

レーザー焼結法によるマイクロ固体酸化物形燃料電池用 電極膜形成技術の開発と応用

茨城大学 工学部附属超塑性工学研究センター
助教 山崎和彦

(平成 20 年度一般研究開発助成 AF-2008207)

キーワード : グリーンテープレーザー焼結 (GTLS) 法, Nd:YAG レーザ, マイクロ固体酸化物形燃料電池 (マイクロ SOFC), 多孔質電極膜, イットリア安定化ジルコニア (YSZ), ランタンストロンチウムマンガンナイト (LSM), サマリアドープセリア (SDC), サマリウムストロンチウムコバルタイト (SSC), 造孔剤

1. 研究の目的と背景

高効率でかつ汚染物質の排出が少ない燃料電池は、1960 年以降になって、化石燃料の使用を抑制するための新しい発電システムとして注目を集めている。燃料電池には、直接メタノール形燃料電池 (Direct Methanol Fuel Cells, DMFCs), 高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cells, PEFCs), 固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs) などがあり、特にセラミックス材料を電解質に利用する SOFC は、動作温度が 800~1000°C と比較的高温で動作することから、水素を取り出すための付加的な改質プロセスが必要なく、またコンバインドサイクルを利用した高い総合効率を期待できる¹⁾。そのため家庭用などの定置式燃料電池装置としての利用が考えられている。

一方で、高温動作になる SOFC は、運転時や停止時に発生した熱応力が原因となり、基板材料の割れや電極膜の剥離等の問題が発生する。動作温度を 600~800°C もしくはそれ以下に低下させることで、クラック発生や耐久性改善が期待できることから、近年では、中低温動作向けの材料開発や、電極膜の密着性改善に向けた製造方法開発、セルを小型化したマイクロ SOFC に関する研究が行われている。このマイクロ SOFC は、低出力ではあるが比較的高効率で、動作中の重力の影響が少なく、車載用補助電源や携帯型機器の電源などへの利用が検討されている²⁾。

図 1 に SOFC の基本構造の模式図を示す。動作温度が 800~1000°C の SOFC の電解質には、主にイットリア安定化ジルコニア (YSZ) が用いられる。YSZ は、高温において高いイオン導電性 (1000°C で約 200 mS/cm) を示す。また空気極 (カソード) にはランタンマンガンナイト系ペロブスカイト型導電性酸化物、燃料極 (アノード) にはニッケルサーメットなどが主に用いられる。

燃料電池は、いわゆる水の電気分解の逆の反応によって発電する。燃料極や空気極などの電極材料と、電解質、および燃料 / 空気が接触する領域を三相界面 (Three-phase Boundaries, TPBs) といい、ここで発生した化学反応によって発電する。たとえば、空気極の TPBs に接触した酸素 ($1/2O_2$) が外部の電気回路 / 電極から電

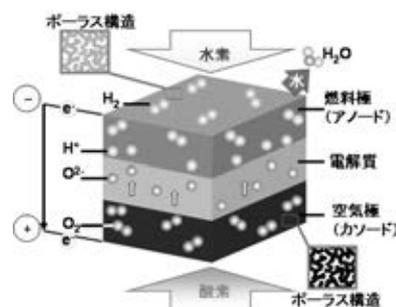


図 1 SOFC の基本構造 (模式図)

子を受け取ることでイオン (O^{2-}) 化し、電解質中を移動する。燃料極側に到達した O^{2-} イオンは、燃料である水素などと結合して水を生成し、電子 (e^-) を放出する。発生した電子は電極および電気回路を通り、空気極側に移動する。このように、燃料電池における発電の高効率化には、より TPBs を確保できる多孔質電極膜や、高いイオン導電率を示す電解質材料が必要となる³⁾。

SOFC の電極膜作製には、一般にテープキャスト法やスラリーコーティング法が用いられ、化学気相蒸着 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 法、レーザー堆積法等の製造方法の適用も提案されている²⁻⁵⁾。我々はこれまでに、グリーンテープレーザー焼結 (Green Tape Laser Sintering, GTLS) 法⁶⁾を用い、直接セラミックス基板に、SOFC 用燃料極および空気極膜の形成に成功した⁷⁾。GTLS 法は、金属粉末と高分子材料のバインダから構成されるグリーンテープに、パルスレーザー光を集光照射し、選択的焼結を行う手法で、任意のパターンや形状を有する膜形成が可能である。SOFC やマイクロ SOFC の作製において、電極膜の高い密着性や局所的電極膜構造の作製法が必要となるため、本研究では GTLS 法を利用した SOFC やマイクロ SOFC 用局所的電極膜形成技術の開発を目的とする。

