

# 固体電解質の焼結挙動

吉村幸雄\*

## Sintering Behavior of Solid Electrolyte Disk

Yukio YOSHIMURA

$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ の組成を持つサマリウム固溶セリア (SDC) の原料粉をシュウ酸塩共沈法 (原料A) と酸化物混合法 (原料B) により合成した。この2種類の原料を用いた生成相と焼結性の比較を行った。原料Aは600~1550°Cの焼結温度でSDC単一相が確認されたが、原料Bでは1500°C以上で単一相になることが分かった。また、焼結密度は原料Aが原料Bより1300~1450°Cの温度域で高かったが、1500°C~1550°Cでは原料Bが向上した。両方の原料を加圧成形し、1550°Cで焼結することで、割れや反りのない大型 (直径150mm) で高密度 (>98%) なSDC固体電解質を製造できた。

**Keyword :** セリア固溶体, 焼結, 密度, 格子定数, 微構造

### 1. 緒言

燃料電池は、水の電気分解の逆反応であり、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、環境汚染物質であるNO<sub>x</sub>やSO<sub>x</sub>などの排出もなく、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。また、ガスタービン方式のように発電時に伴う駆動部を持たないため、騒音や振動がなく、静かな作動ができるとともに、可動部の経年劣化などの課題も少ない。燃料電池は、イオン伝導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<sup>1)</sup>される。その中でも、SOFCは以下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の中で、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。
- ・作動温度が800~1000°Cと高いため、排ガスの熱利用も可能である。

現在、SOFCの高い発電出力及び実用的な研究・開発が進むなか、電解質における出力損失を低減させるため、大型 (大面積) で緻密な構造を持つ電解質材料の製造が求められている。通常、大型の粉体成形体は、焼結後に微細構造の不均一により反りや割れが生じる。これらの影響は、広い面積や薄い固体電解質を作製する上で排除することが必要である。

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、大型で緻密な固体電解質材料の製造技術を開発した。電解質材料としては、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) よりも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)<sup>2)</sup>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、シュウ酸塩共沈法 (原料A) と酸化物混合法 (原料B) 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 (原料A) による原料の合成は、室温で0.2M硝酸セリウムと0.2M硝酸サマリウムの混合溶液を0.4Mシュウ酸溶液中に滴下し共沈させた。この沈殿物を600°Cで仮焼することで、SDC合成粉体を得た。その後、SDC粉体を直径3mmのアルミナボールを用い、回転数80rpm、24時間の乾式ボールミル粉碎をした。一方、原料Bは、市販されているSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCeO<sub>2</sub>の酸化物粉末 (日本イットリウム株式会社) をモル比でCe : Sm = 4 : 1となるように混合した。乾式で直径10mmのアルミナボールを用い、回転数80rpm、60時間でボールミル混合を施した。用いたそれぞれの粉体の純度は、CeO<sub>2</sub> : (>99.99%), Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : (>99.99%) である。

このように合成した共沈法によるサマリウム固溶セリアの原料AとSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCeO<sub>2</sub>を混合した原料Bを用いて、大小2つの種類 (直径10mm×厚さ2mm, 直径150mm×厚さ7mm) に加圧成形をした。加圧には、小さい方は一軸方向、大きい方は等軸方向に196MPaで加圧した。その後、大気中にて、1300~1550°C、6時間で焼結を行いSDC焼結体を作製した。焼結のための電気炉には、ガス置換型高温熱処理炉 ((有)

\*素材開発部

九州熱学 KNJ-H20S, 競輪補助) を用いた。

2. 2 電解質材料の評価

シュウ酸塩共沈法(原料A)で合成した固溶体の性状は、X線回折装置(XRD, 理学電機(株) RAD-II B)と示差熱分析装置(理学電機(株) TG8110)で確認した。また、粉体の比表面積はBET法により((株)島津製作所 micromeritics Flou Sorb II 2300)測定した。焼結体の密度はアルキメデス法により測定した。結晶相は、Cuターゲット(波長 0.15405 nm)を用いたX線回折(XRD, 理学電機(株)RAD-II B)により 2°/minで同定した。SDCの格子定数は、NaCl(50mass%)を内部標準試料とし、0.5°/minで測定した。SDC焼結体の微細構造は、表面を1μmのダイヤモンドペーストで研磨した後、各焼結温度より100°C低い温度で1時間熱エッチングし、走査電子顕微鏡(FE-SEM, 日本電子(株)JSM-6330F)での観察と電子プローブマイクロアナライザ(EPMA, 日本電子(株)JXA-8621MX)による分析を行った。

