

「SOEC の信頼性・耐久性向上の実現に向けて」

東北大学大学院工学研究科附属先端材料科学研究センター
准教授 佐藤一永

はじめに

固体酸化物燃料電池 (SOFC) および固体酸化物電解セル (SOEC) は、固体酸化物電解質を用いて高温で作動するエネルギーデバイスであり、高効率な発電および水素 (水素やアンモニア, 合成燃料等) 製造技術として世界的に注目されている。SOFC は燃料の種類に対する多様性と高い発電効率を兼ね備え、分散型電源や産業用電源としての導入が進みつつある。一方、SOEC は再生可能エネルギー由来の電力を利用した高効率な水素・合成燃料製造技術として期待されている。両者は同一の材料系と構造を共有することが多いため、材料開発や製造技術の相互利用が可能であり、研究開発の相乗効果が期待されている。

一方、SOFC/SOEC (以下 SOC) はいずれも 600~1000°C という高温環境下で作動するため、セルおよびスタックには多様な機械的負荷が加わる。特に、構成材料の多くがセラミックスであることから、金属材料に比べて脆弱で、引張応力や熱衝撃に対して破壊が生じやすいという本質的な課題を抱えている。線 (熱) 膨張係数の異なる材料が積層された構造であることから、温度変化に伴う熱応力が発生しやすく、急速な昇温・降温や部分的な温度ムラはクラックや層間はく離の原因となる。また、燃料極に用いられる Ni-YSZ 複合体は酸化還元サイクルにより大きな体積変化を示し、繰り返し応力による微細損傷が蓄積したり、微細構造変化を引き起こす。SOEC ではさらに、電解モード特有の化学膨張や電極劣化が加わり、SOFC よりも厳しい機械的環境にさらされることが知られている。これらの複合的な応力は、セルの割れ、ガスシール部のリーク、スタックの変形など、長期耐久性を損なう主要因となる。

このような背景から、SOC の実用化においては、電気化学性能の向上と同等以上に、機械的信頼性および耐久性の確保が重要な課題となっている。材料設計の観点では、熱膨張差を抑える材料組成の最適化、電極の酸化還元耐性向上、電解質の薄膜化による応力低減などが進められている。構造設計の観点では、セル厚みの最適化、応力分散を考慮したスタック構造、シール材の改良などが検討されている。さらに、運

転条件の最適化や温度制御技術の高度化、FEM解析やデジタルツインを用いた応力予測・劣化予測技術の導入も、信頼性向上に向けた重要なアプローチである。

ICP ニュースレター第6号では川田達也教授が固体酸化物セル技術の可能性について紹介された。本レターでは、SOCの機械的信頼性および耐久性に関する課題を体系的に整理し、材料・構造・運転条件の各側面から信頼性向上に向けた最新の知見をまとめ、今後の技術開発の方向性を明確にし、長寿命化と実用化に向けた基盤構築に資することを目的とする。

SOCの単セルの構造と機械的負荷の特徴

SOCの単セルは、固体電解質を中心に複数の機能層が積層された複合構造を持つ。一般的には、電解質層、燃料極（アノード）、空気極（カソード）の三層構造を基本とし、用途や設計思想に応じて中間層（インターレイヤー）や保護層が追加される。電解質にはイットリア安定化ジルコニア（YSZ）、スカンジウム安定化ジルコニア（ScSZ）、希土類固溶セリア（GDC, SDC, YDCなど）、ランタンガレート系（LSGM, LSGMC）などが用いられ、燃料極にはNi-YSZ複合体、空気極にはLSMやLSCFなどのペロブスカイト系材料が一般的である。これらの材料はそれぞれ異なる線膨張係数・化学膨張係数や機械特性を有するため、積層構造全体として複雑な応力状態を形成する。

SOCに作用する機械的負荷は、主に高温作動環境に起因する熱応力、電極材料の化学状態変化に伴う体積変化、ガス圧差による機械的応力、長期運転に伴うクリープ変形など、多岐にわたる。まず、SOCは600～1000℃で作動するため、温度変化に伴う熱膨張差が大きな応力源となる。特に急速な昇温・降温やセル面内の温度ムラは、電解質層や電極層に引張応力を生じさせ、クラックや層間はく離の原因となる。電解質が薄膜化されるほど応力は低減するが、電極層との線（熱）膨張係数差が大きい場合には依然として応力集中が発生する。

