



K. Yamasaki

レーザー焼結法を用いた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

山崎 和彦*

1. まえがき

我々の活動に必要なエネルギーをつくり出すため、火力発電や水力発電、再生エネルギーなどが利用されている。火力発電などのプロセスにおいて、地球温暖化の原因とされる温室効果ガスの一つである炭酸ガス(CO₂)が排出される。日本における年間のCO₂排出量は約12億tで、運輸部門と家庭部門がそれぞれ約2.1億t、1.8億tとされる。また家庭から排出されるCO₂の約半分は、電力からと見積もられている¹⁾。

1960年以降、高効率で汚染物質の排出が少ない燃料電池は、CO₂発生を低減するための発電システムとして注目を集めている。燃料電池は、用いられる材料や燃料によって、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)などに分類される。

セラミックス材料で構成されるSOFCは、動作温度が800~1000℃で、水素を取り出すための付加的な改質プロセスが必要ない。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²⁾。そのため、家庭用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、運転時や停止時に発生した熱応力で、基板材料の割れや電極膜の剥離等が発生することから、密着性や発電効率の改善に向けたSOFCの製造方法や、600~800℃もしくはそれ以下の中低温動作向けの燃料電池電極、電解質材料の開発、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。マイクロSOFCは低出力となるものの、比較的高効率で、動作中の重力の影響が少なく、車載用補助電源やモバイル機器電源などへの利用が検討されている³⁾。

図1にSOFCの基本構造の模式図を示す。SOFCの電解質材料には、主にイットリア安定化ジルコニア(YSZ)が用いられる。ジルコニアはイットリウムなどをドープすることで、高温で高いイオン導電性(1000℃で約20 mS/cm)を示す材料である⁴⁾。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、燃料極や空気極などの電極材料と、電解質、および燃料/空気が接触する三相界面(Three-phase

Boundaries, TPBs)における化学反応で発電する。たとえば、空気極のTPBsに接触した酸素(1/2O₂)が外部の電気回路/電極から電子を受け取ることでイオン(O²⁻)化し、電解質材料中を移動する。O²⁻イオンは、燃料極側で燃料の水素などと結合して水(H₂O)を生成し、電子(e⁻)を放出する。発生した電子は電極や電気回路を通して空気極側に移動して発電サイクルとなる。このように、燃料電池における発電の高効率化には、TPBsが得られる多孔質電極膜と、高いイオン導電率を示すバルクの電解質膜が必要となる⁵⁾。

SOFCの電極膜や電解質膜は、材料のスラリーをテープキャスト法やスラリーコーティング法で塗布し、電気炉による高温焼成法で作製される。また、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⁵⁻⁷⁾。これらの方法は、基板全体の加熱処理や焼結であるため、電極のマクロ構造の形成や焼結状態の変更が困難となる。

グリーンテープレーザー焼結(Green Tape Laser Sintering, GTLS)法は、金属粉末と高分子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⁸⁾。これまでに、レーザー焼結法を用いて、直接セラミックス基板上にSOFC用の燃料極や空気極膜の形成を試みた結果、焼結は確認されたものの、多孔質電極膜は電解質基板から剥離する傾向にあった⁹⁾。

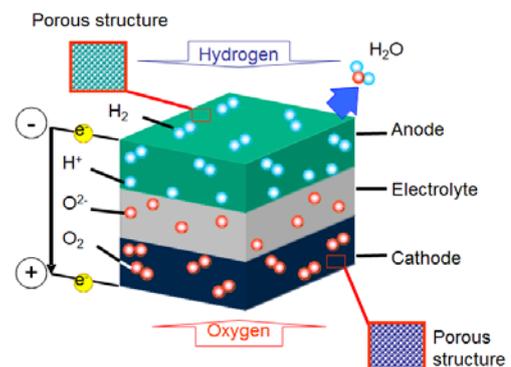


図1 SOFCの基本構造(模式図)

* 茨城大学 理工学研究科 機械システム工学領域 准教授

本研究では、レーザ焼結法を用いた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を目的とする。レーザ焼結法による電極膜の微細構造制御、電解質基板との密着性改善ならびに性能評価を行い、炉焼成膜と比較した。

2. 実験方法

本研究では、一般的な動作温度 800~1000℃の SOFC 向けの電極/電解質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。空気極用材料として、ランタニストロンチウムマンガナイト(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 μm , 焼結温度約 1400℃)を, また燃料極用材料には, ニッケル/YSZ サーメット粉末(住友金属鉱山株式会社製 SNZ-363, 平均粒径 1.4 μm , 焼結温度約 1350℃)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 40~45 wt% (28~33 vol%), ニッケル/YSZ サーメットで約 34 wt% (約 77 vol%) とした。

