

小麦粉で気孔率を改善したアノード上に静電噴霧で製作した

固体酸化物型燃料電池電解質膜の性能試験

日大生産工(院) ○吉本 篤史 日大生産工 野村 浩司

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、脆くて壊れやすく高価な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。そのため、現在より低温域でSOFCを運転することが、実用化には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。

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、均一な微小液滴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。本報では、ESDで使用する電解質膜原料のコロイド溶液の製作方法の改善を行った。直径1 および3mmのセラミックスボールによるボールミルを行うことでYSZ粒子の微粒化を試みた。また、SOFCの性能低下の原因となる燃料極の拡散抵抗を低減するため、電極の多孔質化、薄型化を行った。Xiaodong et.al.の研究¹⁾では、電極素材に小麦粉を混ぜることで多孔性の向上を図っている。小麦粉は焼結中に焼失するため、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、小麦粉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。さらに、小麦粉の中子を使用して燃料極基板の形状を工夫し、薄型燃料極基板の製作を行った。

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21時間湿式ボールミル粉碎を行う。ボールミル粉碎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25 mmの円板形に成型し、それを1000℃で2時間、焼結させて燃料極基板は完成となる。

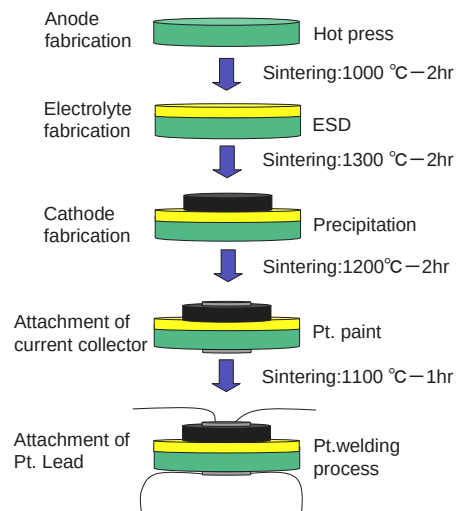


Fig.1 Fabrication process of SOFC.

3.2 小麦粉含有燃料極材料による燃料極基板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、ボールミル粉碎の段階でYSZの一部を後からフラスコに投入することで、粒径の違うYSZを混在させ、気孔率の増大を図っていた。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、新たに小麦粉を含有した燃料極材料の使用を試みた。燃料極材料に小麦粉を加え、21時間ボールミル粉碎を行った。

小麦粉含有燃料極材料を用いて燃料極基板を製作し、仮焼結の燃料極基板の気孔率を材料の密度と基板の体積から計算した。小麦粉を含まない従来材料と小麦粉含有量が10.20 および30 wt%の材料の4種類を用意し、1000℃で2時間仮焼結した基板と

1300 °C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

小麦粉含有量20 wt%の燃料極基板表面の顕微鏡写真を図2 に、燃料極基板の多孔性の測定結果を図3 に示す。図2 より焼結前と比較し、焼結後は小麦粉の燃焼により穴ができていのがわかる。これは焼結時に小麦粉が消失したことによって生じたと考えられる。図3 より、仮焼結および本焼結の両方において小麦粉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。このことから小麦粉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。

3.4 小麦粉の中子を用いた燃料極基板製作

拡散抵抗の低減策として燃料極基板の薄型化も効果的である。しかし、基板の薄型化は電解質堆積後の焼結時に反りが発生するという問題があった。そこで、小麦粉の中子を使用することで基板周囲を厚くし、反応部である中心部を薄くすることで、薄型燃料極基板の製作を試みた。中子の形状とホットプレスの加熱時間を変化させた場合の焼結の結果と中子の形状を図4 に示す。ホットプレスの加熱時間が20 分以下、中子の角度が60 ° 以下の条件で基板製作が成功した。加熱時間中に基板にバインダーとして含まれるPEGが液化し、時間の経過と共に中子にしみこんでしまい、基板の強度が低下したためと考

