

# 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

## Development of Electrolyte Material for Solid Oxide Fuel Cell

Hiromi ISHIKAWA

放電プラズマ焼結法を用いて  $\text{CeO}_2$  単身、 $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  の焼結を試みた結果、焼結温度 1273K 以上の温度で3分間保持することにより結晶化が確認できた。しかし焼結温度が高くなると焼結体は材料粉末の白色から黒色へと変色した。この原因を EPMA による定性分析、面分析、 $0\text{K}$  線を用いた状態分析により調査したが、原因は明らかにできなかった。

### 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  $\text{CO}_2$  排出量の削減が不可欠となっている<sup>1)</sup>。2000年の $\text{CO}_2$ 排出は炭素換算で67億トンであったが、2020年の $\text{CO}_2$ 排出量は113億トンの70%増と予想されている<sup>2)</sup>。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 $\text{CO}_2$ 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(以下SOFCと略)に分けられる<sup>3)</sup>。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。昨年度、SOFC構成部材の開発を目的として、放電プラズマ焼結(以下SPSと略)法を用いて $\text{CeO}_2$ 単身および $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ の焼結を試みた。その結果、どちらの素材も焼結温度が高くなると、焼結体は材料粉末の白色から黒色へと着色した。

そこで本研究ではSPS法を用いて $\text{CeO}_2$ 単身および $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ を焼結し、焼結体の黒色変化の原因を明らかにすることを目的として研究を行った。

### 2. 実験方法

粉末原料として市販品の $\text{CeO}_2$ 粉末(純度99.9%)と $\text{Y}_2\text{O}_3$ 粉末(純度99.9%)を用いて、それぞれ $\text{CeO}_2$ 単身および $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ と所定の組成となるよう秤量し混合した。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

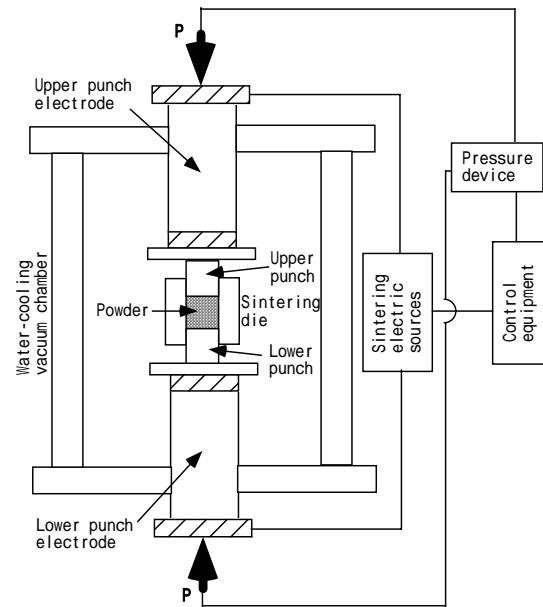


図1 SPS装置の概略図

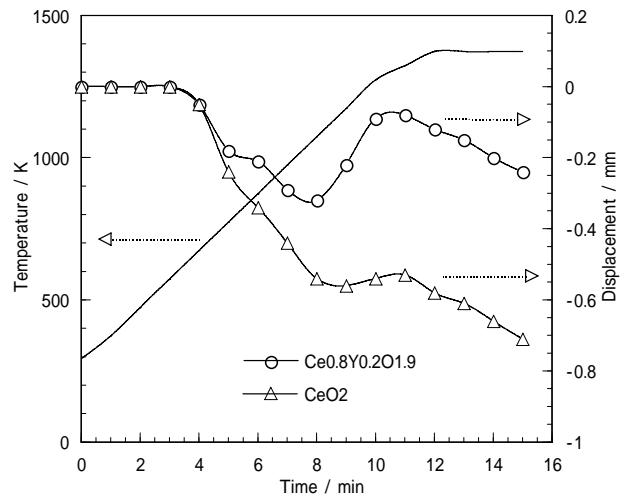


図2 パンチの変異量

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 30.8kN の荷重を負荷しながらおよそ 100K/min で焼結温度まで昇温した。焼結温度は  $\text{CeO}_2$  単身が 1073, 1173, 1273, 1373K の 4 種、 $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  が 1173, 1273, 1373 の 3 種とし、焼結温度は 3 分間保持とした。そ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。この焼結体を走査型電子顕微鏡（以下 SEM と略）および電子線マイクロアナライザー（以下 EPMA と略）を用いて観察した。

