

# 固体酸化燃料電池(SOFC)の製作法の開発

京都大学大学院 工学研究科

教授 島 進

(平成13年度研究開発助成AF-2001005)

キーワード: SOFC, 電解質, SPS

## 1. 研究の背景と目的

固体酸化燃料電池(SOFC)の構造は固体電解質を空気極(酸素極)および燃料極の2つの電極で挟み込んだ積層構造である。このような構造上の要求を満たすSOFCセルを成形するために、従来の薄膜成形技術を応用することなどにより様々な研究開発が行われている。しかし、このような成形法では厚さ数十 $\mu\text{m}$ 程度の緻密な電解質膜の成形や厚さ150 $\mu\text{m}$ 程度の単セルの成形が可能となる一方で、製造プロセスの複雑により、成形コストが高額になり実用化に至っていない。

そこで、本研究ではSOFC単セルの成形法に着目し、SOFC単セルの成形に関する研究としては報告例のないSPS(Spark Plasma Sintering)と呼ばれる新しい粉末焼結技術を用いたSOFCセルの成形に関する研究を行う。SPS法は粉末の成形から焼結までのプロセスを単一工程で短時間に行うことが可能な焼結法である<sup>(1)</sup>。

本研究では、SOFC構成材の原料粉末から出発してSPSにより成形・焼結を行い、まずは緻密性電解質および多孔性電極を単体で作製する。また、電解質のSPS焼結体を用いたSOFC単セルを作製し、通電実験により電気的特性について考察する。

## 2. 供試材料

SOFCは主に電解質、空気極、燃料極、インターコネクタの4種の異なった機能を有する部材から構成される<sup>(2),(3)</sup>。ここでは各構成材料について、本研究で用いた材料およびその作製方法について述べる。なお、本研究ではインターコネクタについては取り上げない。

### 2-1 固体電解質

固体電解質材料として要求される特性は、酸化物イオン伝導性に優れ電子導電率が無視できることである。また、空気極側で酸素に、燃料極側で水素にさらされるため高温で両雰囲気に対して安定であることも必要とされる。この要求を満たす材料として安定化ジルコニアがあげられる。

本研究では、SOFCの開発において主流な材料となっている

$\text{Y}_2\text{O}_3$ によって安定化したジルコニア(イットリア安定化ジルコニア: Yttria stabilized Zirconia)を対象にする。約8mol%の $\text{Y}_2\text{O}_3$ 添加により、ジルコニアの酸化物イオン導電率が極大を示すことが知られている。本研究で使用した材料はフルウチ化学製8mol%イットリア安定化ジルコニア(8mol% $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2$ , 以下YSZあるいは8YSZと表記する)の粉末である。材料物性値を空気極材料および燃料極材料とともに表1に示す。

### 2-2 空気極

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の原材料として、フルウチ化学製 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ および $\text{MnO}_2$ の3種類のセラミックス粉末を使用した。混合割合はモル比で $\text{La}:\text{Sr}:\text{Mn}=0.8:0.2:1$ とし、焼成後の組成は $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (以下LSMと表記する)となる。粉末の混合には遊星型ボールミル(Fritsch, Planetary Mono Mill p-6)を使用した。

上記の3種類の原料粉末を100rpm/24hの条件でボールミル混合した。この混合粉末を卓上プレス機で適度に圧粉したのち、マッフル炉(フルテック, 高温簡易雰囲気電気炉 FT-1700-SIC)にて焼成した。焼成条件は大気中にて200 $^\circ\text{C}/\text{h}$ で昇温し1200 $^\circ\text{C}/24\text{h}$ 保持である。さらにこの焼成粉末を乳鉢で粗粉碎した後、ボールミルを用いて200rpm/12hの条件で微粉碎および粒径の均一化を行った。得られた粉末のX線回折した結果、既に報告されているLSMの回折結果<sup>(4)</sup>とほぼ一致しており、ペロブスカイト構造を持つLSM粉末が生成されていることを確認した。

