

電解質層静電噴霧堆積に適した固体酸化物形燃料電池 多孔質燃料極基板の製作

日大生産工 (院) ○知久 直樹 日大生産工 野村 浩司
(株)ノーリツ 原 人志 (株)ノーリツ 浅野 友徳

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。低温作動を実現するためには低温での燃料電池の出力性能向上が必要とされている。これには、電解質層の薄膜化・緻密化や、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。

本研究では、電解質の薄膜製作方法に静電噴霧堆積法(Electrostatic Spray Deposition : ESD)を採用している。我々の ESD 法は、電解質材であるイットリア安定化ジルコニア (Yttria Stabilized Zirconia : YSZ)をエタノール溶媒中にコロイド化させた YSZ コロイド溶液に電圧を印加することで霧化し、基板へ噴霧させ、電解質を堆積させる方法である。過去の研究において、この方法により、約 2 μm の緻密薄膜電解質層の製作に成功した⁽¹⁾。更なる SOFC の性能向上を目的とし、燃料極の拡散抵抗を低減するために増孔剤として炭素繊維を用い、燃料極多孔質基板の製作を試みた。炭素繊維を増孔剤として採用した理由は、燃料極焼結時に炭素繊維が焼失して形成される空孔が連続しやすく、水素および水蒸気の拡散抵抗大幅低減が期待できるからである。しかしながら、多孔質燃料極基板上に ESD で製作した電解質膜表面には亀裂が生じてしまった⁽²⁾。燃料極基板断面を観察した結果、図 2 に示されるように、燃料極基板表面の欠陥が原因で電解質膜に亀裂が生じていることが示唆された。そこで、本報では、緻密電解質膜製作に適した多孔質燃料極基板の製作方法確立のため、増孔剤として用いる炭素繊維の寸法および混合時間について検討を行った。また、製作した多孔質燃料極基板上に、ESD 法を用いて緻密薄膜電解質製作を試みた。

2. SOFC の製作方法

2.1 燃料極の製作

質量割合 1:1 で混合した酸化ニッケル(II) (NiO) と YSZ のコンポジット材 13.5 g に、バインダーとしてのポリエチレングリコール(PEG)を 10 wt%, 増孔剤として炭素繊維を加えて燃料極材料とした。炭素繊維以外

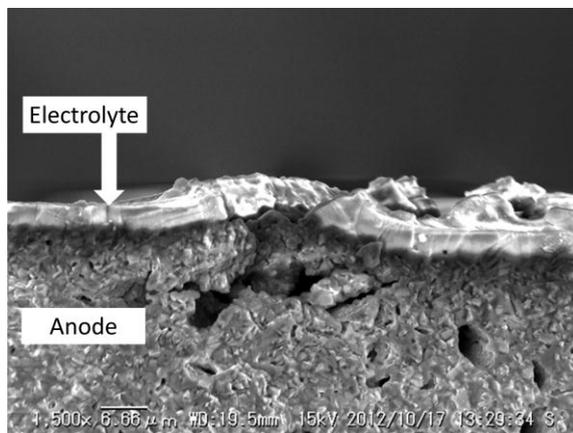


Fig. 1 SEM image of electrolyte cross-section sintered at 1400 °C.

の材料およびエタノール 60 ml を直径 3 mm の YSZ ボールが入った三角フラスコに入れ、マグネットスタラにより攪拌・湿式粉碎し、攪拌・湿式粉碎開始から炭素繊維を投入するまでの時間変化させることで炭素繊維の攪拌・湿式粉碎時間 T_{bmc} を変化させた。攪拌・湿式粉碎終了後、燃料極剤を蒸発皿に移してエタノールを蒸発させ、乳棒で材料を粉末状にすり潰した。材料粉末をプレス成形し、1000 °C で 2 時間低温焼結させた。低温焼結後、 $\#3000$, $\#4000$, $\#6000$ の超精密仕上げ用研磨フィルムを用いて基板表面を研磨し、1000 °C にて 2 時間焼結させた。

2.2 電解質膜の製作

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 YSZ コロイド溶液を使用した。YSZ 粉末 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 18 時間、1 mm の YSZ ボールを用いて 6 時間攪拌・湿式粉碎した。粉碎後、溶液をエタノールで 4 倍に希釈し一週間放置させた。上澄み液を孔径 0.8 μm のフィルタでフィルタリングし、4 倍に濃縮させてコロイド溶液を得た。ESD 装置の概略を図 2 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⁽³⁾、断熱材、および高電圧

Fabrication of porous anode substrate of a solid oxide fuel cell suitable for electrostatic spray deposition of thin electrolyte layer