3. 結果及び考察

3. 1 サマリウム-セリア系の反応

BETによる測定では、シュウ酸塩共沈法(原料A)で合成し、600°C仮焼後にボールミルで粉砕した後のSDCの比表面積は41.7m<sup>2</sup>/g、等価球状粒子の直径は20nmであった。一方、原料Bに用いた酸化物粉体は、それぞれ、CeO<sub>2</sub>:比表面積1.9m<sup>2</sup>/g(比表面積相当径438nm), Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:比表面積1.8m<sup>2</sup>/g(比表面積相当径455nm)であった。

図1に600~1500°Cで原料Aを焼結したときのX線回折パターンを示す。焼結温度によらずサマリウム固溶セリアの単一相を示した。

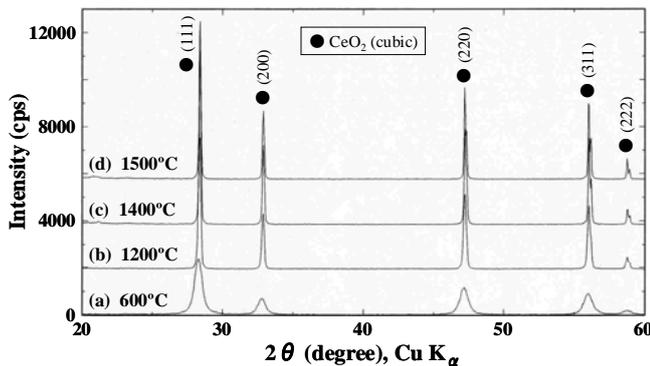


図1 原料Aを600~1500°Cで焼結したときのX線回折パターン

図2に1200~1500°Cで原料Bを焼結したときのX線回折パターンを示す。混合した状態では、立方晶のCeO<sub>2</sub>と単斜晶のSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の2つのピークが検出された。1200~1400°Cの焼結では、立方晶のSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が同定された。しかしながら、1500°C

の焼結ではCeO<sub>2</sub>固溶体のみ回折パターンが得られた。これは、1500°Cの焼結温度で原料BのSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がCeO<sub>2</sub>中に固溶したことを示している。

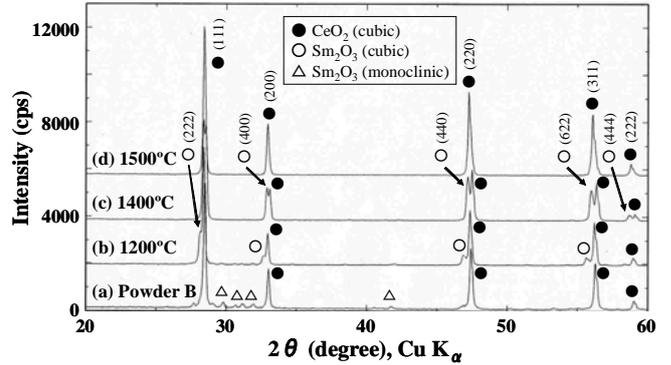


図2 原料Bを1200~1500°Cで焼結したときのX線回折パターン

図3に焼結温度における原料AとBによるSDCの格子定数を示す。図3における原料B中のSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の格子定数は、測定値の1/2をプロットした。原料Aは600~1500°Cの広い焼成温度範囲で、0.5435nmの一定した格子定数を与えた。Ce<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub>の組成を持つSDCの格子定数は(1)式によって表される<sup>3)</sup>。

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}} [x r_1 + (1-x) r_2 + (1-0.25x) r_3 + 0.25x r_4] \cdot 0.9971 \quad \dots (1)$$