2. 実験方法

本研究では、一般的な動作温度 800~1000°C の SOFC 向けの電極 / 電解質材料と、動作温度 600~800°C の中低温動作向けの材料を用いて実験を行った。表 1 に実験に使用した材料とその特性を示す。

まず、一般的な動作温度の SOFC 向けの空気極用材料として、ランタンストロンチウムマンガンナイト(株式会社ホソカワ粉体技術研究所製 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM), 平均粒径 $0.8 \mu\text{m}$, 焼結温度約 1400°C) を、また燃料極用材料には、ニッケル/YSZ サーマット粉末(住友金属鉱山株式会社製 SNZ-363, 平均粒径 $1.4 \mu\text{m}$, 焼結温度約 1350°C) を使用した。それぞれの電極材料粉末を、高分子バインダ(エチルセルロース), エタノールを主成分とする溶媒と混合してグリーンペーストを作製した。このときグリーンテープ中のそれぞれの電極材料の割合は、LSM で約 45 wt% (28 vol%), ニッケル/YSZ サーマットで約 34 wt% (約 77 vol%) とした。

そのペーストを、一般的な動作温度の SOFC 向けの電解質基板材料として用いられる 8 mol% イットリア安定化ジルコニア(日本ファインセラミックス株式会社製 8 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (8-YSZ), $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times t1 \text{ mm}$) 上に、マスク印刷法を用いて塗布した。

一方の、中低温動作向けの空気極材料としては、サマリウムストロンチウムコバルタイト(AGC セイミケミカル株式会社製 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_x$ (SSC), 平均粒径 $1.0 \mu\text{m}$) を使用した。また燃料極材料には、セリア系ニッケルサーマット(たとえば $\text{NiO}/\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_x$) があり、これらは中低温動作の燃料電池用電極材料として注目されている。今回は、SSC グリーンペーストを作製し、電解質基板材料であるサリアドーブセリア(日本ファインセラミックス製 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_x$ (SDC-20), $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times t1 \text{ mm}$) 上に塗布した。このとき、グリーンテープ中の SSC の割合は、約 45 wt% (約 33 vol%) とした。

ここで、SSC 多孔質膜の形成を補助するため、造孔剤を導入する方法について検討した。造孔剤は、焼結時や焼結後の熱処理や化学的処理による除去が可能で、強制的に気孔を形成できる。そこで上記の SSC グリーンテープに、架橋ポリスチレン単分散微粒子(綜研化学株式会社製, SX-350H, 平均粒径 $3.5 \mu\text{m}$) を、気孔率が 30% 程度になるよう、焼結後の膜に対して約 27 vol% 加えた。

それぞれのグリーンペーストを基板に塗布した後、ペースト中の残留溶媒を蒸発させるために電気炉を用いて乾燥した。このとき、レーザー照射まえのグリーンテープの膜厚を制御するため、印刷時のマスク(スパーサー)の膜厚(約 22, $50 \mu\text{m}$), 乾燥温度(100, 160°C), および乾燥時間(約 60, 90 min) を変更した。結果として、8-YSZ 基板の上に、膜厚約 12, 20, 40, $80 \mu\text{m}$ の LSM グリーンテープを作製した。また SDC-20 基板の上に形成した造孔剤なし、造孔剤ありの SSC グリーンテープの膜厚の最小値は、それぞれ約 $18 \mu\text{m}$, 約 $14 \mu\text{m}$ であった。

乾燥後のグリーンテープに、Nd:YAG レーザ(波長 $1.06 \mu\text{m}$, パルス幅 $0.6 \sim 2.0 \text{ ms}$, 繰り返し周波数 80 Hz, パルスエネルギー $0.1 \sim 0.5 \text{ mJ}$) を集光照射し、基板の上に直接焼結膜を形成した。図 2 に GTLS 法におけるレーザー照射の様子を示す。ビームの強度分布はトップハット型で、集

光に用いたレンズの焦点距離は 100 mm であった。また、サンプル基板を XY ステージ上のガスチャンバー内に設置し、アルゴンガス雰囲気下でレーザー焼結を行った。XY ステージの走査速度は $3.3 \sim 16.7 \text{ mm/s}$ ($200 \sim 500 \text{ mm/min}$) とした。

