

静電噴霧堆積法による固体酸化物型燃料電池電解質の薄膜化

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イットリア安定化ジルコニア(Yttria Stabilized Zirconia : YSZ)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、液体に電圧を印加することで、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をエタノール溶媒中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。

SOFCの性能低下の原因となる拡散抵抗を低減するために、電極は多孔性を有することが求められる。Yamaharaら²⁾の研究では、電極に炭素を混ぜることで多孔性の向上を図っている。炭素は焼結中に酸化して気化するため、多孔性を得ることができる。本研究では、燃料極基板の多孔性の低さが問題となっていたため、炭素繊維を含有した燃料極材料を使用して多孔性の向上を試みた。

2 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。図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。

3 燃料極基板製作

3.1 燃料極基板製作方法

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と酸化ニッケル(NiO)およびバインダーとなるポリエチレングリコール(PEG)を三角フラスコ内で22時間ボールミル粉砕を行う。ボールミル粉砕が完了した材料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25mmの円板形に成型し、それを1000℃で2時間仮焼結させて燃料極基板は完成となる。

3.2 炭素繊維含有燃料極材料の製作と気孔率の測定

過去の研究では燃料極の多孔性を得るために、ボールミル粉砕の段階でYSZの一部を後からフラスコに投入することにより、粒径の違うYSZ

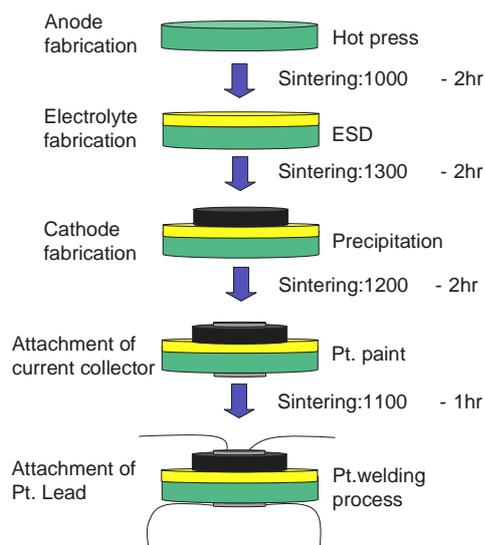


Fig.1 Fabrication process of SOFC.

を混在させていた。しかしながら、この方法では十分な多孔性が得られなかったため、新たに炭素繊維を含有した燃料極材料の使用を試みた。21 時間ボールミル粉碎を行った燃料極材料に1 mmの長さに切りそろえた炭素繊維を投入し、さらに1 時間ボールミル粉碎を行った。

調合した炭素繊維含有燃料極材料を用いて燃料極基板を製作し、その気孔率をアルキメデス法によって測定した。炭素を含まない従来材料と炭素繊維含有量が5 wt%および10 wt%の材料の3 種類を用意し、1000 で2時間仮焼結した基板と1300 で2 時間本焼結をした基板について測定を行った。

3.3 燃料極の気孔率の測定結果と考察

製作した燃料極基板の多孔性の測定結果を図2に、炭素繊維含有量5 wt%の材料を用いて製作した燃料極基板表面の顕微鏡写真を図3に示す。図2より、仮焼結および本焼結の両方において炭素の含有率の上昇とともに気孔率が向上していることがわかる。このことから炭素繊維を含有させることによる燃料極基板の多孔性の向上は成功したと考えられる。また、全ての炭素含有量の試料において、仮焼結後から本焼結後では気孔率が大きく減少してしまっていることがわかる。松島ら³⁾が行った研究において、YSZとNiOの混合材料では、1200～1300 の間で最も焼結反応が進行することが報告されている。図3より、仮焼結後の基板表面に炭素繊維が気化してできたと考えられるスジ状の陥没が多数存在している。仮焼結の段階で炭素繊維が全て気孔になってしまい、その後の本焼結において、気孔が塞がってしまったために気孔率が減少したと考えられる。仮焼結では炭素繊維を気化させず、本焼結の段階で気化させるように工夫を行うことで気孔率の減少を防ぐことができると考えられる。

4 ESDを用いた電解質製作

4.1 ESD実験装置

薄膜電解質の製作に用いるESD装置の概略を図4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。コロイド溶液については後述する。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

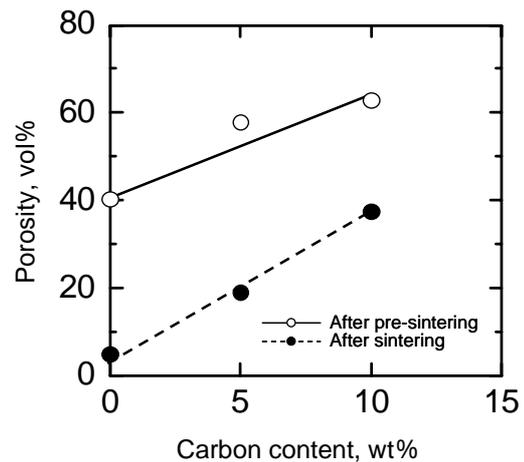


Fig.2 Relationship between carbon content and porosity.



