

# 鋳込み成形を用いた平板型および円筒型固体酸化物形 燃料電池セルの作製

橋本典嗣\*, 新島聖治\*\*, 西川 孝\*

Fabrication of Planar and Tubular Solid Oxide Fuel Cells Using Slip Casting

Noritsugu HASHIMOTO, Seiji NIJIMA and Takashi NISHIKAWA

Solid oxide fuel cells (SOFCs) are very attractive for their high energy conversion efficiency and low emissions. Low cost fabrication process is desired for the practical application. In this study, using slip casting in the fabrication of the anode for SOFCs, planar and tubular SOFCs were successfully obtained. The power density of 80 mm diameter-sized planar cell was 0.25 W/cm<sup>2</sup>, which was almost same as the cell fabricated via tape casting.

Key words: Slip Casting, Solid Oxide Fuel Cell, Water-based Slurry

## 1. はじめに

燃料電池は、化学反応によって電気エネルギーを得ることができるため、高い効率での発電が可能である。いくつかある燃料電池の中でも、固体酸化物形燃料電池 (SOFC) は他の燃料電池と比べ発電効率が、高温の排ガスが利用できるなどいくつかの優位性を有している<sup>1)</sup>。しかしながら、その実用化には更なる低コスト化が必要であり、安価な製造方法の確立が望まれている。

鋳込み成形は泥漿を石膏型に流し込むことで成形する方法であり、陶磁器の成形方法として一般的である。これまでに鋳込み成形を用いた Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 安定化 ZrO<sub>2</sub> (YSZ) の成形と SOFC への応用が報告されている<sup>2,3)</sup>。また、我々はこれまでに水系スラリーを用いた SOFC の開発に取り組んでおり、テープ成形とスクリーン印刷を組み合わせることで平板型のセルを作製してきた<sup>4)</sup>。

そこで本研究では、低コスト製造技術の開発を目的に水系スラリーを用いた鋳込み成形による燃料極

の成形を行い、固体電解質および空気極を塗布することで平板型および円筒型セルの作製を行った。また、直径 80mm の平板型セルについて出力特性の評価を行い、他の成形方法で作製したセルとの比較を行った。

## 2. 実験方法

### 2. 1 平板型セルの作製

平板型セルの作製を図 1 に示すフローチャートに従って行った。燃料極の鋳込み成形用スラリーとして、YSZ と NiO の混合物 (重量比 1:1) をバインダー、可塑剤とともに遊星型ボールミルを用いて水に分散させた水系スラリーを用いた<sup>5,6)</sup>。鋳込み成形用の型として、石膏板の上にワセリンを塗布した真鍮製の円型枠を載せたものを用い、スラリーを流し込んだ後、室温で乾燥させ、乾燥後の成形体を所定の大きさに切断した。さらに固体電解質との密着性を向上させるために、NiO-YSZ インクを鋳込み成形体上にスクリーン印刷した。スクリーン印刷用のインクとして、遊星型ボールミルを用いて NiO と YSZ を市販のビヒクルとともに $\alpha$ -テルピネオールに分散

