ 界面(三相界面)が水素、酸素イオンの交換の場となり電気化学反応が起こるため、高い

* 原稿受付 2011 年 10 月 18 日

^{*1} 正員, 東北大学大学院 環境科学研究科 (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-01)^{*2} 正員, 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^{*3} 東北大学大学院 環境科学研究科^{*4} 正員, 東北大学大学院 工学研究科^{*5} 東北大学 多元物質科学研究科^{*6} 正員, フェロー, 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

E-mail : s-watanabe@ee.mech.tohoku.ac.jp

電極性能を得るために燃料極組織を多孔質とした Ni-YSZ が一般的な燃料極として広く用いられている。多孔質 Ni-YSZ は酸化ニッケル(NiO) とイットリア安定化ジルコニア(YSZ)の混合粉末を酸化雰囲気中で焼結し、これにより得られた混合焼結体を水素ガス雰囲気中で加熱、還元することで作製される。燃料極は発電時、その機能上、長期間にわたり高温/還元環境中に晒され、その間、安定した機械強度、高い電気導電性、電解質との密着、多孔組織の維持が求められる。また緊急時の稼働停止(燃料枯れ) や燃料利用率の変化によるガス下流部位での酸素分圧の上昇に伴う再酸化等を考慮すると、高温環境で少なくとも複数回の Redox (Reduction-Oxidation) サイクルに晒される可能性があることは容易に想像できよう。燃料極は高温・酸化/還元環境に応じて内部組織・構成元素が変化するが、同環境中での材料特性や破壊挙動については不明で、環境変化に起因した劣化や破損も懸念される。Ni 含有率によっても異なるが、燃料極は上記のような環境変化で比較的大きな体積変化が生じる⁽¹⁾との報告もあり、アノードサポート型 SOFC など燃料極をセル構造の基体とするタイプではセルに与える影響も大きい。従って、各環境中における材料特性評価はセルの信頼性設計を成し得る上でも極めて重要であると考えられる。近年では具体的な研究も進み始めており、図 1, 2 に示すように FIB-SEM(focused ion beam-scanning electron microscope)を用いた多孔質 Ni-YSZ の三次元微細構造の定量化・解析、Ni 凝集や Redox サイクルによる微細構造の変化により三相界面長の減少や電気化学的劣化への関連性についても徐々に明らかにされ始めている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。ところが機械的性質に関する研究については若干立ち遅れている。理由としては SOFC 動作環境下での機械特性評価手法が確立されておらず、還元/再酸化処理を施した試料の室温大気環境下での評価や単一環境(試験温度、雰囲気)制御下での評価⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾は厳密には動作環境下での評価とは呼べず、破壊特性・破壊挙動をも含めた機械特性評価については未だ行われていない。加えて、燃料極に限っては言えば、Ni/YSZ 含有比や気孔率が各研究者により異なっており、系統的な評価にまで至っていない⁽⁸⁾⁽⁹⁾という課題もある。そこで本研究では電極作製時、稼働中、燃料枯れ等の非常時を想定した模擬環境下で Ni/NiO-YSZ 機械特性を調べ、同環境中で Ni 含有率が変化した場合、機械特性にどのように影響を及ぼすかについて、破壊特性を含め、系統的に評価することを目的とした。

Fig.1 Reconstructed Ni-YSZ anode microstructure. (25.722 μm ×11.624 μm ×6.572 μm ; green: Ni, yellow: YSZ)⁽²⁾

Fig.2 (a) EDX and (b) SEM images matching for separation of three phases. Blue and red regions correspond to Ni and YSZ phases, respectively, in the EDX image.⁽²⁾

2. 試験方法

2・1 複合環境制御型材料試験装置

本研究では試験温度、酸素分圧が制御された環境内で材料試験を実施できる複合環境制御型材料試験装置を用いた。試験方式は小型パンチ(Small-punch: SP)試験法を採用しており、得られた荷重-変位曲線より勾配 P/δ および破断荷重 P_{max} を求め、(1)(2)式に代入することで縦弾性係数 E_{SP} および破断応力 σ_{JSP} を求めることができる⁽¹⁰⁾。

$$E_{SP} = f\left(\frac{t}{a}\right) \frac{3a^2(1-\nu)(3+\nu)}{4\pi^3} \cdot \frac{P}{\delta} \quad (1)$$

$$\sigma_{JSP} = \frac{1}{t^2} (1+\nu) \left[0.485 \ln \frac{a}{t} + 0.52 + \frac{3}{2\pi(1+\nu)} \right] \cdot P_{max} \quad (2)$$

ここで P はパンチャー荷重, δ は試験片変位, a は支点間半径(ダイス半径), t は板厚, ν はポアソン比($=0.3$), $f(t/a)$ は板厚補正係数である.

