

鋳込み成形による SOFC 用固体電解質板の作製

山本佳嗣^{*}，新島聖治^{**}，橋本典嗣^{**}，稲垣順一^{**}

Preparation of Electrolyte Plates for SOFCs by Slip Casting

Yoshitsugu YAMAMOTO, Seiji NIJIMA, Noritsugu HASHIMOTO and Jun-ichi INAGAKI

1. 緒言

近年，世界のエネルギー事情はますます深刻なものとなっており，加えて，化石燃料の大量消費により世界各地で大量かつ離散的に発生する二酸化炭素は，地球規模の深刻な温暖化現象を引き起こし，その排出の抑制が急務となっている．これらの問題を解決するためには，化石燃料に替わる代替エネルギー資源への転換が不可欠であり，その候補としては水素が最も有望視されている．

現在，水素は主に化石燃料を改質することにより製造しているが，将来的には太陽光発電による水の電気分解やバイオマスを利用して水素を取り出すことが可能になると思われ¹⁾，これにより二酸化炭素をまったく排出しない水素製造システムが構築できると期待されている．

このようにして得られた水素を利用し，エネルギーを取り出すシステムとして，燃料電池がある．燃料電池は，水素と酸素の化学反応により電気エネルギーを取り出す発電装置であり，化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するため，熱機関を利用した発電システムと比較して発電効率が高いことや，発電時の排出物として水しか出さないこと等から，優れた発電システムとして注目を集めている．特に，発電効率が低いという点は，燃料である水素の使用量の低減に繋がり，水素製造の際に用いられるエネルギーを抑えられるとともに，化石燃料の改質時に発生する二酸化炭素の排出量をも抑制できることから，エネルギー問

題・環境問題を解決するための最重要候補として位置づけられ，実用化を目指して数多くの研究・開発が進められている．中でも，電解質にセラミックスを用いる固体酸化物形燃料電池（SOFC）は，高温での反応が可能であることから最も効率がよく，種々の燃料に対し適応性があり，水素製造のための改質が不要であること，排熱を利用しやすいことなどから，各種燃料電池の中でも特に関心を集めている^{2,3)}．

一方，本県では，地場産業として萬古焼・伊賀焼といった陶磁器製造業が発達しており，特に萬古焼業界は，大量に陶磁器製品を製造するための技術に長け，より安価に陶磁器製品を供給しうる優れた技術が数多く発達・成熟している．中でも，石膏型を用いた鋳込み成形法は，同一形状のものを大量生産するのに向いており，製品の安定供給の一助となっている．

そこで本研究では，萬古焼業界が得意とする鋳込み成形法を SOFC の固体電解質製造に応用し，セラミックス製固体電解質板をより安価かつ容易に作製することを試みた．

2. 実験方法

固体電解質として，SOFC 用固体電解質に最も一般的に用いられているイットリア安定化ジルコニア（YSZ）を選択した．

予備試験として，鋳込み型を用いて厚板状の試料を成形することを試みた．種々の分散剤と水を所定量，容積 200 mL のビーカーに入れ，スターラーで混合しながら，YSZ 粉末を投入して 2 h 攪拌することによりスラリーを得，これを厚板状試

* 窯業研究室伊賀分室

** 窯業研究室

表 1 厚板状試料作製条件及び結果

分散剤 / g		YSZ 粉末 / g	水 / g	スラリーの状態	成形体の状態
なし	0	70	84	良好	割れ
分散剤 A	0.5	70	30	良好	良好
分散剤 B	0.5	70	30	良好	割れ
分散剤 B	0.5	70	25	良好	良好
分散剤 C	1.0	70	30	良好	割れ
分散剤 C	1.5	70	30	良好	割れ
分散剤 D	1.0	70	60	粘性大	割れ

表 2 円盤状試料作製条件及び結果

分散剤 / g	YSZ 粉末 / g	水 / g	結合剤 / g		静置条件	成形体の状態	
			a	b			
分散剤 A	0.5	70	30	0	0	一晩	良好
分散剤 B	0.35	70	28	0	0	数時間	良好
分散剤 B	0.35	70	28	1.75	0	数時間	離型困難
分散剤 B	0.35	70	28	1.75	0	一晩	収縮割れ
分散剤 B	0.35	70	28	0	1.75	数時間	離型困難