\* 窯業研究室

\*\* 窯業研究室伊賀分室

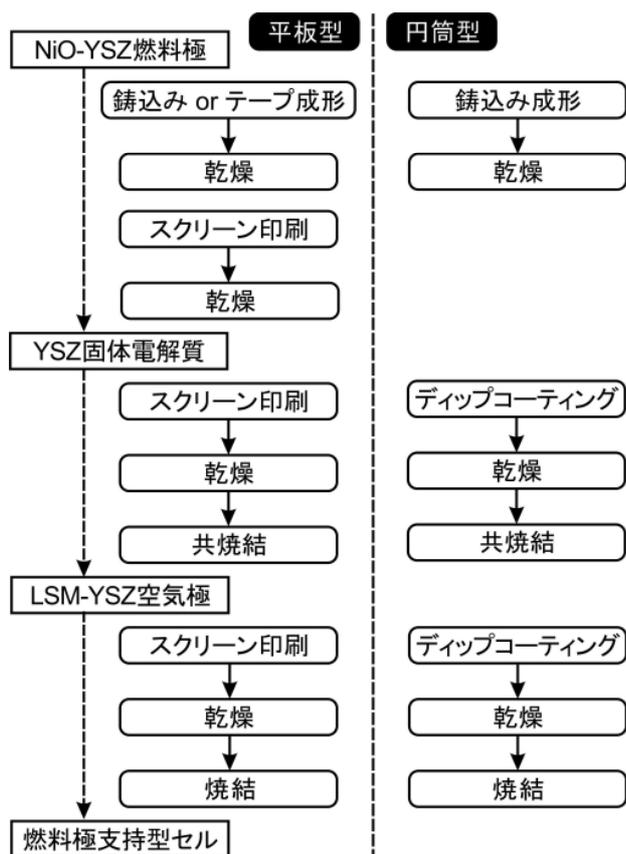


図 1 平板型および円筒型セル作製のフローチャート

させたものを用いた。固体電解質および空気極のスクリーン印刷にも、同様の方法で調製したインクを用いた。

次にスクリーン印刷によって YSZ 固体電解質を鑄込み成形体上に塗布した。燃料極を 1 回毎に 90° 回転させながらスクリーン印刷を繰り返し 5 回行い、その後、仮焼し、重石を載せた状態で共焼結することで NiO-YSZ/YSZ ハーフセルを得た。

最後に空気極として (La, Sr) MnO<sub>3.5</sub> と YSZ の混合物 (重量比 1:1) をハーフセル上にスクリーン印刷し、1250 °C で焼成することでセルを得た。

また比較のため、図 1 に示すフローチャートに従い、燃料極をテープ成形したセルも作製した。比較用のセルは、燃料極の成形方法が異なるだけで他は全て同じである。

## 2. 2 焼成による収縮率の測定

焼成時の収縮率を評価するために、鑄込み成形によって作製した NiO-YSZ 燃料極シートを 30 mm 角に切断し、800~1500 °C で焼成した後の大きさを変

化から収縮率を求めた。この際、昇温速度は 50 °C/h とした。

## 2. 3 平板型セルの発電特性評価

得られた直径 80 mm の平板型セル (空気極の直径 60 mm) について、発電特性として 700~800 °C における電流-電圧 (I-V) および電流-出力 (I-P) 特性の評価を行った。この際、酸化ガスとして空気、還元ガスとして加湿水素を用い、流量をそれぞれ 600 mL/min とした。

## 2. 4 円筒型セルの作製

円筒型セルの燃料極を排泥鑄込みを用いて成形した。セル作製プロセスはすでに図 1 に示したとおりである。円筒型セル燃料極用のスラリーは、円盤型セルと同様に調製したが、造孔剤としてグラファイトの添加を行っており、粘度調整のために水分量を増やしている。石膏型にスラリーを流し込み 2 時間着肉させた後、排泥、離型することで円筒型の燃料極を成形した。

次にディップコーターを用いて燃料極成形体の外側にディップコーティングによって YSZ 固体電解質を塗布した。その後、共焼結を行い、さらにディップコーティングによって LSM-YSZ を塗布、焼成することで円筒型セルを得た。ディップコーティングに用いたコーティング液は、スクリーン印刷に用いたインクと同様であり、溶媒である  $\alpha$ -テルピネオールによって粘度調整を行っている。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 収縮率の評価

図 2 に鑄込み成形で作製した NiO-YSZ 燃料極の 800~1500 °C における焼成時の収縮率を示す。併せてテープ成形で作製した NiO-YSZ 燃料極および YSZ 固体電解質の収縮率も示す<sup>4)</sup>。鑄込み成形で作製した燃料極の収縮率は、テープ成形で作製したものに比べやや小さいものの、収縮の挙動はほぼ同じであった。また、1100 °C における固体電解質との収縮率の差はほとんど無かったため、1100 °C で仮焼した後、重石を載せた状態で 1400 °C で本焼成することとした。

### 3. 2 平板型セルの評価

鑄込み成形とスクリーン印刷を組み合わせ、焼成

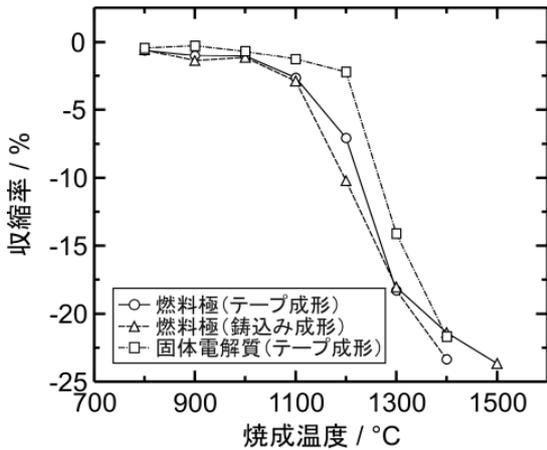


図 2 燃料極および固体電解質材料の焼成による収縮率の変化

条件を最適化することで、反りの少ない直径 120 mm の平板型セルと作製することに成功した。

図 3 に 700~800 °Cにおける直径 80 mm の平板型セルの I-V および I-P 曲線を示す。併せて燃料極をテープ成形で作製した直径 80 mm の平板型セルの 800 °Cにおける I-V および I-P 曲線を示す。鑄込み成形で作製したセルの 800 °Cにおける最大の出力密度は 0.25 W/cm<sup>2</sup>であった。これに対し、テープ成形で燃料極を作製したセルの 800 °Cにおける最大の出力密度は 0.26 W/cm<sup>2</sup>であり、セル成形方法の違いによる最大の出力密度に大きな違いはなかった。このことから、鑄込み成形でもセルの作製が可能であることが示唆された。