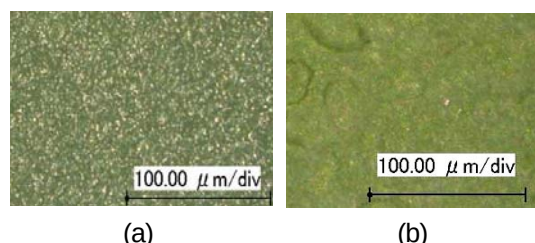


Fig.2 Surface of flour containing anode substrate ; (a) before sintering, (b) after sintering

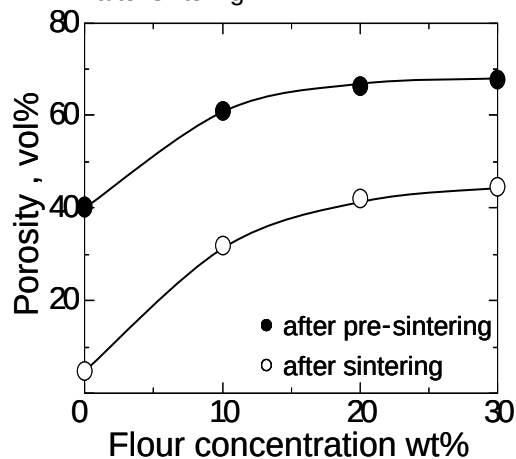


Fig.3 Relationship between flour concentration and porosity.

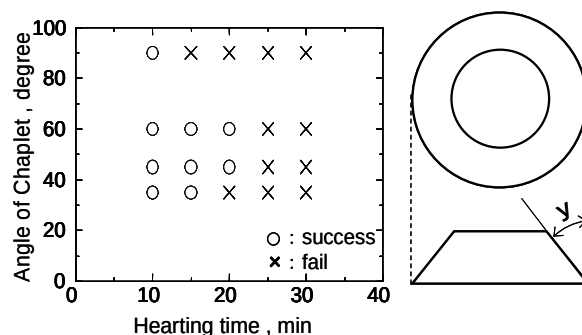


Fig.4 Fabrication of anode with flour chaplet

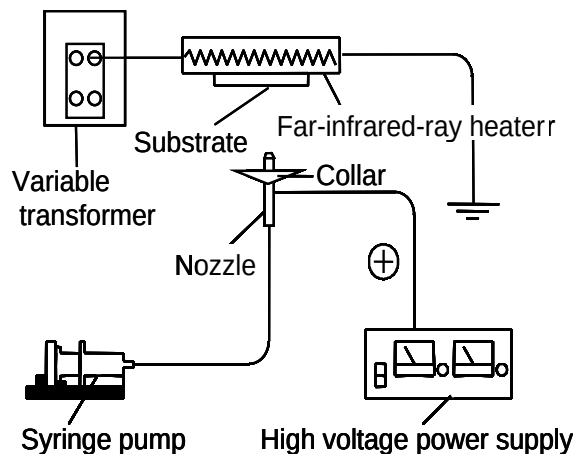


Fig.5 Schematic diagram of ESD apparatus.

えられる。この結果から加熱時間を10 分とし、45 ° の中子を使用した燃料極基板を使用することにした。

4 電解質膜製作

4.1 実験装置および実験方法

薄膜電解質の製作に用いるESD装置の概略を図5 に示す。装置は、遠赤外線ヒータ、シリンジポンプ、ノズル、カラー、および高電圧電源から構成される。昨年度まではヒータに電熱線を使用していたが、今年度は燃料極基板への熱伝達を向上させることを目的として、遠赤外線ヒータを使用した。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霧化され、カラーによって調整された静電場に沿って噴霧される機構になっている。基板は赤外線ヒータによって一定の温度に保たれている。そのため、噴霧されたコロイド溶液中のエタノールが基板付近で気化し、残ったYSZ粒子のみが基板上に堆積される。ノズル - 基板間隔は40 mm、コロイド溶液流量は3.0 ml/hr とした。