料成形用の鋳込み型に注入し、素地を成形した。各試薬の混合比及びスラリー・成形体の状態を表 1 にまとめる。

次に、予備試験で良好な結果が得られた分散剤を選択し、円盤状試料を成形した。同様の手順でスラリーを調製した後、結合剤を添加して再度数分間攪拌し、石膏板の上に樹脂製の円形枠を置いた成形型（図 1）に流し込むことで、円盤状の成形体を作製した。各試薬の混合比及びスラリー・成形体の状態を表 2 にまとめる。



図 1 樹脂製枠による鋳込み成形

3. 結果と考察

予備試験の結果、表 1 に示したとおり、分散剤 A（ポリアクリル酸アンモニウム系）及び B（ポリカルボン酸アンモニウム系）以外はすべて成形体に割れが生じ、また分散剤 B についても、水の添加量が多い場合は成形体に割れが生じた。A, B 以外の分散剤でも、水の添加量を減らせば成形体の割れを防ぐことができると思われるが、この場合スラリーの流動性が極端に悪くなり、鋳込み型に流し込むことができなかった。

分散剤 A, B を用い、円盤状試料の成形を試みたところ、A, B とも、結合剤を添加しなくとも

良好な成形体を得ることができた。一方で、結合剤を添加したものでは、乾燥の際、スラリーが樹脂製の枠に貼り付いてしまい、離型することができなかった。今後、結合剤を用いる場合は、枠に離型剤を塗布するか、あるいは樹脂製の枠を用いず、金属や石膏製の枠を用いる必要があると思われる。

以上のようにして得られた成形体を 1000 で 10 h、仮焼した後、1450 で 6 h、本焼成することにより、焼結体を得た。得られた焼結体の写真を図 2 に示しておく。

次に、焼結体を破断し、その断面を走査型電子

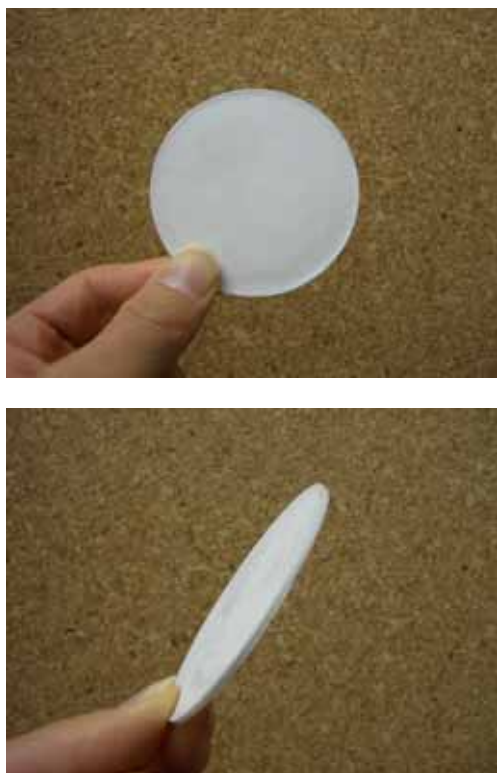


図 2 得られた円盤状焼結体

顕微鏡 (SEM) により観察した。焼結体断面の SEM 写真を図 3 に示す。図 3 より、焼結体中には密に焼結した部分と粗い部分とが存在しており、焼結体は完全に緻密な状態には至っていないことが確認できた。その原因として、スラリー調製中に混入した気泡が焼結体中に残留していることが考えられる。そこで、スラリーを調製した後、鑄込み型に流し込む前に、真空脱泡処理を施すことを試みた。真空脱泡処理は、スラリーを ~ 0.1 気圧の低圧中に置き、5 min 程度静置することで行った。脱泡処理済の焼結体の断面 SEM 写真を図 4 に示す。これらの焼結体は、脱泡処理を行っていないもの (図 3) に比べ粗い部分が幾らか減少しており、真空脱泡処理には緻密な焼結体を得る上で一定の効果があったといえる。しかしながら、粗い部分は未だ多く残っており、このことから、粗い部分の残留は、スラリー中の気泡によるものに加え、YSZ 粉末の微細化・分散が不十分であることが原因になっていると考えられる。すなわち、スターラーによる攪拌では、粒子の微細化・分散が十分には進んでいないものと考えられる。SOFC の固体電解質においては、反応ガスのリークが問題となるため、できる限り緻密化を進める