2・2 試験試料作製方法

本研究では NiO (住友金属鉱山(株)製, 平均粒径 $0.48\mu\text{m}$) と 8YSZ (東ソー(株)製, 平均粒径 90nm : 以降, 単に YSZ と表記) の粉末を供し, Ni:YSZ 体積比で 0:100, 15:85, 30:70, 50:50, 4 種類の YSZ および NiO-YSZ 混合粉末を調製した. YSZ および調製した NiO-YSZ 混合粉末は 30MPa の一軸成型により, $\phi 10\text{mm} \times t 1.5\text{mm}$ のディスクグリーン体を作製, 100MPa の冷間静水圧プレス(CIP)により加圧処理後, 1400°C で 3h で焼結し, NiO-YSZ 焼結体を得た. 試料表面を $3\mu\text{m}$ のバフ研磨処理にて鏡面仕上げを施した後, アルキメデス法により密度を測定し, 相対密度 96% 以上の緻密試料のみを試験試料として採用した. 最終的な試験片寸法は $\phi 7.5\text{mm}$, 試料厚さは 0.5mm 以上, 1mm 未満である⁽¹⁰⁾.

2・3 密度・形状・抵抗率測定方法

密度・形状測定について説明する. まず密度測定用試料として Ni:YSZ 体積比 15:85, 30:70, 50:50, 3 種類の NiO-YSZ 試料を機械特性評価用試料とは別に作製した. ただし, 成型・焼結・研磨条件は同一である. 作製した NiO-YSZ 各試料の試料厚みおよび密度を測定し, それぞれの理論密度に対する相対密度を算出した. 次に NiO-YSZ 各試料を温度 800°C , Ar-1% H_2 ガス中で 24h , 還元処理し, 得られた Ni-YSZ 各試料の試料厚みおよび密度を測定し, それぞれの理論密度に対する相対密度を算出した. 最後に還元処理により得られた Ni-YSZ 各試料を温度 800°C , 純 O_2 ガス環境中で 24h , 再酸化処理し, 得られた NiO-YSZ 各試料の試料厚みおよび密度を求め, それぞれの理論密度に対する相対密度を算出した. 本実験で行った還元処理, 再酸化処理は下記 2・4 で機械特性評価用試料に行った還元処理, 再酸化処理と同一である. 還元・再酸化処理の妥当性についてはそれぞれ処理後の各試料理論重量と実際の試料重量とを比較し, 誤差 10% 以内であったため可と判断した. 尚, 密度測定は全てアルキメデス法で行った.

続いて抵抗率測定について説明する. 抵抗率測定用試料は Ni:YSZ 体積比 0:100, 5:95, 10:90, 15:85, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 80:20, 100:0 の 11 種類の NiO, YSZ, NiO-YSZ 粉末試料を調製し, $\phi 20\text{mm} \times 2.5\text{mm}$ のディスクグリーン体を作製した. 上記試験試料作製方法と同一の成型・焼結条件で NiO, YSZ, NiO-YSZ 焼結体を得た. これらの焼結体を温度 800°C , Ar-1% H_2 ガス環境中で 24h 還元処理し, 処理が終了した試料から $20\text{mm} \times 2.5\text{mm} \times 2.5\text{mm}$ 導電率測定用試験片を切り出し, 4 端子法により室温にて抵抗率を測定した.

2・4 機械的特性評価方法

2・2 で作製した Ni 体積分率を $\sim 50\text{vol.}\%$ まで変えた NiO-YSZ の試料について, 電極作製時, 稼働中, 燃料枯れ等を想定した模擬環境下で評価を行う. 評価方法について図 3 に概略を示す. (1) 電極作製時を想定し, 作製した Ni:YSZ 体積比 0:100, 15:85, 30:70, 50:50 の YSZ および NiO-YSZ の各試料を試験温度 800°C (昇・降温プロセスは使用ガス中で行う. 昇・降温速度 200°C/h : 以下共通), 純 O_2 ガス環境中 1h 保持し, 同環境中で SP 試験を実施した. (2) 稼働中を想定し, (1) で用いた Ni:YSZ 体積比 0:100, 15:85, 30:70, 50:50 の YSZ および NiO-YSZ の各試料に対して処理温度 800°C , Ar-1% H_2 ガス環境中で 24h , 還元処理し, 処理終了後, 一度室温大気開放の後, 再び試験温度 800°C , 純 H_2 ガス環境中で 1h 保持した後, 同環境中で SP 試験を実施した. (3) 燃料枯れ等の電極再酸化を想定し, (2) で用いた還元処理の終了した Ni:YSZ 体積比が 15:85, 30:70, 50:50, 3 種類の Ni-YSZ 試料に対して, 処理温度 800°C , 純 O_2 ガス環境中で 24h , 再酸化処理し, 処理終了後, 一度室温大気開放の後, 再び試験温度 800°C , 純 O_2 環境中で 1h 保持し, 同環境中で SP 試験を実施した. 試験回数は各条件において 2 回. クロスヘッド速度は 0.05mm/min (共通条件) で試験を行い, 終了後, FE-SEM(JSM-7001F:JEOL)を用いて各試料の破断面観察を行った.

