

円筒固体酸化物形燃料電池電解質膜の静電噴霧堆積法による製作

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

1 緒言

近年、化石燃料を消費することでCO₂の排出量が増大しそれに伴う地球温暖化の進行や化石燃料の枯渇といった問題が懸念されている。航空機業界でも航空機の需要の増大に伴うCO₂排出量の増大が予想されている。その対策として高効率、省エネルギー、低エミッションに関する検討が進められている。しかしながら現在の改善ではCO₂排出量削減は困難とされており、革新的な新規技術の導入によりはじめて減少に転じると考えられている。そこで航空機の電動化の促進(More Electric Aircraft : MEA)や電動化エンジンの促進(More Electric Engine : MEE)などの技術開発が盛んになされている。また既存機関との併用で効率向上を図れる燃料電池も注目されている。本研究では燃料電池の中で最も発電効率の高い固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell : SOFC)に着目した。SOFCは作動温度が一般に800~1000 °Cと高温であるために高価な触媒が不要となり、他の燃料電池と比べてコストの削減が可能である。また高温作動であるために排熱を利用でき、コージェネレーションシステムとして省エネルギー化やコンバインドサイクルとして既存機関との併用による効率向上が可能である。

燃料電池には平板型と円筒型に大別できる。一般的に平板型は体積あたりの出力密度が高くコンパクトにでき、円筒型は熱衝撃に強く起動停止に対する耐久性が高いという利点がある²⁾。燃料電池をガスタービンの燃焼器に組み込むことを目指すため、製作する燃料電池は円筒型とすることでSOFCの起動性の悪さが抑制され、また燃料配管の一部として組み込むことができると考えられる。図1に製作する円筒SOFCの構造および計画寸法を示す。燃料極支持型SOFCである。電解質の製作には静電噴霧堆積法(Electrostatic Spray Deposition : ESD)を採用した。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材に向かって加速、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。本報では円筒型SOFCの燃料極表面に電解質堆積層を周方向および軸方向に均一に製作するための工夫をESD装置に施した。また緻密な電解質膜を製作するためのESD条件を選定した。電解質堆積層の観察には、

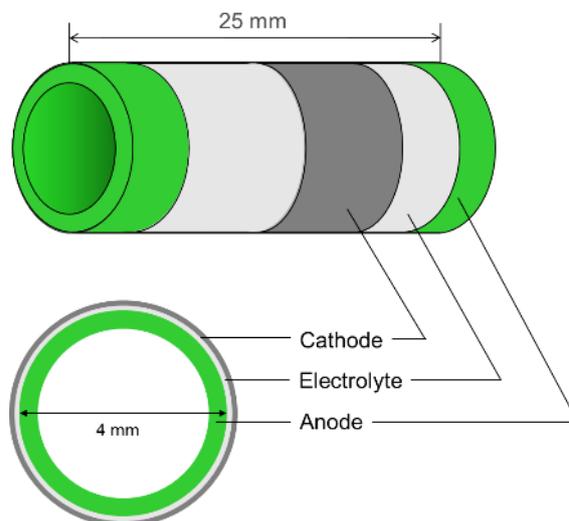


Fig.1 Tubular solid oxide fuel cell.

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 実験方法および測定方法

2.1 燃料極の製作

製作する SOFC は燃料極支持型であり、燃料極上に電解質膜、空気極の順に製作する。燃料極材料には酸化ニッケル(II)NiO と YSZ を使用し質量割合 1:1 で混合した。混合した材料 15 g とエタノール 50 mL を三角フラスコに入れ、直径 3 mm の YSZ ボールとマグネットスタラにより 21 時間攪拌・湿式粉碎した。粉碎後エタノールを蒸発させ、メノウ乳棒と乳鉢によりすり潰し NiO と YSZ のコンポジット材の粉末を得た。製作した粉末にバインダとして小麦粉を内割で 7.5 wt% 加えた後、水を 0.6 g 加えて粘土状にした。アクリルパイプに空気が入らないように詰め、10 MPa の水圧によるアクリルパイプ軸方向のプレスを行った。プレス後、アクリルパイプから取り出し、回転乾燥機で乾燥させ電気炉にて 1000 °C で 2 時間焼結(1 次焼結)させ、燃料極を得た。

