多層スラリーキャスト法による円筒型 SOFC 用 YSZ/NiO-YSZ 二層管の作製

奥山良一・野村栄一

ユアサ コーポレーション中央研究所, 569 大阪府高槻市城西町 6-6

Fabrication of YSZ/NiO-YSZ Two-Layer Ceramics for Tubular SOFC by Multilayer Slurry Casting Process

Ryoichi OKUYAMA and Eiichi NOMURA

Central Laboratory, YUASA CORPORATION, 6-6, Josai-cho, Takatsuki-shi, Osaka 569

[Received August 20, 1992; Accepted November 20, 1992]

A YSZ/NiO-YSZ two-layer ceramic for a tubular SOFC was fabricated by the MSC (Multilayer Slurry Casting) process. Carbon powder was added to NiO-YSZ slurries to prevent the fracture of the two-layer ceramic during co-sintering. The shrinkage and porosity of NiO-YSZ layers were affected by the carbon content in the slurry. The optimum two-layer ceramic was obtained with the addition of 12 wt% carbon powder. Fracture of the two-layer ceramic was observed during co-sintering in case of a lower carbon content than this, while the addition of excess carbon powder caused cracking in the two-layer ceramic green body during drying in an ambient atmosphere.

Key-words: SOFC, Fuel cell, Slip casting, Co-sintering

1. 緒 言

固体電解質型燃料電池 (SOFC) は、作動温度が1000°Cと高く、高温の排ガスが得られることから、従来の火力発電と比べて高いエネルギー効率が期待できる発電装置として、精力的に研究・開発されている。

これまでにいくつかのタイプの SOFC が検討されてきたが、構造がシンプルである、スタック化が容易である、などの理由から円筒型 SOFC の開発が先行している¹⁾。この円筒型 SOFC の作製方法としては、溶射法²⁾、EVD 法³⁾などの乾式方法が検討されてきたが、これらの作製法は高価な装置を必要とし、コストの点で問題があった。

これに対して、安価でしかも高性能な SOFC を作製するためにスラリーコート法⁴⁾、スプレーパイロリシス法⁴⁾、電気泳動法⁵⁾などの湿式法が試みられてきた。しかし、これらの方法も緻密な電解質を得るためには成膜-焼成のサイクルを何回か繰り返す必要があった。

武部ら⁶⁾はスリップキャスト法によって、YSZ の緻密層と多孔質層からなる二層管が作製できることを報告した。

著者らは、上記のような同一物質のみからなる二層管ではなく、一方に異種物質を含む、緻密層/多孔質層よりなる二層管をスリップキャスト法によって作製する方法を開発し、この方法によって電解質/燃料極二層管を作製し、円筒型 SOFC の作製を行った⁷⁾。

これらスリップキャスト法を応用して多層膜の複合体を得る方法 (以下、多層スラリーキャスト法 (Multilayer Slurry Casting), MSC 法と略す) は安価な湿式法であり

ながら複数回の成膜-焼成を必要とせず、1回の成膜-焼成によって多層膜を得ることができる特徴を持っている。しかし、この MSC 法においても、スラリーの作製条件によっては、①多層膜を成形後、乾燥時に割れが生じる、②焼成時に割れが生じる、などの問題点^{6), 8)}がある。

著者らは上記の二つの問題点について、MSC 法に用いる2種類のスラリーのうちの、一方のスラリーに添加剤を加えて焼成時の膜体に微細な気孔を導入して膜体の焼成収縮、気孔率を制御し、焼成時の破損を防止する方法について検討を行った。添加物としては、①焼成時に完全に酸化され、ガス化するため焼結体中に残留しない、②スラリー中の水に溶解しないため、添加量を多くしても安定したスラリーを得ることができる、③スラリー中での分散性が良好である、などの理由から炭素粉末を選んだ。