ここで, 高レーザ出力条件においても多孔質膜の形成を促すために造孔材を導入した。造孔材は, 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。造孔材として, 上記の LSM グリーンテープにポリメタクリル酸メチル微粒子 (PMMA, 平均粒径 3 μm) を, 気孔率が 20~30%程度になるよう, 焼結後の膜に対して約 24 vol%加えた。図 2 に, 使用した PMMA 微粒子の示差熱・熱重量測定 (TG/DTA) 結果を示す。PMMA 微粒子は, 炉焼成またはレーザ照射によって約 300℃以上に加熱されることで熱分解する。

作製したペーストを, マスク印刷法を用いて電解質基板材料の 8 mol%イットリア安定化ジルコニア(日本ファイナ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 mm×50 mm×t1 mm) 上に塗布した。塗布後は, ペースト中の残留溶媒を蒸発させるために電気炉やホットプレートを用いて仮乾燥を行った。このとき, レーザ照射前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(メンディングテープ)の膜厚(約 22, 50 μm), 乾燥温度(100~160℃)および乾燥時間(~90 min)を変更した。得られた LSM グリーンテープの膜厚は, 10~80 μm であった。

仮乾燥後のグリーンテープに Nd:YAG レーザからのレーザ光(波長 1.06 μm , パルス幅 0.6~2.0 ms, 繰り返し周波数 80 Hz, パルスエネルギー 0.1~0.63 mJ)を照射し, 8-YSZ 基板上に直接焼結膜を形成した。図 3 に GTLS 法におけるレーザ照射方法を, 図 4 に Nd:YAG レーザ装置を示す。仮乾燥後の基板を, プログラム制御の XY ステージ上のガスチャンバー内に設置し, 大気もしくはアルゴンガス雰囲気下でレーザ焼結を行った。集光に用いたレンズの焦点距離は 100 mm, XY ステージの走査速度は 0.17~16.7 mm/s (10~500 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。

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

表 1 実験材料と特性

層	空気極 (カソード)	燃料極 (アノード)	電解質
材料	LSM	NiO/YSZ サーメット	8-YSZ
焼結/溶融 温度	1400 °C	1350 °C	1500 °C/ 3000 °C
比表面積	4.6 m ² /g	33.8 m ² /g	-
平均粒子径	0.8 μm	1.4 μm	-

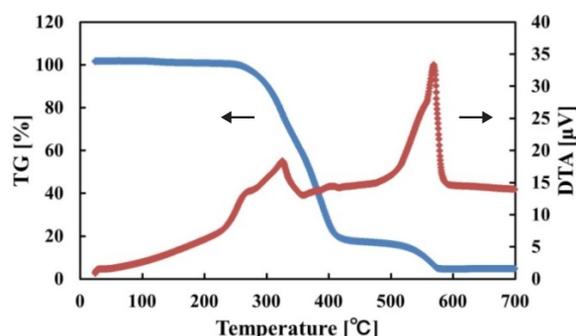


図 2 PMMA 微粒子の TG/DTA (TG : 青, DTA : 赤)

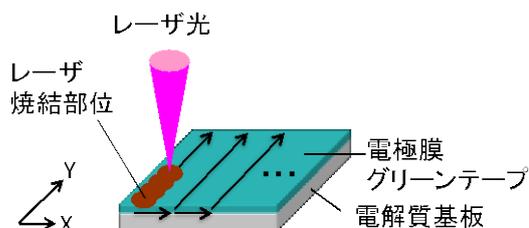


図 3 GTLS 法におけるレーザ照射方法

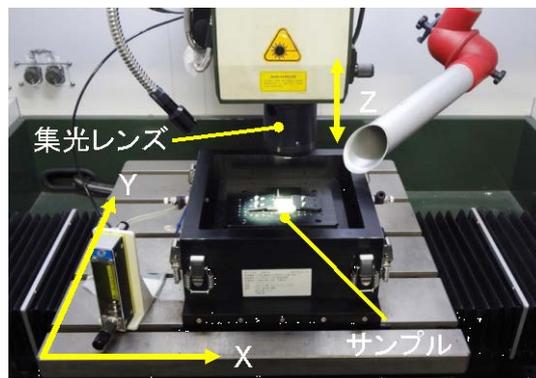


図 4 Nd:YAG レーザ装置

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 0.3 mm とすると、焦点位置でのパルスのオーバーラップ率 R は 30~99%となる。