照射された各々のパルスのオーバーラップ率 R は、以下の式で導き出すことができる。

$$R = 1 - \frac{v}{f \cdot d} \quad (1)$$

ここで、v はステージの走査速度 (mm/s), f はパルスの繰り返し周波数 (Hz), d はビームのスポット径 (mm) である。ビームスポット径 d が 0.4 mm とすると焦点位置での照射の際のオーバーラップ率 R は 73~90% となる。

さらに、形成した電極膜と電解質基板との密着性が得られず、基板から剥離しやすいという課題もあるため、レーザー出力、パルス幅、走査速度のほか、ビームのフルエンスの調整やアブレーション等の回避のため、レーザーの焦点位置を基板内部に $0 \sim 16 \text{ mm}$ 移動させた(デフォーカス)。ビームのデフォーカスを行うことで、スポット径が拡大する。例えば $14 \sim 16 \text{ mm}$ のデフォーカスでスポット径は 5 倍程度に拡大し、レーザーのフルエンスはもとの 3~4% 程度になると見積もられる。また形成した焼結

表 1 実験材料とその特性

一般的な動作温度向け			
層	アノード	カソード	電解質
材料	NiO/YSZ サーマット	LSM	8-YSZ
焼結/溶融温度, $^\circ\text{C}$	1350	1400	1500/ 3000
比表面積, m^2/g	33.8	4.6	-
平均粒子径, μm	1.4	0.8	-
中低温動作向け			
層	アノード	カソード	電解質
材料	NiO/SDC サーマット	SSC	SDC-20
焼結/溶融温度, $^\circ\text{C}$	1200-1400	900-1100	1200- 1400
比表面積, m^2/g	2.7	4.5	-
平均粒子径, μm	0.99	1.0	-

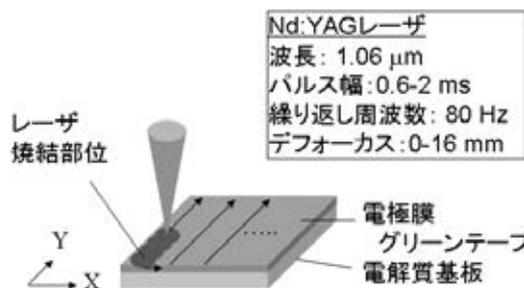


図 2 GTLS 法におけるレーザー照射方法

膜と電解質基板との密着性については膜の簡易スクラッチ試験を行うことで評価した。

大面積の 5 mm×5 mm の電極膜を作製するためには、走査速度 3.3 mm/s (200 mm/min), レーザ走査ラインの移動ピッチ X=50 や 100 μm とし, 1 回のレーザ走査毎に時間的間隔を設け, 熱衝撃による基板の割れやクラックの発生を抑制した。

レーザ照射後の電極膜表面をエタノールで洗浄した後, 光学顕微鏡/レーザ顕微鏡 (株式会社キーエンス製, VK-8700) や, 走査型電子顕微鏡 (SEM, 株式会社キーエンス製, VE-9800) を用いて観察した。造孔剤を導入したサンプルでは, レーザ照射による造孔剤の除去が確認されなかったため, 電気炉を用いて 450℃ で 1 時間加熱し, ポリスチレン微粒子の除去を行った。また得られた SEM 像の画像解析を行うことで気孔面積率を測定した。このとき気孔面積率は, 作業者がアンダーカットレベルを決定するため, 数%の誤差を含んでいる。

また電極膜の膜厚や電極膜と基板材料の分布を評価するため, 集束イオンビームによる断面加工ならびに 2 次イオン顕微鏡 (FIB-SIM, 日立ハイテクノロジー製, FB-2100) による観察のほか, エネルギー分散型 X 線 (EDX, 堀場製作所製, EMAX ENERGY EX-350) 分析を行った。

3. 実験成果及び考察

3・1 照射レーザのパルス幅制御による多孔質膜形成⁷⁾

レーザのパルス幅を 0.6~2.0 ms と変化させ, 8-YSZ 基板上に形成した LSM や NiO/YSZ 焼結膜表面の様子を観察した。このときグリーンテープは, スペース膜厚 50 μm, 乾燥温度 100℃ の条件で作製し, その膜厚は約 45 μm であった。照射したパルスエネルギーはおおよそ 0.45 mJ, 走査速度は 16.7 mm/s (500 mm/min) とした。