次に、燃料極のNi-YSZ複合体は酸化還元サイクルにより大きな体積変化を示す。Niが酸化されると体積が増加し、還元されると収縮するため、繰り返しの起動停止やガス切り替えにより微細クラックが蓄積する。SOECでは電解モードにおける酸素イオンの移動や電極の化学膨張が加わり、SOFCよりも厳しい応力環境となる。特にLSCFなどの空気極材料は酸素非化学量論に起因する化学膨張を示し、電解モードではその

影響が顕著である。平板型セルでは、セル両側のガス圧差により曲げ応力が発生する可能性がある。特に大面積セルでは、わずかな反りが応力集中やシール部のリークにつながるため、平坦性の確保が重要となる。また、高温下では材料がクリープ変形を起こしやすく、長期運転によりセルのたわみやスタック全体の変形が進行する。これらの機械的負荷は単独ではなく複合的に作用するため、SOCの信頼性評価には多軸応力状態を考慮した解析が不可欠である。このように、SOCは多層構造と高温作動環境に起因する複雑な応力状態にさらされており、機械的信頼性向上には材料選定、層構造設計、運転条件の最適化が重要となる。

表1 想定される応力や損傷例

要因	内容
熱応力	高温運転と急速な温度変化により、材料間の熱膨張差により応力を発生
化学膨張	GDC や LSCF などの酸素不定非性に起因する膨張・収縮
酸化還元サイクル	Ni-YSZ 燃料極の酸化・還元による体積変化
クリープ変形	高温下での長期運転による塑性変形
熱疲労	疲労によるスロークラックグロース
ガス圧差	セル両側の圧力差による曲げ応力

材料設計による信頼性向上

SOCの機械的信頼性を向上させるためには、セルを構成する各材料の特性を最適化し、熱応力・化学膨張・酸化還元サイクルなどによる機械的負荷を低減することが極めて重要である。材料設計は、セルの破壊や劣化を根本的に抑制する最も直接的なアプローチであり、電解質、燃料極、空気極、中間層、シール材など多岐にわたる材料要素の改良が求められる。

そのため、機械的物性を評価することは極めて重要である。一般的に脆性材料は曲げ試験やリングオンリング、スモールパンチ試験で物性を得る。前述した化学膨張は酸素不定非性に起因することが知られている(1)。温度により格子間距離が変化することは一般的であるが、酸素不定非性や相転移を伴う材料では、格子定数や結合状態が大きく変化し、弾性率や強度に影響を及ぼす。それにより、熱(線)膨張係数、縦弾性係数(ヤング率)、強度が場所ごとに変化する場合がある。特に電池内部では化学ポテ

ンシャル分布が動的に変化する（図1）ため、正確な発生応力状態や変形状態を知るためには、環境ごとの物性を評価する必要がある。現在、東北大学では、室温～1600℃かつ水素、酸素、CO、CO₂環境を制御し、幅広い酸素分圧環境下での機械的特性評価可能な試験環境が整備されている。より精細な物性を取得することで正確な信頼性予測が可能になると思われる。例として、酸素分圧に影響を受ける10GDC（Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ}）の色と縦弾性係数変化を図2(2)に示す。大気環境中での縦弾性係数を基準として、100%水素(25℃加湿)までの弾性率変化を示す。温度800℃で酸素分圧が1, 2.7×10⁻¹³, 9.1×10⁻¹⁹, 7.9×10⁻²³atmの4種類の異なる酸素分圧雰囲気と同じ雰囲気中で十分平衡状態に保った試験片をSP法を用いて測定した。分圧が変化することで色がペールイエローから濃いグレーに大きく変化している。これは、セリウムの価数が変化することによる酸素空孔の形成や結合力の変化に起因しているものと思われる。また、これに伴い縦弾性係数も分圧の低下に伴って低下する。こういった現象は全ての酸化物で見られるわけではないが、Ce, Co, Fe, Niなどが含まれる材料系は注意する必要がある。