これまでの研究では、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があった。そのため、レーザ出力、パルス幅、走査速度のほか、ビームのフルエンスの調整とアブレーション等の回避のため、レーザの焦点位置を基板内部に 0~16 mm 移動させた (デフォーカス)。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 14~16 mm のデフォーカスでスポット径は 5 倍程度に拡大し、レーザのフルエンスはもとの 3~4%程度になると見積もられる。

密着性や構造解析、電気特性の評価などに必要となる、大面積 (5 mm×5 mm~20 mm×20 mm) の電極膜 (ハーフセル) は、まずメンディングテープ (厚さ 50 μ m) の中央を ~20 mm 角に切り抜いたマスクを 8-YSZ 基板表面に設置して塗布膜を形成し、レーザ光を Y 方向に走査した後、ピッチ $X = 25\sim 100 \mu$ m で連続的に走査することで形成した。このとき、レーザ光を同一パスで 2 回照射する形成条件について検討した。

一方の比較対象となる炉焼成サンプルは、仮乾燥後の電極膜を電気炉で焼成 (温度 1200°C, 7 時間) することで作製した。

焼結膜の評価として、まず形成した焼結膜と電解質基板との密着性は、膜の簡易スクラッチ試験や、メンディングテープによるピール試験で評価した。剥離率の算出は、ピール試験前後の質量を比較して単位面積あたりの減少分 で評価した。

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。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。また LSM 電極膜を形成したのち、超音波洗浄で電極膜を除去し、電解質基板表面の残留粒子やクレータの有無を観察し、観察された物質の EDX 元素分析を実施した。

GTLS 法や炉焼成法で焼結した LSM 電極膜の結晶構造は、大面積に形成した LSM 電極膜を、X 線回折装置 (XRD, 株式会社リガク, SmartLab SE) で分析した。さらに 8-YSZ 基板上に形成した LSM 電極膜のハーフセルの電気特性を、交流インピーダンス測定法で測定した。温度範囲 800~1000°C, 周波数範囲 0.1 Hz~100 kHz の条件とし、炉焼成

サンプルと比較した。

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

造孔材を用いない LSM グリーンペーストの焼結に関して、レーザのパルス幅を 0.6~2.0 ms と変化させて多孔質膜の形成を行った。スパーサー膜厚 50 μ m, 乾燥温度 100°C の条件で、8-YSZ 基板上に作製した LSM や NiO/YSZ のグリーンテープ (膜厚約 45 μ m) に、エネルギー約 0.45 mJ のパルスを、走査速度 16.7 mm/s (500 mm/min) で集光照射し、焼結膜表面の様子を観察した。

図 5 に、それぞれの条件で作製した電極膜表面の SEM 像を、図 6 にパルス幅と気孔面積率の関係を示す。LSM 焼結膜の場合は、ほぼすべてのレーザ条件において多孔質膜が形成された。パルス幅が 1.6 ms 以上の条件では、凝集体が確認され、パルス幅を 1.4 ms 以下の場合には凝集体

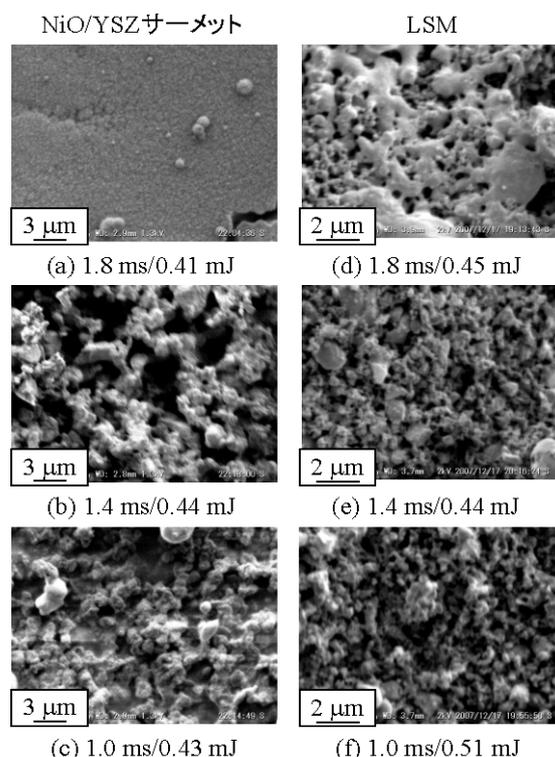


図 5 8-YSZ 基板上に形成した焼結膜表面の SEM 像 : (a-c) NiO/8-YSZ 電極膜, (d-f) LSM 電極膜

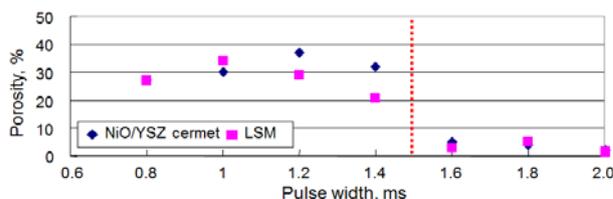


図 6 照射するレーザのパルス幅と焼結膜の気孔面積率の関係

の形成は抑制された。気孔面積率は～34%まで向上した⁹⁾。

一方の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。焼結膜に含まれるニッケルの融点が約1455℃であるため、パルス照射で、それ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。