後述の実験結果でも取り上げるが, 本研究では延性的な破壊様式を示す結果も得られている. その場合の評価方法についても併記する. 前述 2・1 で示したように今回行う SP 試験では荷重変位曲線から勾配 P/δ および破断荷重 P_{max} を求め, 縦弾性係数, 破断応力を算出する. 図 4 には SP 試験によって得られる荷重変位曲線の例を示す. (a) は脆性的挙動, (b) は延性的挙動を表している. 図 4 (a) では脆性的特徴として破壊と同時に

に著しい荷重低下がみられるため、容易に勾配 P/δ および破断荷重 P_{max} を読み取ることができる。しかし、図 4 (b) では、荷重に対して試料の変形が徐々に進行するため、明確な破断荷重を読み取ることが難しい。従って、本実験では荷重変位曲線における線形領域にて勾配 P/δ を、線形領域から外れた点、つまり試料の塑性変形が開始したと予測される荷重を破断荷重として評価した。

Fig.3 Testing condition of NiO-YSZ(Initial, Re-oxidation) and Ni-YSZ(Reduction).

Fig.4 Load-Displacement curve in SP test.
(a) Brittle behavior, (b) Ductile behavior

3. 実験結果および考察

3・1 形状・密度測定結果

Ni:YSZ 体積比が 15:85, 30:70, 50:50, 3 種の試料について、試料厚み計測結果を図 5 に示す。還元処理後、全ての試料で約 0.3 ~ 0.5 % の収縮が、また、再酸化処理後では Ni : 15 vol.% では約 2.9%, Ni : 30 vol.% では約 3 %, Ni : 50 vol.% では約 6 % の膨張が認められた。これらの結果から、還元処理で厚みは減少し、再酸化処理では膨張。Ni 含有率の増加に伴い、膨張量は大きくなる傾向が見られた。同現象は永石ら⁽¹¹⁾によっても確認されている。次に各処理での相対密度変化を図 6 および表 1 に示す。まず作製した NiO-YSZ 各試料では Ni 含有率によらず相対密度 96 % 以上である。これら各試料を還元すると NiO が Ni へ変化し、粒子体積が減少するため試料内部では気孔が発生、相対密度が減少する。よって試料中の Ni 含有率が多くなるとその減少

Fig.5 Change in disc thickness with each conditions.

Fig.6 Variation of relative density as a function of Ni content.

Table 1 Relative density as a function of Ni content.

Ni content (vol.%)	15	30	50
NiO-YSZ (initial)	97.8%	99.6%	99.2%
Ni-YSZ (reduction)	90.7%	83.7%	77.4%
NiO-YSZ (re-oxidation)	96.7%	96.1%	93.6%

幅も大きくなる. NiO-YSZ 試料中の NiO が全て Ni に還元されたと仮定した時の理論相対密度は, 実測データとよく一致している(図 6 中破線). 最後に再酸化処理後の結果では, NiO-YSZ(再酸化)の相対密度は NiO-YSZ(初期)と比較すると Ni : 15 vol.% で約 1.1%, Ni : 30 vol.% で約 3.5 %, Ni : 50 vol.% で約 5.6 % 減少している. NiO-YSZ は還元処理, 再酸化処理, それぞれの処理によって体積, 密度が変化し, Ni 含有率が高くなるとそれら変化量は大きくなる傾向が見られる.

3・2 抵抗率測定結果

抵抗率測定結果を図 7 に示す. 本測定は室温中で行ったため Ni : 15 vol.% 未満の試料については抵抗率が測定できず, Ni : 15 ~ 30 vol.% で抵抗率がドラスティックに減少している. 浸透導電理論によると, 導電性は導電体が特定濃度(閾値)以上で凝集し, 系全体を連なる(≒サイズ無限大の)クラスターが形成されて発現する. その閾値は, 格子の幾何学的性質のみによって一義的に決まる値で, シミュレーション上, 最も単純な正方格子モデルで考えるとおよそ 40 % と報告されている⁽¹²⁾. 本実験の場合, Ni-YSZ 試料中の Ni 粒子が導電体として考えることができ, Ni : 15 ~ 30 vol.% で Ni 粒子同士が接触し始め, Ni-YSZ 試料全体を連なる Ni ネットワークを形成されたことで抵抗率が劇的に減少したと考えられる.

Fig.7 Relationship between electrical resistivity and Ni content.

3・3 高温・酸化/還元環境中における NiO-YSZ および Ni-YSZ の弾性特性および破壊特性

3・3・1 構成材料の弾性特性(温度依存性)

Fig.8 Relationship between elastic modulus and temperature about constituent materials of Ni/NiO-YSZ.