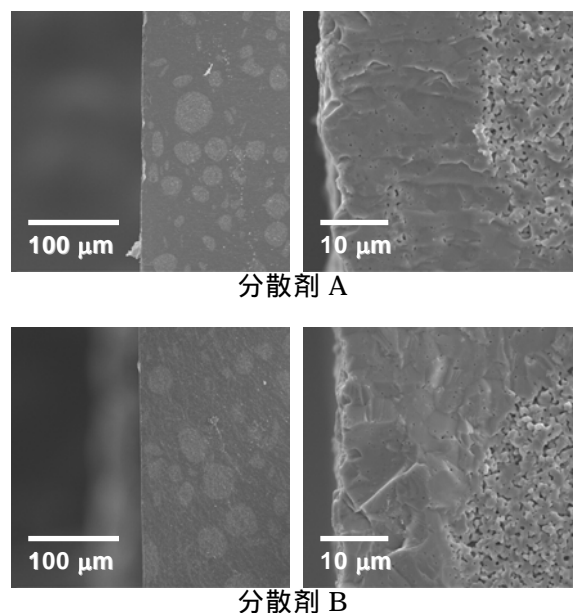


図 3 焼結体の断面 SEM 写真

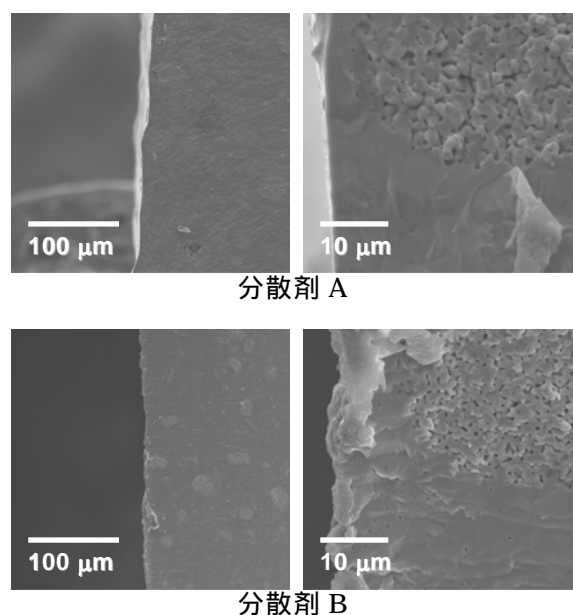


図 4 脱泡処理後の焼結体の断面 SEM 写真

ことが望ましい。このため、今後はスラリーの調製方法をポットミルによるミリングに変更するなどして粒子の微細化・分散を改善し、緻密な焼結体を得るための手法を探索していく必要があると思われる。

4. 結言

本研究では、四日市地場産業として発達している萬古焼業界において発達・成熟し、陶磁器大量

生産技術のひとつとして用いられている鑄込み成形法を応用し、SOFC に用いられるセラミックス製固体電解質板を容易かつ安価に作製することを目指している。これまでの研究で、石膏型を用いた鑄込み成形法により、円盤型の固体電解質板を作製することに成功した。今後は、より緻密な焼結体を得ることを目指し、ポットミルによる長時間のミリング操作や、遊星ボールミルの使用等、粒子の微細化・分散を改善する手法を探索していく必要がある。その上で、焼結体の薄板化や円盤サイズの拡大等、実用化に向けた課題について取り組んでいく。

参考文献

- 1) 村山正樹ほか：“色素増感TiO₂電極等を利用した水素製造技術の探索”。三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, 30, p74-78 (2006)
- 2) N.Q. Minh：“Ceramic Fuel Cells”。J. Am. Ceram. Soc., 76(3), p563-588 (1993)
- 3) 新島聖治ほか：“固体酸化物形燃料電池への適用を目指したセラミックス材料の調製”。三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, 30, p69-73 (2006)