

静電噴霧堆積法を利用した円筒型固体酸化物形

燃料電池薄膜電解質製作

日大生産工(院) ○青木 貴裕 日大生産工(院) 青木 貴志
日大生産工 野村 浩司

1 まえがき

近年、世界的な二酸化炭素削減等の環境改善の動きに対応して、航空機においても高効率・省エネルギー・低エミッションに関する抜本的な対応が検討されている。具体的な方策として、従来からのジェットエンジン連結発電機および小型ガスタービンによる補助動力装置 (Auxiliary Power Unit: APU) を、高効率で低エミッションの新電源システムに替える試みが為されている。新電源システムの候補として、燃料電池が挙げられる⁽¹⁾。中でも固体酸化物型燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) は、燃料電池の中でも高い発電効率、作動温度が高温であるため、高価な触媒が不要、多様な燃料の直接内部改質利用などの利点を有し、小規模から大規模まで広範囲の分散電源用途に期待されている。

燃料電池の構造は、平板型セルと円筒型セルに大別され、開発がそれぞれ行われている。一般に平板型セルは体積あたりの出力密度が高くコンパクト化が図れる。一方、円筒型セルは熱衝撃に強く起動停止に対する耐久性に富む⁽²⁾。将来的に航空機の燃焼器に SOFC を組み込むことを目標とし、円筒型セルを研究の対象とした。SOFC の短所である始動性の悪さの問題が軽減され、また燃料配管の一部として組み込むことが可能となると考えたからである。

本研究では、電解質膜の製法として静電噴霧堆積法 (Electrostatic Spray Deposition: ESD) を採用した。我々の ESD 法は、電解質材料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 コロイド溶液に直流電圧を印加することで霧化させ、静電気力により燃料極基盤に向かって加速、加熱された基材上に電解質材料のみを堆積させる方法である。図 1 に製作を試みる燃料極支持型円筒 SOFC の構造および計画寸法を示す。本報では、円筒型燃料極の製作を行った。また、燃料極支持型円筒型 SOFC の燃料

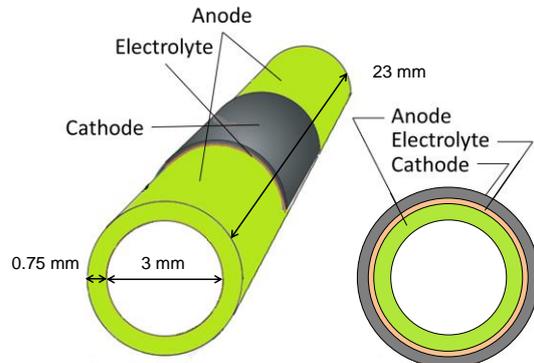


Fig.1 Tabular Solid Oxide Fuel Cell.

極表面に ESD 法で電解質微粒子堆積層を均一に製作する方法を確立するため、ESD 装置の設定パラメータの検討を行った。電解質堆積層の観察には、観察を容易にするため、模擬基材としてガラス管を使用した。

2 実験装置および方法

2・1 燃料極の製作

酸化ニッケル(II)NiO および YSZ を質量割合 1:1 で混合した材料に、バインダーおよび増孔材である小麦粉を 7.5 wt% を加えて燃料極材料粉末とした。小麦粉をのぞく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 21 時間湿式ボールミル粉碎した。粉碎後、蒸発皿に移しエタノールを蒸発させ、蒸発皿からそぎ落とした材料を乳棒で材料を粉末状にすり潰した。得られた粉末材料に小麦粉を加え、さらに純水を加えて粘土状にした。燃料極外径成型型に空気が混入しないよう粘土材を挿入し、水圧 10 MPa でプレスを行った。プレス後、内径および端面の成形を行い、型から燃料極を押し出し、乾燥させた。乾燥後、1000 °C で 2 時間焼結 (一次焼結)

Adaptation of Electrostatic Spray Deposition to Thin-Electrolyte-Film Fabrication of a Tabular Solid Oxide Fuel Cell