### 3. 実験結果

図 2 に 1373K で焼結を行った時の  $\text{CeO}_2$  単身および  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  それぞれのパンチの変位量を示した。両者を比較するとパンチの変位量に違いが見られるが、どちらも温度 1200K 近辺で収縮が開始し、収縮は 1300K 近辺まで続いている。作製された焼結体を図 3 に示したが、 $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  の 1173K 以外ですべての焼結体で割れが発生している。

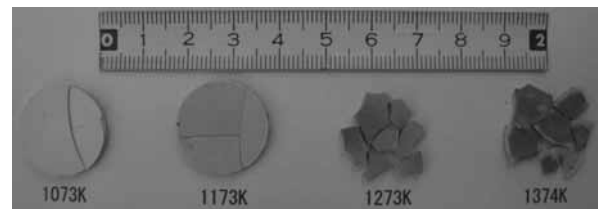
また  $\text{CeO}_2$  単身および  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  とともに、焼結温度が高いほど焼結体は黒色に変色していた。さらに  $\text{CeO}_2$  単身の 1374K での焼結体を詳細に観察すると、図 4 に示した様に表側と裏側で黒色化の程度が異なっていた。そこでこの焼結体の断面を観察した結果を図 5 に示したが、表側中央部で黒色化が進んでいる。

さらに SEM を用いて  $\text{CeO}_2$  単身断面の観察を行った結果を図 6 に示した。焼結温度が 1273K を超えると結晶化が進み、温度の上昇につれて結晶サイズが大きくなっている。これは図 2 に示したパンチの収縮側への移動の位置とほぼ一致する。また焼結温度 1373K では、黒色化の進んだ部分の結晶サイズは  $2\mu\text{m}$  程度であるのに対して、黒色化の小さい部分では  $1\mu\text{m}$  程度と結晶の成長スピードが遅くなっている。

SPS 法では高温高真空中で焼結するため酸化物の還元反応が生じると言われている<sup>4)</sup>。この還元反応が黒色化の原因ではないかと推測して、 $\text{CeO}_2$  単身の焼結体断面の最も変色が進行している部分で、EPMA を用いて標準感度法により分析を行った。なお分析に先立って分析対象面にはカーボンコーターにより C をコーティングした。 $\text{CeO}_2$  単身であるので当然のことながら定性分析結果で検出された元素は Ce, O のみであった。また定量結果を図 7 に示したが、各プロットは 3 回測定した結果の平

均値を示している。また、参考に焼結前の粉末を分析した結果を表 1 に示した。酸素のモル濃度は焼結温度にかかわらず 70%程度で一定の値を示しており、粉末の測定結果とほぼ一致する。さらに図 5 で示した試料断面の表裏で黒色化の程度が異なる試料に関して面分析を行った。分析は図 8 に示す面において行い、その結果を図 9 に示した。試料断面の色の变化と元素分布には相関が見られない。

そこでさらにこの試料の黒色部に関して状態分析を試みた。測定した特性 X 線は O K 線で、その結果を図 10 に示したが、波形に明確な相違はみられない。



a)  $\text{CeO}_2$  単身



b)  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$

図 3 焼結体外観



図 4  $\text{CeO}_2$  単身の外観  
(左：表側，右：裏側)

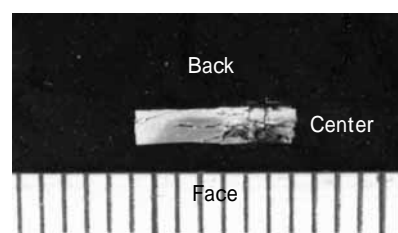
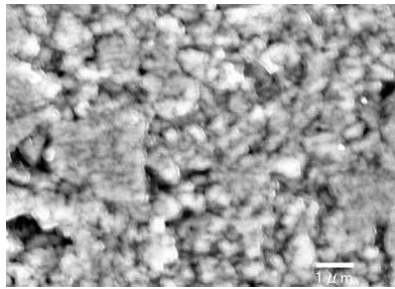
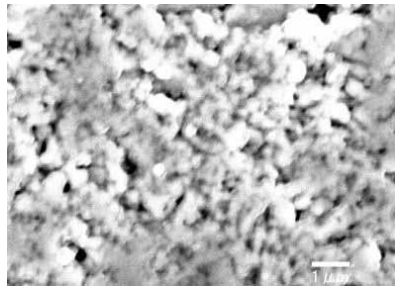


