

固体酸化物形燃料電池(SOFC)の電解質材料の開発

素材開発室 石川 宏美, 吉田 浩之

Development of Electrolyte Material for Solid Oxide Fuel Cell

Hiromi ISHIKAWA and Hiroyuki YOSHIDA

放電プラズマ焼結法を用いて $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9}$ の焼結を試みた結果, 荷重 30.8kN, 焼結温度 1173K で保持時間 3min により焼結体が作製できた。焼結温度のみを 1373K まで上昇させると焼結体は, 温度が高くなるほど素材粉末の白色からより濃い黒色へと着色した。一方, 焼結温度 1173K で焼結時間のみを長くした場合は, 焼結体の外観色に大きな変化は見られなかった。

1. はじめに

地球温暖化が深刻な国際問題として表面化し, その主因である CO_2 排出量の削減が不可欠となっている¹⁾。2000年の CO_2 排出は炭素換算で67億トンであったが, 2020年の CO_2 排出量は113億トンの70%増と予想されている²⁾。燃料電池は燃料の持っている化学エネルギーを直接, 電気エネルギーに変換するので, 熱エネルギーや運動エネルギーを介したボイラや内燃機関による発電と比較して, 発電効率が高く CO_2 の排出量も少ない。

現在開発されている燃料電池は電解質の違いにより固体高分子形, アルカリ形, 直接メタノール変換形, リン酸形, 熔融炭酸塩形, 固体酸化物形(SOFC)に分けられる³⁾。このうちSOFCは発電効率が最も優れているため, 大型発電所や分散型電源あるいは高効率コージェネレーション機器としての応用が期待できるが欠点も存在する。現在SOFCの電解質材料の主流はイットリア安定化ジルコニアであり, 動作温度が1273 近い高温のため, ヒートショックによる部材の破損や高温による構成部材の劣化が問題となっている。また, 高温での耐久性の高い材料を使用しなければならないため, 材料コストが高くなるという欠点がある。SOFC 作動温度の低下は, 構造部材の長寿命化および低コスト化につながり, SOFC 実用化の重要な鍵となる。動作温度の低温化を達成するには SOFC の構成部材の低温における電気伝導度を向上させることが大きな技術課題となる。

