

静電噴霧堆積法を用いた薄膜電解質SOFCの製作と性能試験

日大生産工(院) ○黒沢 正規 日大生産工 野村 浩司
日大生産工 氏家 康成

1 まえがき

固体酸化物型燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell : SOFC)は、燃料電池の中で最も作動温度が高いため、種々の利点を有する。一方で、作動温度が高いために構造材にセラミックスを用いなければならないという欠点がある。セラミックスは脆くて壊れやすく高価である。そのため、SOFCの実用化に向けて現在より低温域で運転することが有効だと考えられている。しかしながら、低温域では電解質の材料であるYSZ(Yttria Stabilized Zirconia)のイオン伝導率が減少するため、SOFCの性能は低下する。SOFCの性能低下を防ぐ対策として、電解質の薄膜化が挙げられる。そこで本研究では、薄膜電解質を製作する方法として静電噴霧堆積法(Electrostatic Spray Deposition : ESD)に着目した。ESDは、液滴に電圧を印加することで多数の均一な微粒子を噴霧する方法である。ESDは工業的に様々な分野で応用されているが、SOFCの薄膜電解質の製法としての研究はほとんど行われていない。電解質の材料となるYSZをエタノール溶媒でコロイド化させたものをESDによって多孔質基板上に均一に噴霧、堆積させることでSOFCの薄膜電解質の製作を試みた。

燃料電池の燃料極側の燃料が空気極側へ漏れ出すと、空気極表面で酸素と反応を起こしてしまい、燃料電池の性能低下の原因となる。現状のSOFCでは、燃料の漏れを防ぐためにガラスやセラミックスのシール材を用いている。そのためセルを交換するたびにシール材を破壊しなく

てはならないため、メンテナンス性が問題になっている。本研究で製作した性能試験装置では、液体ロケットの液体酸素ポンプにおいて用いられているヘリウムパージを参考にした窒素パージによって、燃料の漏れ防止を試みた。

2 SOFC製作

2.1 SOFC製作工程

平板型SOFCは構造によって燃料極支持型、空気極支持型および電解質支持型の3種類に分類することができる。本研究で製作する燃料電池は燃料極支持型燃料電池とした。Fig.1 に燃料電池の製作工程を示す。燃料極支持型SOFCは燃料極基板上に電解質、空気極を製作した後、燃料極、空気極表面にそれぞれカーレントコレクタを設置して完成となる。燃料極基板の製作はホットプレスによって行う。材料となるYSZとNiO

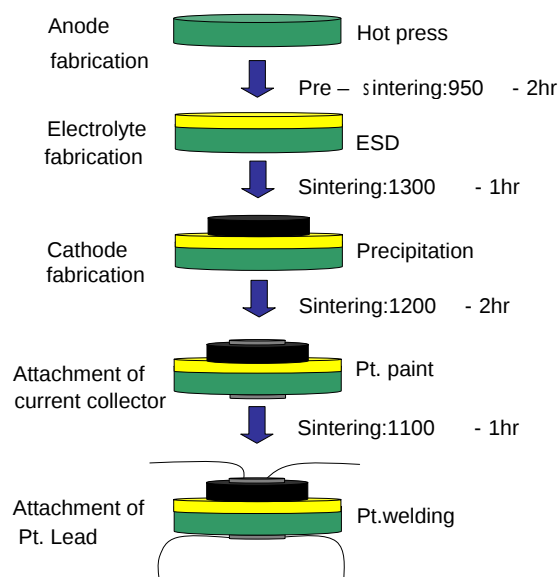


Fig.1 Fabrication process of SOFC.

Performance Test of Thin - Electrolyte SOFC Fabricated by Electrostatic Spray Deposition

およびバインダーとなるPEGを三角フラスコ内で28 時間ボールミルを行う。ボールミルが完了したものを蒸発皿で乾燥させた後、すり鉢ですり潰して粉末状にする。材料粉末をホットプレスによって直径25 mm、厚さ1 mmの円板形に成型し、それを950 で2 時間仮焼結させて燃料極基板は完成となる。電解質はESDによってYSZを堆積させたものを1300 で1 時間焼結させて製作した。空気極は沈降法によって製作した。材料にはLSMとYSZの混合物を用いた。材料を溶剤であるn-ペンチルアルコールによってゲル状にした。ゴムで製作した型に材料を流しこみ、しばらく放置して溶剤を乾燥させた後に1200 で2 時間焼結を行い製作した。カーレントコレクタは直径約10 mmの白金メッシュを白金ペーストによって燃料極および空気極上に密着させた後に、1100 で1時間焼結させて製作した。カーレントコレクタ上に直径100 μm の白金線をスポット溶接で取り付け、SOFCは完成となる。

