

静電噴霧堆積法を用いた固体酸化物型燃料電池の薄膜電解質製作と性能試験

日大生産工(院) ○吉本 篤史 日大生産工 野村 浩司
日大生産工 氏家 康成

1 まえがき

固体酸化物型燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell : SOFC)は、燃料電池の中で最も作動温度が高いため、種々の利点を有する。一方で、作動温度が高いために構造材に、脆くて壊れやすく高価なセラミックスを用いなければならないという欠点がある。そのため、現在より低温域でSOFCを運転することが、実用的には有効だと考えられている。しかしながら、低温域では電解質の材料であるイットリア安定化ジルコニア(Yttria Stabilized Zirconia : YSZ)のイオン伝導率が減少するため、SOFCの性能は低下する。SOFCの性能低下を防ぐ対策として、電解質の薄膜化が挙げられる。

本研究では、薄膜電解質を製作する方法として静電噴霧堆積法(Electrostatic Spray Deposition : ESD)に着目した。ESDは、液体に電圧を印加することで、均一な微粒子を噴霧する方法である。ESDは工業的に様々な分野で応用されているが、SOFCの薄膜電解質の製作法としての研究はほとんど行われていない。本研究では、電解質の原材料として、ナノ粒子のYSZを水-エタノール溶媒中でコロイド化させた溶液を使用し、ESDによって多孔質燃料電極上に均一に噴霧・堆積させることを試みた。

2. 実験装置および実験方法

薄膜電解質の製作に用いるESD装置の概略を図1に示す。装置は、基板、ホットプレート、ヒータ、熱電対、温調器、シリンジポンプ、ノズル、および高電圧電源から構成される。高電圧電源によってノズル-基板間に電圧を印加することで、シリンジポンプにより押し出されたコロイド溶液が静電噴霧により霧化され、電場によって液滴が加速される機構になっている。基板はヒータ、熱電対および温度調節器によって一定の温度に加熱され

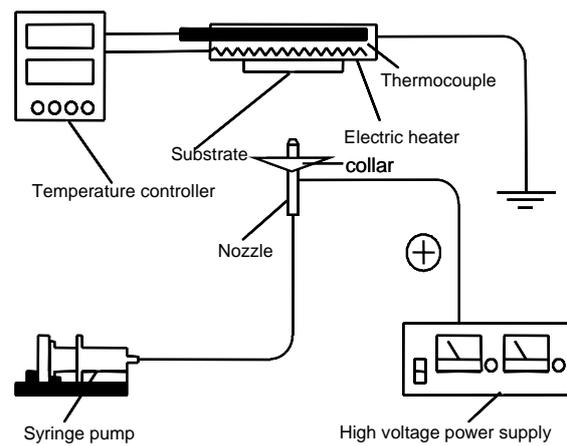


Fig.1 Schematic diagram of ESD apparatus

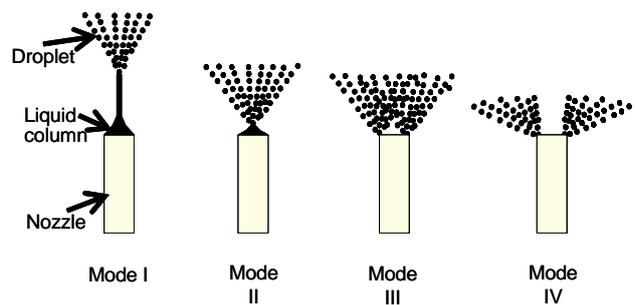


Fig.2 shape of spray

Performance Test of Thin Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cell
Fabricated by Electrostatic Spray Deposition

Atsushi YOSHIMOTO, Hiroshi NOMURA and Yasushige UJIIE

ている．そのため，噴霧されたコロイド中のエタノールおよび純水が基板付近で気化し，残ったYSZナノ粒子だけが基板上に堆積される．

ノズル - 基板間隔は40 mm，コロイド溶液流量は1.5 ml/hr とした．噴霧形態を図2 に示すような四つに分類した場合，ノズル - 基板間に印加する電圧の増加に伴い，噴霧はMode I からModeIVへ変化することがわかっている．本報では，ModeIIIの噴霧状態になるように基板間隔およびノズル - 基板間電圧 (17.5~19.0 kV) を調整し，ESDを行なった．ノズルは内径が0.65 mmのものを使用した．

電解質材料であるYSZには，粒子平均直径が40nmの8 mol%YSZ(東ソー株式会社製，TZ-8Y)を用いた．購入したYSZナノ粒子は，バインダーにより，直径20 μ m程度の集合体となっている．ボールミルでは粒子は粉碎限界粒径以下にはならないので¹⁾，バインダーを溶かす目的で純水を入れた三角フラスコ内でYSZ粒子を攪拌子により24 時間攪拌した．その後，YSZ分散溶液を静置し，うわずみ液をESDに使用した．コロイド溶媒には純水，エタノールおよびエタノールと純水の混合液の使用を試みた．

