

静電噴霧堆積法を用いた固体酸化物形燃料電池の高多孔性空気極製作と発電性能試験

日大生産工(院) ○小沼 弦 日大生産工 野村 浩司 日大生産工 菅沼 祐介
 東京大学 岡井 敬一 宇宙航空研究開発機構 田頭 剛

1 緒言

燃料電池の中でも最も高温(一般に800~1000 °C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⁾。そこで空気極の多孔質化・薄膜化を行うため、ESD法を空気極製作にも採用し、ESDパラメータを調整することで空気極の薄膜化および多孔質化が図れるのではないかと考えた。空気極の薄膜化・多孔質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。

従来の沈降法による空気極製作で製作した基板とESDパラメータを調整し空気極材料粉末を粗に堆積させた基板を用いてSOFCの性能試験を行い、発電性能の比較を行ったことについて、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 °C で 2 時間焼結させた (1 次焼結)。1 次焼結後、研磨ペーパーを用いて基板表面を研磨し、1100 °C 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

Fabrication of porous cathode of solid oxide fuel cell by electrostatic spray deposition and its performance test

Yuzuru ONUMA, Hiroshi NOMURA and Yusuke SUGANUMA
 Keiichi OKAI, Takeshi TAGASHIRA

し、2 次焼結後の燃料極基板表面に YSZ 堆積層を形成した。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 3 時間共焼結させた (3 次焼結)。

2.3 空気極の製作

2.3.1 沈降法

ゴム製の型を用い、沈降法により堆積させた。電解質側のゴム板に 1 cm² の円孔を設けた 2 枚のゴム板で電解質焼結後の基板を挟む。空気極材料である LSM(50wt%)と YSZ(50wt%)の混合材料を n-ペンチルアルコールでゲル状にし、ゴム板の円孔に入れて乾燥させる。乾燥した後、1200 °C で 1 時間焼結させる。

2.3.2 ESD 法

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 倍に希釈した。電解質用のコロイド溶液とは異なり、フィルタリングは行わない。大きな粒子も堆積させることで、多孔性を向上させるためである。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の 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。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

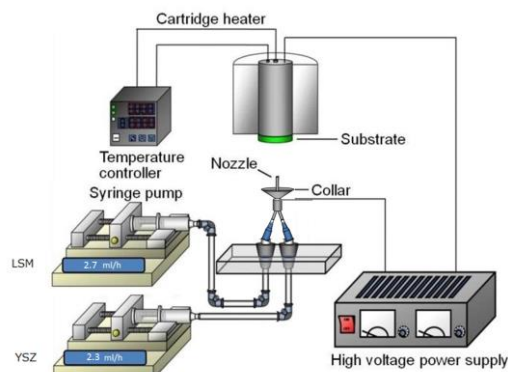


Fig.1 ESD apparatus.

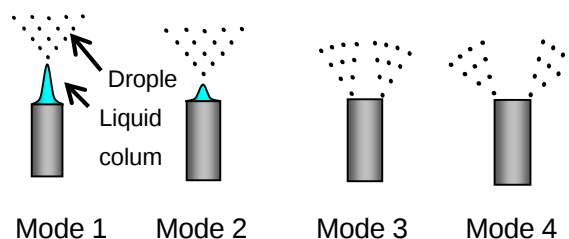


Fig.2 Spray mode.

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 200 °C に保った。

図 2 に ESD における 4 つの噴霧形態を示す。Mode 1 では、液糸先端からブレイクアップが起こり噴霧が生成される。Mode 2 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 3 および 4 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 1 から 4 に遷移する。本実験では、厚さの均一な空気極堆積層が得られる Mode 1 の噴霧形態を ESD に採用し、Mode 1 と Mode 2 の境界電圧より若干低い電圧で ESD を行った。

4 性能試験

4.1 性能試験装置

図 3 に発電性能試験装置の断面を示す。図 4 に燃料電池設置部概略を示す。本発電試験装置では、SOFC の発電環境を、圧力については 5 MPa まで、温度に関しては室温から 900 °C の範囲で設