図 3 に, それぞれの条件で作製した電極膜表面の SEM 像を示す。LSM 焼結膜の場合は, ほぼすべてのレーザ条件で多孔質膜が形成された。またパルス幅が 1.6 ms 以上の条件で観察された凝集体が, パルス幅を 1.4 ms 以下の場合には抑制され, 気孔面積率は~34%まで向上した(図 4 参照)⁷⁾。

一方 NiO/YSZ 焼結膜の場合は, パルス幅が 1.6 ms 以上においてニッケルと考えられる凝集体が形成された。この原因は, ニッケルの融点 (約 1455℃) 以上の熱量が加えられたためと推測される。またパルス幅が 1.4 ms 以下の条件では, この凝集体の形成が抑制され, パルス幅 1.2 ms のときに約 36%の気孔面積率が得られている。

このように照射するパルス幅の調整により, 焼結膜の気孔面積率が変化した。得られた気孔面積率~30%の多孔質膜は SOFC 用電極膜として利用可能と考えられる。

3・2 空気極膜の断面観察⁸⁾

膜厚約 40 μm のグリーンテープに, パルス幅 1.0 ms, パルスエネルギー約 0.43 mJ のレーザを照射して形成した

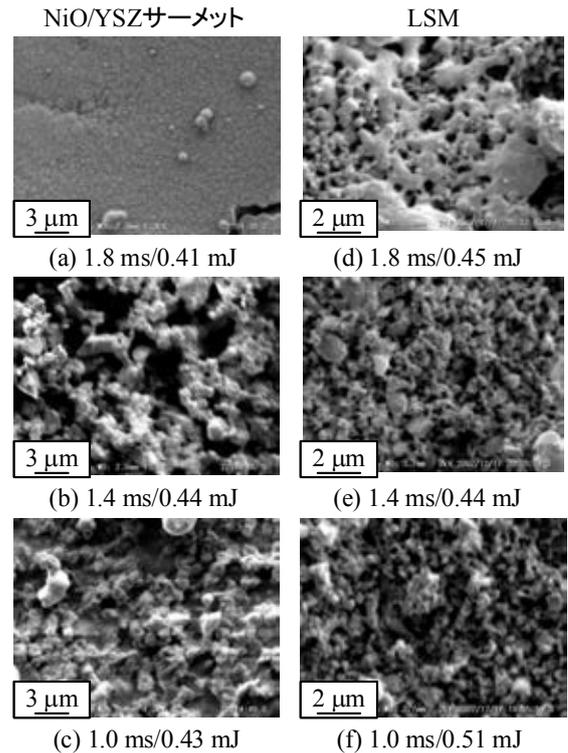


図 3 8-YSZ 基板上に形成した焼結膜表面の SEM 像 : (a-c) NiO/YSZ 電極膜, (d-f) LSM 電極膜

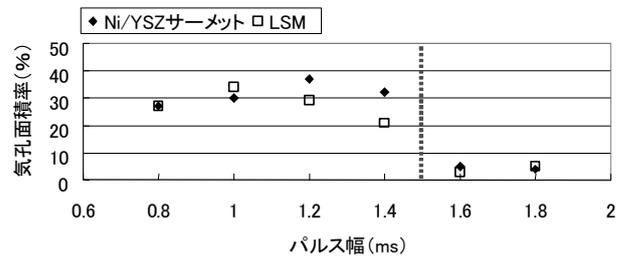


図 4 照射するレーザのパルス幅と焼結膜の気孔面積率の関係

LSM 焼結膜の断面観察を行った。図 5 に FIB-SIM 像を示す。ここでサンプルの傾斜が 30° あるため, 縦方向の実距離は横方向の 2 倍である。8-YSZ 基板上に, わずかにコントラストの異なる LSM と推測される焼結膜が観察される。この焼結膜の膜厚は 1~2 μm で, 焼結前の膜厚の約 5%に相当する⁸⁾。

3・3 焼結膜厚制御と密着性に及ぼす影響

前述のように, パルス幅の制御によって気孔面積率が増加したが, 局部的に形成した多孔質電極膜と基板との密着性が得られにくく, 剥離しやすいという課題もある。そこで, グリーンテープの膜厚を制御し, 密着性の改善効果について検証した。スペースの膜厚を 22 μm または 50 μm, 乾燥温度を 100℃ または 160℃ とし, 膜厚が約 12, 20, 40 μm の LSM グリーンテープを作製した。これにパルス幅 1.2 ms, パルスエネルギー約 0.17 mJ のレーザを集光照射した。走査速度は 3.3 mm/s (200 mm/min),

