

## 燃料電池用酸化物材料の製造技術

素材開発部 ○吉村幸雄

### 1. はじめに

燃料電池は、燃料中の水素と空気中の酸素を化学反応させて電気を取り出す化学電池である。そのため、発生するのが電気と水、それに熱というクリーンな発電システムである。この燃料電池は、イオン導電体である電解質材料の種類によって、固体高分子形 (PEFC)、リン酸形 (PAFC)、熔融炭酸塩形 (MCFC)、固体酸化物形 (SOFC) に分類される。その中でも、SOFCは下記の特徴を有することから次世代の発電システムとして注目されている。

- ・他の種類の燃料電池に比べ、発電効率が50～60%と最も高い。
- ・構成する材料が全て固体 (セラミックス) のため、取り扱いが容易であり、低コスト化が図られる。
- ・多くの種類の燃料 (水素、天然ガス、灯油など) が使用できる。

現在、SOFCの実用的な開発が進むなか、大型で緻密な構造を持つ電解質材料が求められている。そこで、本研究では出発原料と焼結特性を把握することで、大型の電解質材料の製造技術を開発した。電解質材料としては、高い酸化物イオン導電性を有するサマリウム固溶セリア (SDC) を取り上げた。

### 2. 実験方法

#### 2. 1 SDC焼結体の作製

電解質材料の出発原料として、(A) シュウ酸塩共沈法、(B) 酸化物混合法による2種類の原料を用い、 $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ の組成を持つサマリウム固溶セリア (SDC) の焼結体を作製した。シュウ酸塩共沈法 (A) による合成は、硝酸セリウムと硝酸サマリウムの混合溶液をシュウ酸に滴下し共沈させた。この沈殿物を大気中、600℃で仮焼することで原料粉を得た。一方、酸化物混合法 (B) は、酸化セリウム ( $CeO_2$ ) と酸化サマリウム ( $Sm_2O_3$ ) をモル比でCe : Sm = 4 : 1となるようにボールミルで混合し、原料粉とした。その後、作製した (A)、(B) の原料粉を大小2つの種類 (直径10 mm, 直径150 mm) に加圧成形し、1300～1550℃で大気中にて焼結を行った。

#### 2. 2 電解質材料の評価

上記で作製したSDC焼結体について、次に示す測定と観察を行った。密度はアルキメデス法で測定し、結晶相はX線回折 (XRD) で同定した。焼結体の微構造は走査電子顕微鏡 (SEM) による観察を行った。

### 3. 結果

#### 3. 1 サマリアーセリア系の反応

原料 (A) を600～1500℃で焼結したときのX線回折パターンでは、焼結温度によらずサマリウム固溶セリア (SDC) の単一相を示した。原料 (B) を1200～1500℃で焼結したときのX線回折パターンは、立方晶の $CeO_2$ と単斜晶の $Sm_2O_3$ の2つのピークが検出された。1200～1400℃の焼結では、立方晶の $Sm_2O_3$ が同定された。しかしながら、1500℃の焼結では $CeO_2$ 固溶体のみ回折パターンが得られた。これは、1500℃の焼結温度で原料 (B) の $Sm_2O_3$ が $CeO_2$ 中に固溶したことを示している。

### 3. 2 サマリウム固溶セリア粉体と混合粉の焼結性の比較

図1に各焼結温度における原料(A)と(B)から成形した焼結体の相対密度を示す。原料(A)では1400~1550℃で高い相対密度を示した。原料(A)による直径150 mmの大型成形体でも高い焼結性を示し、1550℃では98%以上の相対密度となった。小型(直径10 mm)と大型(直径150 mm)のどちらにおいても焼結後に割れや反りは見られなかった。原料(B)による成形体の相対密度は1450℃以下では低かったが、1500~1550℃では向上した。1500~1550℃における焼結温度で、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ が原料(B)中の $\text{CeO}_2$ に固溶している。それによりSDCの高密度化が促進されたためである。原料(B)を用いても割れや反りのない大型(直径150 mm)の固体電解質を得ることができた。

