

静電噴霧堆積法を用いた固体酸化物形燃料電池の空気極製作

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

1 緒言

燃料電池の中でも最も高温(一般に800~1000℃付近)で作動する固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)は、低コスト化・長寿命化の観点から、低温作動化が求められている。SOFCの高性能化および低温作動化には、電池の部材や材料のオーム抵抗に起因する抵抗分極、電気化学反応に起因する活性化分極、反応ガスの拡散に起因する拡散分極のそれぞれを低減する必要がある⁽¹⁾。低温作動化を実現するためには、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燃料電池出力向上が必要である。出力向上を行う方法としては燃料極および空気極の多孔質化・薄膜化、電解質の緻密化・薄膜化などが主な手段として挙げられる⁽²⁾。薄膜化はどの電極に対して行っても性能向上につながる有効な手段となり得るが特に空気極の製作に対して着目した。本研究では、電解質の製作法として静電噴霧堆積法(Electrostatic Spray Deposition: ESD)を採用してきた。燃料極支持型平板 SOFC 製作に関する過去の研究において、ESD による約 4 μm の薄膜電解質層の製作に成功している⁽³⁾。そこで ESD 法を空気極製作にも採用し、空気極の薄膜化および電解質との密着性の向上が図れるのではないかと考えた。空気極の薄膜化により拡散分極の低減、電解質膜との密着性向上により活性化分極の低減が期待できる。空気極はイットリア安定化ジルコニア (Yttria Stabilized Zirconia : YSZ) とランタンストロンチウムマンガンナイト ($\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$: LSM) を混合させたコンポジット材で製作する。従来の ESD 装置をコンポジット材に対応させる改良を行った後に ESD を行った結果と、空気極を ESD 法で製作した基板を用いて SOFC の性能試験を行った結果について、報告する。

2 SOFCの製作

SOFC 形状は、大きく分けて平板型と円筒型に

分けられる。本研究では円筒型と比較して製作が容易な平板型で SOFC の製作を行った。また、セル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。

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 のコンポジット材に、バインダとしてポリエチレングリコール(PEG) を 10 wt% 加え、さらに増孔剤として炭素粉末を 7.5 wt% 加えて燃料極材料とした。材料 15 g およびエタノール 50 mL を直径 3 mm の YSZ ボールが入った 100 mL の三角フラスコに入れ、マグネットスタラにより 21 時間攪拌・湿式粉碎した。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。室温にて材料粉末を直径 25 mm の円板にプレス成形 (荷重: 約 87 kN) し、1000℃で2時間焼結させた (1 次焼結)。1 次焼結後、 $\phi 3000$, $\phi 4000$, $\phi 6000$ 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、1200℃にて2時間焼結させた (2 次焼結)。

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 時間湿式粉碎した。粉碎後、溶液をエタノールで 4 倍に希釈し、1 週間放置した。上澄み液を孔径 0.8 μm のフィルタでフィルタリングし、その後 4 倍に濃縮させて YSZ コロイド溶液を得た。後述する ESD 装置で YSZ コロイド溶液を霧化し、2 次焼結後の燃料極基板表面に YSZ 堆積層

Fabrication of Cathode of Solid Oxide Fuel Cell by Electrostatic Spray Deposition

Yuzuru ONUMA, Takashi AOKI and Hiroshi NOMURA

を形成した。ESD 終了後、YSZ 堆積層を成膜するため、燃料極基板とともに 1400 °C で 5 時間共焼結させた（3 次焼結）。

2.3 空気極の製作

空気極の ESD には空気極材料である LSM をエタノール中にコロイド化させた LSM コロイド溶液と前述の YSZ コロイド溶液を使用する。LSM 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 6 時間攪拌・粉碎する。粉碎後、溶液をエタノールで 4 倍に希釈し一週間放置する。上澄み液のエタノールを蒸発させ 1/4 倍に濃縮し、LSM コロイド溶液を得た。

電解質膜の製作と同様に ESD により空気極の製作を行った。質量割合を 1:1 にするために YSZ コロイド供給速度は 2.3 mL/hr とし、LSM コロイド供給速度は 2.7 mL/hr とした。コロイド溶液の質量濃度は、それぞれ 0.12 wt% および 0.092 wt% である。電解質膜が製作された半電池の電解質膜側表面を空気極の面積 1 cm² を残して耐熱テープでマスキングし、ESD 装置で空気極層の堆積を行った。ESD 終了後、LSM 堆積層を成膜するため、1200 °C で 1 時間焼結させた。