その結果、SOFC の燃料極の NiO-YSZ に炭素粉末を添加することによって、焼成収縮及び気孔率を制御できることを見だし、この NiO-YSZ と電解質の YSZ を積層することによって、ひび割れ、破損のない円筒型 SOFC 用電解質/燃料極二層管の作製を行うことができた。本報告では二層管作製時の破損防止のための炭素粉末の役割を、この管の作製時の収縮率、気孔率と炭素粉末の添加量の関係を実験的にもとめて、検討した結果について報告する。

2. 実 験

2.1 スラリーの調製

電解質スラリーの原料粉末には 3 mol% YSZ 粉末 (東ソー製, BET 比表面積 14.3 m²/g) を用いた。分散剤にはポリカルボン酸アンモニウム塩 (東亜合成化学工業製, A-6114), 結合剤にはアクリル系水溶性ポリマー (東亜合成化学工業製, AS-1800), 消泡剤にはポリアルキレン誘導体 (丸善薬品工業製, AY-55) を用いた。電解質スラリーの調製は、アルミナボット (400 cm³) にアルミナボール (13 mmφ) を用い、YSZ 粉末 50 g に対して蒸留水 35 g, 分散剤 1.0 g, 結合剤 0.5 g, 消泡剤 0.3 g を添加し、20時間粉碎・混合することによって行った。

燃料極スラリーの原料粉末には電解質スラリーと同じ 3 mol% YSZ 粉末, NiO 粉末 (和光純薬工業製, BET 比表面積 0.23 m²/g) 及び炭素粉末 (高純度化学研究所製, BET 比表面積 30.9 m²/g) を用いた。分散剤, 結合剤,

消泡剤は電解質スラリーと同じものを用いた。燃料極スラリーの調製は、上記のアルミナポット、アルミナボールに粉体の重量が合計100 g となるように炭素粉末を 0~16 g, 残りの YSZ 粉末と NiO 粉末の重量比が 4:6 となるように秤量し、これに蒸留水 50 g, 分散剤 1.0 g, 結合剤 0.5 g, 消泡剤 0.5 g を添加し、20時間粉碎・混合することによって行った。以下、炭素粉末の添加量は、全粉体重量に対する炭素粉末の割合(wt%)で表した。

なお、18 wt%の炭素粉末添加も試みたが、スラリーの粘度が著しく増大し、鋳込むことができなかった。

2.2 成形体の作製

成形体の作製は、 $\phi 12 \times 50$ l(mm) にくり抜かれたセッコウ型を用いて行った。

MSC 法による成形体の作製ではセッコウ型の凹部に電解質スラリーを流し込み、一定時間放置し、凹部の内側に一定厚みの電解質成形体を着肉させた。その後、余剰の電解質スラリーを除去し、2 分間乾燥を行った。つぎに、燃料極スラリーを電解質成形体の内側に流し込み、再び一定時間放置して、電解質成形体の内側に燃料極成形体を着肉させた。余剰の燃料極スラリーを除去し、約10時間の風乾の後、タンマン管状の複合成形体を得た。ここでは電解質スラリーの着肉時間を90秒に固定し、約240 μm の着肉厚みの成形体を得た。また、燃料極は着肉厚みが約800 μm となるように着肉時間を調整した。

また、電解質、燃料極を単独で成形する場合は、それぞれの着肉厚みが約 2000 μm となるように着肉時間を調整した。得られた電解質及び燃料極成形体は 200°C で 3 時間の乾燥の後、水銀圧入法によって細孔径の測定を行った。また、BET 法によって比表面積の測定を行った。この成形体の比表面積は、文献¹²⁾に従い、単位重量当たりの比表面積 (m^2/g) を単位体積当たりの比表面積 ($\text{mm}^2/\text{mm}^3 = \text{mm}^{-1}$) に換算して表した。成形体の相対密度は溶媒にケロシンを用いてアルキメデス法によって求めた。また、12 wt%炭素粉末添加の燃料極成形体については乾燥の後、TG-DTA の測定を行った。