2.2 ESD実験装置

薄膜電解質の製作に用いるESD装置の概略をFig.2 に示す。装置は、基板、ホットプレート、ヒータ、熱電対、温調器、シリンジポンプ、ノズル、および高電圧電源から構成される。高電圧電源によってノズル - 基板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噴霧される機構になっている。基板はヒータ、熱電対および温調器によって一定の温度に加熱されている。そのため、噴霧されたコロイド溶液の溶媒であるエタノールが基板付近で気化し、残ったYSZ粒子だけが基板上に堆積される。

2.2 実験方法

YSZには8 mol%YSZ(東ソー株式会社製、TZ-8Y)を用いた。コロイド溶液は三角フラスコ内でYSZ球によって72 時間ボールミルを行った後、大瓶に移してエタノールで4 倍に希釈したものをしばらく静置して大きな粒子を沈殿させ、うわずみ液を使用した。ノズル - 基板間隔は20 mm、シリンジポンプの流量は6.0 ml/hr²⁾とした。噴霧が安定して行われるよう高電圧電源の電圧

を5.0 ~ 5.5 kVの間で調節をしながら噴霧を行った。

2.3 ESD実験結果および考察

基板上にYSZを堆積させたものを顕微鏡で観察した結果をFig.3 に示す。図よりESDにより均一なYSZの堆積層を製作できていることがわかった。製作したYSZ堆積層を1300 で1時間焼結したものを顕微鏡で観察した結果をFig.4 に示す。Fig.4 より、ヒビ割れが生じることなく電解質の焼結に成功していることがわかった。ESDを2 時間行った場合のYSZ堆積層を焼結し、その断面を観察した結果をFig.5 に示す。堆積層の厚みは約5 μm であった。まだ十分に薄い電解質とはいえないため、今後さらに薄膜化を行う必要があることがわかった。YSZコロイド溶液の噴霧量と焼結したYSZ堆積層の厚みの関係を表したグラフをFig.6 に示す。プロットは堆積層の厚さを10箇所計測した平均値をとった。グラフより、コロイド溶液の噴霧量と焼結後のYSZ堆積層の厚みとはおおむね比例関係にあることがわかった。このことから噴霧量を調節することで任意の厚みの電解質を製作できると推察される。

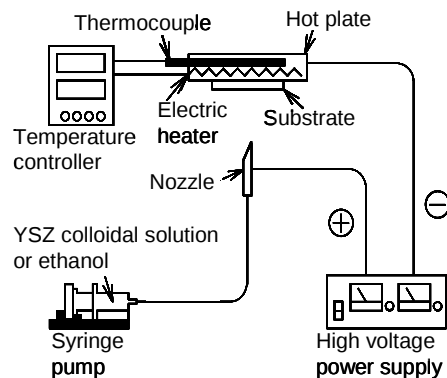


Fig.2 Schematic diagram of ESD apparatus.



Fig.3 Surface of YSZ layer before sintering.

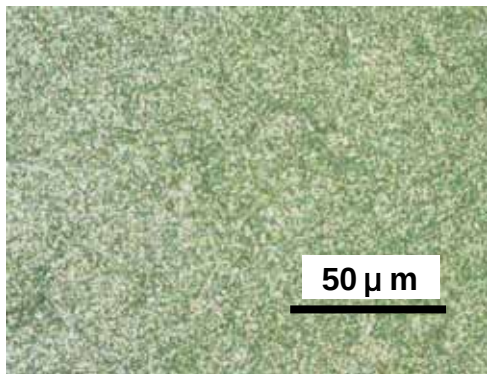


Fig.4 Surface of YSZ layer after sintering.

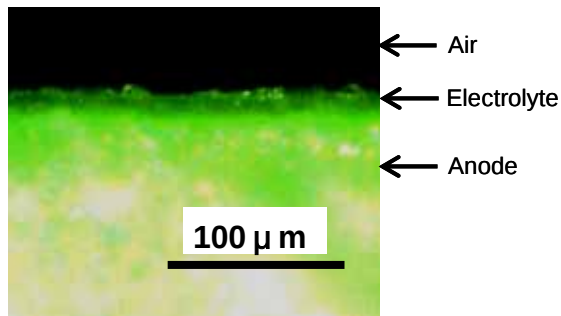


Fig.5 Cross section of section of YSZ layer and anode.