### 2-3 燃料極

上述したフルウチ化学製8YSZ粉末と和光純薬製酸化ニッケル粉末を使用した。混合比は体積比で $\text{NiO}:8\text{YSZ}=10:3$ とした。2種類の粉末を200rpm/24hの条件でボールミル混合後、圧粉せずにルツボに入れマッフル炉にて焼成し、 $\text{NiO}/8\text{YSZ}$ サーメット(以下サーメットと表記する)を作製した。焼成条件は大気中で200 $^\circ\text{C}/\text{h}$ で昇温し1400 $^\circ\text{C}/5\text{h}$ 保持である。焼成後、乳鉢で粗粉碎してからボールミルを用いて200rpm/24hの条件で微粉碎および粒径の均一化を行った。

## 3 放電プラズマ焼結実験

### 3-1 SPS実験

焼結実験には放電プラズマ焼結機SPS-2040(最大成形荷重200kN, 最大パルス電流出力4000A), およびSPS-1020(最大成形荷重100kN, 最大パルス電流出力2000A)の2種類の装置を使用した。用いた型とパンチは東洋炭素製SPS用ホットプレスダイスおよびパンチであり、いずれもグラファイト製である。型への試料投入量は直径20mm, 厚さ1mmの円板の完全緻密体に相当する量とし、YSZ, LSM,

表1 粉末材料の特性

粉末	粒径	純度	密度
$\text{ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3$ (8mol%)	0.2 $\mu\text{m}$	99.9%	5.95 g/cm <sup>3</sup>
$\text{La}_2\text{O}_3$	-300 (max84.7 $\mu\text{m}$ )	99.9%	6.18 g/cm <sup>3</sup>
$\text{SrCO}_3$	-300 (max84.7 $\mu\text{m}$ )	99.9%	3.62 g/cm <sup>3</sup>
$\text{MnO}_2$	-300 (max84.7 $\mu\text{m}$ )	99.9%	5.03 g/cm <sup>3</sup>
NiO	0.5 $\mu\text{m}$	99.9%	6.96 g/cm <sup>3</sup>

サーメットにおいて全て統一した。温度計測には放射温度計を使用した。また、試験後のサンプルの離型にはハンドプレスを使用し、パンチ押し出しにより型とサンプルを分離した。

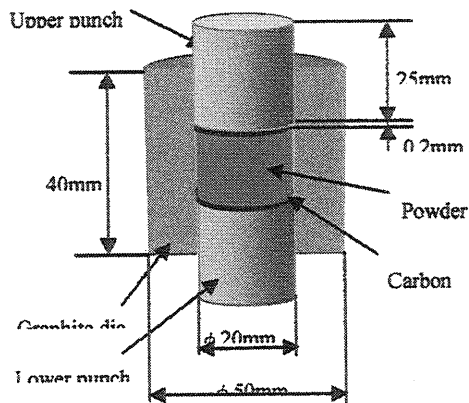


図1 成形装置模型図

一部の試料では試料のグラファイトによる還元を影響を最小

限にとどめる目的でカーボンペーパーの両面を窒化ホウ素(BN)スプレーでコーティングした。本研究で使用した材料は全て酸化物であるため、焼結体は少なからず還元されていることになる。このため、円板として離型できたサンプルについてはサンドペーパーで焼結体両面を簡単に磨いた後、マッフル炉にて焼結温度よりそれぞれ 100℃低い温度に 2 時間保持することで還元された部分を酸化した。その後のサンプル形状、質量を測定した。離型時に割れたサンプルについても同様の条件でアニーリングを行った。

型への試料充填後、ハンドプレスにより約 2MPa で予備加圧を行った上で SPS 装置にセットした。粉末充填時の型およびパンチの模式図を図 1 に示す。SPS 法では下部パンチ電極の変位(図1におけるZ方向)を測定することにより試料の収縮量を判断し、焼結の進行状況の目安とする。

さらに、SPS 成形した YSZ 円板と LSM, サーメット粉末を用いた一体成形実験を行った。使用した YSZ 焼結体は Y-6, Y-11, Y-13 の 3 枚である。下部パンチ側にサーメット粉末を充填後、YSZ 円板を入れ、その上に LSM 粉末を充填した。両粉末の充填量は単体での成形実験と同様である。