3 実験装置および方法

空気極の製作を行うために改造した ESD 装置の概要を図 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、2 液用ノズル、カラー、断熱材、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。空気極堆積層を製作する場合には、二つのシリンジポンプにそれぞれ LSM コロイド溶液と YSZ コロイド溶液を充填した。両コロイド溶液は、図 3 示されるようにノズルの中で霧化直前に混合されるようにした。電解質堆積層を製作する場合には、シリンジポンプを 1 台にし、ノズルも 1 液用のものに変更した。ノズル-接地電極間距離を 40 mm、ノズル直径を 0.65 mm、ノズル先端-導電体カラー距離を 6 mm、カラー直径を 30 mm、コロイド溶液の供給速度を 5 ml/hr で固定した。基板表面温度は、ESD 中常にポータブル型非接触温度計で監視した。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、ESD 噴霧中の基板表面温度を 170 °C に保った。

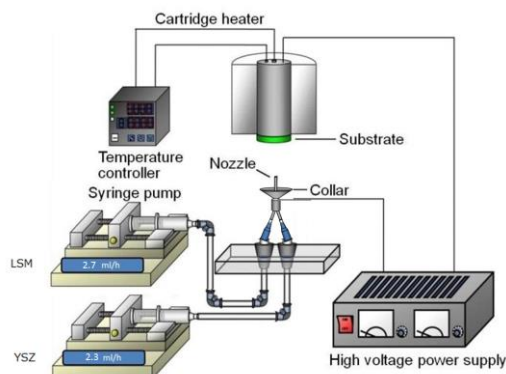


Fig.1 ESD apparatus.

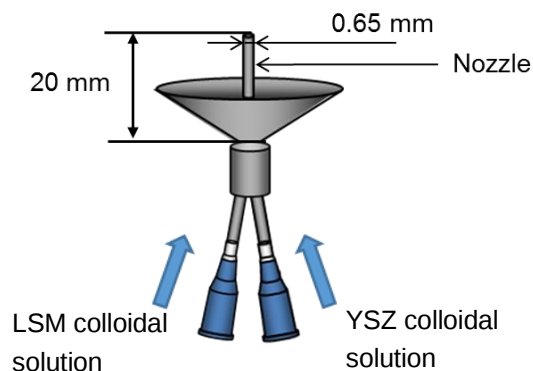


Fig.2 Two-liquid-mode nozzle.

空気極堆積層の厚みの均一性は、カバーガラス上に空気極の堆積を行い、カバーガラスの後方から均一な白色ライトを照射してその透過光の強度分布から調べた。空気極堆積層が付着したカバーガラス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空気極半径方向に 8 方向の測定をした。最大輝度 255 から測定された輝度を差し引き、その値を 255 で割った値を厚み評価指数として用いた。

3.1 ESD 装置ノズルの改良

ESD 法を空気極製作に採用した当初は、LSM および YSZ のコンポジット材のコロイド溶液を使用した。しかしながら、コンポジット材のコロイド溶液をシリンジポンプに充填し、電圧を印加して送液すると、しばらくして図 4 に示すように透明なチューブの下側に沈殿が生じてしまった。沈殿が起ると両材料の質量比が変化してしまうため好ましくない。ESD を行う際、YSZ コロイド溶液や LSM コロイド溶液を単体で噴霧した場合には沈殿が生じなかったことから、2 つのコロイド溶液を混ぜて電圧を印加するとコロイド粒子の凝集が起ると考えた。そこで、コロイド溶液を混合してから噴霧するまでの距離を短くし、凝集が生じる前に噴霧を行うためにノズル形

状の改良した結果が、前述の2液用ノズルである。2液用ノズルは、LSMコロイド溶液とYSZコロイド溶液が混合されてから噴霧されるまでの距離は25 mmである。新型ノズルでESDを行った結果、コロイド溶液に沈殿はみられなかった。以上より、2つのコロイド溶液を混合してから霧化するまでの距離を短くすることで、沈殿を生じせずにESD法による空気極の製作が可能であることがわかった。

3.2 空気極堆積層の均一性・薄膜化

ESD作動条件を、LSMコロイド供給速度 $Q_L = 2.7$ mL/hr, YSZコロイド供給速度 $Q_Y = 2.3$ mL/hr, 噴霧時間 $t = 2$ hr, 基板表面温度 $T_s = 170$ °C とし、カバーガラス上に空気極の堆積実験を行い、空気極堆積層の均一性を調べた。カバーガラスにマスキングをし、ESDを行った。厚み評価指数の分布を調べた結果を図4に示す。縦軸は厚み評価指数、横軸は半径である。均一な堆積層が得られたことがわかった。