まず, 各環境中での Ni-YSZ および NiO-YSZ の機械特性を調べる前に構成材料である Ni, NiO, YSZ, 各弾性特性の温度依存性を調べた. 試料は金属 Ni(純度 99%以上, ニラコ), YSZ(東ソー(株)製, 平均粒径 90nm), NiO (住友金属鉱山(株)製, 平均粒径 0.48μm)を試験試料として供した. 試料作製および処理方法, 試験方法に

については表 2 にまとめた. Ni および YSZ については複合環境制御型材料試験装置を用いて SP 試験より縦弾性係数を求めた. 試験環境は YSZ が酸化環境(純 O_2 ガス)中, 金属 Ni については高温環境での酸化を防止するために還元環境(純 H_2 ガス)中で試験温度 R.T. $\sim 800^\circ C$ で試験を行った. 試験回数は 3 回. 求めた縦弾性係数の算術平均値を図 8 グラフ中にプロットした. また NiO については高温弾性率等測定装置(EG-HT: 日本テクノプラス(株)製)を用いて共振法⁽¹³⁾により縦弾性係数を求めた. 試験環境は YSZ 同様, 酸化環境(純 O_2 ガス)中で行った. 結果を図 8 に併記する. 図 8 より YSZ は温度上昇に伴い, 若干の減少傾向が見られ, Ni については $400^\circ C$ を境に大幅に減少していることがわかった. また NiO では構造相転移によると思われる⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾縦弾性係数の上昇が $300 \sim 400^\circ C$ で見られ, $400^\circ C$ より高温の環境では YSZ のそれより高くなっていることがわかった. 試験温度 $800^\circ C$ における各構成材の縦弾性係数を表 3 に示す.

Table 2 Testing method and condition, and method of preparing constituent materials of Ni/NiO-YSZ to measure mechanical property, such as specimen size, sintered and anneal condition.

	Testing method	Testing condition	Specimen size	Sintered	Anneal
Ni	SP	In Pure H_2	9mm $\times$ 9mm $\times$ 0.5mm	—	$800^\circ C$ 1h (in H_2)
NiO	Resonance method ⁽¹³⁾	In Pure O_2	45mm $\times$ 10mm $\times$ 1mm	$1400^\circ C$ 6h (in air)	—
YSZ	SP	In Pure O_2	9mm $\times$ 9mm $\times$ 0.5mm	$1500^\circ C$ 3h (in air)	—

Table 3 Elastic modulus of Ni, NiO and YSZ at $800^\circ C$.

	Ni	NiO	YSZ
$E_{800^\circ C}$ (GPa)	17	228	183

3・3・2 高温/酸化環境中における NiO-YSZ(初期)機械特性

Fig.9 Load-Displacement curves of NiO-YSZ (As-sintered) obtained by SP test in pure O_2 at $800^\circ C$.

Fig.10 Elastic modulus and Fracture stress of NiO-YSZ (As-sintered) as a function of Ni content.

試験温度 $800^\circ C$, 純 O_2 ガス環境中における SP 試験で得られた NiO-YSZ(初期)の代表的な荷重変位曲線を図 9 に示す. 本実験の結果, Ni 含有率によらず全ての試料において脆性的な破壊挙動を示した. 図 11(a) ~ (d) に示した試験後の試料写真からも脆性破壊(割れ)であることが確認できる. また図 11(a') ~ (d')に示した破断面 SEM 像より各試料組織では目立った空孔が観察されず, 良好な焼結体が得られていることがわかる. Ni:0 vol.%つまり YSZ 試料における破断面(図 11 (a), (a'))では凹凸が少なく, 粒内破壊が支配的であるのに対し, NiO-YSZ では Ni 含有率増加に伴い, 破断面の平滑性は段階的に失われていることから, $800^\circ C$ 酸化環境中では主として粒界破壊が生じていることが示唆される. SP 試験により求めた縦弾性係数および破断応力を図 10 に示す. 本実験で得られた破断応力は Ni 含有率によらず, ばらつきが大きい. セラミックス材料では金属材料と比較すると破断応力のばらつきが大きいことは広く知られており, 本実験のように粉末焼結体では尚のことである. よって本来, 強度評価についてはワイブル統計理論により評価すべきと考えるが, 本実験結果だけでは試験回数が乏しいため, 強度評価については別記をもって補完したい. 一方, 縦弾性係数につ

いては良好なデータ再現性が得られており、Ni 含有率増加に伴って若干の増加傾向が見られた。

ここで 800°C 酸化環境中における NiO-YSZ(初期)縦弾性係数の概算を試みる。マトリックス b 中に球形粒子 a が分散した等方性複合材料の縦弾性係数は複合則(3)式にて求めることができる⁽¹⁷⁾。このとき E_{mix} : 複合材縦弾性係数, E_a : a の縦弾性係数, E_b : b の縦弾性係数, V_a : a の体積含有率である。

$$\ln E_{mix} = V_a \ln E_a + (1 - V_a) \ln E_b \quad (3)$$

a を NiO, b を YSZ と仮定, 試料中には気孔が確認できなかったことから表 3 に示した 800°C 環境での NiO, YSZ の縦弾性係数測定結果および NiO 体積含有率から複合材としての NiO-YSZ 縦弾性係数を求めると図 10 中, 赤線となり, 実験結果とよく一致していることがわかる。

Fig.11 Photographs and FE-SEM micrographs of NiO-YSZ fracture surface after SP testing in pure O₂ at 800°C.