表2 固体電解質(YSZ)の SPS 条件

サンプル No.	圧力[MPa]	保持温度[°C]	保持時間[min]	SPS 温度までの時間 [min]	雰囲気
Y-1	70	1250	5	8	Air
Y-2	70	1150	3	8	Air
Y-3*	70	1150	10	10	Air
Y-4*	70	1100	10	10	Air
Y-5	70	1150	3	8	Vacuum
Y-6	70	1250	5	8	Vacuum
Y-7	70	1200	5	8	Vacuum
Y-8	70	1200	10	8	Vacuum
Y-9	70	1250	10	10	Vacuum
Y-10	70	1200	5	8	Air
Y-11	70	1350	3	13	Vacuum
Y-12	70	1300	4	18	Vacuum
Y-13	70	1250	5	12	Vacuum

Y-3\*, Y-4\*: BN coating on carbon papers

本研究における焼結体目標としては、YSZ に関してはできるだけ緻密で結晶粒径の細かい構造、LSM およびサーメットに関してはできるだけ結晶粒径の細かい多孔体構造(密度比 80%程度)を成形することである。

### 3-2 実験結果および考察

#### 3-2-1 固体電解質

YSZ サンプル番号とそれぞれの焼結パラメータとの関係を表2に示す。焼結圧力は一定とし、緻密体成形のため 70MPa に設定した。サンプル表面の色から、「真空中<大気中<大気中および BN コーティング」の順で SPS 過程の還元抑制効果は大きくなると判断された。

焼結パラメータを変えて実験した結果、Y-3 および Y-4 以外の全てのサンプルにおいて 950~980℃付近で試料の収縮開始が認められ、終了点も確認できた。Y-3 および Y-4 のサンプルでは、収縮開始温度が 1050~1100℃と他に比べて高く、収縮終了点は確認できなかった。また、Y-8 および Y-12 を除く全てのサンプルについては、円板状の焼結体を得られた。このことから SPS 法による YSZ の緻密体成形は可能であることがわかる。また、良好な緻密体を得るには焼結温度を

1000℃以上に設定する必要があると考えられる。サンプル Y-8, Y-12 については離型後カーボンペーパーを剥離する際に割れてしまい、円板を得ることができなかった。割れた原因についての詳細はわからない。

アニーリング後の寸法測定から相対密度を算出した結果を表3に示す。BNコートした Y-3 および Y-4 以外については、相対密度に大きな相違は認められず、96%以上の良好な緻密体であることがわかる。一方、Y-3 および Y-4 については、

表3 SPS された YSZ 成形体の厚さと相対密度

試料 No.	厚さ[mm]	質量[g]	相対密度[%]
Y-1	0.997	1.79	96.1
Y-2	0.998	1.81	96.7
Y-3	1.21	1.77	79.1
Y-4	1.15	1.43	67.0
Y-5	1.10	1.99	97.7
Y-6	0.969	1.76	99.3
Y-7	1.00	1.80	97.2
Y-9	0.963	1.75	97.9
Y-10	0.987	1.83	99.1
Y-11	0.954	1.75	97.9
Y-13	0.999	1.79	96.7

相対密度が他と比較してかなり低い結果となった。

以上より、SPS 法による YSZ 粉末の緻密体成形は可能であることがわかった。試料への直接通電効果がなくても短時間焼結が可能なのは有益といえる。ただし、試料が完全に収縮するまで保持あるいは昇温時間を充分にとらなければならず、焼結圧力を 70MPa にする場合は温度を 1000℃以上に設定する必要がある。また、保持温度が高温であるほどネック形成は進行しやすいと考えられるので、1000℃付近で保持する場合は保持時間を長くする必要がある。緻密さをさらに向上させる場合には、焼結圧力を高めるだけでなく、型への粉末の充填をより均一に行うことが必要と考える。

### 3-2-2 空気極

空気極の LSM サンプルについては、焼結パラメータを種々変えて実験した結果、全てのサンプルについて離型時にクラックが入って割れてしまい、円板として成形できなかった。多孔体として、割れに対する十分な機械的強度が得られるまで焼結が進展していなかったことが原因と考えられる。以上のことから、SPS により LSM 粉末から SOFC 空気極用焼結体を単体で成形することは有効な方法とは言えないと考える。空気極についてはこれ以上の詳細については省略する。

### 3-2-3 燃料極

サーメットサンプル番号と焼結パラメータとの関係を表 4 に示す。多孔体成形であるので焼結圧力は 25MPa、保持時間は 10min、雰囲気は真空で統一した。サーメットについては BN コーティングしたサンプルはない。C-3 は SPS 実験後にカーボンペーパーを剥離する際にエッジが少し欠けたが、ほぼ円板状の焼結体を得られた。また、C-1 については離型時に、C-5 についてはアニーリング過程でともにクラックが入り 2 つに分離した。

