電解質層静電噴霧堆積に適した固体酸化物形燃料電池燃料極の多孔性向上

日大生産工(院) ○吉田 克俊

E俊 日大生産工 野村 浩司 (株)ノーリツ 原 人志

1. 緒言

燃料電池の中で最も高温で作動する固体酸 化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)は, コスト低減および長寿命化を目的とした低温 作動化が一つの課題となっている.低温作動化 を実現するためには、低温においても燃料電池 の出力性能を維持させることが必要である.温 度低下に伴う電解質膜のイオン抵抗増大に打 ち勝つだけの電解質膜の薄膜化・緻密化や、燃 料,酸化剤,および生成物の拡散抵抗減少のた めの燃料極および空気極の多孔質化・薄膜化が 有効な手段である.また燃料極と電解質の三相 境界面の拡大も重要である. SOFCの形状は大 きく分けて, 平板型と円筒型に分けられ, 本研 究では平板型を採用した.また,燃料電池の構 造強度をどの部分で確保するかによって、燃料 極支持型, 電解質支持型, 空気極支持型に分類 されるが、本研究では燃料極支持型を採用した.

本研究では、電解質膜製作方法に静電噴霧堆 積法(Electrostatic Spray Deposition : ESD)を採用 した. 我々のESD法は、電解質材を含むコロイ ド溶液に電圧を印加することで霧化し、静電気 力により燃料極である基板に向かって液滴を 加速させ、加熱された基板上に電解質材料のみ を堆積させる方法である. この方法により、緻 密電解質層を薄く形成することが可能となっ た. ESDには、電解質材料としてのイットリア 安定化ジルコニア (Yttria Stabilized Zirconia :YSZ)微粒子をエタノール溶媒中にコ ロイド化させた溶液を使用した.

過去の研究^{1,2}において, ESDによる数μmの緻 密電解質層の製作に成功している.しかしなが ら,燃料極の気孔率を増大させたことにより, 電解質層を堆積させる燃料極表面の粗さが増 大し,電解質層を薄く堆積させるのが困難にな った.Kongfa Chen et.al.³⁾の研究では,多孔質燃 料極基板に薄い比較的緻密な燃料極層を製作 し,その上に薄い電解質層を製作している.本 研究では,静電噴霧堆積法に適した燃料極基板 製作のための増孔剤の検討,燃料極基板の表面 処理方法について実験的研究を行った.適切で



Fig.1 ESD apparatus.

あると考えられた増孔剤と表面処理法を用い て製作した燃料極基板に静電噴霧堆積法で薄 膜電解質製作を試みた結果を報告する.

2. 実験装置および方法

2.1 燃料極の製作

NiOとYSZを質量割合1:1で混合した材料に 増孔剤を加え,バインダーとしてのポリエチレ ングリコールを10 wt%加えて燃料極材料とし た.材料15gとエタノール50 ml を100 ml の三 角フラスコに入れ,直径3 mmのYSZボールを用 いてマグネットスタラにより21時間攪拌・湿式 粉砕した.粉砕後,蒸発皿でエタノールを蒸発 させ,乳鉢で材料を粉末状にすり潰した.材料 粉末を98.3 MPa(油圧60 MPa)でプレス成型し, 1000 ℃で2 時間低温焼結させた.

2.2 コロイド溶液の製作

電解質層のESDには、電解質材料であるYSZ をエタノール中にコロイド化させた溶液を使 用した.YSZ粉末0.5gとエタノール50mlを溶液 100mlの三角フラスコに入れ、マグネットスタ ラにより直径3mmのYSZボールを用いて18時 間、1mmのYSZボールを用いて6時間攪拌・粉 砕した.ボールはそれぞれ100g使用した.粉砕 後、溶液をエタノールで4倍に希釈し、数日間 静置させた.上澄み液を孔直径0.8μmのフィル

Improvement of Anode Porosity of Solid Oxide Fuel Cell in the way Suitable for Electrolyte Layer Fabrication by Electrostatic Spray Deposition Katsutoshi YOSHIDA, Hiroshi NOMURA, Hitoshi HARA タでフィルタリングし、コロイド溶液を得た. 2.3 電解質膜の製作

ESD装置の概略を図1 に示す. ESD装置は接 地電極部,カートリッジ型電気ヒータ,熱電対, 温度調整器,シリンジポンプ,ノズル,カラー, および高電圧電源から構成される.高電圧電源 によりノズルー接地電極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 YSZコロイド溶液がノズル先端で霧化され、ク ーロン力により基板に引きつけられる. 基板は, カーボンペーストを用いることで基板固定部 に張り付けた. 接地電極部をカートリッジ型電 気ヒータにより加熱し、約200 ℃に保った. 基 板に引きつけられたYSZコロイド溶液の微小 液滴は, 基板表面の温度境界層内でエタノール が蒸発し、YSZ粒子のみが慣性で基板に到達・ 堆積する. ESD終了後, YSZ堆積層を成膜する ため、1400 ℃で5時間焼結させた.