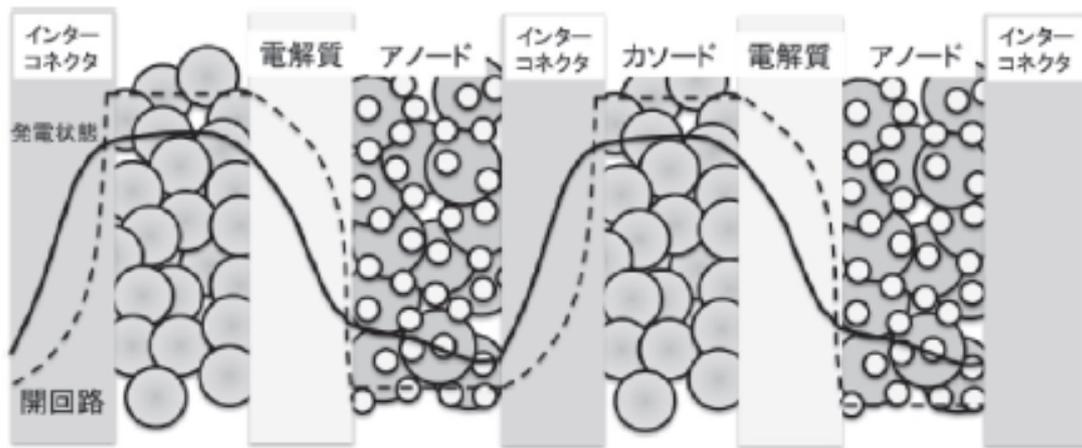


図1 SOFC スタック内部における酸素ポテンシャル分布概念図（開回路状態，運転状態）

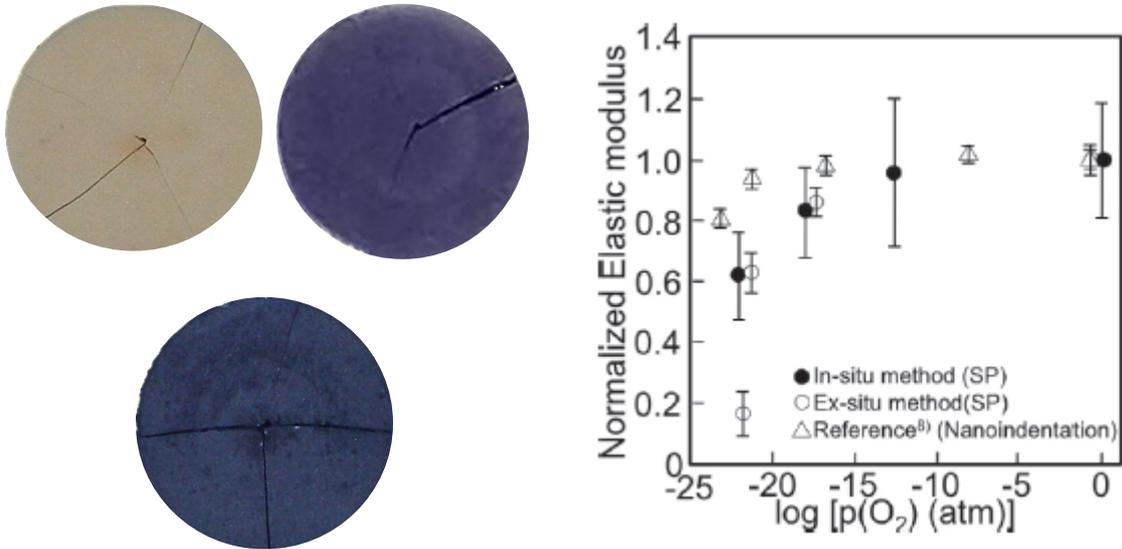


図2 10GDC の色および縦弾性係数の酸素分圧依存性（規格化）
(a) 1 atm (b) 9.1×10^{-19} atm (c) 7.9×10^{-23} atm (d) 縦弾性係数変化

また、セラミックス材料を扱うと必ず、材料間もしくはロッド間のバラツキの問題に突き当たる。それは、前述したセラミックスの欠陥敏感性に関係する。セラミックスは前述した通り、内在する欠陥に強度が支配される。例えば欠陥が存在しない部分の強度が 200 MPa であったとしても、1 か所でも 50 MPa で破壊してしまう部分が存在すると、その材料の強度は 50 MPa になってしまう。つまり最弱の強度にマクロな強度が支配されてしまう。これは、最弱リンクモデルといわれ、強度のバラツキの原因である。そのため、セラミックスの強度には体積依存性があり、一般に大きい部材ほど強度が低下する傾向がある。これは、体積増加に比例して内部に含まれる欠陥の数が増加するためである。セラミックスの破壊強度は、統計的なモデル（例えば、Weibull 分布）を用いて評価されることが多く、このモデルによれば、体積の増加に伴い欠陥の存在確率や破壊確率が増加することが示される。図3に一般的なセラミックス構成材料の温度毎のワイブル分布を示す(1)。8YSZ を例にとると、室温環境では、800 MPa~500 MPa の間に強度が分布する。