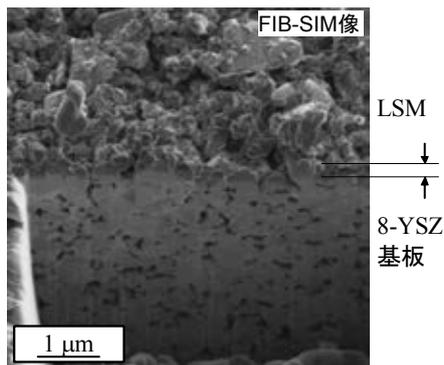


図5 8-YSZ 基板上に形成した LSM 膜の断面 FIB-SIM 像 (傾斜角度 30°)

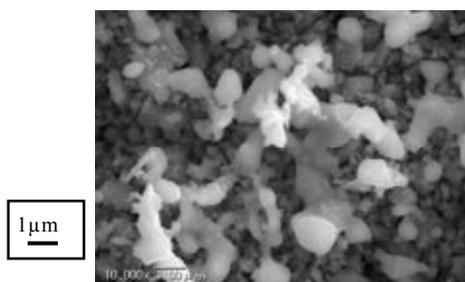


図6 形成した LSM 電極膜表面の SEM 像 :
グリーンテープ膜厚 12 μm, パルス幅 1.2 ms, パルスエネルギー 0.17 mJ, デフォーカス量 10, 10 mm

デフォーカス量を 0~12 mm と変化させた。

その結果, ほぼすべての条件において多孔質焼結膜の形成が確認されたものの, エタノールによる洗浄で膜が剥離した。この原因は, 電極膜と基板界面に未焼結部位が存在するためと推測される。

現状のマスク印刷法では, 膜厚約 12 μm 以下のグリーンテープの作製は困難であるため, 膜厚約 12 μm の LSM グリーンテープに, 同一パスでレーザー光を 2 回照射することで未焼結部位の焼結を試みた。図 6 に, レーザを 2 回照射した後の焼結膜表面の SEM 像を示す。得られた膜は多孔質であり, 洗浄後の簡易スクラッチ試験においても膜の剥離がないことが確認された。このことから, 1 回目のレーザー照射で, テープ表面から焼結が進行し膜厚が減少し, 2 回目のレーザー照射で, レーザのエネルギーが表面の焼結膜に吸収および再加熱され, 膜と基板の界面の未焼結部位の焼結が進行したと推測される。

また気孔面積率は, レーザを 1 回照射する場合と同様, デフォーカス量が増加するに従って増加する傾向にあり, デフォーカス量が, 1 回目, 2 回目とも 10 mm の場合の気孔面積率は, 約 24%であった。

3・4 大面積レーザー焼結膜形成⁸⁾

得られたレーザー照射条件を用い, 5 mm×5 mm の大きさの LSM 空気極膜形成を試みた。走査速度は 3.3 mm/s (200 mm/min), 走査ピッチ X=50, 100 μm とし, 同一パ

スにレーザー光を 2 回照射した。レーザーのパルス幅は 1.2 ms, パルスエネルギーは約 0.17 mJ, デフォーカス量は 10 または 6 mm とした。膜形成に要した時間は約 20 min であった。

図 7(a)と(b)に, 形成した電極膜表面のレーザー顕微鏡像を示す。図は, 走査ピッチの 100 μm の場合で, レーザ光は図の下から上の方向に走査している。その結果, 走査ピッチ毎にレーザーパスの痕跡が観察されている⁸⁾。これは, ビームの強度分布により焼結の進行度に差が生じ, 高強度なビーム中心が走査された部分と, その周囲の部分に膜厚差が生じたためと推測される。

図 7(c), (d)に膜表面の SEM 像を示す。膜厚同様, 気孔面積率の分布も均一でないものの, 膜全体において目立ったクラックは観察されず, GTLS 法による大面積結膜形成技術の可能性を示唆している。

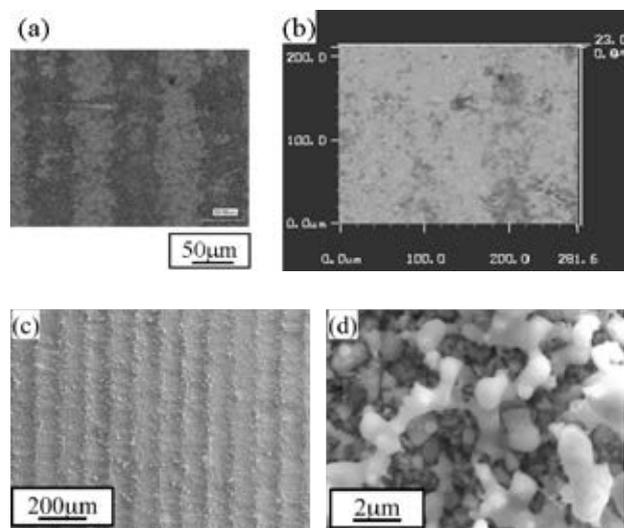


図7 5 mm×5 mm サイズの LSM 電極膜表面のレーザー顕微鏡像 (a, b) と SEM 像 (c, d)