定することができる。SOFC は上下から円筒のセラミックス(フェローテックセラミックス社製ホトベール)で挟み、固定を行った。セラミックスの周辺には円筒型のセラミックファイバヒータを設置し、その上下を断熱材で挟んだ。燃料電池上部にシール用のガスケット(フレキシタリック社製サーミキュライト#866)を設置し、装置上部に設置したばねの力を利用して燃料電池に荷重を加え、シールの強化を図った。燃料電池上部の供給管から空気を、下部の供給管から水素・水蒸気をそれぞれ供給する。流量の調整には質量流量計(Bronkhorst 社製 F-211CV, L01V12)を用いた。燃料電池下側にはガスケットがないため、燃料電池上部円筒セラミックスの側面部にある切欠きから発電に使用されなかった余剰水素が流出する。切欠きの上部にあるセラミックス筒の穴から流出する空気と混合させ、希薄燃焼を行うことで装置内に水素を残留させないような機構となっている。

発電時の電流および電圧を測定するために設置するリード線には、先端露出型 R 種熱電対を用いた。R 種熱電対を上下フランジに固定し、温接点を SOFC のカーレントコレクタに押し当ててことで、導線の代わりに使用した。SOFC の製作工程においてリード線を両極のカーレントコレクタに取り付ける必要がなくなるので、燃料電池製作時間の短縮が図れた。

燃料電池固定部の温度の測定には K 種熱電対を使用した。高压容器内の圧力は背圧レギュレータ(swagelok 社製 KPB シリーズ)を用いて設定し、圧力の測定には精密デジタル圧力計(長野計器社製 GC16)を用いた。

4.2 発電試験方法

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 0.2 V まで、取得速度 1 mV/s にて電流密度の測定を行う

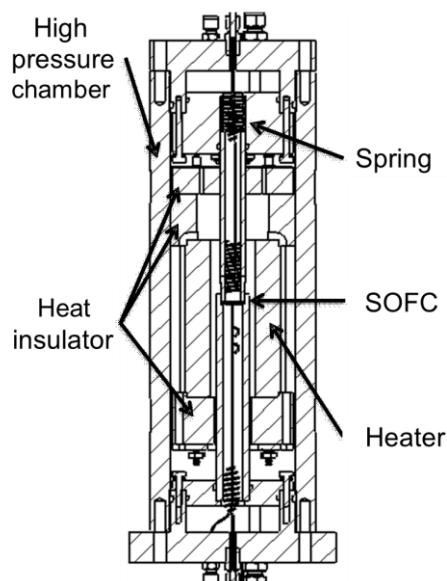


Fig.3 Section diagram of high pressure performance test apparatus.

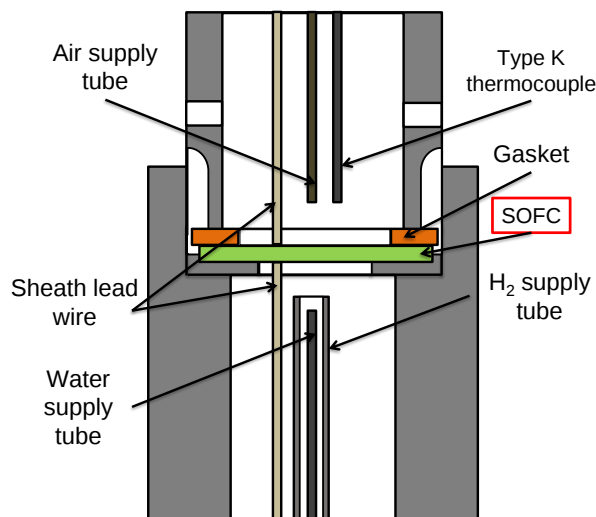


Fig.4 Schematic diagram of the set position of SOFC.

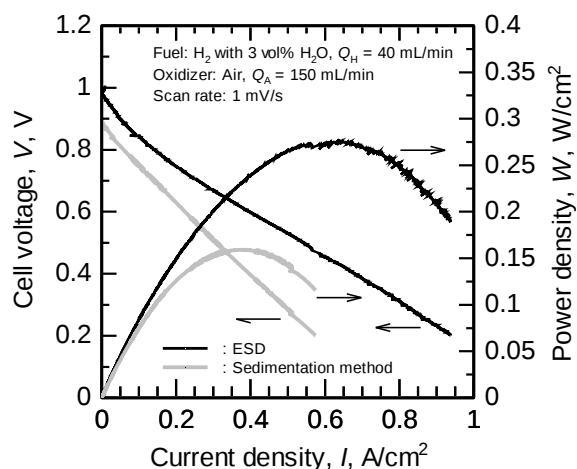


Fig.5 Result of performance test.