3 実験結果および考察

3.1 エタノールによるYSZ粒子のコロイド化

溶媒にエタノールを使いコロイド化を試みた．攪拌の後，静置し観察した結果，二時間ほどでほとんどのYSZが沈殿した．この結果から，エタノール単体溶媒では安定したYSZコロイド溶液を製作できないことがわかった．

3.2 純水によるコロイド化

純水を溶媒としてコロイド化を試みた．静置した結果，48 時間経過してもほとんど沈殿は起こらなかった．しかしながら，誘電率に比して純水の表面張力が大きいため(20℃に

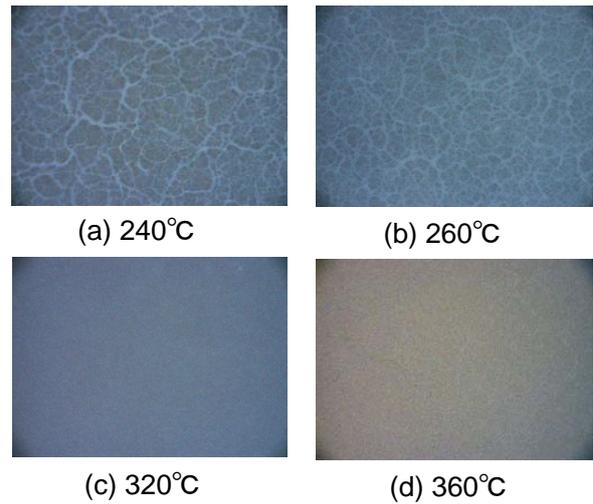


Fig.3 YSZ deposition layer on slide glass

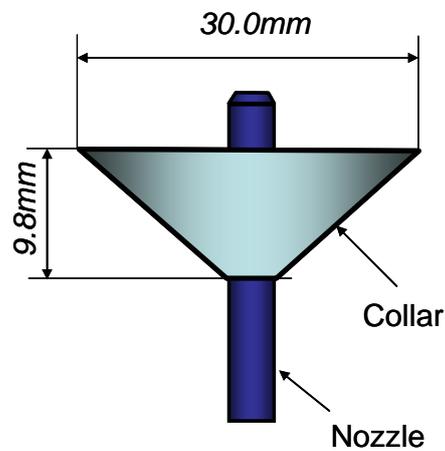
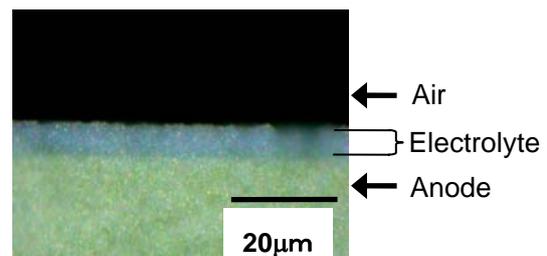
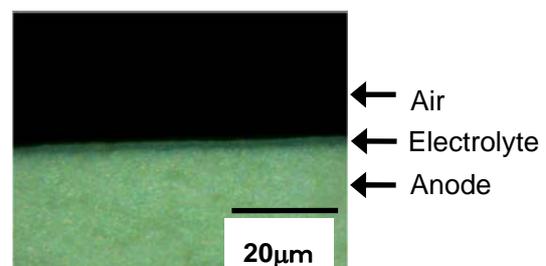


Fig.4 Schematic diagram of nozzle with collar



(a) with a collar



(b) without a collar

Fig.5 Cross sections of YSZ deposition before sintering

において、エタールが22.4 mN/m、純水が72.25 mN/m)、使用したESD装置では、製作したコロイド溶液を噴霧できなかった。

3.3 純水-エタノール混合液によるコロイド化

純水とエタノールを4:6で混合した溶液を使用し、YSZ粒子のコロイド化を行なった。観察の結果、純水同様、沈殿はほとんど見られず、また、表面張力が低下したことによりESDによる噴霧も可能であることがわかった。この結果から、コロイド溶液の溶媒には水-エタノール混合液を使用したものを用いた。

3.4 ESDを用いたYSZ堆積実験

基板温度を変えて静電噴霧を行い、スライドガラス上にYSZを堆積させた。顕微鏡でYSZ堆積層表面を観察した結果を図3に示す。(a)では基板温度が低いため、基板に液滴が衝突し、網目模様が形成されているのがわかる。(b), (c)において基板温度の上昇とともに基板上の網目模様が不鮮明になり、(d)では均一な堆積層が得られているのがわかる。ガラスより燃料電池燃料極基板の方が熱伝導率が低いことを考慮し、燃料電池製作時にはホットプレートの温度設定を380℃とした。

薄膜電解質の製作を成功させるためには、均一なYSZの堆積層を得ることは重要である。そのためにはノズル-基板間隔と印加電圧を大きくしたほうがよいが、噴霧角が大きくなってしまい基板上への収率は低下してしまう。その対策として、ノズル先端にカラーを設けることで、基板-ノズル間の電場を制御することが有効であることがわかっている²⁾³⁾。カラーの概略を図4に示す。カラーは厚さ2 mmのアルミ板を加工し、最大外径30.0 mm、高さ9.8 mmの円錐台形とした。カラー付きノズルを使用してYSZ粒子を堆積させた基板の断面と、カラーを使用しないで同一YSZコロイド溶液流量・堆積時間でYSZ粒子を堆積させた基板の断面を図5に示す。カラーのない場合