カバーガラス上に作成した空気極を切断し、断面を走査型電子顕微鏡(KEYENCE社製 VE-7800)で観察した結果を図5に示す。カバーガラスに密着した厚みの均一な空気極堆積層が形成されていることがわかる。空気極堆積層の厚さは約5 μ mであった。空気極製作にESD法を用いることで空気極の薄膜化ができた。

4 性能試験

4.1 性能試験装置および試験方法

製作したSOFCは、発電試験を開始する前に燃料極の還元を行わなければならない。ヒータを起動させ、600 °Cまで昇温し、燃料極側にアルゴン/水素混合ガス、空気極側に空気を供給し、燃料極の還元を行った。800 °Cまで昇温させながら開回路電圧(Open Circuit Voltage: OCV)を測定し、電圧が安定した後にアルゴン/水素混合ガスを水素に切替え、発電試験を開始する。性能試験の際の空気流量は150 mL/min, 水素は40 mL/min, OCVから0 Vまで、取得速度0.1 mV/sにて電流密度の測定を行う。

4.2 性能試験結果および考察

空気極製作にESD法を用いて空気極の薄膜化および電解質膜との密着性を向上させた燃料電池で性能試験を行った。図6に性能試験結果を示す。OCVは1.031 Vであり、理論OCVの約94%であった。図6より試験開始から電流密度0.30 A/cm²にかけて急降下している。これは活性化分極が非常



Fig.3 Precipitation of LSM colloid in a tube between cycling pump and nozzle.

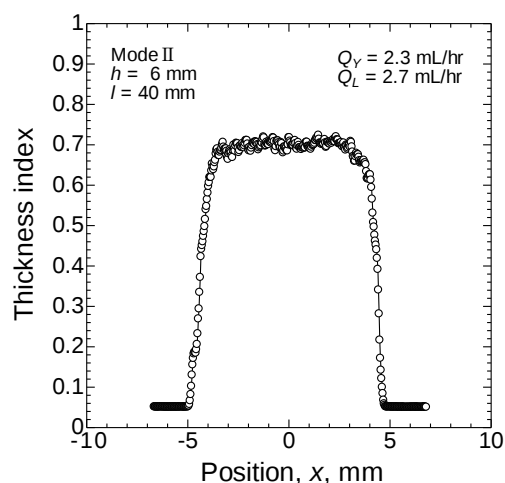


Fig.4 Thickness distribution of cathode deposition layer.

に大きいことを示している。活性化分極は電解質と電極の密着性の影響を強く受ける。空気極製作にESD法を用いて行うことで、活性化分極の減少を行うことはできなかった。性能試験で使用したSOFCを割り、基板断面を走査型電子顕微鏡により観察を行った結果を図7に示す。電解質と空気極の境界面には大きな空孔は見られず境界面の密着性については改善ができたと考えられるが、必要である小さな空孔があまり存在していないように観察された。空気極の製作にESD法を用いて製作したSOFCの性能は、過去の性能試験結果と比較して出力密度が低下してしまった。図6の性能試験結果の電流密度0~0.2 A/cm²範囲の傾きは活性化分極が大きいことを示している。この原因としては、三相境界面面積の減少が考えられる。ESD法の特徴はクーロン力を利用することにより、緻密な層の製作が可能であることから、三相境界面が緻密になってしまい、反応サイトとして機能している面積が減ってしまったのではないかと現在考えている。そこで、今後空気極の多孔質化を行う必要があると考える。その方法として、ESD装置の設定条件を再検討し、電解質層を生成

する場合とは異なる堆積層が低密度になる条件を模索する計画である。また、コロイド溶液の粒子を大きくする工夫も行いたい。その方法としてLSMコロイド溶液製作時に1/4倍濃縮を行わずに製作したコロイド溶液でのESDを行うことで、空気極の多孔質化ができると考えている。