Ni:YSZ (vol.%) [0:100]; (a)and(a'), [15:85]; (b)and(b'), [30:70]; (c)and(c'), [50:50]; (d)and(d')

3・3・3 高温/還元環境中における Ni-YSZ 機械特性

Fig.12 Load-Displacement curves of Ni-YSZ obtained by SP test in pure H₂ at 800°C.

Fig.13 Elastic modulus and Fracture stress of Ni-YSZ as a function of Ni content.

試験温度 800°C, 純 H₂ ガス環境中における SP 試験で得られた各 Ni-YSZ 試料の代表的な荷重変位曲線を図 12 に示す。Ni 含有率が 0, 15 vol.% の試料では脆性的な破壊挙動を, また 30, 50 vol.% では延性的な破壊挙動を示した。図 14(a) ~ (d) に示す試験後の試料写真からも破壊様式が脆性から延性へ遷移している様子が確認できる。次に図 14(b') ~ (d') に示した破断面 SEM 像から Ni:15 ~ 50 vol.% の試料では NiO 粒子の体積収縮(還元により)で生じた空孔が観察された。Ni: 15 vol.% の試料では局所的に大きさ ~ 10μm 程度の粗大な YSZ 粒子が観察されたが以降, 30, 50 vol.% では観察されず, Ni 含有率増加に伴い気孔は増加していた。図 6 およ

び表 1 より Ni : 15 vol.% では約 7.1%, Ni : 30 vol.% では約 15.9%, Ni : 50 vol.% では約 21.8% の気孔が試料中に存在していることがわかる。SP 試験により求めた縦弾性係数および破断応力を図 13 に示す。破断応力、縦弾性係数共に良好なデータ再現性が得られており、Ni 含有率が 0 vol.% から 50 vol.% へと増加に伴い、破断応力は約 400 MPa から約 100 MPa へ、また縦弾性係数も約 180 GPa から約 30 GPa へと減少し、強度・剛性が失われていることがわかる。3・3・2 同様、800 °C 還元環境中における Ni-YSZ 縦弾性係数の概算を試みる。表 3 に示した 800 °C 環境中における Ni, YSZ の縦弾性係数の測定結果および Ni 含有率を基に複合則(3)式を用いて、複合材縦弾性係数を求めた。計算結果を図 13 中、赤線で示す。算出値と実験結果はよい一致を示した。複合則(3)による計算では気孔の存在は考慮されておらず、今回の試料では、前記の通り、還元によって Ni : 15 vol.% では約 7.1%, Ni : 30 vol.% では約 15.9%, Ni : 50 vol.% では約 21.8% の気孔が試料中に存在している(図 6 および表 1)。そのため、両者を比較した場合、気孔の有無によって弾性特性に差が生じると予想していたが、実際には算出値と実験結果はよい一致を示していた。このことから 800 °C 還元環境中における Ni-YSZ の弾性特性は試料中の Ni 含有率により決まっており、気孔の影響はさほど受けていないようにも見受けられる。しかし、現段階で詳細は不明である。気孔(気孔率)が機械的性質に与える影響については多くの研究者により様々な報告がなされている⁽¹⁷⁾ものの、現在、全体を包括する系統的な整理がなされていない。特に、本研究で扱うような高温環境中での多孔質サーマット材となると報告は皆無に近い。この課題についても改めて取り組む必要がある。

Fig.14 Photographs and FE-SEM micrographs of NiO-YSZ fracture surface after SP testing in pure H₂ at 800 °C. Ni:YSZ (vol.%) [0:100]; (a)and(a'), [15:85]; (b)and(b'), [30:70]; (c)and(c'), [50:50]; (d)and(d')

3・3・4 高温/酸化環境中における NiO-YSZ(再酸化)機械特性

Fig.15 Load-Displacement curves of NiO-YSZ (Re-oxidation) obtained by SP test in pure O₂ at 800 °C.

Fig.16 Elastic modulus and Fracture stress of NiO-YSZ (Re-oxidation) as a function of Ni content.