Application of Electrostatic Spray Deposition to Fabrication of Electrolyte Film of a Tubular Solid Oxide Fuel Cell

Daisuke SHIMIZU, Takashi AOKI and Hiroshi NOMURA

2.2 電解質膜の製作

電解質材料である YSZ を 0.5 g とエタノール 50 mL を三角フラスコに入れ、直径 3 mm の YSZ ボールとマグネットスタラにより 18 時間、その後直径 1 mm の YSZ ボールとマグネットスタラにより 6 時間、計 24 時間攪拌・湿式粉砕した。粉砕後 YSZ 溶液を 4 倍に希釈し、一週間放置し上澄み液を 0.8 μm のフィルタに通し、総量を 1/4 倍に濃縮させて YSZ コロイド溶液を製作した。焼結させた燃料極の表面を研磨し、再度 1000 $^{\circ}\text{C}$ で焼結(2 次焼結)させた後、燃料極上にコロイド溶液を ESD 法により堆積させ、電解質層を得た。

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、電動移動台)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。周方向に均一な電解質堆積層を製作するため 40 rpm で回転部を回転させて ESD を行った。印加電圧を変化させることにより噴霧形態は、図 3 のように、Mode が I から IV へ遷移する。本報では、燃料極軸方向に均一かつ緻密な電解質層を製作するため、ブレイクアップポイントが 1 つである Mode I および Mode II のうち、YSZ 微粒子が燃料極に付着する際の衝突速度を大きくするために印加電圧の高い Mode II を使用する。

図 4 は、図 2 のノズル部詳細である。ノズル外直径は 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 、コロイド溶液の噴霧時間を t 、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。ESD 時の条件を選定する際は、堆積層を後述の方法で観察するため、基材に燃料極と同じ外直径のガラス管を用いた。ガラス管を模擬基材に用いたのには、基材表面の条件を同一に保つ目的もある。円筒基材は、PEEK 材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型電子顕微鏡で電解質堆積層表面の観察および評価を行った。また、電解質堆積層厚み分布を把握するため、電解質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

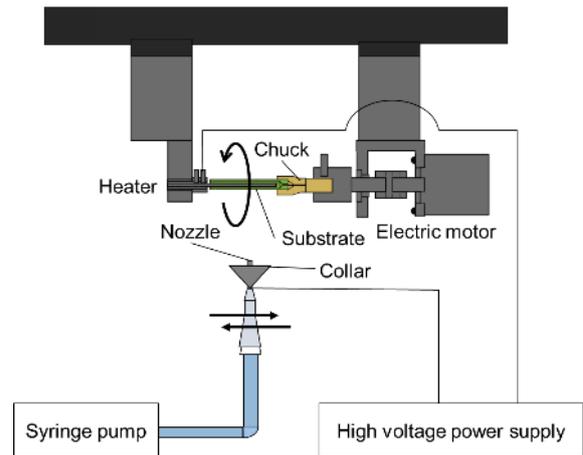


Fig.2 ESD apparatus.

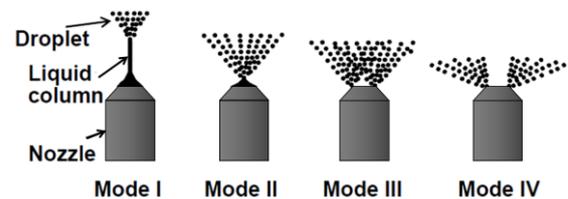


Fig.3 Spray mode.