そこで本研究では SOFC 構成部材の一種である電解質材料を放電プラズマ焼結(SPS)法により作製することを目的として研究を行った。

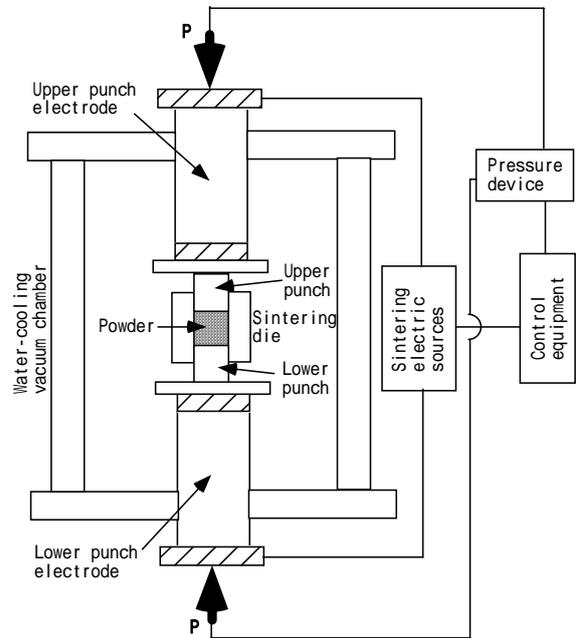


図1 SPS装置の概略図

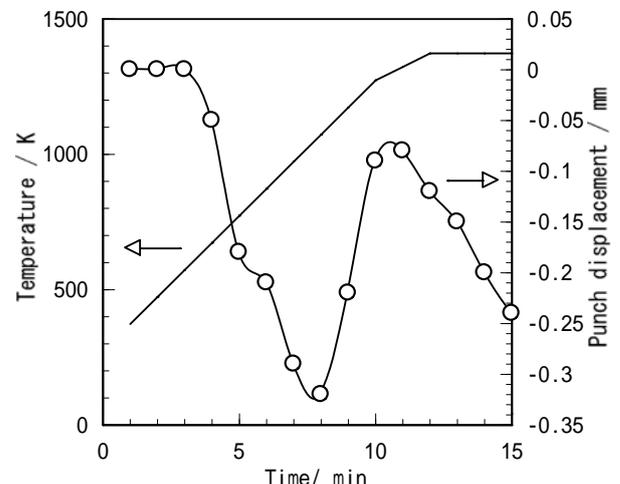


図2 パンチの変異量 (焼結温度 1373K)

2. 実験方法

粉末原料として市販品の CeO_2 粉末(純度 99.9%) と Y_2O_3 粉末(純度 99.9%) を用いた。これらの粉末を $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ と所定の組成となるよう秤量し混合した。なおこの混合粉末の色は白色である。粉末の焼結は図 1 に概略を示した SPS 装置を用い SPS 法で行った。混合粉末を内径 20mm のグラファイトダイに充填し、真空雰囲気中、上下方向に 30.8 kN の荷重を負荷しながらおよそ 100K/min で 1173, 1273, 1373K まで加熱後、3min 間保持した。この後パルス通電を停止して減圧雰囲気中で自然放冷した。また、加熱温度 1173K では保持時間のみを 5, 10 と 15min と変化させた。焼結体の密度はアルキメデス法で、結晶粒の観察は SEM を用いて行った。

3. 実験結果

図 2 に 1373K で焼結を行った時におけるパンチの変位量を示した。焼結開始から温度 1000K 近辺まで膨張、その後 1200K 近辺まで収縮が続いていた後に再び膨張へと変化している。この焼結体を図 3 に示したが、焼結体には割れが発生しており、外観の色も黒色へと変化している。そこで、焼結温度を変化させて焼結した試料を図 4 にまとめて示した。1173K 以外の全ての試料では割れが発生しており、外観色の黒色化は焼結温度が高いほど著しい。図 5 はこれらの焼結体の断面を SEM で観察した結果である。最も焼結温度が低い 1173K では焼結体の結晶粒の大きさは $1\mu\text{m}$ 以下で粒間の隙間も多い。一方、温度が上昇するにつれ、結晶粒の大きさは大きくなり 1373K では $1\mu\text{m}$ を超えており、粒間の隙間も減っている。図 6 にこれら焼結体の密度測定結果を示した。焼結体の密度は焼結温度の上昇とともに大きくなっており、図 5 の SEM 観察結果と一致する。



図 3 焼結体(焼結温度 1373K)

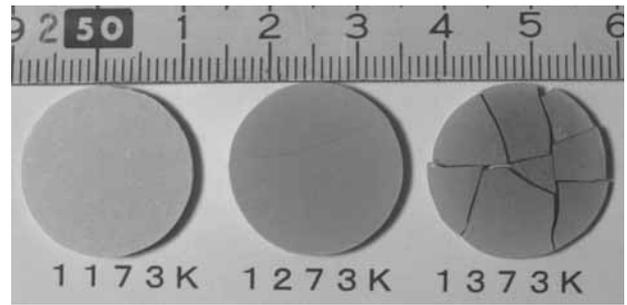
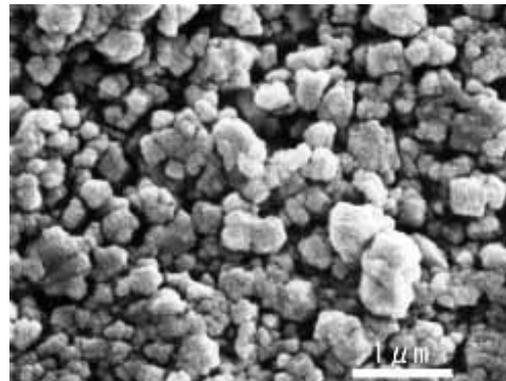
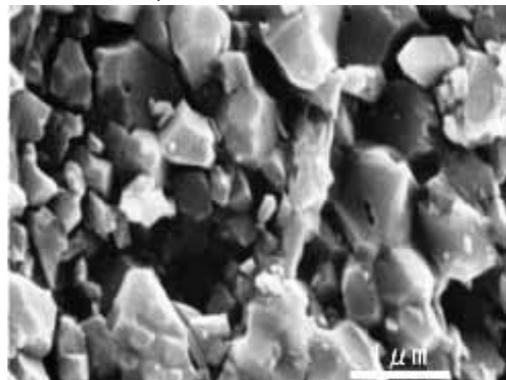