2.4 実験方法

燃料極材料に増孔材を加えて燃料極の多孔 質性を向上させることにより, 拡散抵抗を抑制 した高出力な燃料電池の製作を図ってきた. 増 孔材に塩化ナトリウムまたは炭素繊維を用い ることを検討した. 塩化ナトリウムは融点が約 1400 ℃であり、低温焼結後の燃料極基板を温 水に浸すことで取り除くことができる. 炭素繊 維はある程度の長さがあるので通孔性が見込 め,800 ℃程度で焼失するので低温焼結後の燃 料極基板の処理が容易である. 塩化ナトリウム を増孔剤として使用する場合、粒径は約30 µm ~200µmであり、NiOとYSZ、PEGと共に21時間 攪拌・湿式粉砕した.炭素繊維を増孔剤として 使用する場合,長さ約5 mmに切った炭素繊維 0.5 gとエタノール50 mlを100 mlの三角フラス コに入れ、マグネットスタラにより直径3 mm のYSZボールを用いて1.5時間湿式粉砕した.粉 砕後,蒸発皿でエタノールを蒸発させた.炭素 繊維の長さをある程度維持するため、燃料極材 料粉砕終了20分前に加えた.

増孔剤が燃料極基板の気孔率と表面粗さに 及ぼす影響を調べた.また,低温焼結後の燃料 極基板の表面処理方法として,研磨のみ行う方 法と研磨の後にNiOコロイド溶液ESDを施す方 法の2 つの方法の検討を行った.増孔剤の含有 量を変化させ,低温焼結後,研磨の後の低温焼 結後,およびNiOコロイド溶液ESDの後の低温 焼結後に燃料極基板の表面粗さを計測した.表 面粗さにはJIS規格の算術平均粗さを用いた.

研磨には#6000(2 μm)の超精密仕上げ用研 磨フィルムを用いた.さらに目の細かい研磨フ



Fig.2 Relationship between weight ration NaCl in anode material and porosity.



Fig.3 Relationship between weight ration carbon fiber in anode material and porosity.

イルムを用いると、削れた大きな粉の逃げ場が なくなり、基板に深く傷をつけてしまい、研磨 が困難となる.研磨後に焼結を行う理由は、研 磨の際に発生する粉で基板表面の穴を埋め、そ のまま燃料極基板に定着させるためである.研 磨後の低温焼結温度は、プレス後と同様 1000 ℃とした. ESD法を用いてNiO層を堆積 させるのに使用するNiOコロイド溶液は、直径3 mmのYSZボールで36時間、直径1 mmのYSZボ ールで12時間、エタノール中で粉砕・攪拌して 製作した.

燃料極基板の気孔率測定には、幾何学法を用いた.基板の質量と直径、厚さから嵩密度を求め、NiOとYSZの物性値から真密度を求めた. 嵩密度を真密度で除し、その値を1から引いた 値を気孔率とした.堆積層表面・断面の観察に は、光学顕微鏡(KEYENCE 社製 VH-Z450)を



Fig.4 Surface roughness as a function of weight ratio of NaCl in anode material; (a) press \rightarrow L.T. sintering, (b) press \rightarrow L.T. sintering \rightarrow polish \rightarrow L.T. sintering, (c) press \rightarrow L.T. sintering \rightarrow polish \rightarrow L.T. sintering \rightarrow NiO-ESD \rightarrow L.T. sintering.



Fig.5 Surface roughness as a function of weight ratio of carbon fiber in anode material; (a) press \rightarrow L.T. sintering, (b) press \rightarrow L.T. sintering \rightarrow polish \rightarrow L.T. sintering , (c) press \rightarrow L.T. sintering \rightarrow polish \rightarrow L.T. sintering \rightarrow NiO-ESD \rightarrow L.T. sintering.

用いた.表面粗さの測定には3D 形状自動測定 ユニット(KEYENCE 社製 VHX-S15)を用い た.レンズの倍率は1500倍とした.高さ方向の 分解能は0.05 μmである.表面処理を行った燃料 極基板上に電解質膜を形成した基板の観察に は、デジタルカメラを用いた.

3. 実験結果および考察

3.1. 気孔率

増孔剤に塩化ナトリウムまたは炭素繊維を 用いた場合の低温および高温焼結後の気孔率 測定を行った.増孔剤の最大混入質量割合を, 塩化ナトリウムの場合30 wt%,炭素繊維の場合 15 wt%としたのは,それ以上混入させると低温 焼結後の基板が脆くなってしまい,表面処理が 困難になるためである.各増孔剤について,気 孔率と増孔剤混入体積割合の関係を図2 およ び3 に示す.増孔剤の混入質量割合の増大に伴 い,気孔率は直線的に増大した.この結果から, 燃料極材料中の増孔剤の含有質量割合を変化 させることで気孔率の調整が可能であること がわかる.また、どちらの増孔剤を用いても、 高温焼結後の燃料極基板において30~40%の気 孔率が得られることがわかる.