表 4 燃料極(NiO/YSZ cermet)の SPS 条件

試料 No.	保持温度[℃]	SPS 温度までの時間 [min]
C-1	1100	8
C-2	1150	8
C-3	900	5
C-4	1000	5
C-5	950	5

C-1, C-2, C-4 のサンプルでは 1000~1050℃で収縮開始点が観察されたが、終了点は確認できなかった。これは 1100~1150℃付近で Ni が溶出したことが原因であると考えられ、特に C-2 では型/パンチ間の隙間から Ni が漏れ出していた。C-4 では明らかな Ni の溶出は確認できなかったが、離型時において同様なパンチの損傷が認められた。一方、C-3, C-5 ではともに保持過程に移る段階で収縮が開始し、終了点も確認できた。またこの結果から、NiO/8YSZ サーメット粉末を SPS 成形することは可能といえるが、焼結温度は 950℃以下に設定する必要があると考えられる。

YSZ 同様にアニーリング後のサンプル形状を測定した結果を

表 5 SPS された NiO/YSZ サーメットの厚さおよび密度

試料 No.	厚さ[mm]	密度[g/cm <sup>3</sup> ]	相対密度[%]
C-1	0.945	5.46	81.2
C-3	1.28	4.88	72.5
C-4	1.01	5.65	84.0
C-5	1.18	5.11	76.0

表 5 に示す。焼結温度 950℃以下の C-3, C-5 の相対密度は 72~76%であり、この結果によると、焼結体はある程度の強度を持ちオープンポアを有する多孔体を形成していると考えられる。

以上の結果によると、SPS 法により SOFC 燃料極の焼結体を単体で成形することは可能であると考えられる。ただし、焼結温度を 950℃以下に設定し、試料の収縮が終了するまで保持時間をとらなければならない。さらなる課題としては、YSZ 同様、より薄膜のサーメット焼結体を成形することである。

### 3-2-4 一体成形実験

Y-6, Y-11 および Y-13 を使用したサンプルをそれぞれ LYC-1, LYC-2, LYC-3 とする。結果は、3 枚とも離型時に割れてしまい、積層板として成形できなかった。LYC-1 では Ni の溶着が認められ、特に離型が困難であった。サンプルによらず離型後の破片数は LSM が最も多く、YSZ 円板も割れる結果になった。

結果として、LSM および Ni の通電特性を考慮すると、3 層での一体成形は困難であるとする。LSM の焼結には保持時間を長くする必要があるが、長時間保持することにより Ni が溶け出すからである。しかし、LSM 粉末/YSZ 焼結体などの 2 層成形ならば、ほぼ LSM の焼結特性のみを考慮すればよいので積層板を成形できる可能性はあると考える。単体での焼結特性を明らかにした上で、2 層や 3 層で一体成形を行う場合の特性を調べる必要があると考える。

### 3-3 電子顕微鏡観察

SPS 実験により得られた成形体について、電解放射型走査電子顕微鏡(SEM:日立製作所, S-4500)を用いて焼結体表面や破面を観察し、結晶粒の大小やネック形成の様子を考察した。本報告では紙面の都合上写真は省略する。

#### 3-3-1 固体電解質

YSZ 焼結体の観察は、通電実験後に破断したセルに対して行った。

サンプル Y-5(1150℃/3分保持)では約 3 μm 以下の結晶粒がほとんどだが、Y-9(1250℃/10分保持)では約 6 μm まで成長している結晶粒もあり、焼結温度が高温で保持時間が長くなるほど結晶粒が成長することが確認できる。粉末の時点では 0.2 μm 以下の粒子であるため、15~30 倍程度まで粒成長したことになる。SPS 成形後の過程における粒成長を考慮すると、SPS による焼結体は 3~6 μm 以下の結晶粒で構成されることが考えられる。他の方法で作製した SOFC 電解質膜の結晶粒径は 1~3 μm 程度<sup>(3),(4)</sup>であるので、SPS 成形した電解質もある程度の電気的特性は満足すると考えられる。また、4 種のサンプルのうち最も低温で短時間の焼結であった Y-5 でも 15 倍程度まで粒成長していることから、なるべく低温で短時間の焼結にする必要があると考えられる。その際、試料の収縮開始点と終了点を確認し、その後の保持時間を短時間にしなければならない。このような焼結条件を調べることにより、さらに結晶粒の小さい YSZ 焼結体を成形できると思われる。