Naoki CHIKU, Hiroshi NOMURA, Hitoshi HARA and Tomonori ASANO

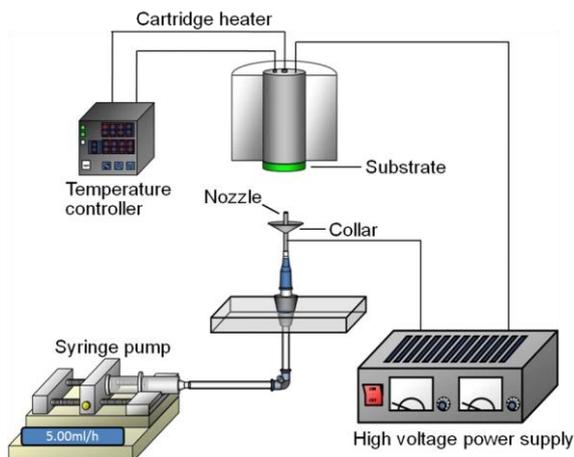


Fig. 2 ESD apparatus.

電源から構成される。高電圧電源により、ノズル-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寄せられる。コロイド供給速度は 5 ml/hr とした。基板は、炭素繊維を混合したカーボンペーストを用いて接地電極の基板固定部に張り付けた。接地電極をカートリッジ型ヒータにより加熱し、基板表面温度を約 200 °C に保った。ESD 終了後、YSZ 堆積層を成膜するため、1400 °C で 5 時間焼結させた。

2.3 実験方法

欠陥のない電解質膜製作に適した多孔質燃料極基板を製作するため、 T_{bmc} および質量割合を変化させ、それらが燃料極板の気孔率および表面粗さに及ぼす影響を調べた。また、それに先立ち、増孔剤である炭素繊維寸法に T_{bmc} および増孔剤質量割合が及ぼす影響を調べた。 T_{bmc} は 20, 600, 1260, および 2520 min と変化させ、増孔剤割合は 7.5 および 15 wt% と変化させた。炭素繊維の観察・測定には光学顕微鏡 (KEYENCE 社製 VH-Z45) を用いた。レンズの倍率は 450 倍および 1000 倍、データの母数は 50 である。攪拌・湿式粉碎した炭素繊維を含む燃料極材料を適量スライドグラスに採り、エタノールを滴下することで粒子を分散させて観察を行った。画面上に存在する炭素繊維を任意に抽出し、長さおよび直径を 2 点間距離にて測定した。攪拌・湿式粉碎前の炭素繊維の平均全長および直径は、それぞれ 154 μm および 7.4 μm である。増孔剤の最大混入割合を 15 wt% とした理由は、それ以上の質量割合で増孔剤を加えると低温焼結後の表面処理が非常に困難になるためである。

燃料極の気孔率の算定には幾何学法を用いた。基板の嵩密度は、基板の質量、直径および厚さから求め、真密度は NiO 単体と YSZ 単体の密度から求めた。嵩密度を真密度で除し、その値から 1 を引いた値を気孔

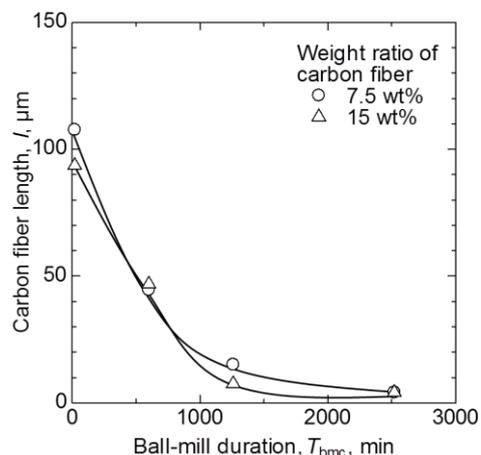


Fig. 3 Relationship between averaged carbon-fiber length and ball-mill duration of carbon-fiber.

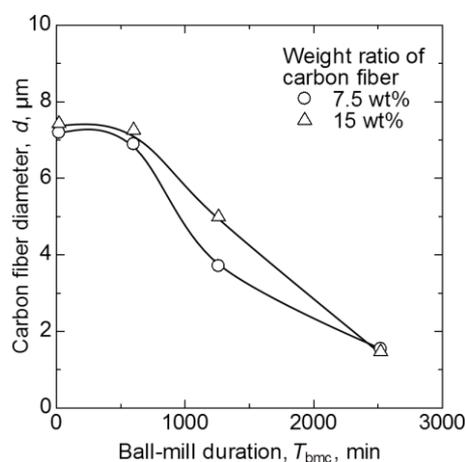


Fig. 4 Relationship between averaged carbon-fiber diameter and ball-mill duration of carbon-fiber.