図 4 に鑄込み成形で燃料極を作製したセルに加え、テープ成形で燃料極を作製したセル断面の SEM 像を示す。セルは発電特性の評価を行った後のセルであり、水素によって燃料極が還元されている。この図から、セルは緻密な固体電解質と多孔質な電極（空気極および燃料極）で構成されていることが確認でき、緻密な電解質の厚さは 14 μm 程度であった。また、鑄込み成形で作製したセルの燃料極は、テープ成形で作製したものに比べ燃料極材料である NiO-YSZ 粒子の粒径が大きかった。これは燃料極成形時において、YSZ 固体電解質側が鑄込み型と接していない自然面であり、比較的粗大な粒子が粗に充填されたためであると考えられる。

### 3. 3 円筒型セルの評価

鑄込み成形とディップコーティングを組み合わせることによって、直径 11 mm、長さ 95 mm の円筒

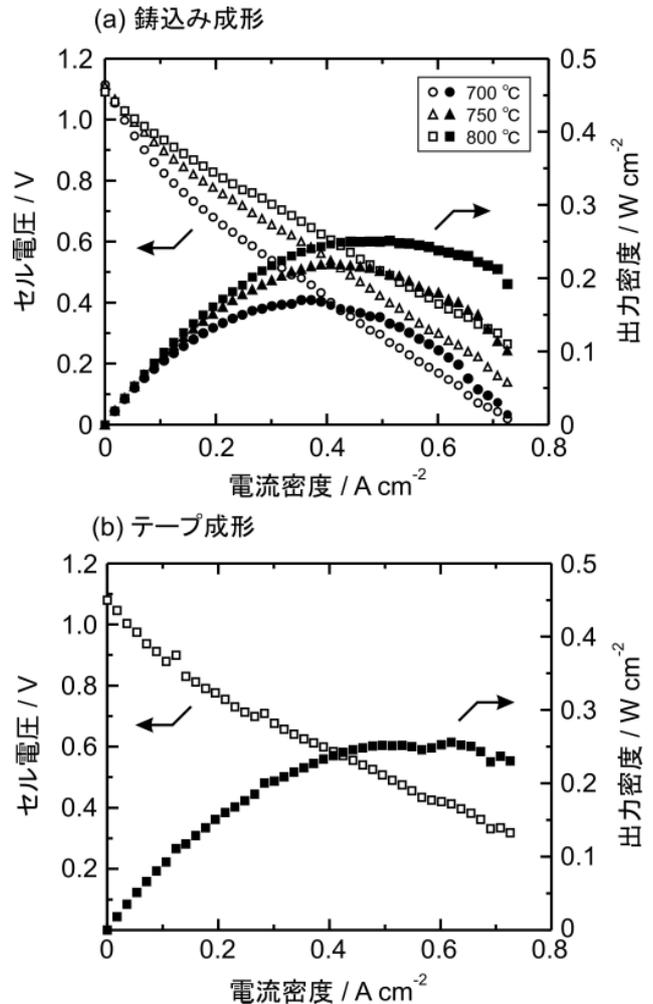


図 3 (a) 鑄込み成形および(b) テープ成形で燃料極を作製した平板型セルの I-V および I-P 曲線

型セルを成形することができた。また、セルの厚さは 0.75 mm であり、着肉速度は非常に遅いことが分かった。これは、燃料極に用いた原料 (NiO および YSZ) の粒径が非常に小さいためであると考えられる。

図 5 に円筒型セル断面の SEM 像を示す。内側から燃料極、固体電解質、空気極の順に積層させており、緻密な YSZ 固体電解質の厚さは 60 μm 程度であった。また、LSM-YSZ 空気極の厚さは 10 μm 以下であった。この両者の厚さは、ディップコーティングに用いたコーティング液の粘度やコーティング条件によって調整できると思われる。また燃料極は造孔剤によるものと思われる孔が存在していたが、還元されていないこともあり比較的密であった。これは平板型とは異なり、鑄込み成形時に石膏型と接している面が電解質との界面であるため、粒子が比

