

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

The Development of the Electrolyte Material for the Solid Oxide Fuel Cell

Hiromi ISHIKAWA and Hiroyuki YOSHIDA

放電プラズマ焼結法を用いて CeO_2 単身, $[\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}]\text{O}_{2-\delta}$ と $[\text{ZrO}_2\text{3CeO}_2\text{7}]\text{Y}_2\text{O}_3\text{0.2ZrO}_2$ の焼結を試みた結果, 焼結温度 1673K で 3 分間保持することにより焼結体が作成できた。しかし, 焼結体の結晶粒サイズは, グラファイトダイの上下方向で相違が見られた。焼結体の硬さを測定したところ, 最も硬さが大きいのは $[\text{ZrO}_2\text{3CeO}_2\text{7}]\text{Y}_2\text{O}_3\text{0.2ZrO}_2$ で, 648HV であった。

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 1000°C 近い高温のため, ヒートショックによる部材の破損や高熱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) 法により作成することを目的として研究を行った。

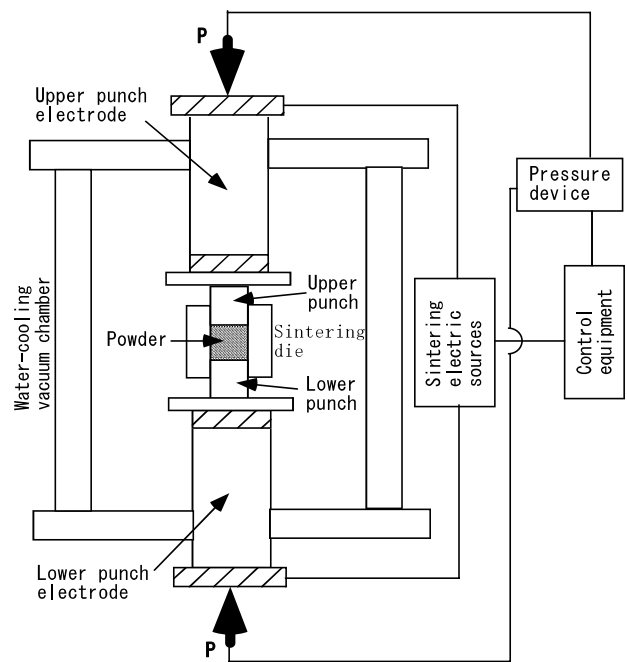


図 1 SPS 装置の概略図

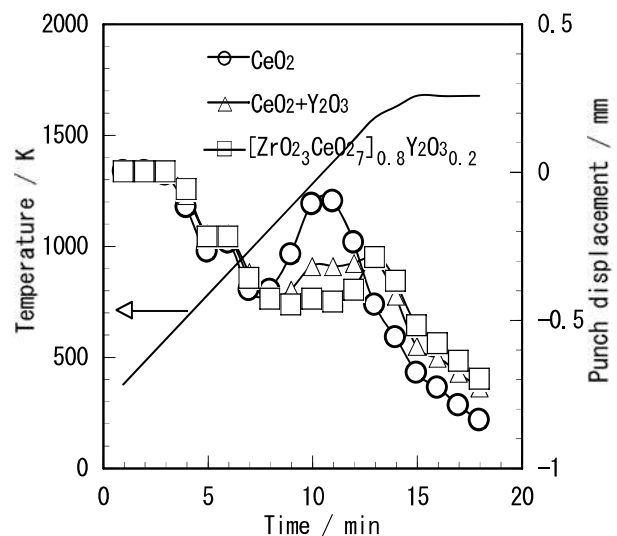


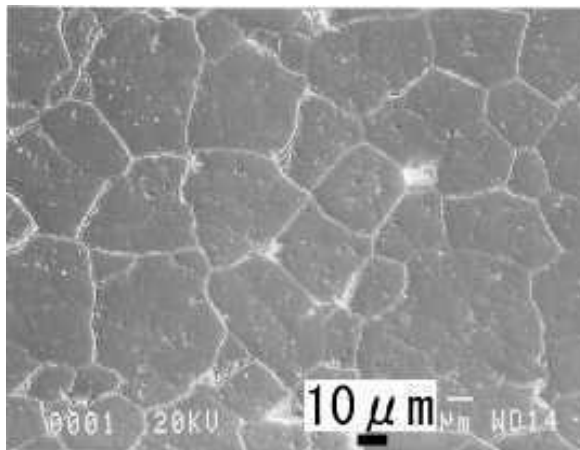
図 2 パンチの変異量

2. 実験方法

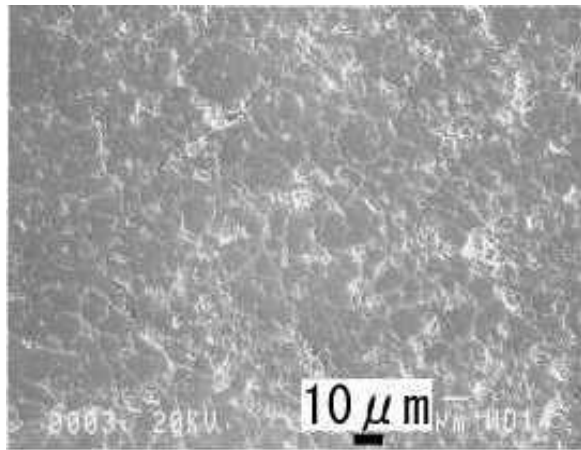