試験温度 800°C、純 O₂ ガス環境中での SP 試験で得られた NiO-YSZ(再酸化)の代表的な荷重変位曲線を図 15 に示す。高温/酸化環境中での NiO-YSZ(再酸化)は脆性的な破壊挙動を示した。しかし単純な脆性破壊ではなく、試験中、小規模な荷重低下を繰り返しながら破壊が進行し、最終破断に至るものであった。図 17 に試験終了後の試験片写真ならびに破断面 SEM 像を示す。図 17(a) ~ (c)に示すように試験後の試料写真からも脆性破壊であることが確認できる。試料組織は図 17(a') ~ (c')に示したように 3・3・2 で示した破面とは大きく異なっていた。全ての試料では組織内に大きさ約 1μm 以下の小さな気孔が多数観察された。図 6 および表 1 より Ni : 15 vol.% で約 1.1%, Ni : 30 vol.% で約 3.5%, Ni : 50 vol.% では約 5.6%の気孔が試料中に存在していることがわかる。加えて、Ni : 15 vol.% の試料では YSZ 組織内に数μm 程のき裂が多数観察されていたが(図 17(a'):矢印)、Ni : 30, 50 vol.%試料ではこのようなクラックは確認されなかった。SP 試験により求めた縦弾性係数および破断応力を図 16 に示す。実験結果は縦弾性係数、破断応力共にばらつきが生じており再現性が得られなかった。破断応力は概ね 100 ~ 250 MPa であり NiO-YSZ(初期)と比較して Ni 含有率によらず強度がほぼ半減していた。縦弾性係数でも実験間でばらつきが生じており、おおよそ 100 ~ 150 GPa で推移しており NiO-YSZ(初期)の結果と比較すると低下している。参考として 3・3・2 で求めた NiO-YSZ(初期)複合材縦弾係数の計算結果を図 9 中、赤で示す。以上の結果から 800°C 酸化環境中における NiO-YSZ(再酸化)の機械特性については取得データのばらつきが大きく、Ni 含有率の違いによる優位的な差は見られなかった。

Fig.17 Photographs and FE-SEM micrographs of NiO-YSZ (Re-oxidation) fracture surface after SP testing in pure O₂ at 800°C. Ni:YSZ (vol.%) [15:85]; (a)and(a'), [30:70]; (b)and(b'), [50:50]; (c)and(c')

3・4 考察

本実験結果を基に各環境下での NiO/Ni-YSZ の酸化/還元プロセスおよび機械特性について考える。まず NiO-YSZ(初期)では図 11(a') ~ (d')に示す破断面観察からも気孔が観察されず、試料作製段階で良好な焼結体を得られていた。図 18(a)に示すように緻密化した試料内部では気孔の影響がないため、各粒子間(NiO, YSZ)では応力バランスが保たれており、組織変化がない高温/酸化環境中における弾性特性としてはまさにマトリックス YSZ 中に球形粒子 NiO が分散した複合材料と近似的に考えることができる。実験結果も複合則(3)式と良い一致を示している。

次に NiO-YSZ 試料が高温/還元環境へ変化した場合を考える。各試料中の NiO(モル体積: 11.2 cm³/mol)は還元され Ni(モル体積: 6.6 cm³/mol)へ変化し、粒子体積が約 40%収縮する。従って Ni 含有率が高くなれば還元によって発生する気孔(気孔率)は増加する。中川ら⁽¹⁸⁾は、高温/還元環境では近接 NiO 粒子同士の接触が引き金となり Ni の凝集が進行している様子を環境制御型走査型電子顕微鏡(E-SEM)による観察で明らかにした。また、A.Tsoga ら⁽¹⁹⁾は液滴法により溶融した金属 Ni は YSZ 界面に対して接触角が 90°以上になることを示し、非常に濡れ性が悪いこと明らかにしている。これらの報告から、高温/還元環境中で、Ni 含有率が増加し、YSZ 含有量が減少するにつれ、試料内部での NiO 粒子同士の接触確率が増し、より Ni の凝集が進むことに

なる。更に同環境中では Ni/YSZ 界面での濡れ性の悪さから、Ni/YSZ 界面を減らす方向へ Ni 粒子体形を変える。結果として試料中に分散している Ni 粒子数は減少し、粗大化することになる。加えて図 18(b)に示すように還元により NiO 粒子内に生じている内部応力が緩和されることで、試料中における応力バランスが崩れ、YSZ 骨格内には圧縮方向の応力が残留することが考えられる。実際、図 5 より還元処理後、試料厚みが約 0.3 ~ 0.5 % 程減少している。A. Atkinson らは骨格構造を構成する YSZ の破壊靱性値は高温(900°C)では室温より低くなっていることを明らかにした⁽⁶⁾。よって、高温/還元環境中では圧縮方向に応力が残留しているだけでなく YSZ 骨格構造自体も脆化していることになる。また還元処理により Ni の凝集が進むと YSZ 骨格は隙間の多い構造とすることで破壊起点箇所が顕在化し(図 18(b), 点丸), 外力に対して応力が集中しやすい状況となる。一方、金属 Ni は図 8 に示したように 400°C を超えると縦弾性係数が著しく低下し、高温ほど延性の特徴が強くなる。この両材が共存した場合、次のことが考えられる。外力に対して YSZ 骨格内にはひずみエネルギーが蓄積され、き裂が発生、進展することでそのエネルギーを開放する。ところが Ni-YSZ サーマットの場合、金属 Ni とセラミックス YSZ の複合体であるため、き裂進展に際して先端は Ni 粒子へ到達する。3・3・1 に示したように高温環境での金属 Ni は延性に富んでいるため、塑性変形によって、このひずみエネルギーを吸収することができる。Ni-YSZ 試料中の Ni 含有率が少なければその影響も小さく、破壊様式としては脆性破壊の様相を呈するが、Ni 含有率が増すことで、YSZ 骨格が構造的に脆弱化することはもちろん、き裂先端が金属 Ni に到達する確率が増し、加えて金属 Ni の粒子体積も増加するので塑性変形により吸収できるひずみエネルギー量も多く、試料の機械特性としては金属 Ni の塑性変形挙動(縦弾性係数が減少し、延性的特徴が強くなる)へより近づくものと推測される。今回の実験では検討できなかったが、本来であればここで機械特性に対する気孔の影響についても考慮しなければならない。本実験で用いた Ni-YSZ 試料では Ni 含有率増加と同時に気孔率も増加しており、機械特性に対して何らかの影響を及ぼしていると考えるのが妥当である。実際、M. Pihlatie ら⁽⁷⁾によって室温環境での Ni-YSZ および NiO-YSZ の弾性特性は気孔率の増加に伴い、減少するという報告もなされている。本実験のように高温/還元環境中での Ni-YSZ の弾性特性については Ni 含有率が支配的で気孔の影響はさほど受けていないようにも見受けられるが、この違いについても改めて検討する必要がある。