3・5 中低温動作用材料による電極膜形成

中低温動作用の SDC-20 電解質基板上に, 乾燥温度 160°C で膜厚約 18 μm の SSC グリーンテープを形成し, パルス幅を 1.2 ms, パルスエネルギー約 0.23 mJ のレーザーを照射した。走査速度を 3.3 mm/s (200 mm/min), またデフォーカス量を 0~16 mm まで変化させ, SSC 焼結膜表面の様子を観察した。

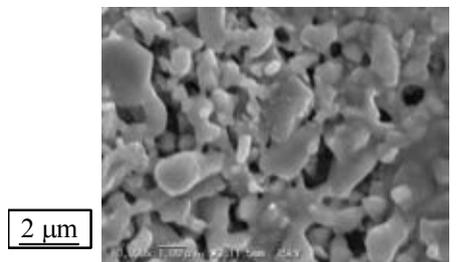
その結果, デフォーカス量 0~8 mm の条件においては, 過度の照射エネルギーにより, バルク膜もしくは, 露出した電解質基板が観察された。一方, デフォーカス量が 10 mm を超える場合は, 表面に電極材料の焼結の様子は確認できるものの, 膜と基板との密着性は得られなかった。

図 8(a)に SSC 焼結膜表面の SEM 像を示す。観察される気孔面積率は約 11%であるが, 密着性が得られなかったため, 電極膜と基板界面での焼結が完了していないと推測される。

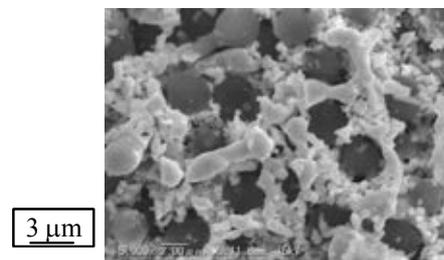
次に、焼結後の膜に対して造孔剤を約 27 vol%加えたグリーンテープを用い、強制的に気孔の形成を試みた。SSC(造孔剤あり)グリーンテープの膜厚は約 14 μm で、上述のレーザーパラメータを用いて焼結を行った。

図 8(b)にレーザー照射後の SSC 膜表面の SEM 像を示す。結果として、SSC 膜中に直径が 3 μm 前後のポリスチレン微粒子が確認された。このことからレーザー照射のみでは微粒子の蒸発および気孔形成に至っていない。

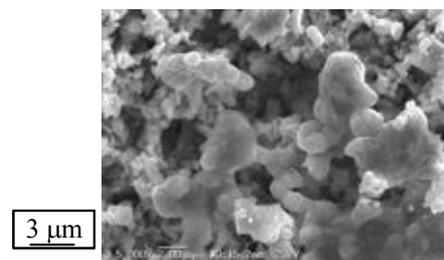
そこで、電気炉を用いて 450 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間加熱し、強制的にポリスチレン微粒子の除去を試みた。すると図 8(b)で観察されていたポリスチレン微粒子のみ除去され、周囲の気孔よりも直径が大きい気孔が形成した(図 8(c)参照)。得られた SSC 電極膜の最終的な気孔面積率は、約 20%であり、以上のことから、造孔剤の導入による気孔径および気孔率の制御の可能性が得られた。



(a) SSC 電極膜：デフォーカス量 16 mm



(b) SSC 電極膜 (微粒子混合) :
デフォーカス量 16 mm



(c) 炉を用いて加熱した後の SSC 電極膜 (b)