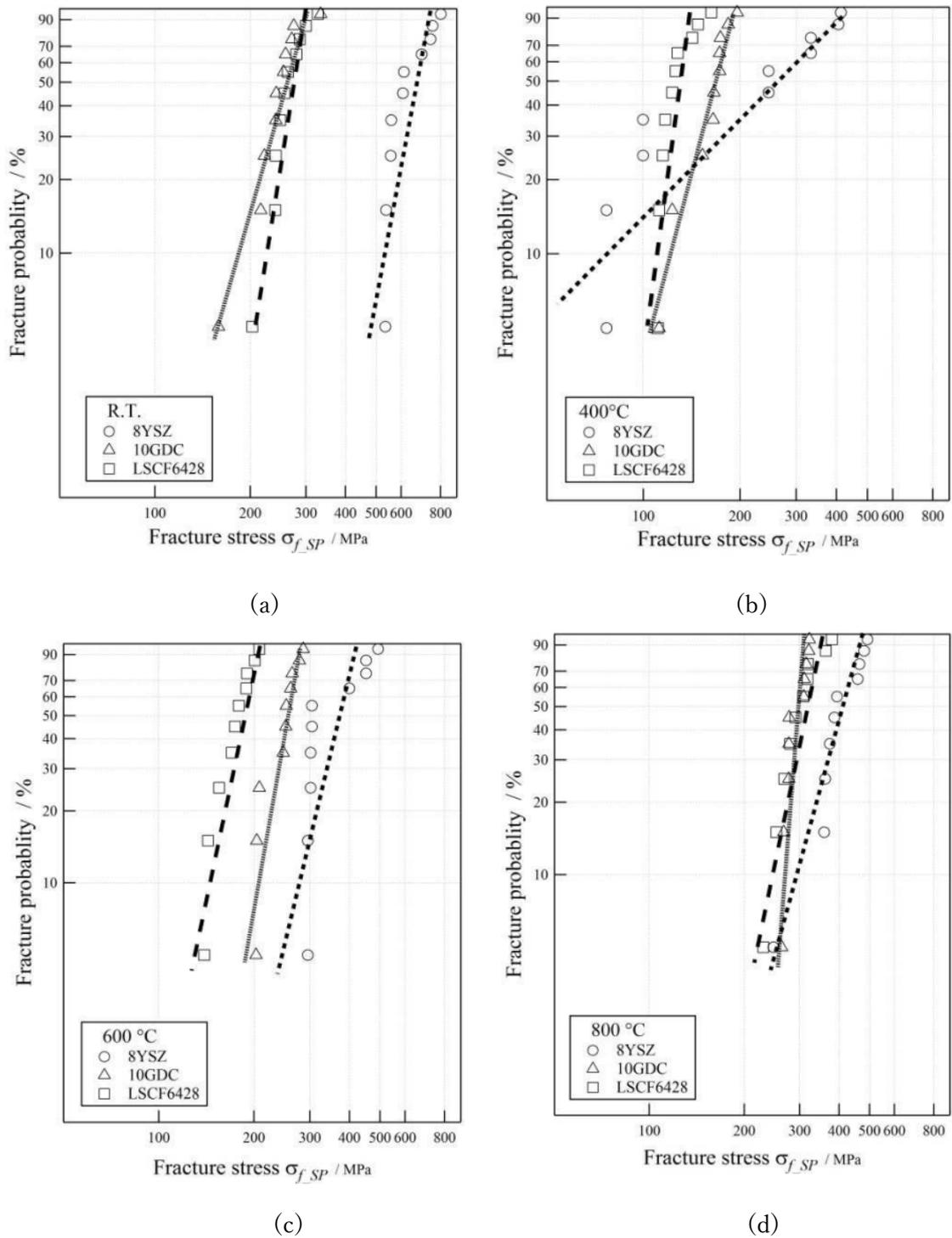


図3 様々な温度環境下での8YSZ, 10GDC, LSCF6428の破壊確率
(a)室温(b)400°C (c)600°C(d)800°C(1)

一方で、400°Cでは、500 MPa～数十 MPa に大きな強度低下と大きなバラツキが起る。これは、8YSZ の相転移がこの温度領域で起きるため、このような強度低下やバラツキが発生したものと考えられる。このように、実際に詳細な設計を行う際は、バラツキも考慮した評価が必要である。

以上のように、正確な寿命を予測することは困難ではあるが、

- ・各材料の膨張量（熱）差をできる限り小さくする
- ・じん性を向上する
- ・強度を向上する
- ・不定非性をできるだけ抑える
- ・低温での電気化学的特性が高い材料を探索する

事が実現できれば、材料を工夫することで長期耐久性が期待できる。

構造設計による信頼性向上

応力の発生は避けられないため、いかにその応力を分散させるかが重要である。材料特性の改善に加えて、セルおよびスタックの構造設計を最適化することが不可欠である。構造設計は、セル内部に発生する応力分布を制御し、局所的な応力集中を緩和することで、クラック発生や層間はく離、シール部のリークといった機械的劣化を抑制する役割を担う。本節では、セル構造、スタック構造、シール構造の観点から信頼性向上のための主要な設計指針を整理する。