4.3 性能試験結果および考察

空気極製作に沈降法で製作した燃料電池とESD法を用いて空気極の薄膜化・多孔質化を行った燃料電池の性能試験を行った。結果を比較して図5に示す。開回路電圧から0.2Vまで、取得速度1 mV/sで電流密度の測定を行った。結果は一部ノイズを除去して示した。ESD法を用いて空気極製作したSOFCは、OCVが1.00 Vであり、理論OCVの約91%であった。電流密度が0.643 A/cm²で出力密度は最大となり、0.275 W/cm²を示した。一方、沈降法を用いて空気極製作したSOFCは、OCVが0.889Vであり、理論OCVの約82%であった。電流密度が0.376 A/cm²で出力密度は最大となり、0.159 W/cm²を示した。ESD法で製作した基板の最大出力密度は沈降法で製作した基板の最大出力密度より、高い出力密度を示した。このことから、空気極製作時のESDパラメータを調整し、空気極材料粉末を粗に堆積させたこと、また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を行ったことで、空気極の多孔質化ができたと考えられる。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6および7に示す。図6は空気極製作をESD法で行ったSOFCの断面、図7は空気極製作を沈降法で行ったSOFCの断面である。沈降法で製作した基板の空気極と電解質の境界面には大きな空孔や隙間が見られる。このことから、三相境界面面積が減少してしまい、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考えている。また、空気極製作をESD法で行った基板の断面の空気極と電解質の境界面には大きな空孔は見られず、良好な境界面を形成することができたと考えられる。また、空気極の断面には小さな空孔が見られ、断面観察からも空気極の多孔質化および薄膜化に成功したと考えられる。

5 結言

空気極の多孔質化および空気極の薄膜化を行うために空気極製作時のESDパラメータを調整し空気極を粗に堆積させたSOFCと空気極製作を沈降法で行ったSOFCで性能試験結果を比較した。得られた知見を以下に列挙する。

- (1) 空気極製作時のESDパラメータを調整することで、空気極を多孔質化することができた。電解質膜と空気極の境界面に大きな空孔は見られず、良好な境界面を形成することができた。
- (2) ESD法で空気極を製作した燃料電池の最大出力密度は、空気極を従来の沈降法で製作した燃料電池の最大出力密度より、1.7倍に

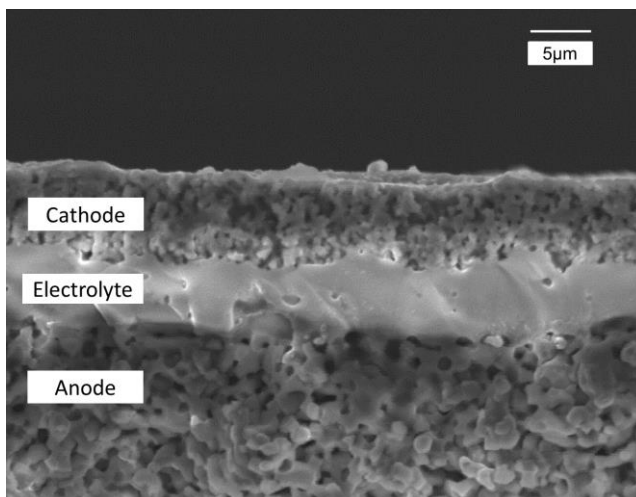


Fig.6 SEM image of cross section of a SOFC (ESD).

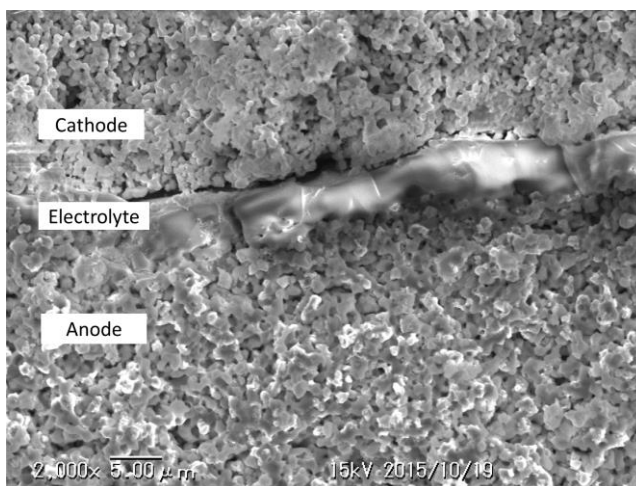


Fig.7 SEM image of cross section of a SOFC (Sedimentation method).

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.