次に、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LSM 焼結膜の断面観察を行った。図7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¹⁰⁾。

このように、レーザ焼結法を用いた電極膜形成において、照射パルス幅の調整で気孔面積率～30%の多孔質膜の形成が可能となり、SOFC用電極膜としての利用が考えられる。

3.2 LSM 電極膜のEDX分析

8-YSZ 基板上に形成した多孔質ならびにバルクLSM 焼結膜断面のEDX分析を実施した。膜厚約12 μmのグリーンテープに、レーザ光を同一パスで2回照射することで測定サンプルを作製した。具体的な形成条件は、パルス幅1.2 ms、パルスエネルギー約0.18 mJ、走査速度3.3 mm/s(200 mm/min)で、1回目および2回目のデフォーカス量を、それぞれ5、5 mmもしくは2、2 mmに設定した。1回目のレーザ照射で、グリーンテープ表面から焼結が進行して膜厚が減少し、2回目のレーザ照射で、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。形成された多孔質LSM膜やバルクLSM膜は、簡易スクラッチ試験による膜の剥離が低減する傾向にあった。

図8(a)に多孔質LSM膜のEDX分析結果を示す。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。焼結膜の膜厚は約12 μmで、レーザ照射前のグリーンテープの膜厚からほとんど変化なく、膜の表面付近にLSM含有元素であるLa, Sr, およびMnが検出されている。一方、バルクLSM膜のEDX分析結果(図8(b))では、焼結膜の膜厚は約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¹⁰⁾。これは、高出力のレーザ照射によってYSZ基板が分解し、YがLSM膜表面まで拡散したためと推測できる。得られたバルク膜は高い密着性を示す。

3.3 密着性改善に向けた走査速度パラメータの効果

電極膜の電気的特性を評価するにあたって、基板との密着性の低下は接触抵抗の増大の原因となる。たとえば、レーザ焼結膜を電気炉で1150℃、2時間加熱することで、基板界面の焼結を促し、電気特性の評価が可能になる¹¹⁾。現状、数～10 μm前後の多孔質電極膜の形成を確認してい

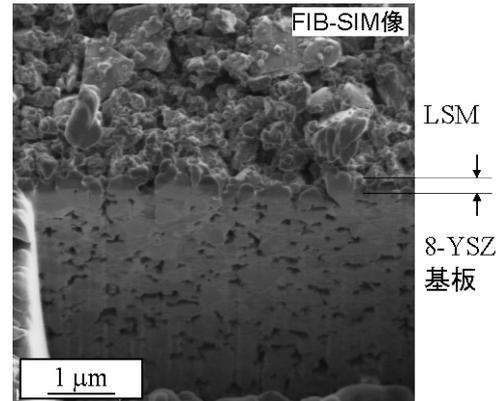
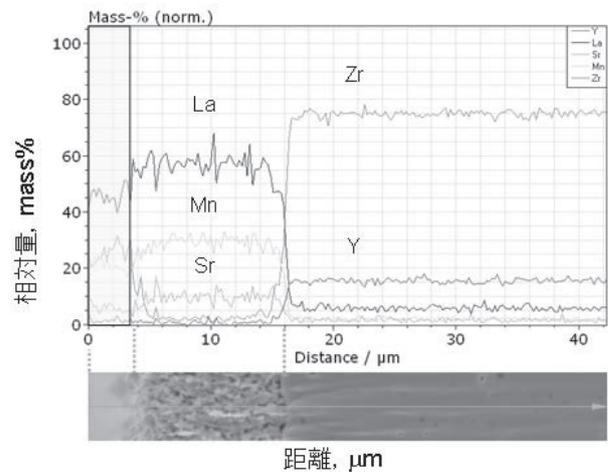
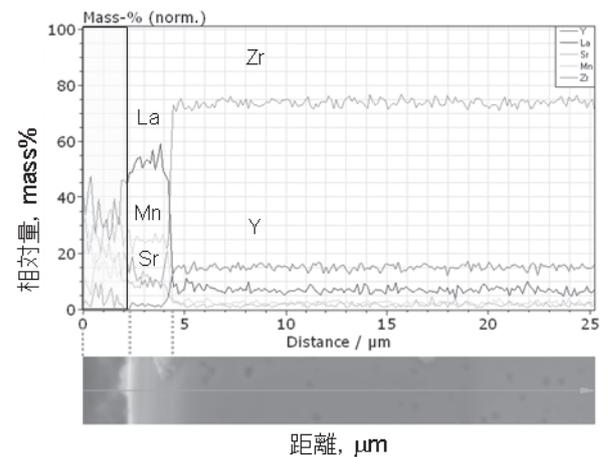