(a)



(b)

Fig.3 Surface of Carbon containing Anode substrate ; (a) after pre-sintering, (b) after sintering

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。ノズル先端は円錐台形に加工したものを用いる。

薄膜電解質の製作を成功させるためには、均一なYSZの堆積層を得ることは重要である。そのためにはノズル 基板間隔と印加電圧を大き

くしたほうがよいが、噴霧角が大きくなってしまい基板への収率は低下してしまう。噴霧角を制御するため、ノズル先端にカラーを設けた。カラーの概略を図5に示す。カラーは厚さ2 mmのアルミ板を加工し、最大外径18.7 mm、高さ4.1 mmの円錐台形とした。

4.2 YSZ堆積実験方法

カラーを設けたESD装置の性能を評価するため、スライドガラスへのYSZ堆積試験を行った。YSZ堆積層の均一性の評価には透過光強度分布測定法を用いた。透過光強度分布測定法の概略を図6に示す。スライドガラス上に堆積させたYSZ堆積層の背後に均一光源を配置し、デジタルカメラで堆積層を撮影した。得られた画像の輝度分布をパーソナルコンピュータを用いて測定し、堆積層の厚みの均一性を評価する。

ESDで用いるコロイド溶液の作成手順を記述する。YSZ粉末を直径3 mmのYSZ球によって、エタノール中で72時間湿式粉碎する。その後、エタノールで4倍に希釈し、静置して大きな粒子を沈殿させ、うわずみ液を分けとり、孔径0.8 μm のフィルタを通してYSZコロイド溶液を得る。本実験で用いたYSZコロイド溶液のYSZ含有率は0.64 wt%である。

ノズル 基板間隔は25 mm、シリンジポンプの流量は6.0 ml/hr⁴⁾、噴霧時間は1時間で一定とした。噴霧が安定して行われるよう高電圧電源の電圧を9.0 ~ 10.0 kVの間で調節をしながら噴霧を行った。ノズル先端とカラー下端との距離 h_c を変化させ、カラー位置とYSZ堆積状態の関係を調べた。

4.3 YSZ堆積実験結果および考察

スライドガラス上に堆積されたYSZ堆積層を図7に、測定した透過光強度分布を図8に示す。測定は図中に破線で囲まれる矩形領域に対して行った。グラフの横軸は距離 x 、縦軸には光強度を示す。図より、カラー位置5 mmでは噴霧は中央に偏り、図中の x 方向に対して垂直方向に矩形領域の輝度を平均し、 x 方向輝度分布とした。図8の(a)と(b)を比較すると、カラーによって噴霧角が減少し、堆積層の厚みが増大していることがわかる。しかしながら、堆積層中心である $x = 12.5$ mm付近の層厚みが他の部分に比べて厚くなっており、電解質膜の製作には不適當であることがわかる。 h_c を増大させると、噴霧角は増大した。カラー位置を調節することで噴霧角を制御できることがわかった。 h_c が8 mm以上で、堆積層の厚みはほぼ均一となった。 $h_c = 10$ mmで

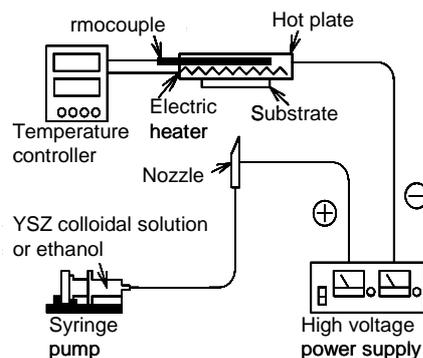


Fig.4 Schematic diagram of ESD apparatus.