以上より、70MPa の圧力設定の場合、粒径のより小さい YSZ 焼結体を成形するためには、試料の収縮開始温度である 1000℃付近で適度に保持することが必要であるとする。保持時間が長ければより緻密化されるが粒径も大きくなるので、試料の収縮終了後の保持時間が焼結体粒径に及ぼす

影響を調べる必要がある。

### 3-3-2 空気極

観察は行ったが、全体として円板焼結体を得ることができなかったので空気極の結果については省略する。

### 3-3-3 燃料極

以上より、SPS により NiO/YSZ サーマット粉末を焼結する場合には、グラファイトによる NiO の還元を最大限に防ぐ必要があると考えられる。BN をコーティングした場合は直接通電効果が得られにくい、むしろそうすることで NiO/YSZ 焼結体を成形できると思われる。超硬性の型を用いることも考えられるが、その使用温度は 800°C 程度までであり、SPS 法においては比較的低温であることが問題となる。BN をコーティングした実験を行い、収縮温度や成形性について調べることが課題である。

## 4 電気的特性評価

本研究では、YSZ 単体の導電率測定ではなく通電特性を考察し、電気的特性を評価した。SPS 法で成形した YSZ 円板を用いて SOFC 単セルを作製し、実際に通電させる実験を行った結果について考察する。

### 4-1 SOFC 単セルの作製

アニーリング処理を行った YSZ 焼結体の両面に LSM 粉末およびサーメット粉末を焼き付けることにより単セルを作製した。乳鉢にて粉末とバインダーを等しい重量比で混合してスラリーとし、これを YSZ 円板の表面中央部に 5mm×5mm×0.1mm の直方体形状に塗布したのちマッフル炉で焼成した。使用したバインダーはポリエチレングリコール(平均分子量 600)である。焼き付けはサーメット→LSM の順に別々に行った。焼成条件はともに 200°C/h で昇温し、サーメットでは 1400°C/5h 保持、LSM では 1150°C/5h 保持である。本研究で通電実験に使用した YSZ 焼結体はサンプル Y-1、Y-5、Y-9 および Y-10 の 4 枚である。

通電実験の際電流を外部に取出す集電体には株式会社

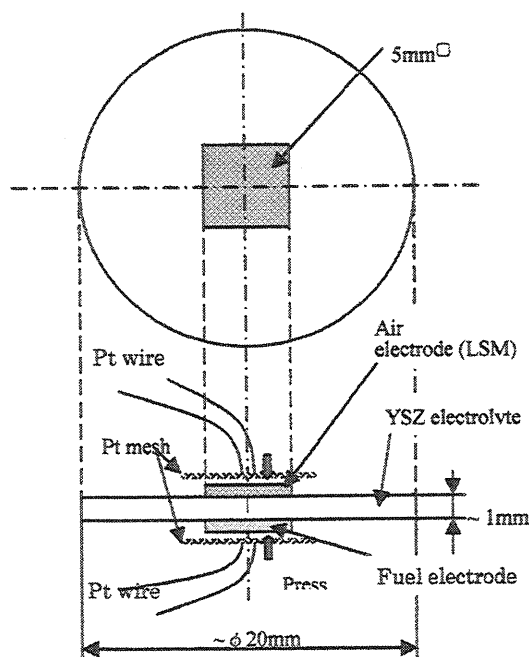


図3 通電時特性評価のための単セル模式図

ニラコ製の白金線(直径 0.2mm)および白金メッシュ(格子間隔約 0.625mm)を用いた。メッシュを 8mm×8mm の正方形に切り出し、そこに 2 本の白金線を簡単に編みこむことで集電体とした。本研究で使用した SOFC 単セルの模式図を集電体とともに図3に示す。試験装置はこの集電体を上下方向からセルに押しあわせる構造になっており、白金メッシュと各電極が接するため電流が流れることになる。

### 4-2 実験

本研究では、セルの電気的特性の評価法として電流-電圧特性、および交流インピーダンス法を用いた。この結果から電池特性と SPS パラメータとの関連性を考察し、最適な焼結条件について検討した。