2.3 焼成と特性評価

上記の方法で作製した成形体を空气中、800~1450°C で 3 時間焼成し焼結体を得た。昇温、降温速度は 200°C/h とした。焼結後の試料は、マイクロメーターを用いて外径 l_o を測定し、セッコウ型の内径 l_g (12 mm) を基準とした収縮率 (S) を求めた。

$$S = \frac{l_g - l_o}{l_g} \quad (1)$$

焼結体の微構造観察は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて行った。見掛け気孔率の測定はケロシンを用いたアルキメデス法によって行った。また、水銀圧入法によって気孔径分布を求めた。

3. 結 果

3.1 成形体の評価

表 1 に電解質成形体及び燃料極成形体の相対密度 (1-E)、比表面積 (S_p) 及びこれから求めた水分の透

Table 1. Relative green density, specific surface area and permeability of YSZ and NiO-YSZ green layer.

(YSZ Electrolyte)

Material	Relative green density (1-E)	Specific surface area, S_p (mm^{-1})	Permeability K (mm^2)
3mol% YSZ*	0.48	9.44×10^4	1.32×10^{-11}

(NiO-YSZ Fuel electrodes)

Carbon content (wt%)	Relative green density (1-E)	Specific surface area, S_p (mm^{-1})	Permeability K (mm^2)
0	0.57	4.54×10^4	2.79×10^{-11}
4	0.58	4.16×10^4	3.08×10^{-11}
8	0.56	4.40×10^4	3.20×10^{-11}
12	0.57	4.51×10^4	2.82×10^{-11}
16	0.53	4.69×10^4	3.55×10^{-11}

* Tosoh Co.

Table 2. Mean pore size and capillary force of YSZ and NiO-YSZ green layer.

(YSZ Electrolyte)

Material	Mean pore size D (nm)	Capillary force P (MPa)
3mol% YSZ	35	8.31

(NiO-YSZ Fuel electrodes)

Carbon content (wt%)	Mean pore size D (nm)	Capillary force P (MPa)
0	49	5.94
4	43	6.77
8	40	7.28
12	52	5.60
16	59	4.93

過度 (K) を示す。透過度は Carman-Kozeny の式¹¹⁾ ((2),(3)式) によって求めた。

$$K = \frac{E^3}{k \cdot S_p^2 \cdot (1-E)^2} \quad (2)$$

$$k = \frac{3.5 E^3 \{1 + 57(1-E)^3\}}{(1-E)^{0.5}} \quad (3)$$

ここで、 E は成形体の空隙率、 k は Kozeny 定数、 S_p は比表面積である。

燃料極成形体の相対密度は炭素粉末 16 wt% 添加ではやや低い値を示したが、それ以外はほぼ一定であった。また、電解質成形体の相対密度は 0.48 と燃料極成形体よりやや低い値を示した。透過度は、電解質成形体、燃料極成形体のいずれも 10^{-11} mm^2 のオーダーであった。

成形体が乾燥するときに成形体の粒子間に働く毛細管力 (P) は (4) 式によって求めることができる⁸⁾。

$$P = \frac{2\gamma}{r_p} \quad (4)$$

ここで γ は水の表面張力 (20°C で 0.07275 N/m)、 r_p は成形体中の細孔半径である。表 2 に電解質成形体と燃料極成形体の細孔径及び毛細管力を示す。

これより毛細管力は燃料極成形体より電解質成形体のほうが大きいことが分かる。また、燃料極成形体では炭素粉末の添加によって初めは気孔径が小さくなるが、8 wt% 添加で最小値をとり、それ以上の添加では逆に気孔径が大きくなった。

3.2 電解質の収縮曲線

一般に SOFC の電解質は、ガス透過を生じないように

緻密であることが要求され、一方燃料極はガス電極として機能するため、ある程度の多孔度が要求される。したがって二層管の焼成は電解質を十分緻密に焼結できる条件で行う必要がある。そこで本研究ではまず、電解質単独での焼成条件について検討を行った。