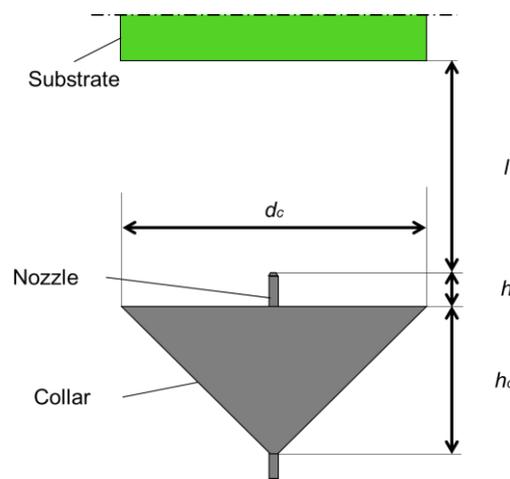


Fig.4 ESD parameters.

像から測定した。測定範囲は円筒基材中軸から上下に 0.5 mm(30 pixel lines)とし、軸方向に 20 pixel の幅で平均値を算出した。画像の最大輝度 (=255) から算出された輝度を差し引き、その値を 255 で割った値を厚み評価指数として用いた。

3 実験結果および検討

3.1 ESD装置噴霧条件の選定

ESD装置噴霧部の条件を選定した。緻密な電解質膜を製作するため印加電圧を増大させる必要があるため、過去の研究結果から $h = 1 \text{ mm}$ とした。また印加電圧を増大させると噴霧される液滴の速度が増大するので、

基材表面温度を増大させてコロイド溶媒の蒸発を促す必要がある。よって、基材表面温度は装置の最高温度である200 °Cとした。 Q および l を変化させ実験を行った。製作時間短縮のため Q を昨年度の2倍の2.0 mL/hrとし、 l を変化させて堆積させた電解質堆積層表面を光学顕微鏡で観察した。印加電圧は14.6~15.0 kVとし、噴霧形態をMode IIとIIIの境界付近のMode IIに保つように調整した。結果を図5に示す。また図6は $Q=2.0$ mL/hr, $l=40$ mmの条件でESDを行っている際、左からレーザーシート光を照射し観察した結果（露出時間：1 s）である。図5から、 l を増大させると電解質層表面に大きなYSZの粒が観察されることがわかった。図6から噴霧は均一であり、大きな液滴が飛翔している様子は観察されなかった。したがって、 l を増大させると円筒基材に堆積されるYSZ粒子量が減少し、逆に周囲に浮遊するYSZ粒子が増加する。そのため、浮遊するYSZ粒子もしくはYSZコロイド液滴が凝集して最終的に大きなYSZ粒子塊になり、円筒基材に付着したと推察している。製作時間をさらに短縮させるために $Q=3.0$ mL/hrとし、 l を変化させて堆積させた電解質堆積層表面を光学顕微鏡で観察したが、全ての条件で電解質層表面に大きなYSZの粒が観察された。 Q が増大したことで、周囲に浮遊するYSZ粒子が更に増加したことが原因と推察される。基材に衝突しなかったYSZ粒子を、何らかの方法で回収し、浮遊させない工夫が今後必要であると考えられる。

3.2 YSZ堆積層厚みの均一化

前節の結果から、ESD装置噴霧条件は $h=1$ mm, $T_s=200$ °C, $Q=2.0$ mL/hr, $l=20$ mmとした。この条件で回転していないガラス基材にESDを行った結果を図7に示す。ESD法による噴霧の断面は円になっており、円筒基材に噴霧した場合、堆積層が噴霧中心部で側面に回り込んでいることがわかる。つまり、噴霧が均一でも基材軸方向に均一な電解質堆積層ができないと考えられる。そこで噴霧部を基材軸方向に移動させることで均一に電解質層を堆積させることができると考えた。ただし、ノズルの位置が変化しても電解質層が堆積される位置が変化しないのであれば移動させることに意味はないので、ノズルを基材の左端から5, 10および15 mmの位置下方にノズル先端を設置し、それぞれESDを行った。結果を図8に示す。縦軸は厚み評価指数、横軸は基材左端からの位置である。ノズルの位置を変化させることにより、電解質層を堆積させる位置を変化させることがわかる。よって、ESD中にノズルを円筒基材軸方向に移動させることは、均一厚みの堆積層を製作するのに有効であると考えられる。ノズルを基材の左端から5 mmの位置下方にノズルを設置すると、他2つの位置よりも電解質堆積層が薄くなることがわかった。この結果から、基材の左端から15 mmの位置を中心に左右それぞれ5 mmの範囲でノズルを基材軸方向に往復させてESDを行った。結果を図7に示す。縦軸と横軸は図8と同様である。図9の7.5 mm/sは装置の最高