図2に1500℃で焼結した直径10 mmのSDC焼結体の微細構造を示す。1300℃で焼結した原料(A)と原料(B)では1 μmより小さな粒子を持った多孔質構造であった。焼結温度を1500℃と上昇させると、原料(A)による成形体(a)は1~2 μmのSDC結晶粒を持つ緻密な焼結体へ変化した。原料(B)は緻密な微細構造(b)において幅広い結晶粒分布(0.1~2.5 μm)が得られた。これより原料(A)からの成形体は、原料(B)よりも均一な微細構造であることが分かった。

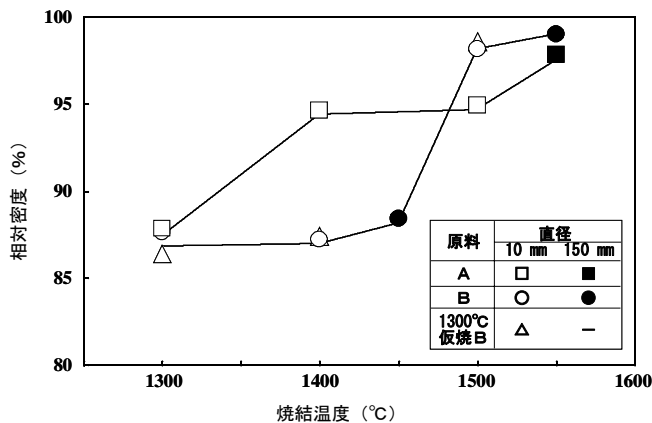


図1 焼結体の相対密度

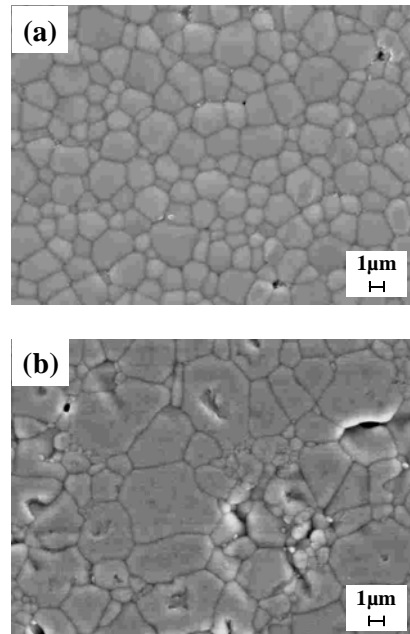


図2 1500℃で焼成したSDCの微構造

### 4. おわりに

$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ の組成を持つ固体電解質を得るために、シュウ酸塩共沈法によるサマリウム固溶セリア(原料A)と $\text{Sm}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ の機械的な酸化物混合法(原料B)の2種類の原料を直径10 mmと直径150 mmに成形し、1300~1550℃で焼結を行った。その結果、下記のことが分かった。

- (1) 原料(A)では600~1550℃の焼結温度で $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ のみの生成相を得た。原料(B)では1200~1400℃の焼結温度で、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ と $\text{CeO}_2$ の両方の結晶相を確認した。しかし、1500~1550℃で焼結することで $\text{Sm}_2\text{O}_3$ が $\text{CeO}_2$ と反応し、 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ の固溶体になることが分かった。
- (2) 1300~1450℃の焼結温度では、原料(A)は原料(B)よりも高い相対密度を示した。原料(B)のSDCは、1500~1550℃の焼結温度で緻密化した。原料(A)と(B)において、割れや反りがなく、大型(直径150 mm)で緻密な構造を持つ固体電解質を得ることができた。
- (3) 1500℃で焼結後、原料(B)よりも原料(A)からの成形体の方が、均一(1~2 μm)な結晶粒を持つ緻密な微細構造となることが分かった。