図1に電解質の収縮率、見掛け気孔率と焼成温度の関係を示す。これより分かるように電解質は950°C付近から収縮は始まり、1150°Cでは収縮はほぼ完了している。また、このときの収縮率は約22%であった。見掛け気孔率は950°Cでは約50%であるが、収縮のほぼ終了した1150°Cでは5%以下となった。これより、SOFCの電解質に必要とされる緻密なYSZ層を得るためには1150°C以上の温度で焼成を行う必要があることが分かった。

3.3 燃料極の収縮曲線

燃料極に添加した炭素粉末の焼成時の酸化挙動を検討するため、熱分析を行った。図2に炭素粉末を12 wt%添加した燃料極成形体の熱分析結果を示す。これより分かるように300~400°Cに分散剤、結合剤、消泡剤などの有機物の酸化に起因すると見られる小さな発熱が見られ、600~800°Cに炭素粉末の酸化によると見られるかなり大きな発熱ピークが認められた。また、このときの重量減少量は炭素添加量と一致した。この結果、燃料極に添加した炭素粉末は800°Cまでに酸化されることが分かった。

Fig. 1. Sintering shrinkage and apparent porosity of 3 mol% YSZ electrolyte as a function of sintering temperature.
○ Sintering shrinkage, △ Apparent porosity.

Fig. 2. TG-DTA curve for fuel electrode green body containing 12 wt% carbon powder.
Heating rate: 200°C/h in air stream.

図3に炭素粉末添加量を0~16 wt%変化させたときの燃料極の収縮率と焼成温度の関係を示す。これより、8 wt%以下の炭素粉末添加では添加効果はあまり認められないが、12 wt%、16 wt%の添加では、炭素粉末の添加によって収縮率はかなり増加している。また、これらの収縮曲線はいずれも電解質のもの（図1）とかなり異なり、温度の上昇とともに直線的に収縮率が增大することが分かる。

図4に見掛け気孔率と焼成温度の関係を示す。見掛け気孔率は炭素粉末の添加によってかなり増加し、炭素粉末を添加しない場合には、1350°Cの焼成で3%以下の見掛け気孔率になったのに対し、16 wt%添加では1450°Cで焼成後も19%の見掛け気孔率を維持することができた。

図5に水銀圧入法によって測定した12 wt%炭素粉末添加燃料極の焼成温度と気孔径分布の関係を示す。これより分かるように、焼成温度にかかわらず、いずれの試料でも気孔径は0.4~0.5 μmを中心として分布している。また、焼結の進んでいない950°C焼成の試料では気孔径0.1 μm付近にショルダーが認められるが、1050°C焼成の試料ではこれが見られなくなった。

3.4 複合体の破損挙動

上記の結果、炭素粉末の添加によって燃料極の焼成収縮をある程度、制御できることが明らかとなったので、次

Fig. 3. Effect of carbon content in the fuel electrode on sintering shrinkage.
Heating rate: 200°C/h, Soak time: 3 h.

Fig. 4. Effect of carbon content in the fuel electrode on apparent porosity.

Fig. 5. Effect of sintering temperature on pore size distribution of fuel electrodes.

Table 3. Drying and sintering test results for YSZ/NiO-YSZ two-layer ceramic.

Carbon content in fuel electrode (wt%)	Number of specimens	Number of failure during drying #1	Number of failure during co-sintering #2
0	5	0	5
4	5	0	5
8	5	0	5
12	5	0	0
16	5	4	0

#1 after drying at an ambient temperature for 10h

#2 sintering at 1450°C for 3h, heating and cooling rate : 200°C/h

に、この燃料極と電解質を MSC 法によって積層して二層管を作製し、これらの成形体乾燥時、焼成時の破損挙動について検討を行った。二層管の焼成条件は1450°C、3時間とし、昇温、降温速度は200°C/hとした。