図7 8-YSZ 基板上に形成したLSM膜の断面FIB-SIM像(傾斜角度30°)

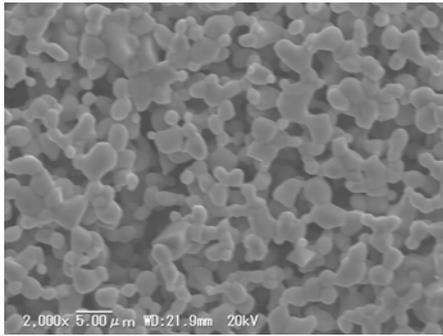


(a) 多孔質膜：デフォーカス量5, 5 mm

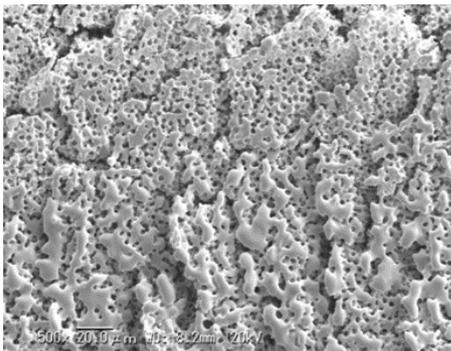


(b) バルク膜：デフォーカス量2, 2 mm

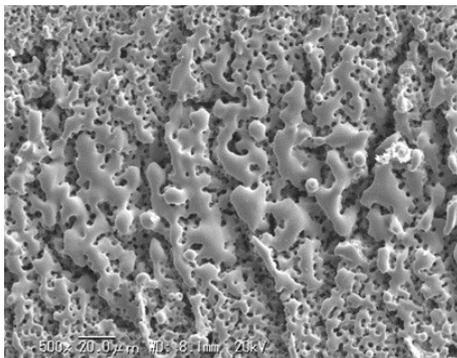
図8 8-YSZ 基板上に形成したLSM電極膜断面のEDX分析結果：
レーザ光を2回照射して焼結膜を形成



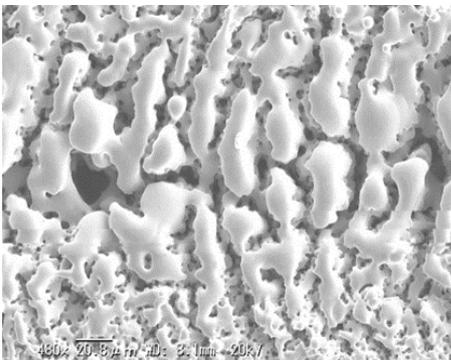
(a) 炉焼成膜，熱処理 1200°C，7 時間



(b) レーザ焼結 LSM (2.2 J/cm², 0.17 mm/s)



(c) レーザ焼結 LSM (3.2 J/cm², 0.17 mm/s)



(d) レーザ焼結 LSM (4.4 J/cm², 0.17 mm/s)

図 9 低速度条件下における LSM 電極膜表面の SEM 像

るが、基板との密着性に関してはまだまだ十分でない。膜厚のある電極膜は基板との密着性が低い傾向にあり、さらなるパラメータ制御が重要となる。

そこで、レーザー焼結法において得られたバルク膜は高い密着性を示すことに注目し、造孔材の導入とパラメータの変更で基板との密着性改善を目指しつつ多孔質膜の形成を試みた。具体的には、パルス幅 1.5 ms で、走査速度をこれまでの 1/20 程度の 0.17 mm/s (10 mm/min) に変化させた。また、デフォーカス量を変化させることでフルエンスを調整した。

図 9 に、1200°C、7 時間の炉焼成法で形成した LSM 焼結膜および、走査速度パラメータ 0.17 mm/s (10 mm/min) のレーザー焼結 LSM 膜表面の SEM 像を示す。レーザー光は写真の中央を、左から右方向に走査した。図 9 から、膜中の造孔材が、炉焼成やレーザー焼結時に除去され、直径 3 μm 前後の気孔が強制的に形成されている。また目立ったクラックは観察されない。その結果、得られた焼結膜はいずれも多孔質膜で、LSM 粒子のネッキングが確認される。膜厚は炉焼成膜で約 30 μm、レーザー焼結膜は約 32 μm で、気孔面積率は、炉焼成膜は約 30%、図 9(c) のレーザー焼結膜は約 23%であった。炉焼成膜では気孔の形成は比較的均一だが、レーザー焼結膜では、図の中心部分の焼結が進行した。これは、高強度なビーム中心が走査された部分と、その周囲の部分の差が生じ、焼結の進行度に差が生じたためと推測され、その差はフルエンスの増加で顕著となった。