Fig.18 Schematic illustrations of Sintered/Reduction/Re-oxidation model and FE-SEM micrographs of Ni contents 50 vol.% specimen fracture surface after SP testing in each conditions. (a)NiO-YSZ(Sintered), (b)Ni-YSZ(Reduction), (c)NiO-YSZ (Re-oxidation)

最後に再度、高温/酸化へ環境が変化した場合を考える。還元処理により Ni 粒子が再配列・凝集・粗大化によって YSZ 骨格内での粒子数、粒子径、位置が変化するため、再酸化により Ni 粒子が NiO 粒子へ変化した場合、YSZ 骨格とのミスマッチが生じる(図 18(c), 点丸) 図 17 で観察された小さな気孔はこの時に形成されたものと推測される。再酸化により形成された粗大 NiO 粒子が図 18(c)に示すように周囲に取り囲まれた YSZ 骨格を局所的に押し広げることで引張方向へ応力が発生する、この時 YSZ に残留した圧縮方向への応力

と粗大 NiO 粒子の体積膨張による押し広げによって生じた引張方向への応力との競合により試料全体の膨張量が決まると考えられる、つまり Ni 含有率が高くなると再酸化時の試料膨張量は増加する(図 5)。しかし、YSZ 骨格内で生じていた圧縮方向への応力は粗大 NiO 粒子の押し広げによって全て引張方向へ反転するわけではなく、ミスマッチにより生じた小さな気孔周辺では局所的に圧縮方向の応力も残留していることが考えられる。そのため YSZ 骨格内には引張方向、圧縮方向の応力が共存し、場合によっては強いせん断応力が発生している可能性もある。このように NiO-YSZ(再酸化)試料中では NiO、YSZ 骨格間での応力バランスが取れておらず、結果として試料は膨張し、内部ひずみも増加していると考えられる。そのため試料中の Ni 含有率が増えれば上記作用は強くなり試料膨張量も増加することになる。このことから、高温/酸化環境中における NiO-YSZ(再酸化)の機械特性は Ni 含有率といった単なる組成変化による影響ではなく組成変化によって引き起こされる還元/再酸化時の内部組織再編で生じる構造的要因(クラック・気孔といった破壊起点箇所の増加、内部ひずみの増加)によって機械特性(縦弾性係数、破断応力)が低下、再現性のない結果が得られたものと推測できる。

4. 結 言

SOFC 稼働時に想定される環境下で Ni 含有率に応じた NiO/Ni-YSZ の機械特性(破壊特性を含む)がどのように変化するかを系統的に評価し、以下の結論を得た。[1]試験温度 800°C、酸化環境中における NiO-YSZ(初期)は Ni 含有率によらず全ての試料において脆性的な破壊挙動を示した。縦弾性係数は Ni 含有率増加に伴い、若干の増加傾向であった。複合則による縦弾性係数計算結果と実験結果はよい一致を見せた。[2] 試験温度 800°C、還元環境中における Ni-YSZ(還元)は Ni 含有率 15 ~ 30 vol.% を境として破壊様式が脆性から延性へと遷移し、Ni 含有率 30 vol.% を超えると延性的特徴は更に強くなっていた。破断応力および縦弾性係数は Ni 含有率の増加に伴い、共に減少傾向であった。試料は還元処理により厚み方向で収縮が認められ、また抵抗率測定より Ni 含有率 15 ~ 30 vol.% で劇的に改善していることから試料中 Ni ネットワークが形成されていると考えられる。機械特性の脆性-延性遷移の要因は Ni ネットワークの存在が影響していると考えられる。複合則による縦弾性係数計算結果と実験結果はよい一致を見せた。同試料中における気孔の影響については改めて取り組む必要がある。[3] 試験温度 800°C、酸化環境中における NiO-YSZ(再酸化)は Ni 含有率によらず全ての試料において脆性的な破壊挙動を示したしかし単純な脆性破壊ではなく、試験中、小規模な荷重低下を繰り返しながら破壊が進行し、最終破断に至るものであった。破断応力および縦弾性係数を、NiO-YSZ(初期)のものと比較するとほぼ半減しており、加えて再現性も得られなかった。還元/再酸化時の内部組織再編で生じる構造的要因によるものと推測される。