図 8 SDC 基板上に形成した SSC 電極膜表面の SEM 像

3・6 電極膜の EDX 分析⁸⁾

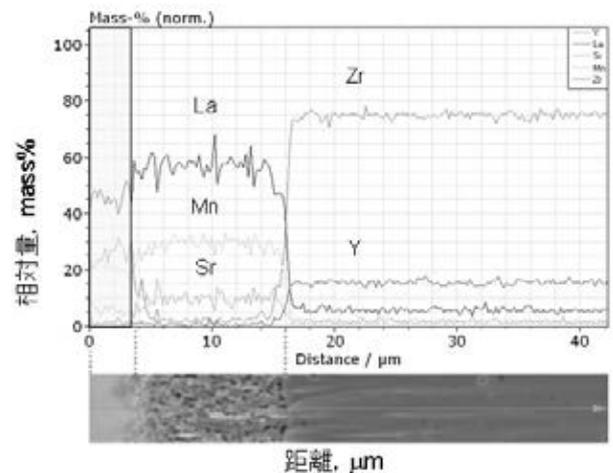
8-YSZ 基板上に形成した LSM 焼結膜断面の EDX 分析を実施した。グリーンテープの膜厚は約 12 μm で、パルス幅 1.2 ms, パルスエネルギー約 0.18 mJ のレーザーを照射した。走査速度 3.3 mm/s (200 mm/min) で、同一部位にレーザー光を 2 回照射した。このとき、デフォーカス量を

5, 5 mm または 2, 2 mm に設定することで、多孔質 LSM 膜やバルク LSM 膜を形成した。

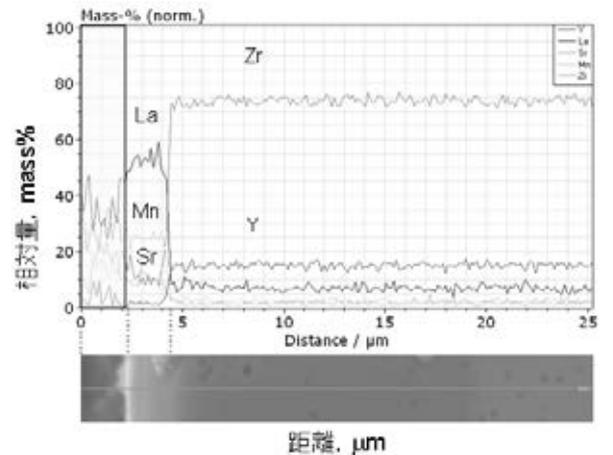
図 9(a)に多孔質 LSM 膜の EDX 分析結果を示す。膜厚はレーザー照射前のグリーンテープの膜厚とほぼ同じ約 12 μm であり、膜の表面付近には、LSM 含有元素である La, Sr, および Mn が検出されている。ここで、表示した元素割合は、酸素を除く測定量に対する相対値である。

図 9(b)にバルク LSM 膜の EDX 分析結果を示す。焼結膜の膜厚は、グリーンテープ膜厚の約 1/6 の約 2 μm にまで減少し、膜の表面付近には、La, Sr, Mn に加え Y が検出されている⁸⁾。これは、高出力のレーザー照射によって YSZ 基板が熔融し、Y が LSM 膜中に拡散したためと推測でき、得られたバルク膜は高い密着性を示す。

現状では、数~10 μm 前後の多孔質電極膜の形成に成功しているものの、基板との密着性に関してはまだまだ十分とは言えない。例えば、膜厚は薄い密着性のある膜を、何層に積層して膜厚を確保する手法も考えられる。



(a) 多孔質膜：デフォーカス量 5, 5 mm



(b) バルク膜：デフォーカス量 2, 2 mm

図 9 8-YSZ 基板上に形成した LSM 電極膜断面の EDX 分析結果

3・7 マイクロ SOFC のセルデザイン

これまでに述べたように、GTLS 法を利用したマイクロ SOFC 用局所的電極膜形成技術では、パルスレーザーを集光照射することで局所的かつ選択的な焼結が可能で、セル形状に対する制限が比較的少ない。そこで本手法の特長を活かしたセルデザインについて考察した。

まずスタック数 1 の場合は、シングルチャンバー型の SOFC で、同一平面上にアノードとカソードを形成するデザインが考えられる⁹⁾。従来法と異なり、レーザー照射部位に電極膜を形成できることから、マスク等が必要なく、燃料および空気の混合気体の利用、およびそれに伴うガスセパレータへのシーリング特性の要求が軽減する。

一方、複数個のスタックを構成するには、インターコネクタ(セパレータ)が必要となるが、現段階では、GTLS 法によるセラミックスとセパレータ(たとえばステンレス基板)との焼結や接合技術の確立には至っていない。