図 10 に、得られた焼結膜の気孔面積率と剥離試験の結果を示す。炉焼成膜の剥離率は 0.04%である一方、レーザー焼結膜の剥離率は約 1.8%となった。炉焼成膜には及ばないものの、未焼結膜や従来の焼結膜の剥離率約 20%から改善された。レーザー焼結法では、レーザー光は膜表面付近の材料に吸収される。高フルエンスのレーザーパラメータでは、吸収や焼結と同時に放射圧によって膜の構造が破壊され、飛散する可能性が高い。したがって低フルエンスかつ低走査速度条件を用いることで、レーザー照射時の膜の破壊や飛散を抑制しつつ、熱伝導によって焼結膜内部および膜と基板界面の焼結が進行し、密着性が改善されたと考えられる。

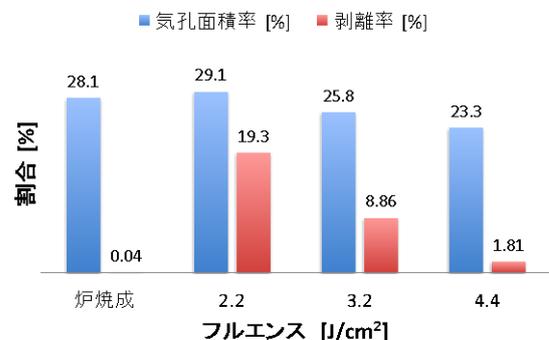


図 10 炉焼成条件および低走査速度条件下でレーザー焼結した LSM 膜の気孔率と剥離率

3.4 LSM 焼結膜の XRD 回折測定

XRD 回折法を用いて、8-YSZ 電解質基板上に形成した LSM 電極膜を評価した。図 11 に LSM の炉焼成膜、レーザー焼結膜、仮乾燥段階（レーザー焼結前）の電極膜（LSM 粒子とバインダを含む膜）の XRD 回折パターンを示す。炉焼成膜においては LSM と YSZ ピークが観察される。同様に、レーザー焼結膜や仮乾燥段階（レーザー焼結前）の電極膜（LSM 粒子とバインダの膜）においても、LSM と YSZ のピークが観察される。レーザー焼結法では LSM 粒子は結晶構造を残したまま焼結するものの、LSM ピークに分布が見られることから、レーザー照射によって結晶性の歪みが生じた可能性がある。

次に、レーザー焼結 LSM 膜を強制的に剥離し、8-YSZ 基板の物質を観察した。図 11(d) に XRD 回折パターンを、図 12 に LSM 焼結膜除去後の 8-YSZ 基板表面の SEM 像を示す。LSM 膜剥離後の 8-YSZ 基板の XRD 回折パターンでは、基板の YSZ に加えてわずかながら LSM ピークも確認される。図 12 の SEM 像から、基板表面には大きさ約 $5\mu\text{m}$ の無数の粒子や、膜の剥離によって形成されたクレータが確認できることから、これらの粒子は、8-YSZ 基板表面で焼結した LSM 粒子で、焼結膜の密着性発現に寄与しているものと推測される。

3.5 LSM/YSZ ハーフセルの電気特性評価

電気特性を測定するための LSM/YSZ ハーフセルとして、8-YSZ 基板上に、20 mm 角の LSM 空気極膜を形成した。パルスエネルギー 0.63 mJ/pulse 、ステージの走査速度は 0.17 mm/s (10 mm/min) とした。また面焼結のための走査ピッチ $X = 250\mu\text{m}$ とした。ハーフセル形成に要した時間は約 160 分で、 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ の電極膜形成時間は 40 分程度と見積もられる。

形成した LSM/YSZ ハーフセルのインピーダンスを測定した。図 13 に、測定温度は 800°C , 900°C , 1000°C の、LSM/YSZ ハーフセルの Cole-Cole プロットを示す。その結果、抵抗値はそれぞれ 28.3 , 15.3 , $9.8\ \Omega$ となり、炉焼成法の LSM/YSZ ハーフセルの抵抗値の約 1.6, 1.8, 2.4 倍となった。