まず、セル構造の最適化が重要である。電解質の薄膜化は材料設計の側面でもあるが、構造設計としても応力低減に大きく寄与する。電解質を薄くすることでセル全体の剛性が低下し、熱膨張差による応力が緩和される。また、電極層の厚みバランスを調整することで、セル面内の応力分布を均一化し、曲げ応力の発生を抑制できる。さらに、電極と電解質の界面に中間層（インターレイヤー）を設けることで、熱膨張差を吸収し、界面はく離を防ぐ構造的工夫も有効である。

次に、スタック構造の設計はセル単体以上に重要な要素である。スタックは複数のセルが積層されるため、わずかなセルの反りや変形（図 4, 5）が全体の応力集中を引き起こす。これを防ぐためには、セパレータ（インターコネクト）の剛性を適切に設計し、セルの平坦性を維持することが求められる。また、ガス流路の設計も重要であり、流路形状やリブ配置を最適化することで、セル両側の圧力差を最小化し、曲げ応

力の発生を抑制できる。SOEC では特に酸素生成側の圧力が高くなるため、圧力バランスを考慮した流路設計が不可欠である。さらに、シール構造の信頼性向上もスタック全体の耐久性に直結する。ガラスシールは高温でのクリープや熱サイクルによる劣化が課題であるため、結晶化ガラスの採用や、金属シールを用いた柔軟性の高い構造が検討されている。シール部はスタック内で最も応力が集中しやすい領域であるため、セルとセパレータの接触面形状を工夫し、応力を分散させる設計が重要である。また、シール材の厚みや配置を最適化することで、熱膨張差による応力を緩和し、リーク発生を抑制できる。

最後に、セルおよびスタックのスケールアップに伴う構造課題も考慮する必要がある。大面積セルでは、セルの反りや局所的な温度むらが応力集中を引き起こしやすく、スタック全体の信頼性を低下させる。これに対し、電解質支持型構造や金属支持型セルの採用により、機械的強度を高めつつ応力分布を均一化する設計が進められている。

このように、構造設計による信頼性向上は、セル内部の応力環境を制御し、長期耐久性を確保するための重要なアプローチである。材料設計と組み合わせることで、SOC の実用化に向けた総合的な信頼性向上が期待される。

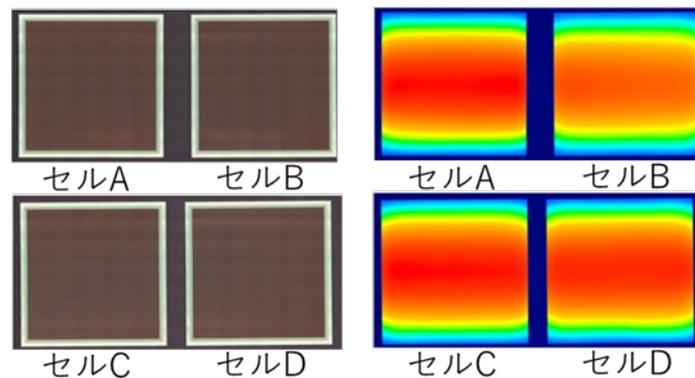


図4 同一ロットで製造した SOEC セルの外観写真および反り形状結果

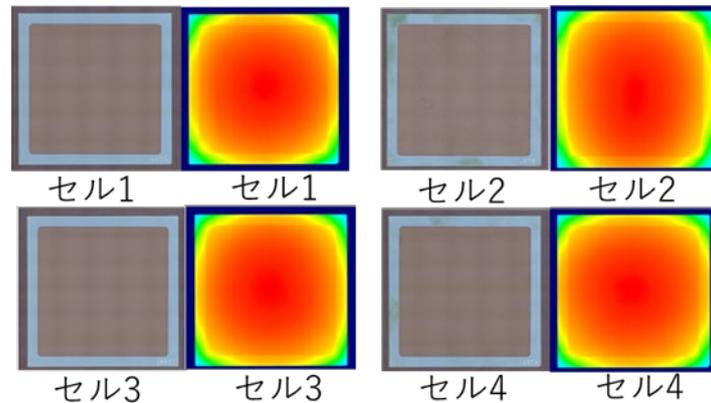


図5 製造方法の異なる SOEC セルの外観写真および反り形状結果

信頼性評価

製造セルの微小欠陥評価

製造過程で入ったセラミックス内の欠陥や層間はく離を検出することが極めて重要である。セルの大きさは 100 mm 角以上かつ検出欠陥の大きさは数十 μ m 以下なることが想定される。一般に空間分解能と時間分解能は両立が極めて難しく、実装時には様々な手法を組み合わせることが、必要であろう。著者らが現在取り組んでいる方法として、主に 3つの方法があるので、簡単に紹介する。