ここで、aは格子定数、r<sub>1</sub>, r<sub>2</sub>, r<sub>3</sub>及びr<sub>4</sub>はそれぞれサマリウムイオンの半径(0.1079nm)、セリウムイオン半径(0.097nm)、酸化物イオン半径(0.138nm)、酸素イオン空孔の半径である。r<sub>4</sub>に関しては、Hongらが報告<sup>4)</sup>している0.1164nmの値を用いた。係数の0.9971は、純粋なセリア(0.5411nm; JCPDS No. 43-394)で測定した格子定数とイオン半径を基に算出された格子定数(0.5427nm)の比を与えた。原料AのSDCから測定された格子定数を(1)式に代入し、Smの固溶量(x)を求めた。xは0.19と与えられ、シュウ酸溶液中で混合した金属塩の比とよく一致した。

焼結した原料BのCeO<sub>2</sub>の格子定数は、1400°C以下で0.5415nmとなり、原料Aに比べて小さかった。この値から求めたSmの固溶量は、(1)式でx=0.02となった。この温度ではSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がCeO<sub>2</sub>中に十分に固溶していないことが示される。しかしながら、1500°C焼結では格子定数が0.5440nmへ変化し、原料AのSDCの値に近くなった。この格子定数から導いたSmの固溶量は、(1)式でx=0.23となり、初めに混合したCeO<sub>2</sub>とSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の割合にほぼ一致した。一方、原料BにおけるSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の格子定数は、焼結温度の上昇にともない減少した。これは1200~1400°CでSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中にCeO<sub>2</sub>が固溶していること

を示している<sup>5)</sup>。1500℃での焼結ではX線回折(図2)パターンよりSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が確認されない。これらのことから、1500℃の焼結温度でCeO<sub>2</sub>中にSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が固溶したことが示される。

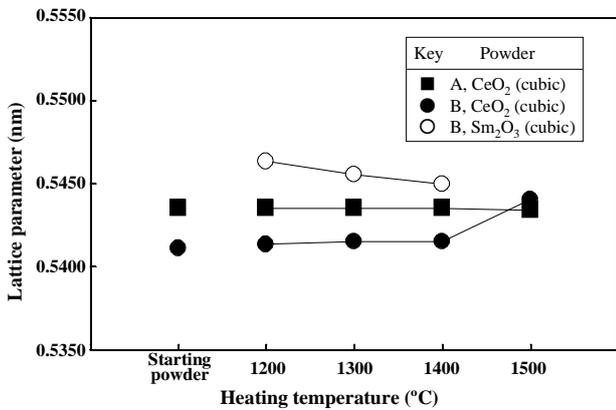


図3 各温度で焼結したときの原料AとBにおけるCeO<sub>2</sub>とSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の格子定数

### 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4に各焼結温度における原料AとBから形成した焼結体の相対密度を示す。SDCの理論密度(D)は空孔モデルを考慮した(2)式によって算出した<sup>6)</sup>。

$$D = \frac{4xM_S + 4(1-x)M_{Ce} + 4(2-x/2)M_O}{N_A a^3} \quad \dots (2)$$

ここで、M<sub>S</sub>、M<sub>Ce</sub>及びM<sub>O</sub>は、それぞれサマリウム、セリウム及び酸素の原子量、N<sub>A</sub>はアボガドロ数、そして格子定数はX線回折パターンから与えられた値である。x値は(1)式によって求められたSmの含有量である。原料Aの相対密度は(2)式によって算出された理論密度7.139g/cm<sup>3</sup>に基づく。原料Bによる成形体の理論密度はSDCとSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合量に従う。図4に示したように原料Aでは1400~1550℃で高い相対密度を示す。原料Aによる直径150mmの大型成形体でも緻密化しており、1550℃では98%以上の相対密度となった。小型(直径10mm)と大型(直径150mm)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、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が原料B中のCeO<sub>2</sub>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150mm)の固体電解質を得ることができた。

図5に直径10mmのSDC焼結体の微構造を示す。1300℃で焼結した原料Aと原料Bは1μmより小さな粒子を持った多孔

質構造であることが示される。焼結温度を1500℃に上昇させると、原料Aによる成形体は1~2μmのSDC結晶粒を持つ緻密な焼結体へ変化した。原料Bは緻密な微構造において幅広い結晶粒分布(0.1~2.5μm)が得られた。そこで原料Aによる成形体は、原料Bよりも均一な微構造であった。