図 14 に、測定温度 1000°C の測定周波数に対する $|Z_{im}|$ の関係を示す。M. J. Jørgensen らは、粒子間の電子またはイオンの移動が妨げられると、測定周波数 $100\sim 5000\text{ Hz}$ の範囲の $|Z_{im}|$ が大きいと推測している¹²⁾。そこで、この周波数範囲の $|Z_{im}|$ を比較したところ、レーザー焼結膜の $|Z_{im}|$ 値は、炉焼成膜の約 5 倍となった。そのため、レーザー焼結膜は、炉焼成膜よりも粒界における電子・イオン移動が阻害されていると推測される。焼結が比較的短時間で完了するレーザー焼結法では、基板界面や電極膜中の LSM 粒子同士の接触面積が小さく、電子・イオン移動への抵抗が大きいと推測される。

また SOFC は、長時間の高温動作で電極膜の焼結状態が変化することから、その変化を把握することも課題となる¹³⁾。さらに、燃料ガスを用いた発電を実施すると、燃料ガスの拡散による抵抗値の増大も懸念され、今後は発電用セ

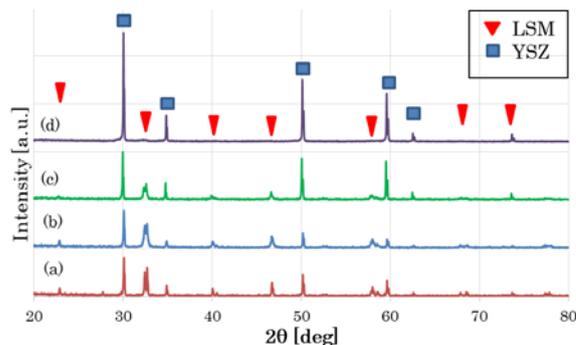
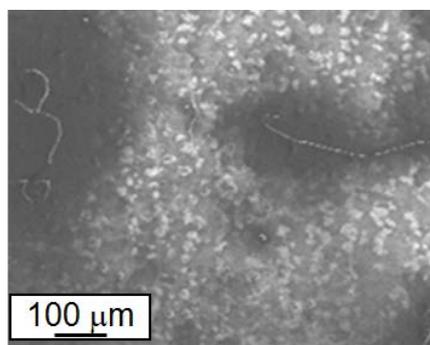
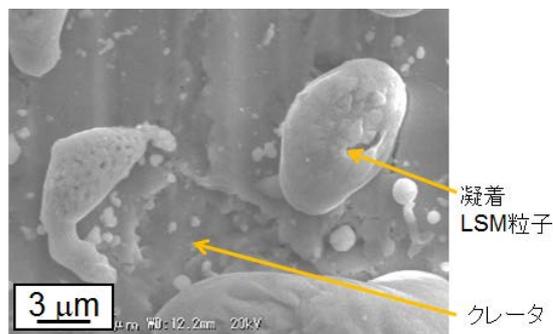


図 11 レーザ焼結 LSM 膜の XRD 回折パターン：

- (a) 熱処理 1200°C , 7h,
- (b) レーザ焼結 LSM 膜 (4.38 J/cm^2 , 0.17 mm/s),
- (c) 仮乾燥後の LSM 膜 (LSM 粒子およびバインダ),
- (d) LSM 電極膜剥離後の 8-YSZ 基板



(a) 全体像



(b) 拡大像

図 12 レーザ焼結 LSM 膜剥離後の 8-YSZ 基板表面の SEM 像

ル製作および発電試験，耐久試験が必要となる。

3.6 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 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。

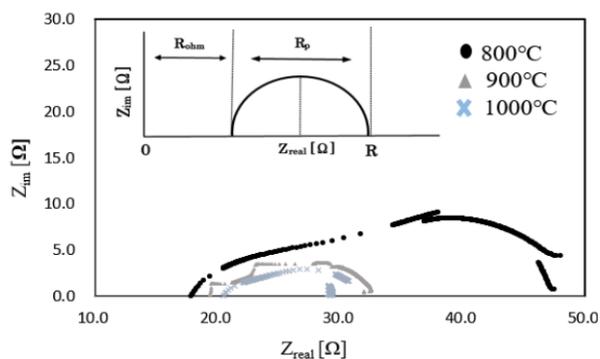


図 13 LSM/YSZ ハーフセル（レーザー焼結膜）の Cole-Cole プロット：
サイズ 20 mm×20 mm, 測定温度 800, 900, 1000°C