1つ目は可視光を活用した評価手法であり、カメラもしくは光学顕微鏡で観察された情報を深層学習の動体検知により、いくつかの不具合パターンに分類するものである。例えば、ピンホール・ふくれ、異物混入、割れ、欠けなどセル製造工程で生じる欠陥を自動判別するものである。本手法は、あくまで可視光で観察できる欠陥を分類できるものであるが、通常、製造したセルは第一段階として外観目視検査によって欠陥の有無・種類を判断する。この方法は、検査員の技能や体調により左右されることがあるため、24時間365日、一定の自動検査が可能なシステムを構築できれば、製造工程の工程、信頼度が飛躍的に向上する。可視光の場合、あくまで目に見える欠陥に限られるものの、スクリーニングで廃棄・補修後再利用も含めて迅速に評価できるため、生産スピードを飛躍的に向上させることができる。また、画像データは座標化できるため、補修工程も併せて設計可能である。

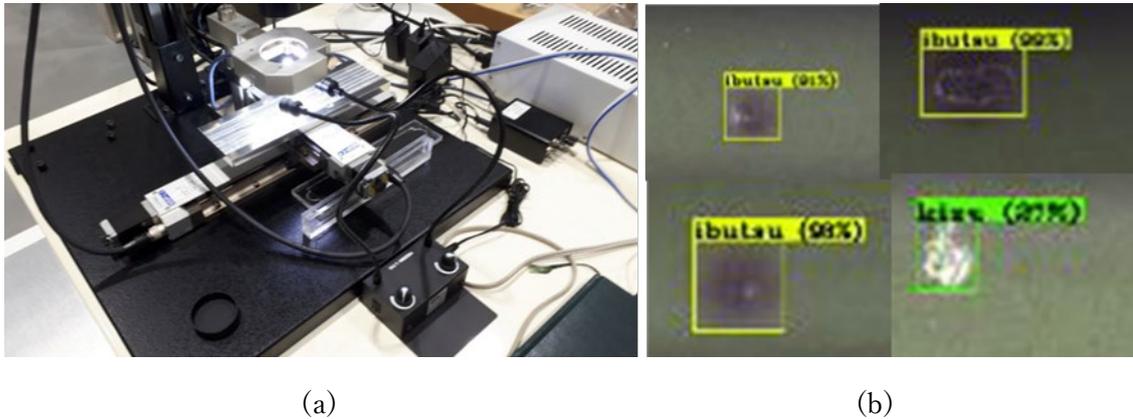


図6 可視光と深層学習を利用した自動表面欠陥評価(a)表面欠陥評価装置の外観写真
(b)異物やきずなどの欠陥自動分類

2つ目は、CO₂ ガスを用いたピンホール等の欠陥評価である。現在、リークチェックはガスの圧力低下を観察することで行われる。一方で、ピンホールの形状、分布、大きさを知ることは、前述した、ガスの漏れだけでなく、補修、セルの破壊に基づく信頼性評価の観点から極めて重要である。CO₂ ガスは最近、工場内で回収されており、入手簡単なガスの1つである。CO₂ は特定の波長帯域の赤外線吸収特性を持つ。そのため、バンドパスフィルタを用いてその波長帯域に限定して赤外線カメラで観察することで、CO₂ ガスの可視化が可能となる。この特性を利用してCO₂ によるガスリーク状態を赤外線カメラで撮影し、ガスリークの原因となる欠陥を可視化することができる。主に、電解質等の緻密膜のピンホールやき裂の貫通欠陥を可視化するものであり、リークに関係しない欠陥は評価されない。