粉末原料として市販品の CeO_2 粉末 (純度 99.9%), ZrO_2 粉末 (純度 98%) と Y_2O_3 粉末 (純度 99.9%) を用いて, それぞれ CeO_2 , $[\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}]_{0.2-\delta}$ と $[\text{ZrO}_{2.3}\text{CeO}_{2.7}]\text{Y}_2\text{O}_{3.0.2}\text{ZrO}_2$ と所定の組成となるよう秤量し乳鉢で混合した。粉末の焼結は図 1 に概略を示した SPS 装置を用い SPS 法で行った。混合粉末を内径 20mm のグラファイトダイに充填し, 真空雰囲気中, 上下方向に 18.5 kN の荷重を負荷しながらおよそ 100K/min で 1673K まで加熱して 3 分保持し, その後パルス通電を停止して減圧雰囲気で自然放冷した。焼結体は SEM 観察および試験力 2.942N にてマイクロビッカース硬さにより評価した。

3. 実験結果

図 2 に焼結時におけるパンチの変位量を示した。全ての混合粉末で焼結開始 8 分, 温度 1100K 近辺で収縮が進み, 収縮は 1300K 近辺まで続いている。これらの焼結体をダイから取り出したところ全て



a) 粗粒



b) 細粒

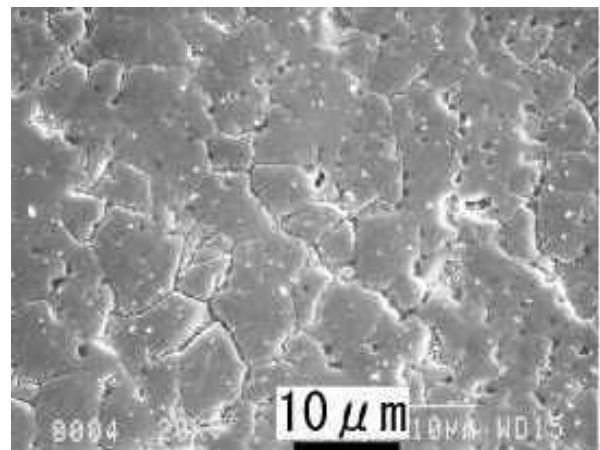
図 3 CeO_2

の焼結体で割れが発生していた。焼結体の断面を SEM により観察した結果を図 3, 4 および 5 に示した。焼結体の断面の結晶粒サイズは, グラファイトダイの上下方向で相違が見られた。図 6 に結晶粒サイズが硬さにおよぼす影響をまとめた結果を示した。全ての焼結体で結晶粒サイズの大きい方が硬さも大きくなっている。最も硬さが大きいのは $[\text{ZrO}_{2.3}\text{CeO}_{2.7}]\text{Y}_2\text{O}_{3.0.2}\text{ZrO}_2$ で, 648HV であった。これは焼結が進むにつれ結晶粒サイズが大きくなり, 同時に硬さも大きくなったと考えられる。このことはグラファイトダイの上下方向で温度差が存在することを示しており, 均一な焼結体を作成するためには, 焼結条件の検討が必要である。