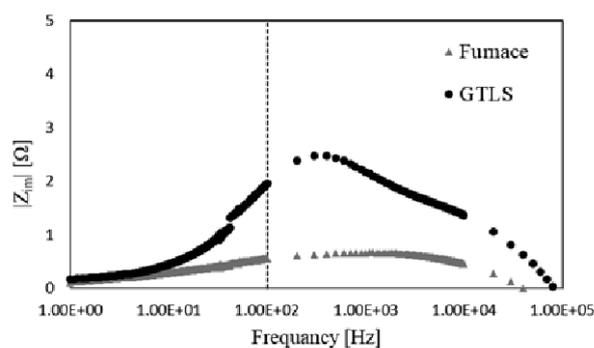


図 14 LSM/YSZ ハーフセルのインピーダンス プロット：サイズ 20 mm×20 mm, 炉焼成膜 およびレーザー焼結膜, 測定温度 1000°C

本手法の特長を活かしたセルデザインとしては、たとえばスタック数 1 の場合、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¹⁴⁾。現在、レーザー焼結法による電解質薄膜の形成にも取り組んでおり¹⁵⁾、電解質膜上に局所的に電極膜を形成できるようになると、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。

また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、現段階において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。

このように、グリーンテープレーザー焼結（GTLS）法は、SOFC 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、少量生産型のマイクロ SOFC 製造技術としての可能性を持っている。またディスペンサーやスプレー塗布、溶射法などとの組み合わせも考えられ、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。特に、微細なりペア技術等への応用においては、局所膜形成の特徴や時間的優位性を活用できる。

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、動作温度 800~1000°C 向けの電極材料を用い、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・空気極膜の形成を確認した。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って、基板との密着性が改善する傾向が見られ、気孔面積率 20% 以上の多孔質空気極膜を形成できた。

LSM 電極膜断面の EDX 分析結果から、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、電極膜中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、電解質基板が分解し、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。

またバルク膜形成条件においても、造孔材の導入と走査速度のパラメータの検討で、造孔材除去により気孔を形成することで、気孔面積率約 23%、剥離率 2% の LSM 焼結膜の形成を確認した。さらにレーザー焼結法においては、LSM 粒子が結晶性を維持したまま焼結し、基板との密着性発現に寄与することを確認した。電気特性の評価の結果、レーザー焼結膜の抵抗値は、炉焼成 LSM 膜の 5 倍程度となった。これは膜内部の焼結状態に起因すると推測される。

GTLS 法は、少量生産型のマイクロ 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、セル作製、マイクロ SOFC としての発電性能評価、耐久試験などの評価が課題となる。

謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団からの一般研究助成により実施した研究に基づいていることを付記するとともに、同財団に感謝いたします。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茨城大学名誉教授 前川克廣氏、その他、本研究に従事した皆様に感謝する。

参考文献

- 1) 国立環境研究所温室効果ガスインベントリオフィシャルウェブサイト：<http://www-gio.nies.go.jp/index-j.html>
- 2) 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，（2002），184-230，オーム社。
- 3) 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化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，4-1（2011），36-45。

- 4) 例えば, (社) 日本セラミックス協会(編) : 環境調和型新材料シリーズ 燃料電池材料, (2007), 146-149, 日刊工業新聞社.
- 5) Singhal, S., C. : Advances in solid oxide fuel technology, *Solid State Ionics*, **135**, 1-4 (2000), 305-313.
- 6) Tietz, F., Buchkremer, H. -P., and Stover, D. : Components manufacturing for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 152-153 (2002), pp. 373-381.
- 7) Joo, J., H., and Choi, G., M. : Electrical conductivity of YSZ film grown by pulsed laser deposition, *Solid State Ionics*, **177**, 11-12 (2006), 1053-1057.
- 8) 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), 341-344.
- 9) 山崎和彦ら : レーザ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 学術講演会講演論文集, (2007. 9), 503-504.
- 10) Kazuhiko YAMASAKI and Katsuhiro 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.
- 11) 伊藤匠ら : レーザ焼結法によるセリア系電解質上への SOFC 用空気極膜の作製, 2013年度日本機械学会関東支部第20期総会・講演会, (2014. 3), #21119.
- 12) M. J. Jørgensen and M. Mogensen : Impedance of solid oxide fuel cell LSM/YSZ composite cathodes, *Journal of The Electrochemical Society*, **148**, 5 (2001), A433-A442.
- 13) Y. L. Liu, K. Thydén, M. Chen and A. Hagen : Microstructure degradation of LSM-YSZ cathode in SOFCs operated at various conditions, *Solid State Ionics*, **206**, 5 (2012), 97-103.
- 14) 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**, 9 (2010), 1243-1248.
- 15) 石川悠太ら : レーザ焼結法による固体酸化物形燃料電池用セリア系電解質薄膜形成, 第90回レーザ加工学会講演論文集, (2018. 12), 217.