#### 4-2-1 電流-電圧特性評価

測定方法としては、まず白金メッシュに通した 2 本の白金線をそれぞれガルバノスタットの電流プラグおよび電圧プラグに接続し、回路を構成する。この操作は 2 枚のメッシュについて同様である。この状態より、ガルバノスタットで電流値を制御しながら電池に流す電流を徐々に増加させていき、端子電圧の変化を観察した。本研究では端子電圧が約 0.5V に低下するまで測定を行った。

#### 4-2-2 交流インピーダンス法

電流-電圧測定と同様に、白金メッシュに通した 2 本の白金線をそれぞれポテンシオスタットの電流プラグおよび電圧プラグに接続し、微小振幅の交流電圧を加えて実験した。印加した電圧振幅は 10mV とし、周波数は 0.1Hz~100kHz で変化させた。測定温度は 1000°C である。また、燃料極側の白金線と YSZ に取り付けられた参照極用の白金線をポテンシオスタットに接続し、同条件(振幅 10mV、周波数 0.1Hz~100kHz)で燃料極/電解質界面のインピーダンスを測定した。電気化学反応などの現象が進行する界面において、表面が多孔質体である場合の軌跡は半円が上下につぶれたような弓形状となるため、等価回路を対応させて近似を行い、電極反応の解析を行った。また、近似曲線から電解質中の電気伝導抵抗  $R_s$  の推定値を概算し、各セルの分極特性の評価を行った。

### 4-3 実験結果および考察

#### 4-3-1 電流-電圧特性

セルを流れる電流密度と空気極/燃料極間の端子電圧との関係を 4 に示す。電流密度は測定した電流値を電極面積 25mm<sup>2</sup> で除した値である。電解質としてサンプル Y-1、Y-5、Y-10 を使用したセルについては、起電力は約 1.2V でほぼ等しい結果となった。しかし、Y-9 を使用したセルでは起電力が 1.05V 程度しか得られなかった。

電流密度が増加した時の電圧降下は、ある程度まで電流密度が増加すると降下の程度が緩やかになる傾向を示した。例えば、Y-1 セルでは 2.5mA/mm<sup>2</sup> 付近で、また Y-10 セルでは 2.0mA/mm<sup>2</sup> 付近でその現象が確認できる。特に Y-5 セルではこの傾向が顕著であり、電流密度が低い領域での電圧降下が著しいことがわかる。

電流-電圧特性に影響する要素としては、圧力、温度、ガス組成および電極や電解質などのセル構成材の基本特性などである。本研究においては YSZ 以外の条件を統一して実験したので、図4における特性の相違に影響した要素は電解質の結晶粒径や組織の均一さであると考えられる。前述の

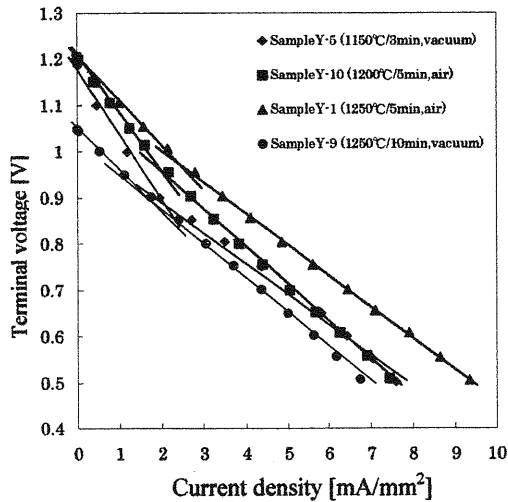


図4 電流－電圧の特性

YSZ 焼結体の SEM 観察結果によると、破面および表面における結晶粒の大きさには多少の違いがあり、Y-5 < Y-10 < Y-1 < Y-9 の順で粒径が大きかった。図4からはY-1を使用したセルが最も電池特性に優れることになるが、結晶粒の大小から考えると粒径の細かいY-5を使用したセルが内部抵抗の面で最も電気的特性に優れることになる。このような結果になったのは、セル作製の際にYSZに焼き付けた電極の面積や多孔率、あるいは電極粒子の大きさなどが各セルで微妙に異なり、電流－電圧特性に影響したことが原因ではないかと考える。したがって、図4の結果のみからはYSZの焼結条件として最も適した条件を決定することはできない。