表3に燃料極の炭素粉末添加量を変化させた二層管を各5本ずつ作製し、これらの成形体乾燥時、焼成時の破損の有無を検討した結果を示す。これより分かるように8 wt%以下の炭素粉末添加では乾燥時に破損は見られなかったものの、焼成時に破損が生じた。12 wt%添加では、すべての試料で乾燥時、焼成時ともに破損が見られなかった。16 wt%添加の場合は、5本中4本に乾燥時の破損が認められた。

これらの結果より、炭素粉末の添加によって成形体乾燥時及び焼成時に割れの発生しない電解質/燃料極二層管を得ることができると明らかとなった。また、これらの乾燥時、及び焼成時に破損した試料はいずれも、円筒管の長さ方向にクラックが入っており、円周方向の引っ張り応力によって破損したことが推定された。

4. 考 察

4.1 成形体乾燥時の破損

武部らは多層膜成形体の乾燥時の割れを防ぐためには、成形体が乾燥していく段階で、各層からの水分蒸発速度に関係する透過度 (K) の差をできるだけ小さくし、また、各層の毛細管力 (P) の差を小さくすることが重要であることを報告している⁸⁾。

表4に電解質成形体と各燃料極成形体の透過度の差、及び毛細管力の差をそれぞれ示す。これより分かるように電解質成形体と各燃料極成形体の透過度の差は $1.47 \sim 2.23 \times 10^{-11} \text{ mm}^2$ 程度であり、各層の水分蒸発速度に大きな差はないものと考えられる。しかしながら表2に示したように電解質成形体の毛細管力は燃料極成形体に比べてかなり大きく、その差は16 wt%炭素粉末添加では3.4 MPaに達している。このことは、成形体乾燥時には、図6に示すように、外側の電解質層には引っ張り応力が、内側の燃料極層には圧縮応力がかかることを示しており、16 wt%炭素粉末を添加した成形体に見られた破損は外側の電解質層が引っ張り応力に耐えられなくなって生じたものと考えられる。

4.2 焼成時の破損

次に炭素粉末の添加が二層管焼成時の破損防止にはたす役割について考察を行った。図7に12 wt%炭素粉末を添加した場合の二層管の収縮率と電解質、燃料極単体の収縮

Table 4. Differences in permeability and in capillary force between YSZ, and NiO-YSZ green layer.

Carbon content in fuel electrode (wt%)	Difference in permeability $\Delta K (\text{mm}^2)$	Difference in capillary force $\Delta P (\text{MPa})$
0	1.47×10^{-11}	2.37
4	1.76×10^{-11}	1.54
8	1.88×10^{-11}	1.03
12	1.50×10^{-11}	2.71
16	2.23×10^{-11}	3.38

Fig. 6. Tensile and compression stress caused by drying process.

Fig. 7. Sintering shrinkage of YSZ, NiO-YSZ and their two-layer.

率と焼成温度の関係を示す。これより分かるように、1050~1350°C付近では電解質の収縮率が燃料極の収縮率を大きく上回り1050°C付近ではその差は約10%にも達する。その後1400°C付近で両者の収縮率はほぼ一致し、1450°Cでは逆転が生じている。

これに対して二層管の収縮率は両者のほぼ中間を推移し、1400°C以上では燃料極側の収縮の影響を受け二層管も更に収縮を生じている。このことは、電解質に関して考えれば、収縮率22%程度で焼結がほぼ終了したものが、燃料極からの応力によって、更に3%ほど収縮したことを表している。これは今回検討に用いたYSZ粉末が焼結性の良い微粉末であり、この収縮が1400°C以上の温度で生じていることを考え合わせるとWakai⁹⁾の報告している超塑性現象を示している可能性がある。

いずれにしても、焼成時に破損の生じなかった12 wt%炭素粉末添加の試料においても、焼成過程においては燃料極、電解質の収縮率の差は最大10%程度あることが分かる。

Cheng と Raj¹⁰⁾、武部と森永⁸⁾らはセラミックス多層膜の焼成時の破損に関する検討を行い、焼結過程で割れを発生させないためには、焼結初期過程で各層の緻密化速度が等しいことが必要であると報告している。本検討では、緻密化速度の検討は行っていないが、今後この点について検討を行う必要がある。

Fig. 8. SEM picture of polished cross section of YSZ/NiO-YSZ two-layer ceramic.
Sintering temperature: 1450°C, Carbon content: 12 wt%.