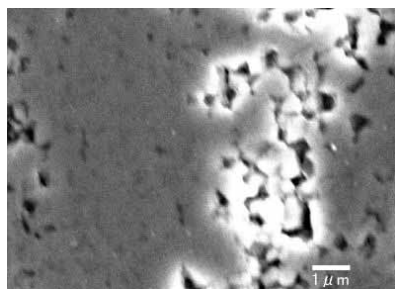
図 5  $\text{CeO}_2$  単身の断面



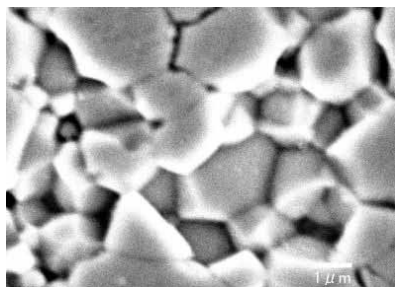
a) 1073K



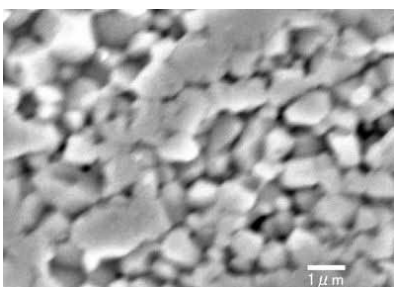
b) 1173K



c) 1273K



d) 1373K (変色:多)



e) 1373K (変色:小)

図6 断面観察結果

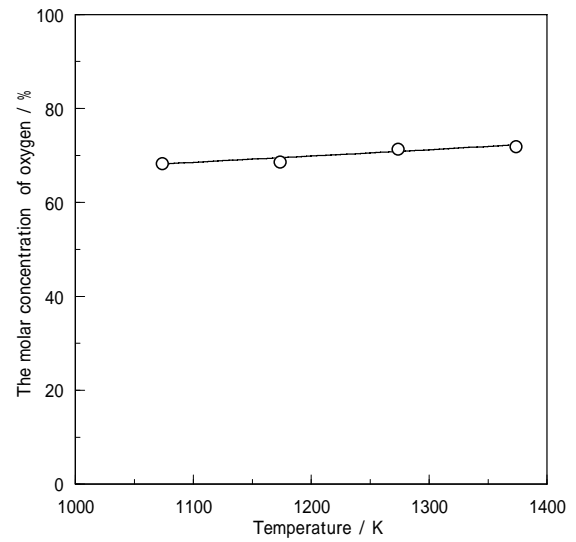


図7 焼結温度による酸素濃度の変化

表1 分析結果 (Mol%)