4.2 コロイド溶液の製作方法

ESDに使用するコロイド溶液はYSZボールを用いた湿式ボールミルにより製作する。電解質材料であるYSZを三角フラスコ内でボールミル粉碎し、その後4 倍に希釈し、溶液を静置して大きな粒子を沈殿させる。うわすみ液を0.8 μmのフィルタによりフィルタリングし、ホットプレートで加熱して4 倍に濃

縮させた溶液をESDに使用した。電解質材料であるYSZには、粒子平均直径が40 nmの8 mol%YSZ(東ソー株式会社製, TZ - 8Y)を用いた。

4.3 ボールミルによるコロイド溶液製作

本研究で用いるYSZ粒子は40nmの粒子が凝集しており、その凝集塊を粉砕するため、YSZボールによるボールミルを行っている。従来は直径3 mmのYSZボールによるボールミル粉砕を行っていた。今年度は更なる微粒化を目的とし、2種類の直径のYSZボールによるボールミル粉砕を試みた。

4.3.1 粉砕ボールの配合割合を変化させてのボールミル粉砕

直径が3 mmおよび1 mmの2種類のYSZボールを同じ三角フラスコに入れ、エタノールを溶媒とする湿式ボールミルを行った。ボールの総重量を100 gとし、攪拌時間は24 時間とした。3 mmボールおよび1 mmボールの配合割合によるYSZの粉砕結果を図5に示す。3 mmボールおよび1 mmボールのみを使用した場合に比べ、3 mmボールと1 mmボールの混合でのボールミルの方がボールミル後のYSZ粒子の粒径が小さくなっており、1 μm 以下のYSZ粒子の体積割合が増大しているのがわかる。

4.3.2 粉砕時間配分を変化させてのボールミル粉砕

3 mmボールによるボールミルの後、1 mmボールによるボールミルを行った。ボールの量は3 mm, 1 mmとも100 gとし、ボールミルの総攪拌時間は24 時間とした。図6 に粉砕結果を示す。3 mmボールまたは1 mmボールのみを使用した場合に比べ、3mmボールと1 mmボールでボールミルを行った方がボールミル後のYSZ粒子の粒径が小さくなっており、1 μm 以下のYSZ粒子の体積割合が増大した。

以上の結果から、3 mmボールと1 mmボールの混合でのボールミルより、3 mmボールでの攪拌と1 mmボールでの攪拌を分けて行う方が、よりYSZの微粒化に適していると考えられる。コロイド溶液の製作には、3 mmボールを18 時間、1 mmボールを6 時間行う方法を採用した。

5 SOFCの性能試験

5.1 試験装置および実験方法

燃料電池性能試験装置の概略を図8 に示す。性能試験装置では、燃料に水素、燃料極還元用にアルゴン 90 vol%/水素10 vol%の混合ガス、シールと試験装置内のパージに窒素を使用する。性能試験装置は、流量計、U字管、加湿器、大気逆流防止用水タンク、電気炉、燃料電池固定部、温度調節器、パーソナルコンピュータ、および測定器から構成される。燃料電池は、電気炉内に設置されたセラミックス製のSOFC固定部の上部に置く。SOFCの上にセラミックス製パイプセルキャップをのせて実験装置にSOFCを固定する。SOFC固定部の詳細を図9 に示す。セルキャップだけでは、燃料が空気極側に漏れる恐れがある。燃料が空気極側に漏れると、空気極表面で反応を起こし、SOFCの性能を低下させる。対策として、