また、今回の実験では空気極製作にESD法を用いることで空気極の薄膜化を行った。性能試験時の電流密度、極間電圧から空気極の薄膜化を行った基板の性能を評価することができる。電流密度 0.524 A/cm^2 で出力密度は最大となり、 0.109 W/cm^2 を示した。最大出力密度を示した電流密度の値から 1.2 A/cm^2 までの範囲の極間電圧と電流密度から、燃料電池の単位面積あたりの抵抗(Area Specific Resistance : ASR)を算出した。算出した結果、ASRは $0.397 \Omega\text{cm}^2$ となった。これは、同じ燃料極と電解質膜の半電池に空気極を沈降法で製作した場合の $0.708 \Omega\text{cm}^2$ と比較して減少している⁽⁴⁾。このことから、オーム抵抗の低減ができた結論づけられる。

5 結言

電解質と空気極の密着性の向上および空気極の薄膜化を行うために空気極製作に ESD 法を用いて堆積実験を行った。空気極製作を ESD 法で行うために装置の改良を行った。空気極製作を ESD 法で行った基板の性能試験を行った。これらの結果から得られた知見を以下に列挙する。

- (1) ESD 装置の改良を行うことで YSZ と LSM のコンポジット材コロイド溶液の沈殿を防ぎ、空気極製作を ESD 法で行うことができた。
- (2) 空気極製作に ESD 法を用いることで、電解質膜と空気極の密着性は向上し、空気極の薄膜化も可能である。
- (3) 空気極を従来の沈降法で製作した燃料電池の ASR に対して、ESD 法で製作した燃料電池の ASR は約 56%の値になった。

「参考文献」

- 1) 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)。
- 2) 江口浩一：固体酸化物形燃料電池：SOFC開発、シーエムシー出版 (2005)。
- 3) 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。

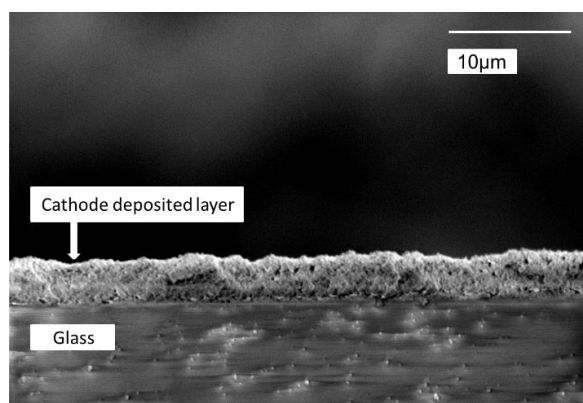


Fig.5 SEM image of cross section of a cover glass.

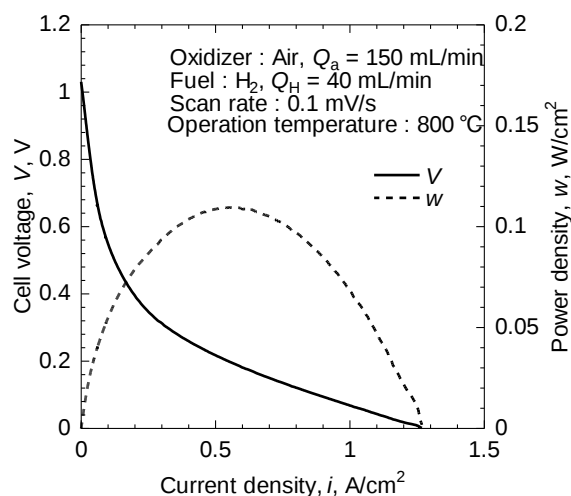


Fig.6 Result of performance test.

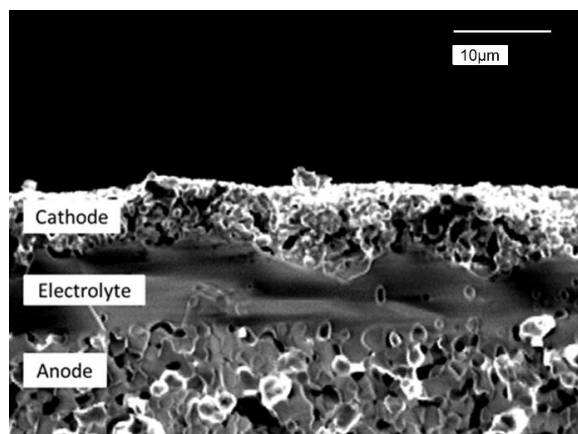


Fig.7 SEM image of cross section of a SOFC.

- 4) 知久直樹，野村浩司，原人志：気孔率を増大させた固体酸化物形燃料電池燃料極上への電解質材の静電噴霧堆積，第21回微粒化シンポジウム 講演論文，(2012)，99 - 106。