Takahiro AOKI, Takashi AOKI and Hiroshi NOMURA

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を溶液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時間湿式ボールミル粉碎した。粉碎後、溶液をエタノールで4倍に希釈し一週間放置した。上澄み液を孔直径0.8 μm のフィルタでフィルタリングし、得られた溶液のエタノールを蒸発させ4倍に濃縮し、YSZコロイド溶液とした。

ESD装置の概略を図2に示す。ESD装置は接地電極兼ヒータ(カートリッジ型電気ヒータ、ヒータ取付台)、回転部(チャック、カップリング、電気モータ)、噴霧部(シリンジポンプ、ノズル、カラー^③)、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-接地電極間に直流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、クーロン力により接地電極に引き寄せられる。

ESDにおける噴霧の形状は種々の作動パラメータにより変化する^(4,5)。図3に、ESDにおける4つの噴霧形態を示す。Mode Iでは、液糸先端よりブレイクアップが起こり、噴霧が生成される。Mode IIでは、ノズル先端に円錐形の液溜まりが形成され、その先端から噴霧が生成される。Mode IIIおよびIVでは、ノズルの縁の数箇所から噴霧が生成される。印可電圧の増大に伴って、ModeはIからIVに遷移する。本実験では、厚さの均一な電解質堆積層が得られる均一噴霧になる条件を選定する。

図4は、図2の噴霧部の詳細である。ノズル外径は0.65 mmで、カラー直径 d_c は10 mm、カラー高さ h_c は10 mmで一定とした。その他のESD設定パラメータを示す。ノズル先端-導電体カラー距離を h 、コロイド溶液の供給速度を Q 、ノズル-接地電極間印可電圧を V 、基材表面温度を T_s 、ノズル-基材表面間距離を l と定義した。これらの値を変化させて噴霧形状を観察した。噴霧の実験では、基材に燃料極と同じ直径のガラス管を用いた。これは、基材表面の条件を同一に保つためと、堆積層の観察が容易であるためである。基材表面温度は、予備実験において基材表面に薄膜K種熱電対を接着し、電気ヒータ印可電圧と基材表面温度の関係を調べ、実験時には電気ヒータ印可電圧で制御した。ただし、ESD直前に毎回ヒータ抵抗値を測定することで、電気ヒータの劣化の有無の確認を行っている。

円筒型基材は、チャックで回転軸に固定した。接地電極兼カートリッジヒータを基材内径に挿入した。ヒータ外径と基材内径には、1 mmの隙間を設けることでヒータが基材の回転を妨げないようにした。ESD終了後、光学顕微鏡および走査電子顕微鏡で電解質微粒子堆積層表面の観察・評価を行った。

3 実験結果および考察

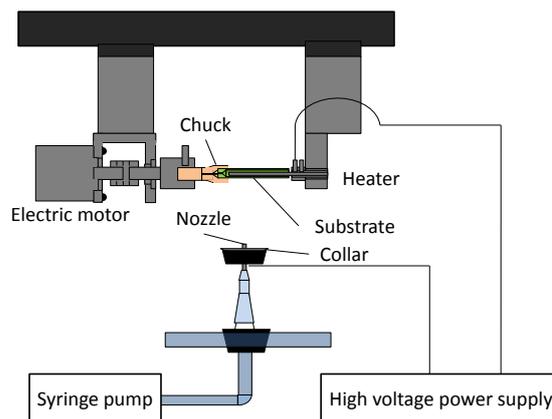


Fig.2 ESD apparatus.

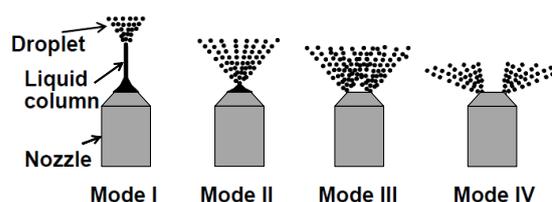


Fig.3 Shape of spray.