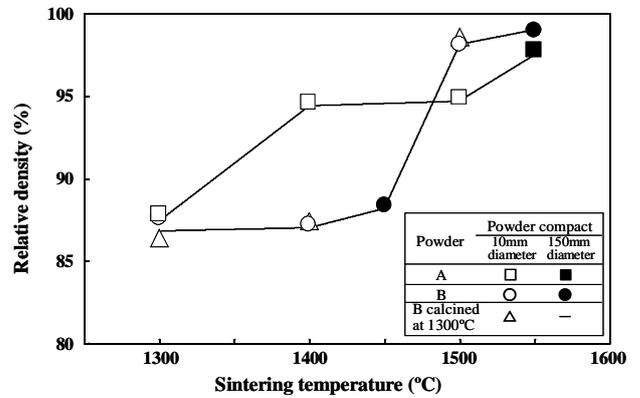


図4 1300~1550℃で焼結したときの原料AとBの相対密度

原料Aによる成形体の微構造の元素分析ではCeとSm成分は均一に分布していた。原料Bによる成形体においてCeとSmは1400℃以下では別々に分布していた。しかしながら、1500℃で焼結した成形体においてはCeとSmの均一な分布が分析された。これは、原料BからSDCが得られたことを示す。

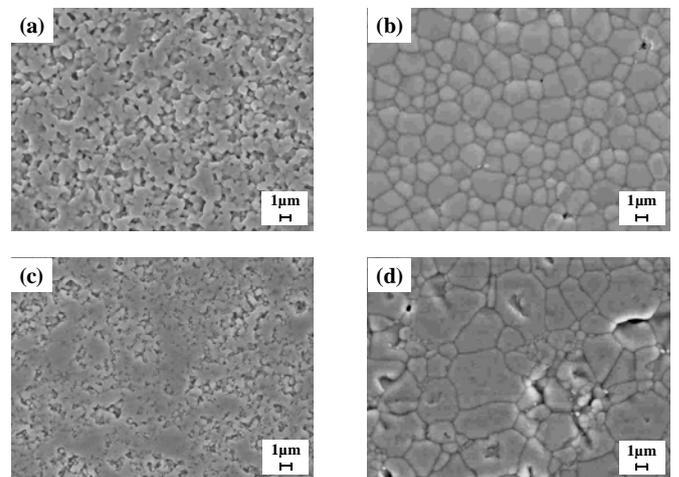


図5 原料A (a, b) と原料B (c, d) を大気中で1300℃ (a, c) 及び1500℃ (b, d) で焼結したSDCの微構造

## 4. 結 言

Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>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Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>の機械的な酸化物混合法(原料B)の2種類の原料を直径10mmと直径150mmに加圧成形し、1300~1550℃で焼結を行った。その結果、以下のことが分かった。

(1) 原料Aでは600~1550℃の焼結温度でCe<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>のみ

の生成相を得た。原料Bでは1200~1400°C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°Cで焼結することで $\text{Sm}_2\text{O}_3$ が $\text{CeO}_2$ と反応し、 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ の固溶体を形成することが分かった。

(2) 1300~1450°Cの焼結温度では、原料Aは原料Bよりも高い焼結性を示した。原料BのSDCは、1500~1550°C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、焼結密度が高い大型(直径150mm)の焼結体を得ることができた。

(3) 1500°Cで焼結後、原料Bよりも原料Aからの成形体で均一(1~2  $\mu\text{m}$ )な結晶粒を持つ緻密な微構造となることが分かった。

#### 謝 辞

研究を進めるに当たり、有益な助言を賜りました鹿児島大学大学院平田好洋教授に謝意を表します。

#### 参 考 文 献

- 1) 島健太郎：燃料電池の開発と材料，シーエムシー出版(2002)p.7-9
- 2) J.V.Herle, et. al., J. Am. Ceram. Soc., **80**, 4, (1997)
- 3) S.Sameshima, et. al., J. Ceram. Soc. Japan, **108**, 11, 985-988, (2000)
- 4) S. J. Hong, et. al., J. Am. Ceram. Soc., **78**, 433-439, (1995)
- 5) Y. Ikuma, et. al., Abstract of the 42nd Symposium on Basic Science of Ceramics, The Basic Science Division of The Ceramic Society of Japan, 430-431, (2004)
- 6) K. Sonoda, et. al., Key Eng. Mater., **159-160**, 169-174, (1999)