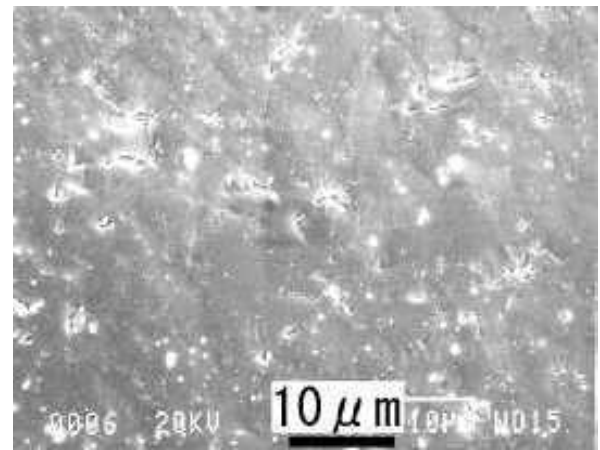
4. おわりに

放電プラズマ焼結法を用いて CeO_2 単身, $[\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}]_{0.2-\delta}$ と $[\text{ZrO}_{2.3}\text{CeO}_{2.7}]\text{Y}_2\text{O}_{3.0.2}\text{ZrO}_2$ の焼結を試みた結果, 以下の様な結論を得た。

① CeO_2 , $[\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}]_{0.2-\delta}$ と $[\text{ZrO}_{2.3}\text{CeO}_{2.7}]\text{Y}_2\text{O}_{3.0.2}\text{ZrO}_2$ の焼結を放電プラズマ焼結法を用いて焼結する場合,



a) 粗粒

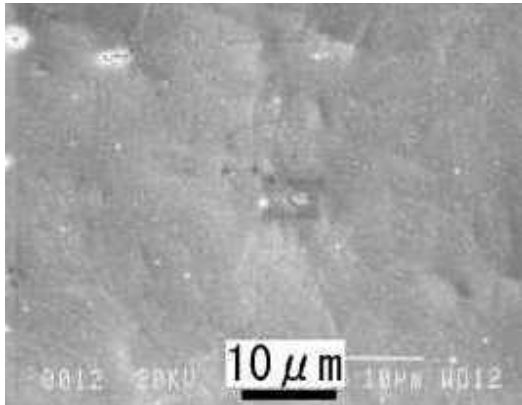


b) 細粒

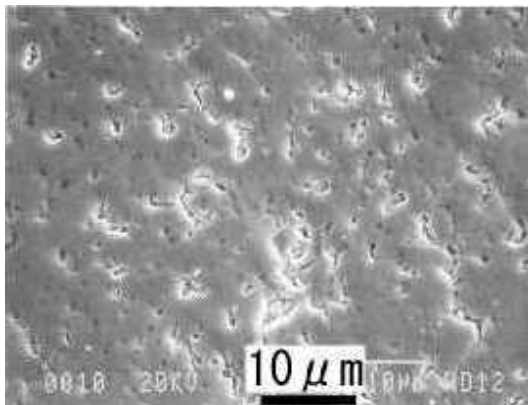
図 4 $[\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}]_{0.2-\delta}$

焼結温度 1673K で 3 分間保持することにより焼結体が作成できる。しかし、焼結体の結晶粒サイズは、グラファイトダイの上下方向で相違が見られた。

②最も硬さが大きいのは $[\text{ZrO}_2\text{3CeO}_2\text{7}]\text{Y}_2\text{O}_3\text{0.2ZrO}_2$ で、648HV であった。



a) 粗粒



b) 細粒

図 5 $[\text{ZrO}_2\text{3CeO}_2\text{7}]\text{Y}_2\text{O}_3\text{0.2ZrO}_2$

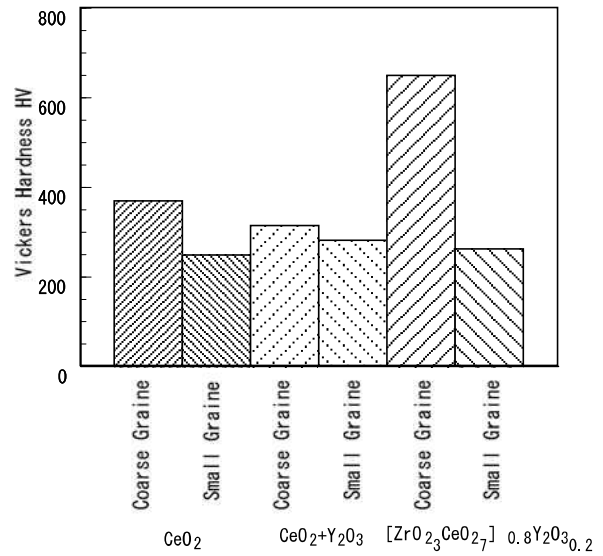


図 6 焼結体の硬さ

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)