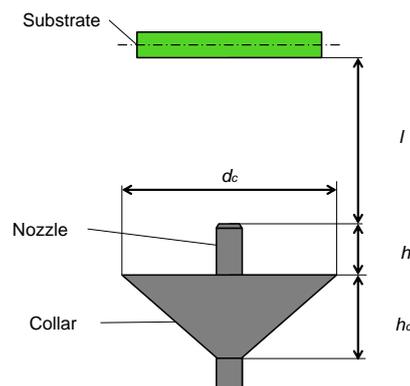


Fig.4 ESD parameters.

3・1 円筒型燃料極の製作

円筒型燃料極の製作に成功した。一次焼結前の燃料極寸法は、直径 5.8 mm、長さ 29 mm であったが、一次焼結により収縮し、一次焼結後は直径 5.5 mm、長さ 27.5 mm となった。電解質堆積層を成膜する際には、燃料極は電解質堆積層と共に 1400 $^{\circ}\text{C}$ で二次焼結される。試作した燃料極を二次焼結させた結果、直径は 4.5 mm、長さは 23 mm になった。

3・2 噴霧形態

均一な電解質層を製作するには、均一な噴霧をESD装置にて行う必要がある。製作したESD装置の噴霧観察を行った。ESDにおける噴霧形態は4つあり、ノズル先端の電界の状態および液体流量により噴霧形態は遷移する。図5(a)は l を、図5(b)は Q を固定し、印可電圧を徐々に増大させ、Modeが遷移する瞬間の電圧を調べた。

結果である。実験は各 Q および l について8回行い、その平均値をプロットした。グラフ中の○プロットはMode Iが開始した電圧、△はMode IからIIに遷移した電圧、□はMode IIからIII、▽はMode IIIからIVに遷移した電圧を示している。図5(a)から供給速度が増大しても噴霧形態が遷移する境界電圧はMode IIIまであまり変化しない。一方、図5(b)では、 l が増大するのに伴って噴霧形態が遷移する境界電圧は増大した。接地電極が無限に広い平板であれば、境界は原点を通る直線になると考えられるが、本ESD装置の場合、接地電極が円筒であり、また電気ヒータを保持する台なども設置されているため、境界は原点を通る直線にならなかったと考えられる。

製作した実験装置において、Mode IIIおよびMode IVでは、ノズルの縁の数箇所からブレイクアップが起こり、噴霧中にブレイクアップポイントの増減が観察され、均一で安定な噴霧を行うことはできなかった。Mode I およびMode IIでは、均一な噴霧が得られた。Mode Iの噴霧では、Mode IIの噴霧と比較して噴霧角を鋭利にすることが可能である。円筒型基材にESDを行う場合、基材の直径に比較して軸方向に長く堆積層を製作しようとする時、噴霧の大半が基材に付着せずに空中に舞ってしまう。そのため、噴霧角を鋭利にして噴霧直径を小さくするほど、基材に付着する噴霧の量が増え、電解質膜を製作する時間の短縮と使用材料量の削減が可能となる。ただし、 V を小さくするとYSZ微粒子が基材に付着時の衝撃が減少するので、Mode IとIIの遷移点付近の噴霧を円筒型燃料電池のESDに適した噴霧とした。将来、基材の軸方向に長く堆積層を製作する際には、ノズルを基材軸方向に移動させながらESDを行うのがよいと考えられる。

3・3 噴霧角

噴霧角は鋭利なほど本研究には適している。噴霧角はノズル先端から導電体カラーの距離 h に強く依存する。カラーはノズル先端の電界を弱める作用がある。ノズル先端の電界を弱めることで噴霧形態をMode IとIIの遷移点付近に保ちながら、YSZ微粒子が基材に付着時の衝撃を増大させるために V を増大させることが可能となる。図6は、 h を0~5 mmの範囲で変化させ、噴霧形態をMode IとIIの遷移点付近に保った場合の噴霧角の変化を示す。噴霧形態を保つため、 h の増大に伴って V は減少している。 h を増大させると噴霧角が増大することがわかる。 h を0 mmにした場合、噴霧は生成されなかった。