Fig. 9. SEM pictures of polished cross sections of (a) YSZ/NiO-YSZ two-layer and (b) NiO-YSZ single layer.
Sintering temperature: 1450°C, Carbon content: 12 wt%.

4.3 二層管の微構造観察

図8に12 wt%炭素粉末を添加した燃料極を用いた二層管の焼成後の断面のSEM写真を示す。これより緻密な電解質と多孔質な燃料極が均一な厚さで構成されていることが分かる。

図9にこの試料の電解質/燃料極の界面と12 wt%炭素粉末添加燃料極を単独で焼成した試料のSEM写真を比較して示す。これより分かるように、単独で焼成した試料では炭素粉末が燃焼してできたと考えられる気孔が比較的ランダムに配置されているのに対し、二層管では、気孔が電解質に対して平行な方向につながっている。これは、先に述べたように電解質と燃料極の収縮率の差によって生じた応力によって、気孔が変形、移動したものと考えられる。また、このことは逆に、このような気孔の変形、移動によって応力が緩和される可能性を示しており、今回、炭素粉末の添加によって二層管の破損が防止できた原因も気孔率の増加による応力緩和能力の増大にある可能性がある。

5. 結 言

MSC法による、円筒型SOFC用電解質/燃料極二層管の作製法を検討した。

焼成時の破損を防止するため、燃料極スラリー中に炭素粉末の添加を試み、12 wt%の炭素粉末添加の場合に成形体乾燥時、焼成時にも破損の見られない二層管を得ることができた。また、このときの焼成収縮を検討したところ、燃料極と電解質の収縮率の差は1150°C付近では約10%とかなり大きいことが分かった。

この試料の焼成後の断面をSEMによって観察したところ、電解質付近で気孔が変形している様子が認められ、この気孔の変形による応力緩和が、このような大きな収縮率差においても試料が破損しない原因ではないかと考えた。

謝 辞 本研究を進めるにあたり、名古屋大学工学部人工結晶研究施設・岩原弘育教授に多岐にわたるご指導をいただきました。ここに謝意を記します。

文 献

- 1) 土器屋正之、恩田和男、エネルギー・資源、13, 258-65 (1992)。
- 2) 永田 進、加賀保男、春日康弘、大野吉弘、林 和俊、佐藤弘之、電気学会論文誌B、110, 111-20 (1987)。
- 3) A. O. Isenberg, ECS Symposium Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage, 77-6, 572-83 (1977)。
- 4) 江口浩一、荒井弘通、文部省科学研究費補助金重点領域研究成果報告書、“エネルギーの変換技術”, 117-26 (1990)。
- 5) 石原達己、佐藤敬二、水原由加子、滝田祐作、第32回電池討論会講演要旨集, 227-28 (1991)。
- 6) 武部博倫、森永健次、セラミックス論文誌、98, 1088-92 (1990)。
- 7) 奥山良一、野村栄一、電気化学、投稿中。
- 8) 武部博倫、森永健次、セラミックス論文誌、98, 1250-54 (1990)。
- 9) F. Wakai, 粉体及び粉末冶金、38, 643-49 (1991)。
- 10) T. Cheng and R. Raj, J. Am. Ceram. Soc., 72, 1649-55 (1989)。
- 11) F. M. Tiller and C.-D. Tsai, J. Am. Ceram. Soc., 69, 882-87 (1986)。
- 12) 渡辺信彦、窯協、80, 212-18 (1972)。