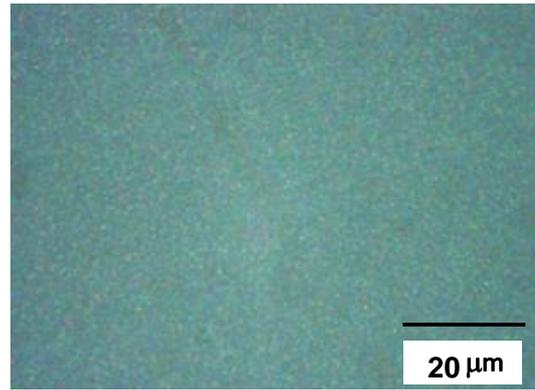


Fig.6 Surface of YSZ layer before sintering

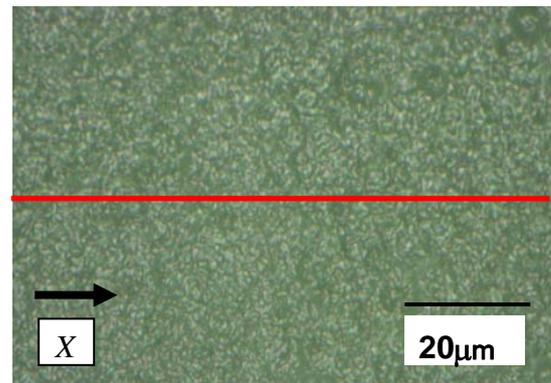


Fig.7 Surface of YSZ layer after sintering

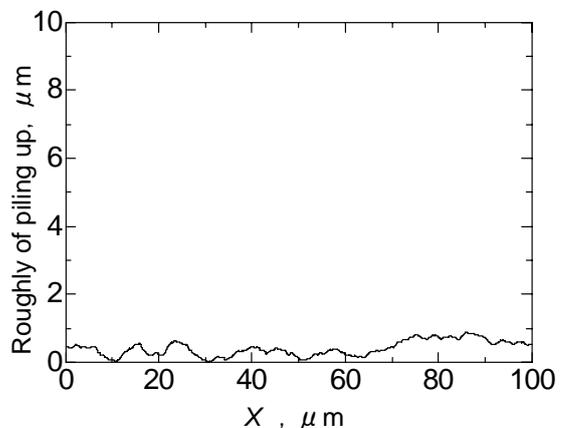


Fig.8 Rough degree of YSZ layer

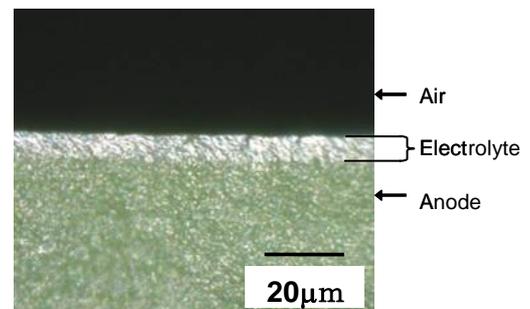


Fig.9 Cross section of YSZ layer after sintering

(Fig.5a)に比べてカラーを取り付けた場合 (Fig.5b)の方が基板上へのYSZの厚みが飛躍的に向上していることがわかる。

3.5 YSZ堆積実験結果

NiO-YSZ多孔質基板（燃料極）上に、ESDにより堆積させたYSZ層を顕微鏡で観察した結果を図6に示す。ESDにより均一なYSZの堆積層を製作できていることがわかった。YSZ堆積層を1300℃で1時間焼結して膜状にし、その表面を顕微鏡で観察した結果を図7に示す。ひび割れなどの欠陥は観察されなかった。図7中の実線上の表面粗さを計測した結果を図8に示す。高低差が最大0.81 μmと非常に小さいことがわかった。また、その断面を図9に示す。電解質の厚みは8 μmと厚めだが、緻密な電解質膜が形成させている。

4. まとめ

ナノ粒子を用いて、静電噴霧装置による固体酸化物型燃料電池の薄膜電解質の製作を行った。

以下に得られた知見を列挙する。

- 1) 市販のYSZナノ粒子を使用することで、ボールミル粉碎を行うことなく、コロイド溶液を作製できるため時間の短縮ができることがわかった。
- 2) ナノYSZ粒子を用いたコロイド溶液を静電噴霧することで、非常に均一で緻密な電解質層が作製できる。
- 3) 静電噴霧にカラー付きノズルを使用することにより、YSZ粒子の収率を飛躍的に向上させることができる。

参考文献

- 1) 池田勝一著, 「コロイド化学」
裳華房 (1986)
- 2) 黒沢 正規, 静電噴霧堆積法による固体酸化物型燃料電池電解質の薄膜化, 平成17

年度日本大学大学院修士論文,

- 3) 吉本 篤史, 静電噴霧堆積法を用いた固体酸化物型燃料電池の薄膜電解質製作, 平成17年度日本大学生産工学部卒業論文