謝 辞

この成果は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務の結果得られたものである。関係各位に感謝する。

参 考 文 献

- (1) Swadesh.K.Pratihar, A.Dassharma, H.S.Maiti, "Properties of Ni/YSZ porous cermets prepared by electroless coating technique for SOFC anode application", *Journal of Materials Science*, Vol. 42, Issue 17 (2007), pp.7220-7226.
- (2) H.Iwai, N.Shikazono, T.Matsui, H.Teshima, M.Kishimoto, R.Kishida, D.Hayashi, K.Matsuzaki, D.Kanno, M.Saito, H.Muroyama, K.Eguchi, N.Kasagi, H.Yoshida, "Quantification of SOFC anode microstructure based on dual beam FIB-SEM technique", *Journal of Power Sources*, Vol.195 (2010), pp.955-961.
- (3) 鹿園 直毅, 坂本雄祐, 山口悠, 笠木伸英, "固体酸化物形燃料電池の燃料極分極特性に及ぼす電極微細構造の影響", 日本機械学会論文集 B 編, Vol.75, No.750(2009), pp.323-330.
- (4) R.J.Gorte, J.M.Vohts, "Nanostructured anode for solid oxide fuel cells", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Vol.14 (2009), pp.236-244

- (5) K.Sato, H.Yugami, T.Hashida, "Effect of rare-earth oxides on fracture properties of ceria ceramics", *Journal of Materials Science*, Vol.39, Issue 18 (2004), pp.5765-5770.
- (6) A.Atkinson, A.Selçuk, "Mechanical behavior of ceramic oxygen ion-conducting membranes", *Solid State Ionics*, Vol.134 (2000), pp.59-66
- (7) M.Pihlatie, A.Kaiser, M.Mogensen, "Mechanical property of NiO/Ni-YSZ composites depending on temperature, porosity and redox cycling", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 29(2009), pp.1657-1664
- (8) M.Radovic, E.Lara-Curzio, "Mechanical properties of tape cast nickel-based anode materials for solid oxide fuel cells before and after reduction in hydrogen", *Acta Materialia*, Vol.52 (2004), pp.5747-5756
- (9) T.Klemensø, C.Chung, P.H.Larsen, M.Mogensen, "The mechanism behind redox instability of anodes in high-temperature SOFCs", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.152, No.11 (2005), pp.A2186-A2192
- (10) 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, "高温・酸化/還元環境下における機械的特性評価法の開発", 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 77, No. 780 (2011), pp.1357-1366 .
- (11) 永石雅基, 竹内浩一, 福永昭夫, 江頭 誠, 山添 昇, "Ni-YSZサーメットの酸化還元挙動とそのガス遮断特性", *Journal of the Ceramic Society of Japan* ,Vol.105, No.6 (1997), pp.532-535
- (12) D.Stauffer , 小田垣 孝, "浸透理論の基礎", 吉岡書店 (1988), pp.21-27
- (13) T. Kushi, K. Sato, A. Unemoto, S. Hashimoto, K. Amezawa, T. Kawada, "Elastic modulus and internal friction of SOFC electrolytes at high temperatures under controlled atmospheres" , *Journal of Power Sources*, Vol.196, (2011), pp.7989-7993
- (14) M.Mori, T.Yamamoto, H.Itoh, H.Inaba, H.Tagawa, "Thermal expansion of nickel-zirconia anodes in solid oxide fuel cells during fabrication and operation", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.145, No.4 (1998), pp.1374-1381
- (15) 桐山良一, 桐山秀子, "構造無機化学I 改定版" 共立出版, (1964), pp.127
- (16) 香川 豊, 八田博志, "セラミック基複合材料" アグネ承風社, (1990), pp.96-98
- (17) 近藤連一編, "多孔材料 -性質と利用-", 技報堂(1978), pp165-181
- (18) Y.Nakagawa, K.Yashiro, K.Sato, T.Kawada, J.Mizusaki, "Microstructural Changes of Ni/YSZ Cermet under Repeated Redox Reaction in Environmental Scanning Electron Microscope(ESEM)" ,*Electrochemical Society transactions*, Vol.7, Issue 1 (2007), pp.1373-1380
- (19) A.Tsoga, A.Naoumidis, P.Nikolopoulos, "Wettability and interfacial reactions in the systems Ni/YSZ and Ni/Ti-TiO₂/YSZ", *Acta Materialia*, Vol.44, No.9 (1996), pp.3679-3692