率とした。低温焼結後燃料極基板表面の観察および表面粗さ計測には、前述の光学顕微鏡を用いた。表面粗さとしては、JIS B 0601 に従った算術平均粗さを使用した。電解質膜表面の観察には、電子顕微鏡 (KEYENCE 社製 VE-7800) を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1. 炭素繊維の攪拌・粉碎時間が炭素繊維寸法に及ぼす影響

炭素繊維の平均長さおよび直径を、 T_{bmc} の関数として図 3 および 4 に示す。副変数は増孔剤割合である。図 3 および 4 より、 T_{bmc} の増大に伴って炭素繊維の平均長さおよび直径はともに減少することがわかる。炭素繊維長さは、 T_{bmc} が 20 min から 1260 min にかけて急激に短くなった。一方、直径は、 T_{bmc} が 20 min と 600 min ではほぼ同等の値を示し、600 min から減少した。増孔剤質量割合による差異はあまりみられない。このことから、増孔剤割合に依存せずに、 T_{bmc} を変化させることで炭素繊維の長さおよび直径を調節できることが

わかった。

3.2. 気孔率

これ以降の実験は、燃料極剤の総攪拌・湿式粉碎時間を 1260 min で一定として行った。製作した多孔質燃料極基板の低温焼結(Low Temperature Sintering)および高温焼結(High Temperature Sintering)後の気孔率を測定した結果を T_{bmc} の関数として図 5 に示す。低温焼結温度は 1000 °C、高温焼結温度は 1400 °C とした。気孔率が T_{bmc} にはあまり依存せず、炭素繊維質量割合に依存することがわかる。また、高温焼結時後の燃料極基板の気孔率を約 30% まで向上させられることがわかった。図 4 の結果と併せて推察すると、 T_{bmc} を増大させることによって、燃料極内により細かい空孔を形成することができたと考えられる。炭素繊維が細くなったことによって、高温焼結時の燃料極基板の収縮による気孔の消滅が起こりやすくなることが懸念されたが、気孔率の減少は確認されなかった。ただし、図 3 の結果より、 T_{bmc} の増大により炭素繊維の長さも減少しているので、空孔の長さが減少し、気体の拡散抵抗低減効果は減少する可能性がある。

3.3. 仮焼結後燃料極基板表面状態

製作した燃料極基板低温焼結後の表面画像を図 6 に示す。 T_{bmc} の増大に伴って基板表面の炭素繊維焼失痕が目立たなくなることがわかる。また、増孔剤質量割合の増大により繊維焼失痕の数は増加する。 T_{bmc} が 20 min においては、いずれの増孔剤割合においても、燃料極基板表面上に亀裂が生じていることがわかる。これは、 T_{bmc} が十分に長くないために炭素繊維が長く直径が大きいため、あるいは攪拌が十分でなく炭素繊維の分布にむらがあるため、燃料極基板表面付近に局所

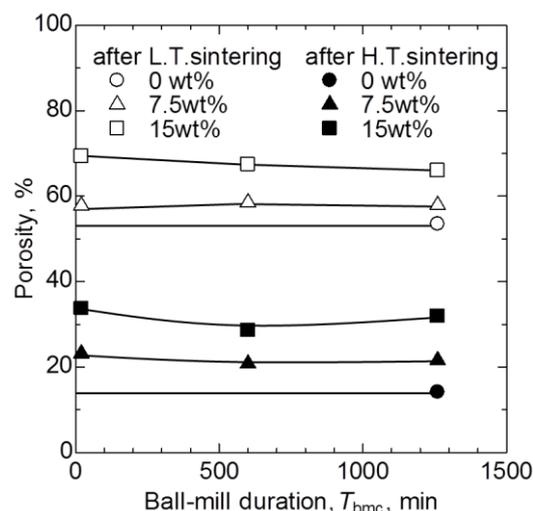


Fig.5 Relationship between porosity of an anode and ball-mill duration of carbon-fiber.

