

酸化物自立膜の作製と応用

坂尾光正

1 目的

燃料電池は燃料ガスと酸素とを電解質を介して反応させ電気エネルギーを取り出すデバイスである。電極と電解質の組合せによって様々な種類が存在し、それらの中で固体酸化物形燃料電池 (SOFC) は最も発電効率が高い。これまで、600°C以下の中温度域で作動する SOFC の実現のためにアパタイト型ランタンシリケートを電解質に用いる研究に取り組んできたが、発電効率の向上が期待できる配向膜の作製には再現性が障害となっていた。成膜条件や基板の検討を進めていく中で、カーボン基板の上に成膜した電解質材料をカーボンの焼失により分離し、自立膜として獲得することに成功した。そこで本研究では自立膜の燃料電池への活用と、これまで通りのスパッタ法によるアパタイト型ランタンシリケートの電解質膜作製方法について検討を行った。

2 実験方法

自立膜電解質の作製には既存製品にも採用されているイットリア安定化ジルコニア (YSZ) を用いた。焼結体の YSZ をスパッタターゲットに用いて Ar 雰囲気中で出力 70W、5 時間の条件でカーボン基板の上に成膜を行った。成膜基板を切断加工したものを NiO とガドリニウム置換セリア (GDC) で作製した負極支持体上に載せて 1200°C、4 時間、大気中で焼成した。YSZ の膜が積層するようにこの工程は 2 回行った。

良質な電解質膜の作製には成膜基板に用いる負極支持体の表面 (成膜面) 粗さが重要であると考え、液相合成 (硝酸塩法) によって NiO の微粉を作製した。これに GDC を加えたものを大気中で 1100°C、4 時間焼成したのち、錠剤に成型して、900°C で 2 時間焼結した。得られた焼結体の表面は 1/4 μm のダイヤモンドペーストにより精密研磨を行った。研磨面上にはアパタイト型ランタンシリケート ($\text{La}_{9.59}\text{Si}_6\text{O}_{26.39}$) をスパッタターゲットに用いて Ar 雰囲気中で出力 70W、24 時間の条件で成膜した。

3 結果と考察

3.1 自立膜電解質の作製

YSZ の自立膜を負極支持体上に焼付けた試料を樹脂に包埋し、切断・研磨処理を行い電子顕微鏡で観察した結果を図 1 に示す。切断・研磨作業によって膜が部分的に剥離したが、厚さ 1 μm 程度の YSZ 膜の存在が確認できた。また、膜は大きさが数百 nm の粒子から成っていて緻密ではなかった。YSZ の成膜時間を 2 時間、および 6 時間とすることで膜厚を変化させたが、いずれの試料でも緻密にはならず亀裂が確認された。そこで、負極支持体上に電解質を直にスパッタ成膜する手法について検討した。

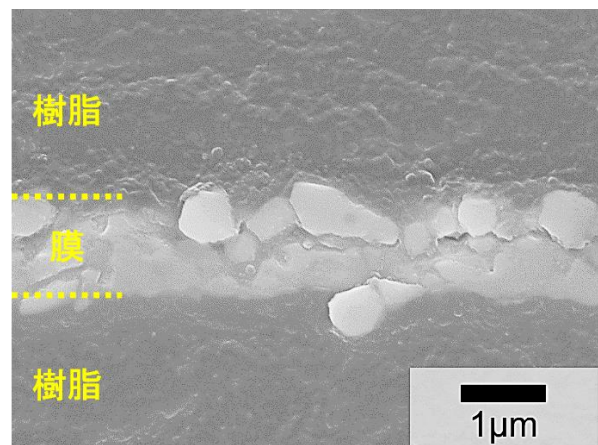


図 1. YSZ 自立膜の断面観察写真.

3.2 スパッタ法による電解質膜作製

硝酸塩法から作製した負極支持体の研磨面粗さは 100nm 以下であり、原料試薬を用いて固相合成法から作製したものと比べて 3 分の 1 程度まで粗さが改善できた。その後アパタイト型ランタンシリケートを電解質膜として成膜したものを発電特性評価セルとして評価した結果を図 2 に示す。800°Cにおける開回路電圧 (OCV) は 0.81V

であり、発電出力は $127\text{mW}/\text{cm}^2$ であった。これまで作製した評価セルでは 0.70V だった OCV が今回 0.81V に増加したことから、基板の表面粗さの改善と電解質膜の厚み増加が評価セルの構築に重要であることが明らかになった。

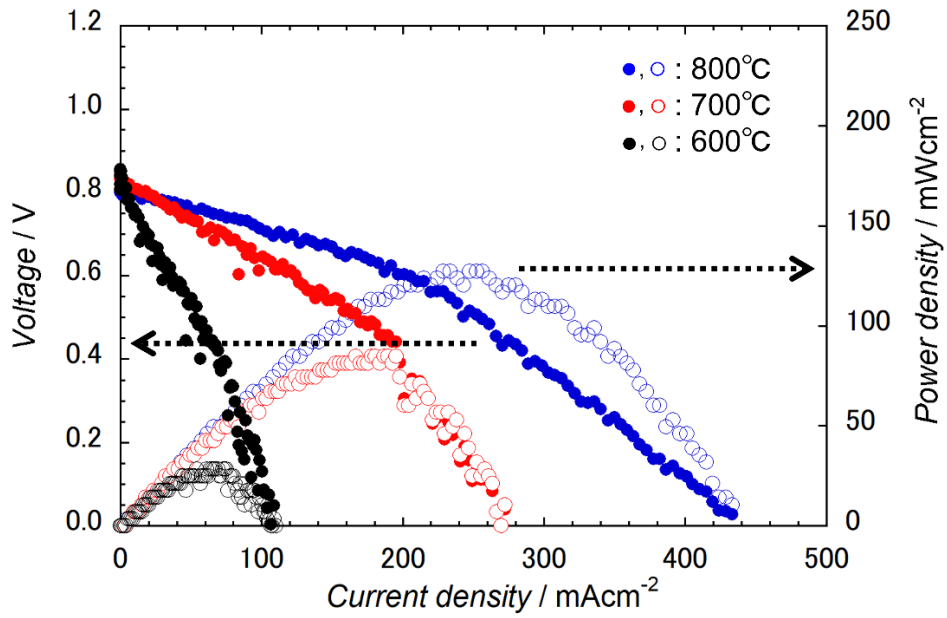


図2. アパタイト型ランタンシリケート電解質膜の発電特性評価結果.

(問合せ先 坂尾光正)