3.2 表面粗さ

増孔剤に塩化ナトリウムを用いた場合の燃料極基板の各工程後の表面粗さを図4 に示す. プレス・低温焼結後においては,塩化ナトリウムの含有質量割合の増大に伴って表面粗さが 緩やかに増大した.研磨・低温焼結後において も,塩化ナトリウムの含有質量割合の増大に伴 って表面粗さが緩やかに増大した.温水に浸し て塩化ナトリウムを除去した後も,一部の塩化 ナトリウムが燃料極基板に残留し,研磨中に基 板表面に現れた塩化ナトリウムが表面粗さを 増大させたと考えられる.NiOコロイド溶液 ESD・低温焼結後においは,塩化ナトリウムの 含有質量割合に関係なく,表面粗さはほぼ0.2 μmであった.したがって,増孔剤に塩化ナトリ ウムを用いる場合,電解質層堆積前に燃料極基 板にNiOコロイド溶液ESD・低温焼結処理を施 すのが望ましいと考えられる.

増孔剤に炭素繊維を用いた場合の燃料極基 板の各工程後の表面粗さを図5 に示す. プレ ス・低温焼結後は、炭素繊維含有質量割合の増 大に伴って表面粗さが急激に増加した.表面粗 さの増大が塩化ナトリウムより大きいのは、繊 維長さと同等な深さの孔が多く表面付近に形 成されたためと考えられる.研磨・低温焼結後 とNiOコロイド溶液ESD・低温焼結後の表面粗 さには違いが少なく、プレス・低温焼結後に研 **磨・低温焼結の処理を行うことで、炭素繊維の** 含有質量割合に関わらず,表面粗さはほぼ0.2 μmに抑制できることがわかる. 炭素はプレス・ 低温焼結の工程で焼失することから,研磨の際 に炭素繊維が基板表面に露出したり, 基板表面 を傷つけたりすることがないためだと考えら れる. 増孔剤に炭素繊維を用いる場合, 電解質 層堆積前に燃料極基板に研磨・低温焼結処理を 施すのが望ましいと考えられる.

3.3 電解質薄膜製作

各増孔剤に適した表面処理を施した燃料極 基板上に電解質層を堆積させ、その後1400 ℃ で高温焼結させた基板の画像を図6に示す.(a) は塩化ナトリウムを増孔剤に使用した基板で あり,研磨・低温焼結させた後にNiOコロイド 溶液ESD・低温焼結処理を施した燃料極基板上 にESDにより電解質層を堆積させた.(b)は炭素 繊維を増孔剤に使用した基板であり、研磨・低 温焼結処理のみを施した燃料極基板上にESD により電解質層を堆積させた. 増孔剤に炭素繊 維を用いた場合, 電解質膜に欠陥はなかった. 一方, 塩化ナトリウムを用いた場合, 電解質膜 に割れが生じ.隆起しているのがわかる.これ は、電解質膜と燃料極基板との焼結温度とNiO 層の焼結温度がそれぞれ異なるためであると 推察される. NiOの融点は1984 ℃であり, YSZ の融点は2973 ℃であることより、焼結温度も NiOの方が低く,燃料極基板中のNiOとNiO層が 先に焼結し始め、電解質層がNiO 層と強く焼結 することなく焼結が進行したため, 電解質の成 膜ができなかったと考えられる.

以上の結果から,増孔剤には炭素繊維が適し ており,燃料極基板の表面処理として研磨・低 温焼結を施すことで電解質層静電噴霧に適し た多孔質燃料極基板の製作が可能であること がわかった.

5. 結言

電解質層を静電噴霧堆積法により製作する



Fig.6 Surface of electrolyte onto a porous anode ; (a) weigt ratio of NaCl in anode material is 20%, press \rightarrow L.T. sintering \rightarrow polish \rightarrow L.T. sintering \rightarrow NiO-ESD \rightarrow L.T. sintering, (b) weigt ratio of carbon fiber in anode material is 10%, press \rightarrow L.T. sintering \rightarrow polish \rightarrow L.T. sintering.

のに適した燃料極基板を製作するため,燃料極 材料に加える増孔剤および多孔質基板の表面 処理方法の検討を行った.増孔剤として,塩化 ナトリウムと炭素繊維を検討した.実験により, 以下の検討結果を得た.

(1) 燃料極材料に加える増孔剤の質量割合を変化させることで、気孔率の調整が可能である。
(2) 増孔剤に炭素繊維を用い、燃料極基板に研磨・低温焼結処理を施すことで、気孔率を向上させた表面粗さが小さい、静電噴霧堆積法による電解質膜製作に適した燃料極基板の製作が可能である。

参考文献

1) 吉本篤史,静電噴霧を用いた固体酸化物形燃料電池の薄膜電解質製作法,日本液体微粒化学 会論文集,17(58),pp.81-87,(2008).

2) 田丸悟,静電噴霧を用いた固体酸化物形燃料 電池の緻密電解質薄膜製作および性能評価,日 本大学大学院修士論文, (2010).

3) K. Chen, X. Chen, Z. Lu, N. Ai, X. Huang, W. Su, Performance of an anode-supported SOFC with anode functional layers ,Electrochimica Acta, 53, pp. 7825 - 7830, (2008).