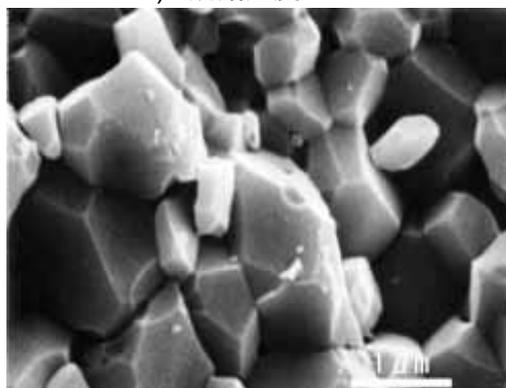
図 4 焼結温度の影響



a) 焼結温度 1173K



b) 焼結温度 1273K



c) 焼結温度 1373K

図 5 焼結温度の影響

図7に焼結温度 1173K で保持時間を 15min で焼結させた時のパンチの変位量を示した。室温から保持温度までのパンチの変位量の様子は、図2とほぼ同様の傾向を示しており、温度保持後は保持終了まで膨張を続けている。図8に焼結温度 1173K で保持時間を変化させて焼結した試料の外観をまとめて示したが、保持時間の変化による外観色への影響は見られない。図9にこれら焼結体のSEM観察結果の一部を示したが、保持時間は図5-a)に示した保持時間3minと比較すると、保持時間が長くなるにつれ結晶粒サイズは大きくなり、粒間の隙間が減っている。図10は焼結温度の保持時間が密度に与える影響を示しているが、焼結温度が長いほど密度は大きくなっており、図9のSEM観察結果と良い一致を示している。

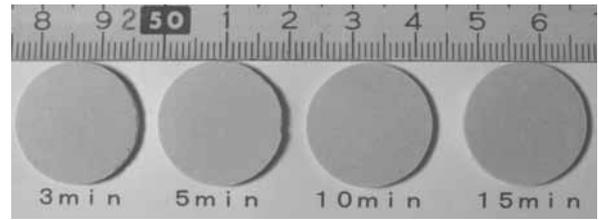
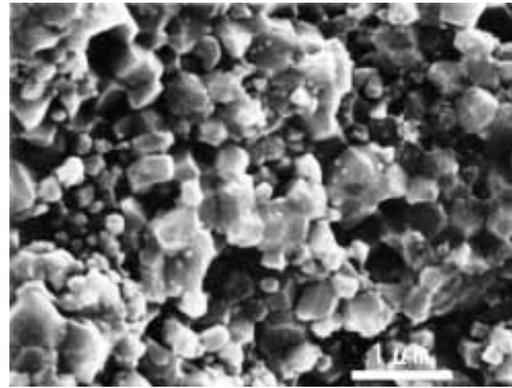
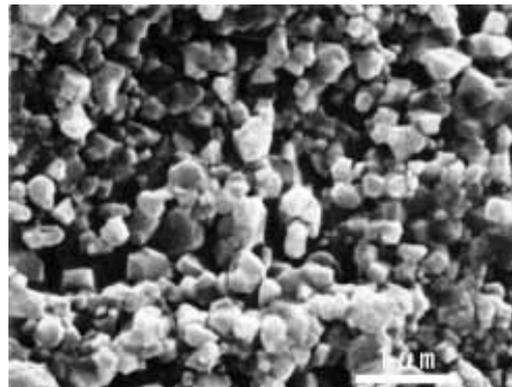