的に強度の弱い部分が存在し、焼結時に亀裂が生じたと推察される。 T_{bmc} が 1260 min において、亀裂および大きな炭素繊維焼失痕が基板表面にない燃料極基板を製作することができた。

基板表面粗さ計測結果を図 7 に示す。 T_{bmc} の増大に伴って、表面粗さが減少することがわかる。また、 T_{bmc} が 20 および 600 min において、増孔剤割合の増大が表面粗さを増大させている。これらの結果は、図 6 の観察結果を良く表している。 T_{bmc} が 1260 min において、増孔剤割合が 7.5 wt% の燃料極基板と 15 wt% の燃料極基板が同等の表面粗さを示していることより、 T_{bmc} を 1260 min 程度とすれば、増孔剤割合に関係無く、表面粗さが小さく亀裂の無い多孔質燃料極基板を製作することができることがわかった。

図 6 のそれぞれの条件で製作した多孔質燃料極基板を表面研磨処理した後、電解質材料を ESD 法により堆

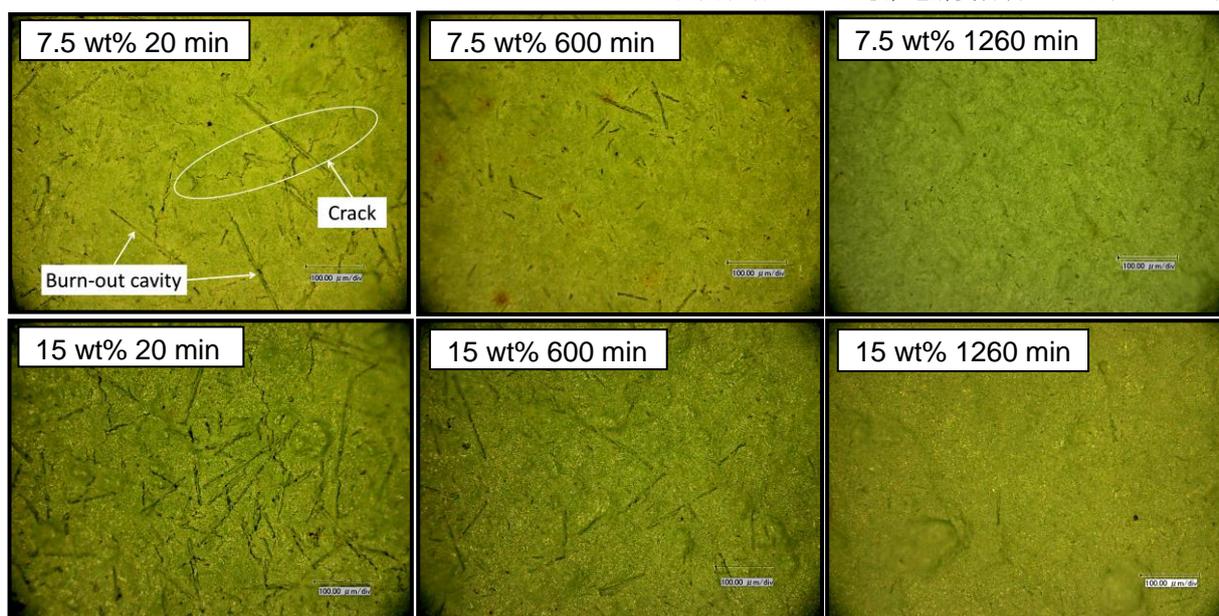


Fig.6 Light-microscope images of porous anode substrate surface sintered at 1000 °C.

積させ、高温焼結させた。製作した電解質膜表面の電子顕微鏡画像を図8に示す。燃料極材料は増孔剤を含めて1.5g、電解質膜堆積に使用したコロイド溶液は10mlである。 T_{bmc} が20minの条件で製作した燃料極基板上の電解質膜表面には、増孔剤割合に依らず大きな亀裂が生じた。 T_{bmc} が600minの条件で製作した燃料極基板においても亀裂が生じたものの、 T_{bmc} が20minの条件で製作した燃料極基板に比べて亀裂は小さい。 T_{bmc} が1260min、増孔剤質量割合7.5wt%の条件で製作した燃料極基板においては、電解質膜表面に亀裂は生じなかった。これは、 T_{bmc} を長くしたことによって、燃料極基板内部に細かい空孔が均一に形成され、局所的な脆さを抑制することができたためであると考えられる。同じ T_{bmc} でも増孔剤質量割合が15wt%の条件で製作した燃料極基板においては、電解質膜表面に亀裂が生じた。このことより、燃料極内部に細かい空孔を均一に形成しても、燃料極基板自体の強度が減少すると、電解質膜に割れが生じる可能性が示唆された。

4. 結言

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製作のため、増孔剤である炭素繊維寸法および攪拌時間の検討を行った。以下に得られた結果を列挙する。