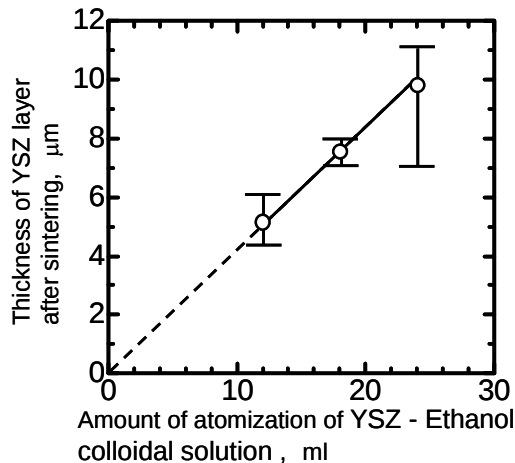


Fig.6 Relationship between amount of atomized YSZ - Ethanol colloidal solution and thickness of YSZ layer after sintering.

3 燃料電池性能試験

3.1 実験装置

実験装置の概略をFig.7 に示す. また, 燃料電池固定部拡大図をFig.8 に示す. 性能試験装置は, 燃料電池固定部分, 電気炉, 熱電対, 温調器, 性能評価装置, 窒素供給系, 燃料供給系, 流量計, 水タンク, および微差圧計から構成されている. 性能評価装置には東陽テクニカ製の燃料電池評価システム Solartron1287 を用いた. Fig.8 のように燃料電池外周に窒素を供給することでパージを行い, 燃料が空気極側に漏れ出

すのを防止する. 窒素は装置全体のパージにも用いる. 製作した燃料電池を初めて使用するときの燃料極の還元には, アルゴン90 Vol%/水素10 Vol%の混合ガスを用いる. 酸化剤には大気を, 燃料には純水素を用いる. 燃料は加湿器により加湿した後, 燃料排気管内に設置された燃料供給管を通り, 燃料電池に供給される. 供給される燃料は燃料供給管を通る際に加熱される. 排気側の水タンクは, 大気の逆流防止と燃料極側の圧力調節のために設けた.

3.2 開回路電圧測定実験方法

開回路電圧(Open Circuit Voltage; OCV)の測定を行い, 性能試験装置の窒素パージ機構の性能を確認した. 比較的容易に製作することができ

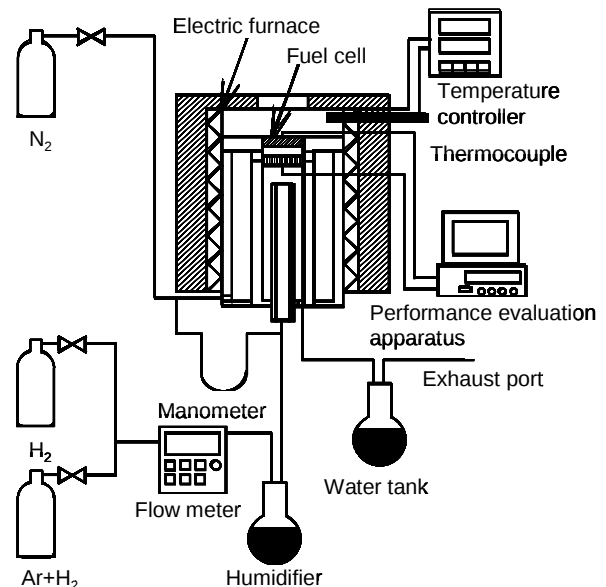


Fig.7 Schematic diagram of the performance test apparatus.

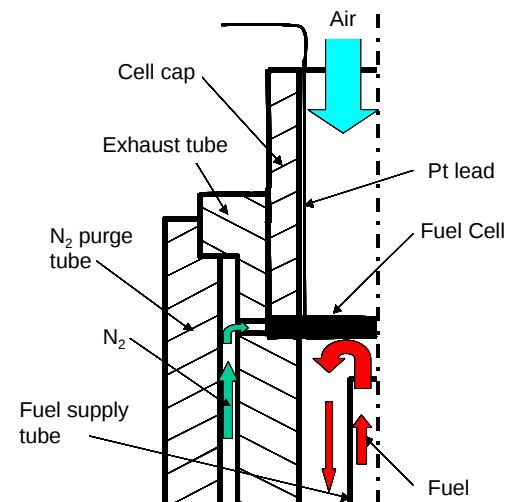


Fig.8 Details of the performance test apparatus around the Fuel Cell recess.