以上より、電流－電圧特性に最も優れたYSZ円板の焼結条件を求めることはできなかったが、SPS成形したYSZを用いたセルでの発電は可能であることがわかった。そこで、電流－電圧特性を向上させるために、粒径のより細かい焼結体を成形できる条件を調べること、およびより薄い膜での成形実験を行うことが必要であると考えた。また、SPS成形したYSZに対し、例えば0.8Vまで電圧を低下させた状態で保持するといった長時間の通電特性も調べる必要がある。

#### 4-3-2 インピーダンス測定結果

まず、空気極から燃料極までの端子間インピーダンスの測定を行った。Y-5を使用したセルについての結果を図5に、Y-9セルについての結果を図6に、Y-10セルについての結

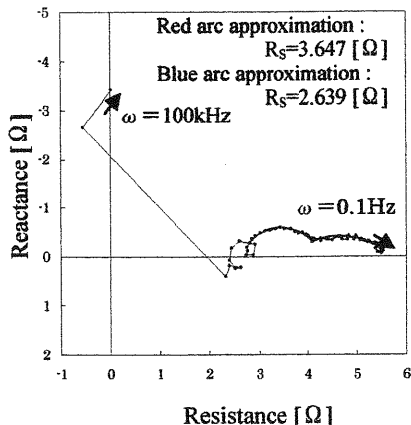


図5 Y-5(LSM/cermet)のインピーダンス特性

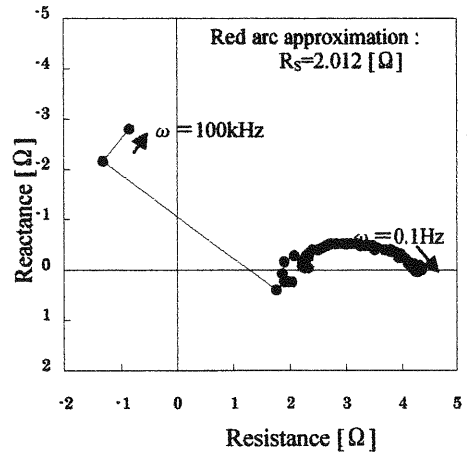


図6 Y-9 (LSM/cermet)のインピーダンス特性

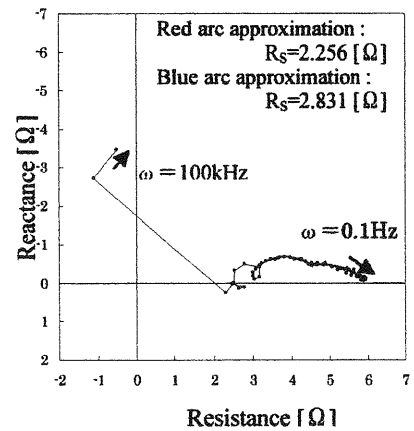


図7 Y-10 (LSM/cermet)のインピーダンス特性

果を図7に、それぞれ近似曲線とともに複素平面プロットで示す。図には近似結果より推定した電解質内部の電気伝導抵抗  $R_s$  の概算値も示してある。この平面はZ平面であり、実軸がレジスタンス、虚軸がリアクタンスを表す。Y-5セルとY-10セルは2つの円弧で近似を行った。

図5～図7における電解質抵抗の推定値  $R_s$  の相対的な比較をすると、Y-5セルの内部抵抗値が比較的大きい。これよりY-5セルでは抵抗分極が他のセルよりも大きいことが推定でき、電流－電圧特性に劣ると考えられる。実際、図4において通電初期の端子電圧の降下が著しいことが確認できる。また、Y-9セルの内部抵抗値は他のセルよりも低いと推定でき、図4においてY-9セルが分極特性に優れる結果と一致する。

同様に、電解質と燃料極界面のインピーダンスを測定したが、上と同様な傾向を得たので省略する。

電流－電圧特性およびインピーダンス測定結果から考察すると、電池特性に最も優れるYSZ焼結体はY-1である。つまり、起電力が低かったY-9を除けば、SPS条件として保持温度および保持時間を長くするほど電池特性に優れるYSZ焼結体を成形できることになる。しかし、通電実験後のYSZのSEM観察結果からは粒径が多少異なる以外には大きな違いは確認できなかった。むしろ、粒径の大きさからすると、Y-1が最も電池特性に劣ることになる。このように、一見矛盾した結果となったのは、電極の厚さや面積といった電解質の特性以外の要素に影響を受けたことが考えられる。また、YSZは絶