較的密に充填されていたためであると考えられる。円筒型セルの発電特性の評価は行っておらず、今後の課題として残った。

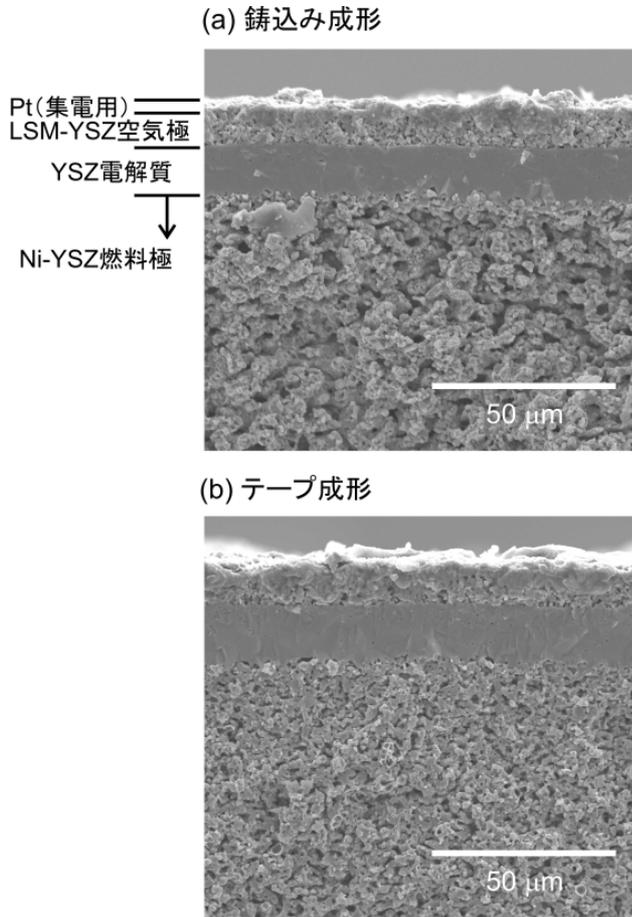


図 4 (a) 鋳込み成形および(b) テープ成形で燃料極を作製した平板型セル断面の SEM 像

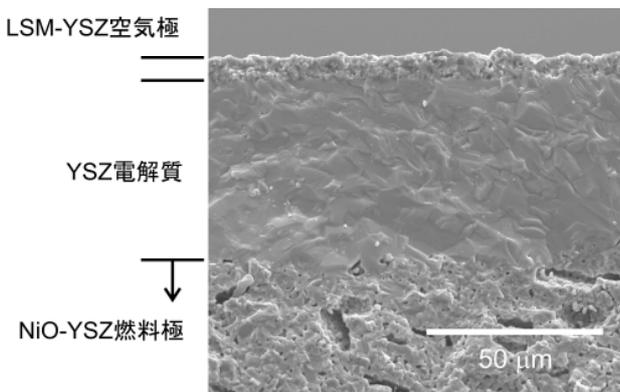


図 5 円筒型セル断面の SEM 像

#### 4. まとめ

平板型セルについて、鋳込み成形とスクリーン印刷を組み合わせることで、直径 120 mm のセル成形に成功した。直径 80 mm のセルを用いて発電特性の評価を行ったところ、800 °Cでの最大の出力密度は 0.25 W/cm<sup>2</sup>であった。これはテープ成形を用いて作製したセルとほぼ同程度の値であり、鋳込み成形を用いてもセルを作製できることが示唆された。また円筒型セルについては、鋳込み成形とディップコーティングを組み合わせることでセルの成形には成功したが、排泥鋳込み時における着肉速度は非常に遅かった。

#### 参考文献

- 1) N. Q. Minh : “Ceramic Fuel Cells”. J. Am. Ceram. Soc., 76, p563-588 (1993)
- 2) 武部博倫ほか : “スリップキャスト法による固体電解質型燃料電池用イットリア安定化ジルコニア (YSZ) 膜の製法”. 日本セラミックス協会学術論文集, 98, p136-143 (1990)
- 3) 武部博倫ほか : “スリップキャスト法による緻密及び多孔質層からなる固体電解質型燃料電池用 YSZ 管の作製”. 日本セラミックス協会学術論文集, 98, p1088-1092 (1990)
- 4) N. Hashimoto et al. : “Fabrication and evaluation of 80 mm diameter-sized solid oxide fuel cell using water-based slurry”. J. Eur. Ceram. Soc., 29, p3039-3043(2009)
- 5) R. Moreno : “The Role of Slip Additives in Tape casting Technology Part I – Solvents and Dispersants”. Am Ceram. Soc. Bull., 71, p1521-1531 (1992)
- 6) R. Moreno : “The Role of Slip Additives in Tape casting Technology Part II – Binders and Plasticizers”. Am Ceram. Soc. Bull., 71, p1647-1657 (1992)

(本研究は法人県民税の超過課税を財源としていません)