	Ce	O
粉末 (理論値)	33.3	66.7
粉末 (測定値)	32.8	67.2

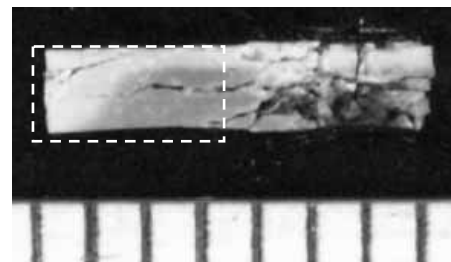


図8 面分析の位置

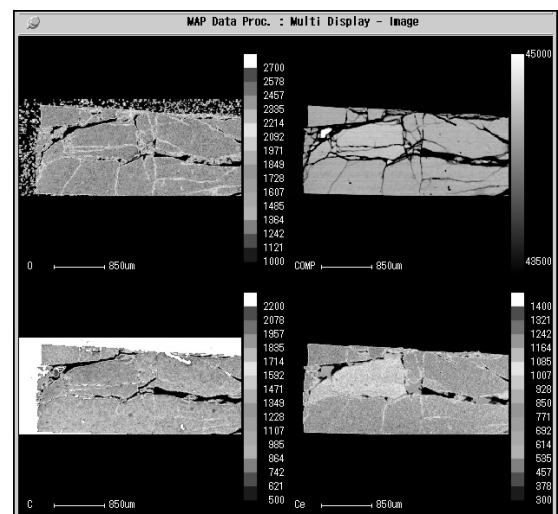


図9 面分析結果

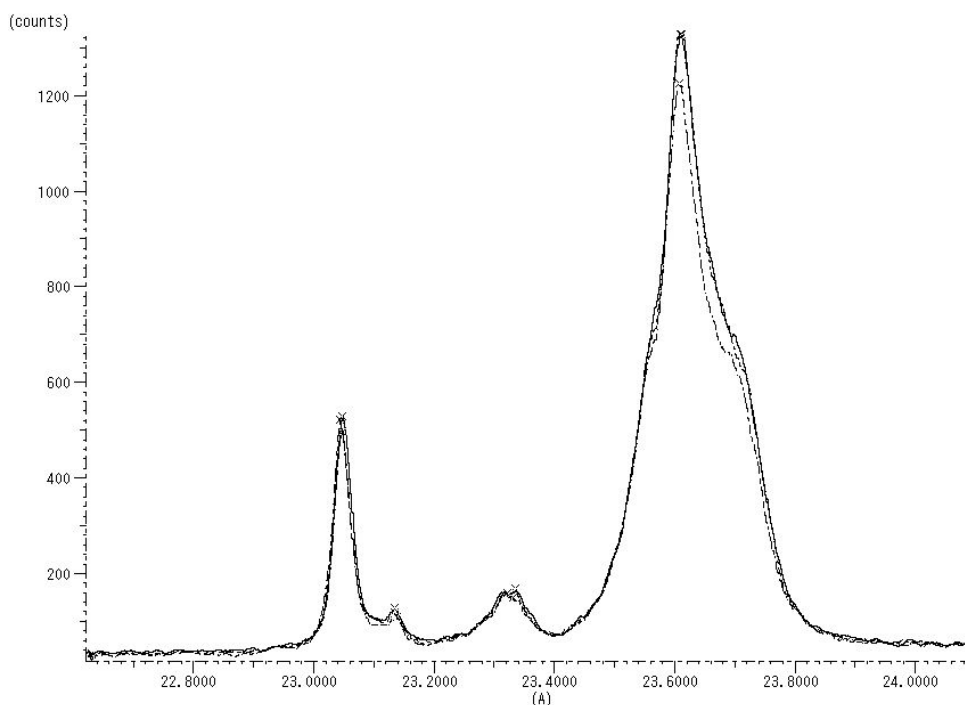
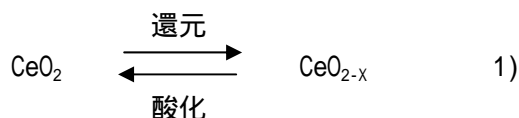


図 10 状態分析結果

- : CeO<sub>2</sub> 単身の焼結温度 1373K (変色:多)
- : CeO<sub>2</sub> 単身の焼結温度 1373K (変色:小)
- · - · - · : Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> の焼結温度 1373K

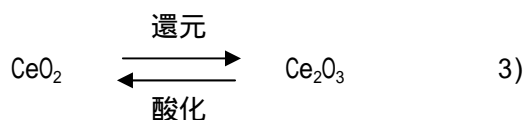
CeO<sub>2</sub> の酸化還元反応は次式で表される。



CeO<sub>2</sub> の蛍石型の構造を保ったままでは、



間の価数変化に伴う電荷を補償するように、最大 X=0.125 に相当する格子電子が放出される<sup>5)</sup>。一方、高温高真空では蛍石型から次式に示した



La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 型への結晶構造の大幅な変化を引き起こすが、冷却時には CeO<sub>2</sub> に戻ってしまう<sup>6)</sup>。このため焼結中に式 3) の反応が生じたとしても、冷却して大気中に焼結体を取り出した時点で、X のとりうる値は 0.125 が最大となる。X の値が非常に小さかったため、EPMA で確認できなかったのではないと思われる。

#### 4. おわりに

放電プラズマ焼結法により CeO<sub>2</sub> 単身, Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>

の焼結を試みた結果、以下の様な結論を得た。

- 1) CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> 粉末を放電プラズマ焼結法により焼結する場合、焼結温度 1273K 以上の温度で 3 分間保持することにより結晶化が進行する。
- 2) 焼結温度が高くなると焼結体は材料粉末の白色から、黒色へと着色した。この原因を EPMA を用いた定性分析, 面分析, O K 線を用いた状態分析により試験したが、原因は明らかにできなかった。

#### 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)
- 4) 尾崎公洋, 他 3 名; 春季大会粉体粉末冶金, 4-38B (2002)
- 5) 町田正人, 池上啓太; 金属, 78, 767 (2008)
- 6) 吉村昌弘; 季刊化学総説「珍しい原子状態」, No. 3, 学会出版センター, 128 (1988)