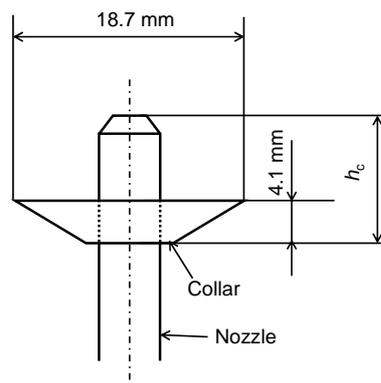


Fig.5 Schematic diagram of Nozzle with collar

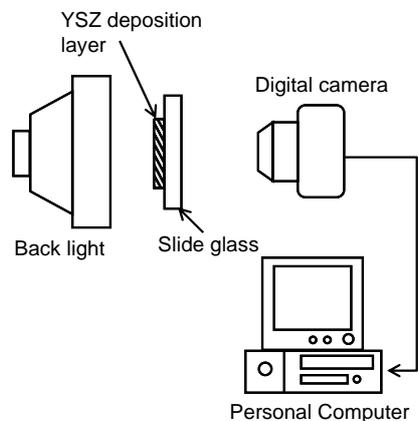


Fig.6 Measurement method of light intensity

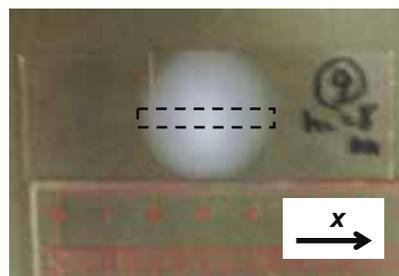


Fig.7 YSZ deposition layer on slide glass

は、噴霧角が過大となり、YSZの収率が低下した。 $h_c = 8$ mmの条件では、カラーを取り付けない場合と比較して全体的に堆積層の厚みが増大していることがわかる。カラーを取り付けることで噴霧の収率を向上できることがわかった。以上より、 $h_c = 8$ mmが最適なカラーの位置と考える。今後、ノズル 基板間隔を変化させ、さらに堆積層厚みが均一で収率の高い条件を見いだす予定である。

5 まとめ

燃料極基板の多孔性を向上させるために、炭素繊維を含有させた燃料極基板を製作した。ESDにおいて、YSZの収率を向上させるためにノズルにカラーを設けてYSZの堆積試験を行った。以下に得られた知見を列挙する。

- 1) 炭素繊維の含有量を増大させると、燃料極基板の気孔率は増大した。炭素繊維を含有させることで燃料極基板の多孔性を向上させることに成功した。
- 2) 仮焼結後と比較して、本焼結後では燃料極基板の気孔率は減少した。これは、仮焼結中に炭素繊維が酸化して作られた気孔が、本焼結中に塞がってしまったためと考えられる。
- 3) 噴霧ノズルにカラーを設けたESD装置では、カラーとノズル先端の間隔を増大させると噴霧角が増大し、堆積層の厚みが均一になる傾向が認められた。
- 4) 適切な位置にカラーをとりつけることにより、カラーを取り付けない場合と比較して、平均的に堆積層の厚みを増大させることができ、YSZの収率を向上させることができる。

「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) Keiji Yamahara, Craig P. Jacobson, Steven J. Visco, Lutgard C. De Jonghe, 「Catalyst-infiltrated supporting cathode for thin-film SOFCs」, Solid State Ionics, Vol.176, 2005, 451-456,
- 3) 松島敏雄, 大類姫子, 平井敏郎, 「Ni/YSZサーメットの焼結性に及ぼす原料の影響」, 電気学会論文集B, 117巻8号, 1997, 1158-1166,
- 4) 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,

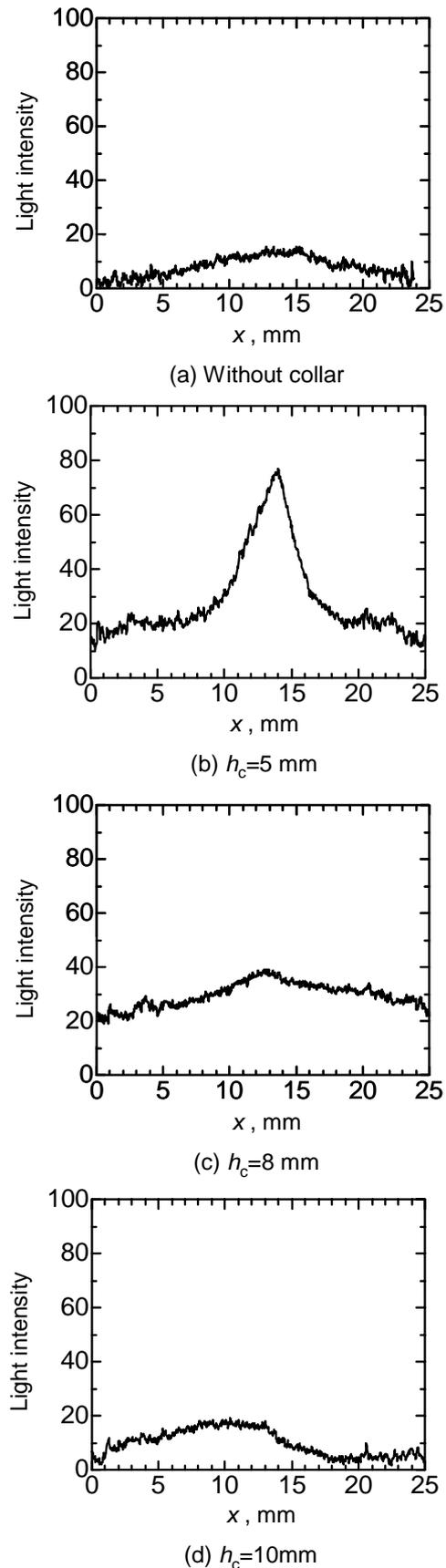


Fig.8 Thickness profile of YSZ deposition layer