以上のように、GTLS 法を利用することで、搭載機器のスペースに適切な、平板や円筒、またはそれ以外のセル形状に対応でき、多品種、小生産型のマイクロ SOFC 製造技術としての可能性を持っている。さらに従来の SOFC 電極膜補修技術や、膜再生技術などへの発展性も有している。しかしながら、電極膜と基板との密着性やセルの強度試験、マイクロ SOFC としての性能評価が課題となる。

4. 結論

SOFC 用電極作製技術の確立を目指し、GTLS 法による電解質材料基板上への空気極材料および燃料極材料のレーザー焼結を試みた。その結果、一般の動作温度用の電極材料を用い、レーザーのパルス幅の制御を行うことで、多孔質構造を有する燃料極・空気極膜の形成に成功した。これはパルス幅の制御により、各電極材料の焼結に最適な熱量が加えられたことを示唆している。また、膜厚約 12 μm のグリーンテープの作製や、同一部位への複数回のレーザー照射により、比較的密着性が得られ、気孔面積率が 20 %以上の多孔質空気極膜の形成に成功した。

一方、中低温動作用の材料においても、従来の材料と同様のパラメータによりグリーンペーストやグリーンテープの作製に成功し、レーザー照射による多孔質焼結膜の形成を確認した。また、造孔剤の導入により強制的に気孔を形成する手法にも成功し、得られた膜の気孔面積率は約 20%となった。

LSM 電極膜断面の EDX 結果から、比較的低エネルギー照射による多孔質 LSM 膜形成条件では、電極膜のみで焼結が進行し、一方の、高エネルギー照射のバルク LSM 膜形成条件では、電解質基板が熔融し、直上に形成したバルク LSM 膜内部にまで Y が混合することが明らかとなった。

このように、GTLS 法は小生産型のマイクロ SOFC 製造技術としての可能性や、電極膜補修技術などへの発展性

を有している。今後は、電極膜と電解質基板との密着性の評価や、マイクロ SOFC としての性能評価が課題となる。

謝辞

この研究は、(財)天田金属加工機械技術振興財団の一般研究開発助成の支援の下で実施された。また、実験材料並びに作製や評価に関して多くの助言をいただいた、元茨城大学工学部超塑性工学研究センター長 本橋嘉信氏ならびに機械工学科教授 前川克廣氏、その他、本研究に従事した斉藤氏、渡辺氏、小川氏ならびに小泉氏に感謝する。

参考文献

- 1) 電気学会・燃料電池発電、次世代システム技術調査専門委員会編：燃料電池の技術，オーム社，(2002) 184-230.
- 2) 藤代芳伸，鈴木俊男，山口十志明，濱本孝一，淡野正信，“マイクロ燃料電池製造技術開発への挑戦—革新的セラミックス集積プロセスを活用するコンパクト SOFC—”，産総研学術ジャーナル シンセシオロジー，vol. 4, No. 1 (2011) 36-45.
- 3) Singhal, S., C., 2000, “Advantages in solid oxide fuel technology,” *Solid State Ionics*, 135, pp. 305-313.
- 4) Tietz, F., Buchkremer, H. -P., and Stover, D., 2002, “Components manufacturing for solid oxide fuel cells,” *Solid State Ionics*, 152-153, pp. 373-381.
- 5) Joo, J., H., and Choi, G., M., 2006, “Electrical conductivity of YSZ film grown by pulsed laser deposition,” *Solid State Ionics*, 177, pp. 1053-1057.
- 6) K. Maekawa, T. Hayashi, K. Hanyu, K. Umeda, and T. Murakami: *Proceedings of 4th International Conference on Porous Metals and Metal Foaming Technology*, The Japan Institute of Metals, (2006) pp. 341-344.
- 7) 山崎和彦ら：レーザー焼結法による多孔質固体酸化物形燃料電池電極の作製，2007 年度日本機械学会年次大会学術講演会 (2007. 9) pp. 503-504.
- 8) Kazuhiko YAMASAKI and Katsuhiko MAEKAWA, FABRICATION OF ELECTRODE FILMS FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS BY THE LASER SINTERING METHOD, *Proceedings of 2010 ISFA 2010 International Symposium on Flexible Automation*, Tokyo, Japan July 12-14 (2010) JPS-2555.
- 9) Hyoungchul Kim, Sun-Hee Choi, Joosun Kim, Hae-Weon Lee, Huesup Song, Jong-Ho Lee, Microfabrication of single chamber SOFC with co-planar electrodes via multi-step photoresist molding with thermosetting polymer, *Journal of Materials Processing Technology*, 210 (2010) 1243-1248.