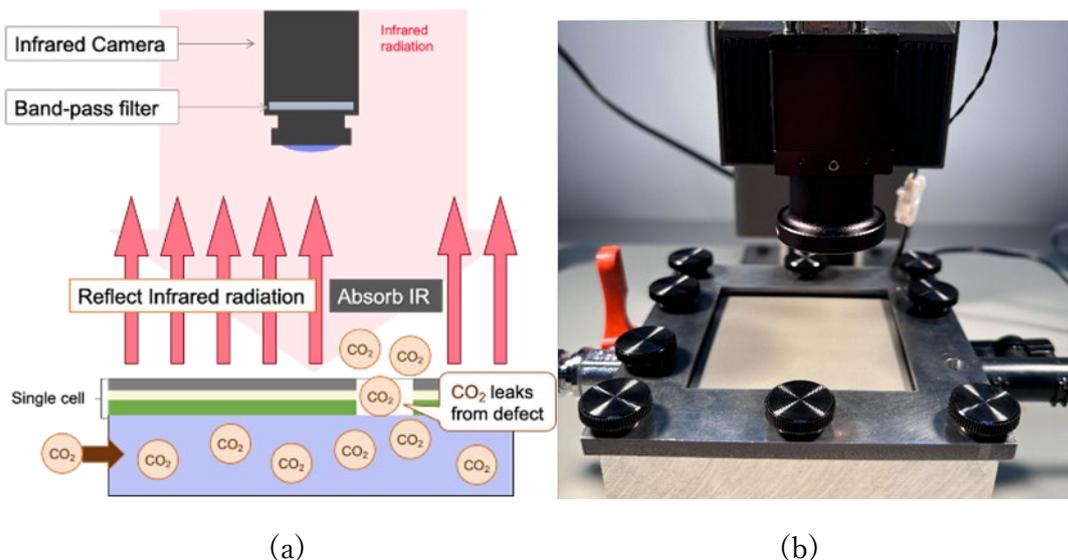


図7 CO₂ を用いたセルのピンホール評価手法 (a)概念図(b)外観写真

3つ目は、THz波を用いたはく離欠陥評価である。現在、はく離は外観から観察することができないため、一般に層間はく離は、外観検査終了後に行われる実際の性能評価で検知される。はく離を性能評価前に評価できれば、製造速度は格段に向上する。著者らは、テラヘルツ波と機械学習を併用することで、はく離の可視化を試みている。

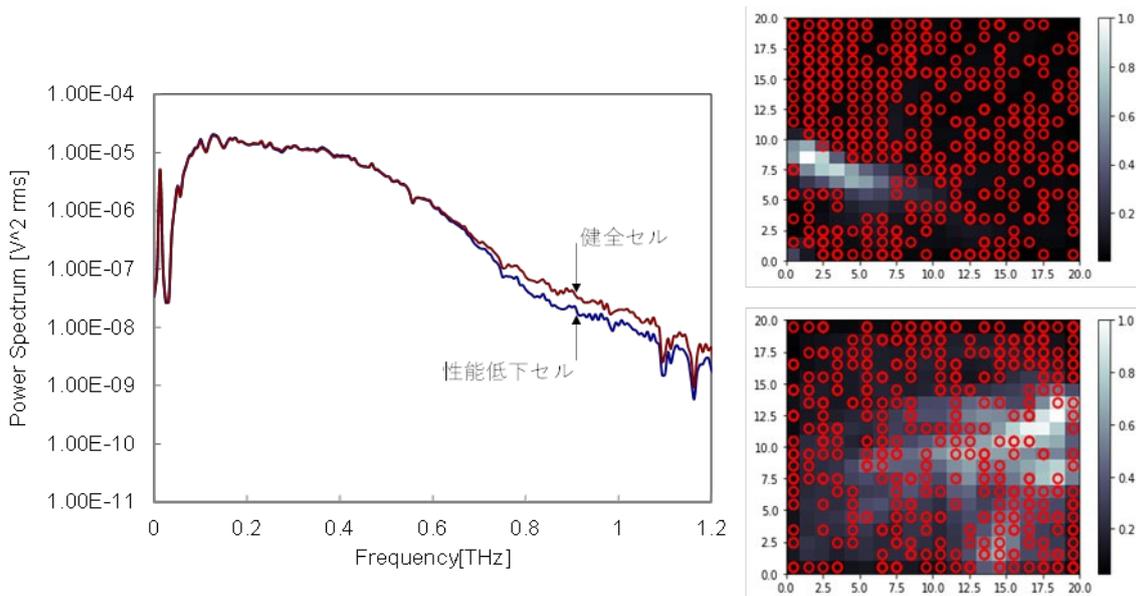


図8 健全セルと性能低下セルの周波数波形の違いとデータ類似度の可視化(a)健全セルと性能低下セルの周波数解析結果 (b)健全セル(c)性能低下セル

図8に健全セルならびに性能低下セルの代表的な周波数解析結果を示す(3)。縦軸がパワースペクトル、横軸が周波数を示す。2つの波形を見比べてみると0.7 THz以降パワースペクトル値が有意に異なる。この差を用いて教師なしのSOMを作成することで、図8(b)(c)のようなTHz-TDSデータ類似度を可視化することができる。SOMデータを当初の座標に再配置した結果を図9に示す。これにより、目に見えないはく離分布を可視化することが可能である。