る電解質支持型SOFCを用いてOCVの測定を行った．YSZの粉末をホットプレスによって、直径25mm、厚さ1mmの円板形に成型したものを1300℃で1時間焼結して電解質を製作した．製作した電解質の両面に燃料極と空気極を筆で塗りつけて電解質支持型SOFCを製作した．作動温度は800℃と950℃とした．水素流量を5、10、15、および20 ml/minとして、各流量においてパージ圧力を100～600 Paの間で変化させてOCVを測定した．

3.3 実験結果および考察

800℃においてOCVの測定を行った結果を

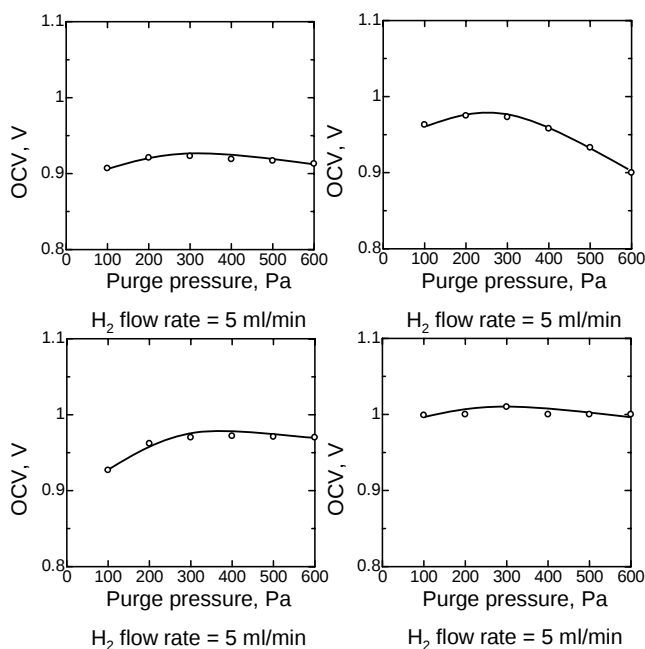


Fig.9 Effect of N₂ purge pressure on OCV at 800℃ .

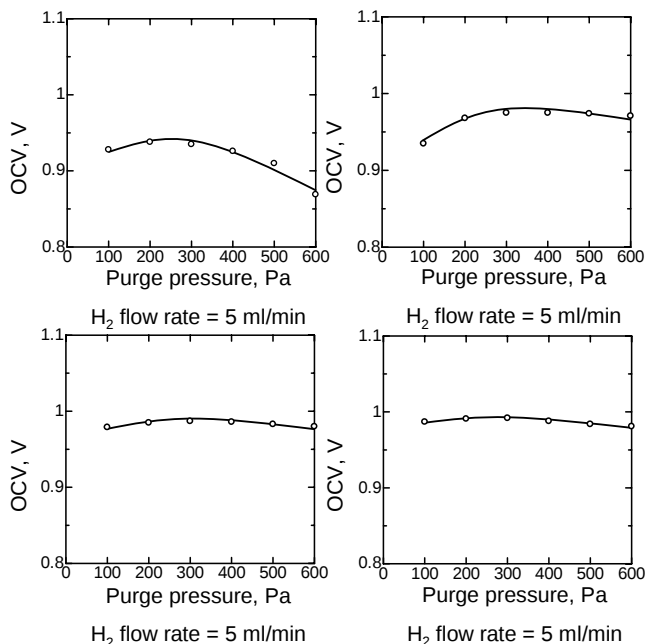


Fig.10 Effect of N₂ purge pressure on OCV at 950℃ .

Fig.9 に、950℃においてOCVの測定を行った結果をFig.10 に示す．どの水素流量においても、パージ圧力が300 Pa未満の領域においてパージ圧力の増加とともにOCVが増加したことから、パージによる燃料のシールの効果が十分にあったことがわかる．パージ圧力が300 Pa以上の領域で、パージ圧力が増加するにつれてOCVが減少した．これは、燃料電池外周部に流入する窒素の圧力が増加したことで、燃料と酸化剤を希釈してしまったためだと考えられる．950℃で行った実験でも、測定結果から同じ傾向を読み取ることができた．

4 まとめ

ESD装置を用いてSOFCの薄膜電解質の製作実験を行った．また、SOFCの性能試験装置を製作し、パージ機構の性能確認のため、OCVの測定を行った．以下に得られた知見を列挙する．

1. ESD装置によって基板上に均一なYSZの堆積層を製作することができた．
2. 2時間ESDを行った場合、YSZの堆積層の厚みは5～6 μm程であった．今後、さらに薄膜化の必要があるが、ESDが薄膜電解質の製作に適していることがわかった．
3. YSZコロイド溶液の噴霧量と、焼結後のYSZ堆積層の厚みはほぼ比例関係にあり、噴霧量を調節することで任意の厚みの電解質を製作できることがわかった．
4. 電解質支持型SOFCを用いて性能試験装置のパージ試験を行ったところ、窒素パージによる燃料のシール効果には、窒素供給圧力に最適値があることがわかった．

「参考文献」

- 1) 田川博章, 固体酸化物型燃料電池と地球環境, アグネス承風社, (1998),
- 2) 高波歳久, ESDにより製作した薄膜電解質を用いた固体酸化物型燃料電池の性能試験, 平成15年度日本大学大学院修士論文,