3・4 電解質の欠陥

コロイド溶液の溶媒であるエタノールを基材表面到達前に蒸発させ、電解質微粒子のみを基材に均一に堆積させることを目的とし、基材表面温度 T_s を 200, 250, および 300 °C と変化させて、電解質微粒子堆積層表面の観察を行った。 T_s を 350 °C として行った実験で、基材を固定しているチャックが融解してしまったため、 T_s の上限は 300 °C とした。図7は、 T_s を

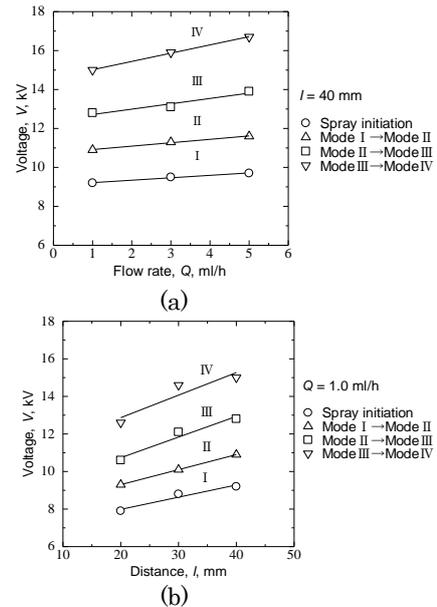


Fig.5 Mode transition map of spray. (a)voltage and flow rate, (b)voltage and distance.

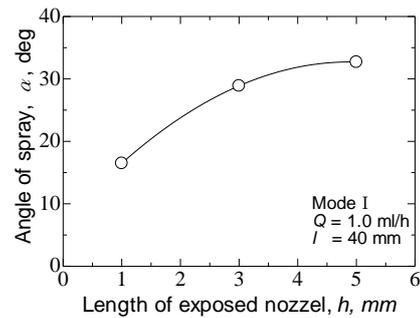


Fig.6 Angle of spray.

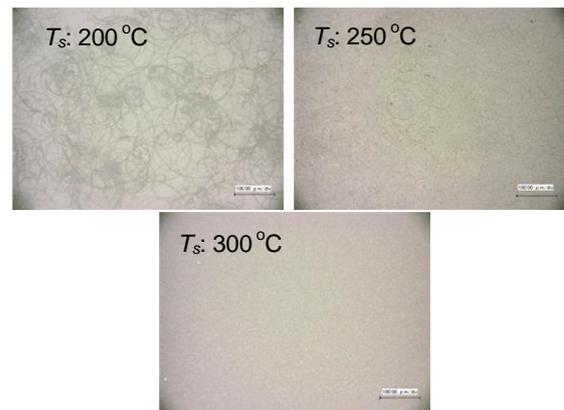


Fig.7 Light-microscope images of a deposited layer surface.

変化させて堆積させた堆積層表面の光学顕微鏡画像である。 T_s が 200 °C の場合、コロイドの溶媒であるエタノールが基材表面で蒸発したためにできた円形の模様が観察された。エタノール液滴が堆積層表面に到達してしまうと、それまでにできた堆積層を破壊してしまい、電解質膜の欠陥につながる。 T_s を

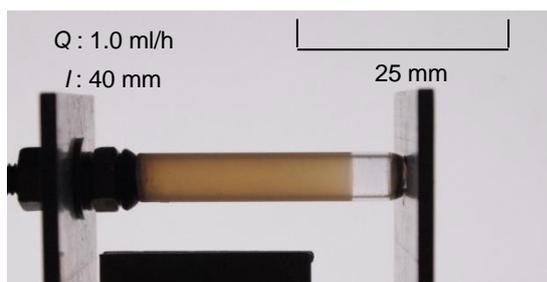


Fig.8 Backlit image of a deposited layer.

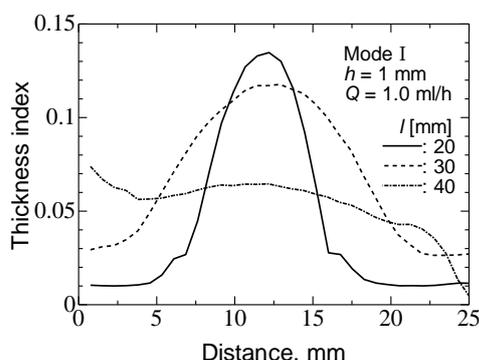


Fig.9 A deposited layer of sediment.