縁体であるため、SPS 成形の加熱方式は型およびパンチのジュール熱による間接加熱のみになる。このため、昇温速度は試料内部より外部の方が早く、温度分布に差が生じるものと考えられる。そのため、高温での長時間焼結の方が試料内部は収縮温度に達しやすくなり、拡散が起こりやすい環境となるため、焼結が促されて結晶粒が均一になると考えられる。SEM 観察では結晶粒の均一さに大きな差は見られなかったが、このような焼結特性の相違が分極特性に影響した可能性もある。いずれにせよ、電極を厳密に統一して繰り返し実験を行った上で電気的特性を評価し、SPS 特性と焼結条件を総合して考慮することにより、SPS 法の有効性を判断する必要がある。

## 5 結言

本研究では、固体酸化物型燃料電池(SOFC)の構成材料である固体電解質、空気極、燃料極に対し、その原料粉末から出発して放電プラズマ焼結法(SPS)を用いた成形を行った。また得られた焼結体を用いて、通電実験による電気的特性評価、および SEM 観察を行った。その結果から最適な焼結条件の推定を行い、SPS 法を用いた SOFC 単セル成形の有効性について検討した。明らかになったことを以下にまとめる。

### 1. SPS 法の性質について

SPS の過程におけるグラファイト製型およびパンチによる試料の還元現象は、BNをコーティングすることにより抑制できた。

### 2. 電解質材料(YSZ)について

SPS 法による緻密体成形は可能である。またこの YSZ 焼結体を用いたセルでの発電が可能であることを確認した。緻密体を得るには焼結保持温度を 1000°C 以上に設定する必要があるが結晶粒が大きくなる。さらに結晶粒が細かく電気的特性に優れる YSZ 焼結体を成形するためには、1000°C 付近で適度な時間保持すればよいと考えられる。

### 3. 空気極材料(LSM)および燃料極粉末(NiO/YSZ サーメット)について

本実験の範囲内では、SPS 法により LSM 多孔性焼結体および NiO/YSZ サーメットを成形することは有効な方法とはいえない。

### 4. 一体成形について

LSM およびサーメット粉末の焼結特性が異なるため、

YSZ の SPS 焼結体を用いて LSM 粉末/YSZ 焼結体/サーメット粉末のように積層し、SPS により一体成形を行うことは本実験の範囲では困難である。

### 5. 通電特性について

SEM 観察結果から推定できる最適な YSZ の焼結条件と、通電実験から推定できる最適焼結条件は逆の結果となった。これは、電極面積や雰囲気などの条件がセルによって異なっていたことが原因と考えられる。

## 謝辞

本研究に研究開発助成を頂いた財団法人天田金属加工機械技術振興財団に感謝いたします。

本研究を遂行するに当たり、実験に協力してくれた大学院生の坪川徹也君に謝意を表します。

SPS 装置の使用と有益な助言をいただきました、株式会社イズミテックの川原正和様、住友石炭鉱業株式会社の高橋 秀雄様、大阪府立産業技術総合研究所の西川義人様に感謝いたします。応用科学研究所の桑原秀行様には、X線装置の使用と貴重な助言をいただきました。

京都大学工学研究科物質エネルギー化学専攻触媒設計工学講座(江口浩一教授)には通電実験装置を使用させていただき、また有益な助言を賜りました。深く感謝いたします。

## 参考文献

- (1) “放電プラズマ焼結(SPS)システムの現状と将来性”, 住友炭鉱業株式会社資料
- (2) N. Q. MINH, T. TAKAHASHI, ”SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CERAMIC FUEL CELLS”, Elsevier Science B.V. (1995)
- (3) T. HASHIMOTO, N. ISHIZAWA, N. MIZUTANI and M. KATO, ”CRYSTAL GROWTH AND CHARACTERIZATION OF  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  (M=Ca, Sr)”, Journal of Crystal Growth, Vol.84, pp.207-211, (1987)
- (4) 高橋武彦, “化学 One point 8 燃料電池 第2版”, 共立出版(株) (1992)