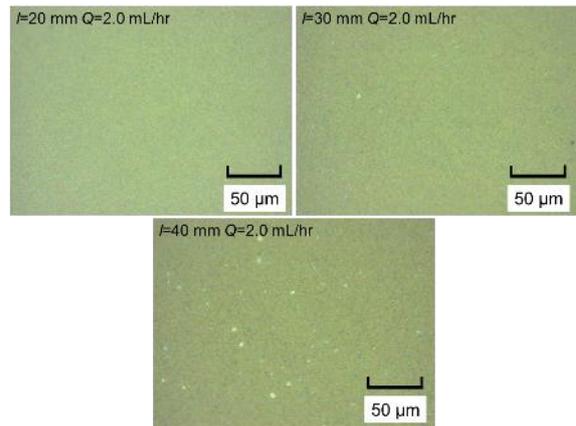


Fig.5 Images of electrolyte layer surface.

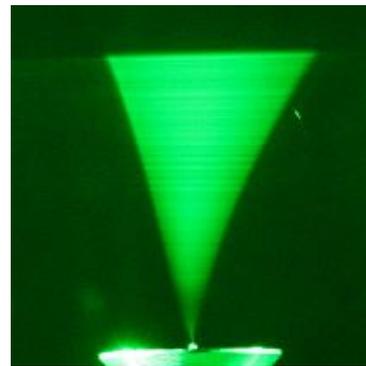


Fig.6 Laser sheet image of ESD spray ($Q=2.0$ mL/hr, $l=40$ mm)

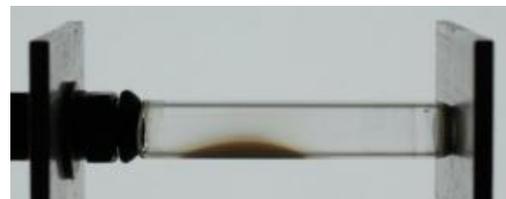


Fig.7 Backlit image of YSZ layer deposited without substrate rotation.

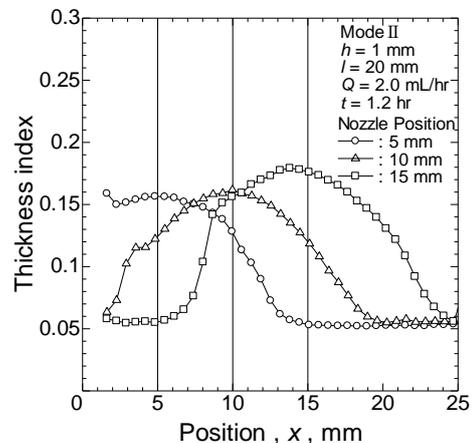


Fig.8 Effect of nozzle position on thickness index distribution of YSZ deposition layer.

速度である。ノズルを基材の軸方向に往復させても、厚みの均一な電解質堆積層を製作できなかった。往復運動の速度を変化させても同じ結果であった。これは、図8からわかるように堆積層の基材軸方向長さが約15 mmであり、ノズル往復運動の幅がそれより狭い10 mmであることが原因であるとわかった。そこで電解質堆積層の両端では長い時間噴霧し、厚い部分には短い時間噴霧するようにするため、加速・減速のみの速度プロファイルでESDを行った。結果を図10に示す。最高到達速度は10 mm/s、加減速時間は0.975 sの三角形制御を行っている。往復運動をさせた10 mmの範囲で電解質堆積層厚みがほぼ均一になることがわかった。現在の計画では、空気極の円筒基材軸方向幅を10 mmとしている。よって、本加減速条件で得られる電解質堆積層は十分な範囲で厚みが均一であると判断した。得られた電解質堆積層表面を光学顕微鏡で観察した結果を図11に示す。電解質層表面は均質であることが観察された。