300°Cまで昇温させれば、エタノール液滴による模様は観察されなくなった。

3・5 電解質微粒子堆積層の均一性

これ以降の実験は、噴霧形態を Mode I と II の遷移点に近い Mode I になるように V を設定し、 h を 1 mm、 T_3 を 300°C とした。ノズルから基材表面距離 l を 20, 30, および 40 mm と変化させ、ESD を行った。コロイド供給速度 Q に関しては、減少させるとコロイドが十分に帯電し、噴霧される液滴が微細になり、緻密な電解質堆積層を製作できると考えられるので、本実験では 1.0 ml/h とした。円筒基材には、堆積層厚みの分布を把握するため、堆積層が付着した基材の後方から均一な白色ライトを照射し、透過光強度を 256 輝度階調のデジタル画像から測定した。撮影した画像を図 8 に示し、その結果を図 9 に示す。縦軸は、最大輝度 (= 255) から測定された輝度を差し引き、その値を 255 で割った値である。 l の増大に伴って堆積層が薄くなっていることがわかる。電解質材量の有効利用と製作時間短縮のためには l は減少させたほうが良いが、電解質堆積層が 7.5 mm 以上均一に堆積させようとすると l を 40 mm にする必要があることがわかった。図 10 は、電子顕微鏡により観察した、 l が 40 mm の条件で得られた堆積層の表面画像である。画像から、製作した電解質堆積層には凹凸などの欠陥がないことがわかる。

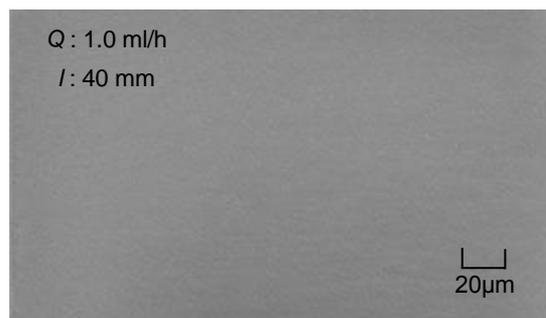


Fig.10 SEM image of a deposited layer surface.

4 まとめ

燃料極支持型円筒SOFCの電解質膜製作に適したESD装置の設定パラメータの検討を行った。以下に得られた知見を列挙する。

- (1) 製作した ESD 装置により均一で安定な噴霧が行えるのは、噴霧形態が Mode I および II のときである。
- (2) 噴霧形態が Mode I と II の遷移点に近い Mode I、ノズル先端—導体カラー距離が 1 mm、コロイド溶液の供給速度が 1.0 ml/h、ノズル—基材表面間距離が 40 mm、基材表面温度が 300°C の条件が、本研究で製作しようとする円筒型燃料電池の電解質膜製作に適している ESD 装置の設定パラメータであることがわかった。

「参考文献」

- 1) 田口秀之, 岡井敬一: JAXAにおける未来型航空エンジンシステムの研究, 日本ガスタービン学会誌Vol.40, No.3(2012), 101-105
- 2) 泉政明: フラットチューブ構造の固体酸化物形燃料電池における燃料ガス供給法の評価, 日本機械学会論文集(B編), (2008), 774 - 778
- 3) Hiroshi Nomura, Sandeep Parekh, J.Robert Selman, Said Al-Halla, Fabrication of YSZ electrolyte using electrostatic spray deposition, Journal of Applied Electrochemistry, 35(2005), 61 - 67.
- 4) Hiroshi Nomura, Sandeep Parekh, J.Robert Selman, Said Al-Hallaj, Fabrication of YSZ electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cell using electrostatic spray deposition II (Cell performance), 35(2005), 1121 - 1126.
- 5) 野村浩司: 静電噴霧堆積法を用いた固体酸化物型燃料電池の電解質薄膜制作, 電気学会金属・セラミックス研究会資料,(2006), 9 - 12.