- 1) 炭素繊維の寸法は、増孔剤割合に依らず、炭素繊維攪拌・湿式粉碎時間を変化させることで調節することが可能である。
- 2) 燃料極板の気孔率は、炭素繊維攪拌・湿式粉碎時間に依存しない。
- 3) 炭素繊維攪拌・湿式粉碎時間を長くすることにより、細かい空孔を均一に分散させた多孔質燃料極基板を製作することが可能である。

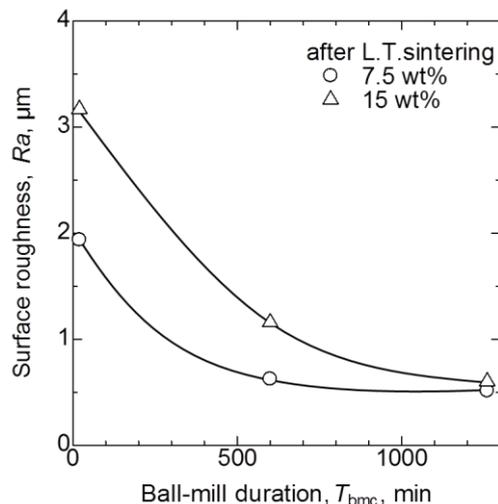


Fig.7 Relationship between surface roughness of an anode and ball-mill duration of carbon-fiber.

- 4) 細かい空孔を均一に分散させた多孔質燃料極基板を用いることにより、電解質膜に生じる亀裂を抑制することが可能である。

5. 参考文献

- 1) 田丸悟, 野村浩司, 原人志, 静電噴霧を用いた固体酸化物形燃料電池の緻密電解質膜製作, 第18回微粒化シンポジウム講演論文, (2009), 134-139.
- 2) 吉田克俊, 野村浩司, 原人志, 固体酸化物形燃料電池の多孔質燃料極基板上への静電噴霧を用いた薄膜電解質膜製作, 第19回微粒化シンポジウム講演論文, (2010), 118-123.
- 3) Hiroshi Nomura, Sandeep parekh, J.Robert Selman, Said Al-Hallaj, Fabrication of YSZ electrolyte using electrostatic spray deposition, Journal of Applied Electrochemistry, 35(2005), 61-67.

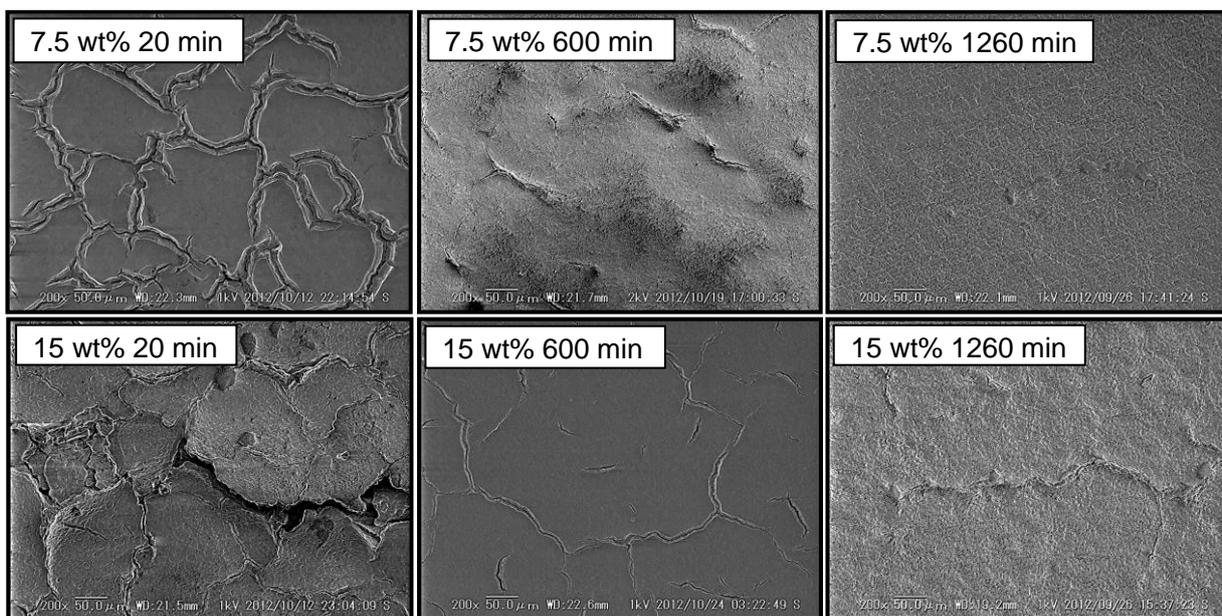


Fig.8 SEM images of electrolyte surface sintered at 1400 °C on porous anode.