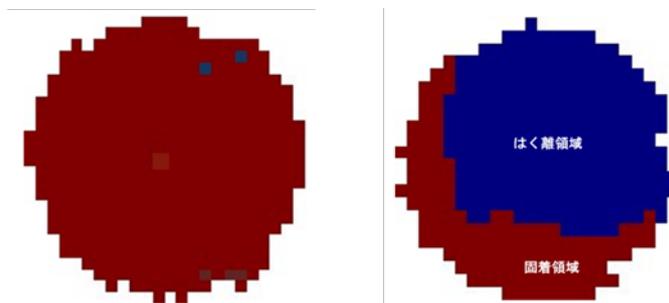


図9 はく離分布の可視化（カソード領域）
(a)健全セル(b)性能低下セル

セルの応力変化のその場観察

焼結段階や作動中に発生する応力を評価することは、極めて重要である。著者らは、x線(cos θ 法)を用いたその場評価手法を開発しており、数値シミュレーションとの比較を行うことで、応力の発生要因の解明に役立てている。図10(a)にcos θ 法の概略図を示す(4)。図10(b)は温度を変化させた際の応力変化を実験と計算で比較してものを示しており、両者はよい一致を示している。このように、機械的信頼性を向上したSOFC/SOECシステムを開発するためには、物性、欠陥、変形、応力などを全て考慮した設計が必要である。十分丁寧な評価を行うことで、歩留まり向上や低い安全率でも設計が可能になり、低価格・高性能システム開発につながる。

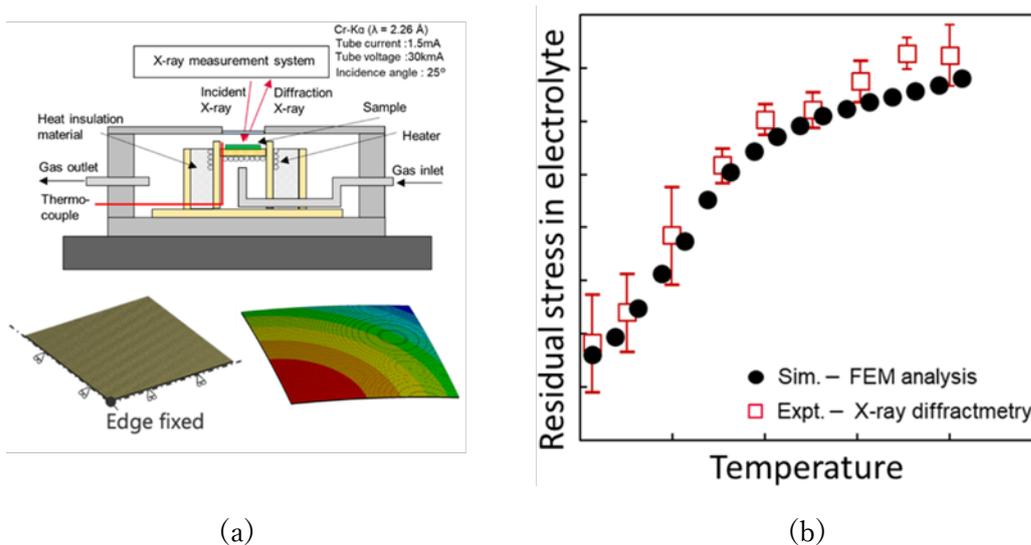


図10 残留応力評価装置と温度変化に対する残留応力変化
(a)残留応力測定装置の概略図(b)温度変化に対する残留応力変化の実験と計算の比較



参考文献

- 1) Watanabe, S., Sato, K., Iguchi, F., Yashiro, K., Hashida, T., Kawada, T., ECS Transactions, 78(1), 2181(2017)
- 2) 佐藤一永, 渡辺智, 雨澤浩史, 川田達也, 橋田俊之, セラミックス, 48(3) 159-164 (2013)
- 3) Sato, K., Yabuta, Y., Kumada, K., Fukui, K., Numao, M., Kawada, T., Journal of Power Sources, 570 23359 (2023)
- 4) Tanaka, J., Sato, K., Yashiro, K., Kawada, T., Hashida, T., Journal of Power Sources, 550(1), 232116 (2022)
- 5) Yamaguchi, M., Komaya, T., Ruhma Z., Watanabe, S., Yashiro, K., Kumada, K., Sato, Hashida, T., Takamura, H., Budiman, R., K., Kawada, Journal of Power Sources, 630, 236147 (2025)