図8 保持時間の影響



a) 保持時間 10min



b) 保持時間 15min

図9 保持時間の影響

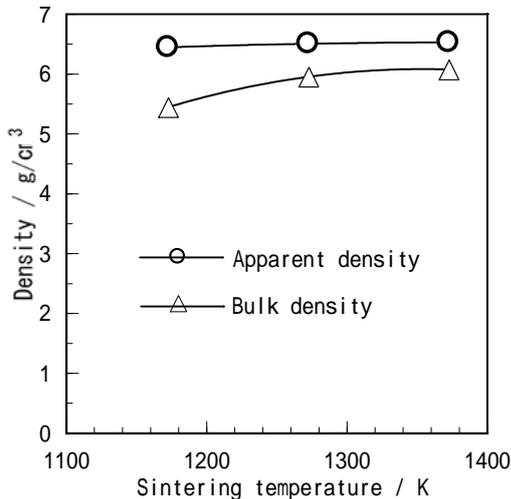


図6 焼結温度が密度に与える影響

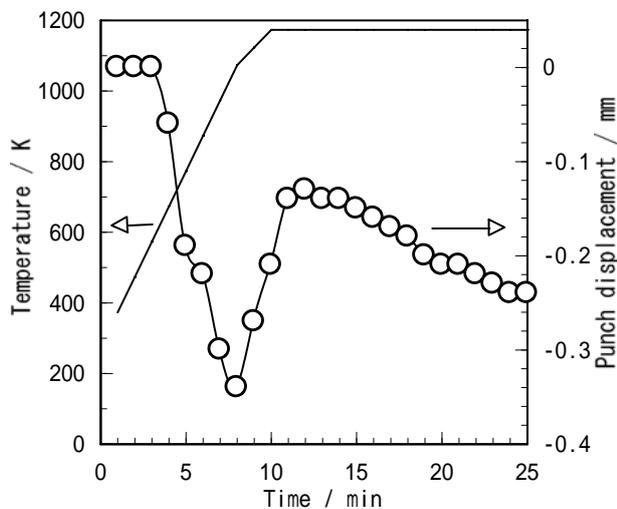


図7 パンチの変位量
(焼結温度 1173K, 保持時間 15min)

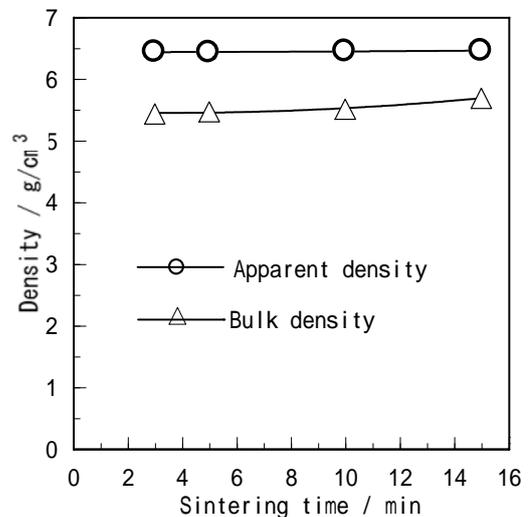


図10 焼結保持時間が密度に与える影響

4. おわりに

放電プラズマ焼結法を用いて $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ の焼結を試みた結果、以下の様な結論を得た。

$\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ の焼結を放電プラズマ焼結法を用いて 30.8 kN の負荷で焼結する場合、焼結温度 1173K の温度で 3min 間保持することにより焼結できる。

焼結温度が高ければ高いほど焼結体は黒色へと着色した。

焼結体の密度および結晶粒の大きさは、焼結温度およびその保持時間が長いほど大きくなった。

参考文献

- 1) 橋本功二，熊谷直和，泉屋宏一，目黒眞作：表面技術，54，845(2003)
- 2) 佐藤登：表面技術，54，858(2003)
- 3) 本間琢也：表面技術，53，566(2002)