3.3 電解質膜の観察

図10の条件で燃料極上に電解質層を製作し、1400°Cで5時間焼結(3次焼結)することで成膜した電解質膜の表面を走査型電子顕微鏡で観察した。結果を図12に示す。き裂などの欠陥のない電解質膜が観察された。またエタノールを電解質膜に垂らすことで透過試験を行った。エタノールの透過はみられなかったことから微小き裂などの欠陥のない電解質膜が製作できたと考えられる。

4 結言

ESD法を用い、円筒固体酸化物形燃料電池の燃料極上に電解質膜の製作を行った。以下に得られた知見を列挙する。

- (1) 円筒形燃料極に電解質層を堆積させるのに適したESDの設定条件を見いだした。
- (2) ESDノズル部を円筒燃料極軸方向に等速で往復させても均一な厚さの電解質堆積層を製作できないが、堆積層の両端でノズル部を加減速させることで均一な厚さの電解質堆積層を製作することが可能である。
- (3) ESD装置を用いることで、厚みの均一な微小き裂などの欠陥がない電解質膜を緻密に製作することが可能である。

「参考文献」

- 1) 森岡典子, 大依仁, More Electric Engineの現状と動向 : PropulsionとPower plantを担う将来の航空機エンジン制御, 日本ガスタービン学会誌Vol.42, No.1(2014), p.30-35.
- 2) 田川博章, 固体酸化物燃料電池と地球環境, アグネ承風社 (1998), p.248.

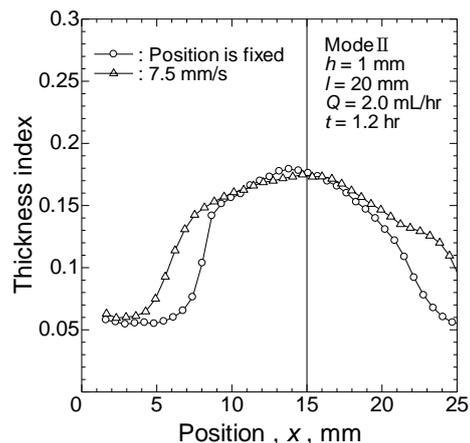


Fig.9 Effect of nozzle movement on thickness index distribution of YSZ deposition layer.

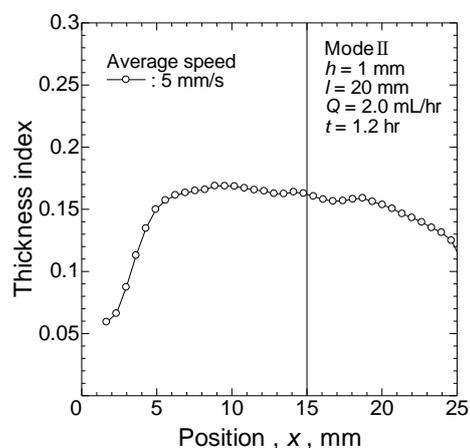


Fig.10 Thickness index distribution of the YSZ layer deposited with the nozzle acceleration and deceleration.

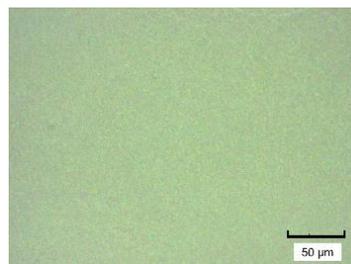


Fig.11 Image of deposited electrolyte layer surface.

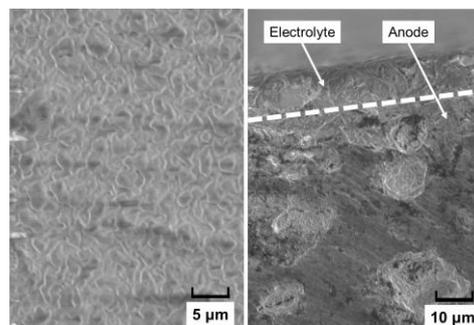


Fig.12 SEM images of sintered electrolyte film surface (left) and cross section (right).