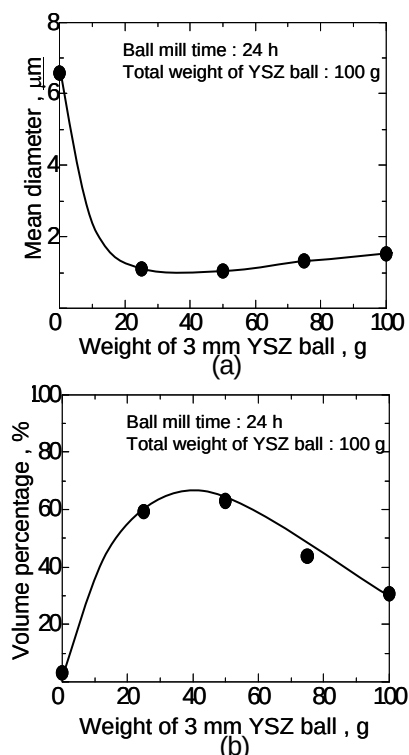


Fig.6 Effect of ball diameter on ball mill of YSZ particles when total weight of balls of 1 and 3 mm in diameter is fixed at 100 g. (a) Mean diameter of ball-milled YSZ particles (b) volume fraction of particles ball-milled below 1 μm in diameter

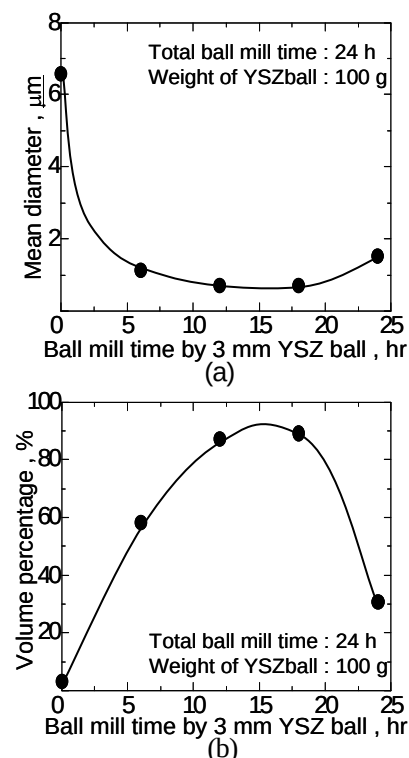


Fig.7 Effect of ball-mill-time combination of different size YSZ balls of 1 and 3 mm in diameter when total ball mill time is fixed at 24 hr. (a) Mean diameter of ball-milled particles, (b) volume fraction of particles ball-milled below 1 μm in diameter

窒素パージシール機構を施した測定装置に繋がる白金線と燃料電池カーレントコレクタに繋がる白金線を銅製のクリップで接続し、SOFC固定部を電気炉により加熱する。設定温度に到達した後、窒素パージシールを行いながらアルゴン水素燃料を供給し、燃料極の還元を行った後、純水素を供給し、発電試験を開始する。

5.2 性能試験結果と考察

電流値0の無負荷状態から1秒あたり0.1 mAの割合で電流を増加させて測定を行なった。中子を使用して製作した中心部厚さが0.5mmの燃料極基板を使用した場合の、作動温度800℃の発電結果を図10に示す。ただし、多孔性向上を目指して製作した燃料極基板は電解質膜焼結の際に中心部が反ってしまったため、使用していない、この点に関しては今後、改善を図る。開回路電圧(Open Circuit Voltage : OCV)は1.02 Vであった。これは800℃での理論OCVの約93%の値になる。このことから、ESDによって製作した電解質は欠陥のない緻密な膜であると考えられる。電流密度が0.7 A/cm²のとき出力密度は最大となり、0.38 W/cm²を示した。電解質薄膜の単位面積あたりの抵抗率は0.402 Ωcm²であった。過去の研究²⁾での発電結果に比べ、最大出力密度は約1.81倍、電解質膜の単位面積あたりの抵抗値は0.57倍の値である。このことから、電解質の薄膜化と基板の拡散抵抗低減が成功したと考えられる。

6. まとめ

小麦粉による燃料極基板の改善とボールミル工程の見直しによるコロイド溶液中YSZ粒子の微粒化を行い、SOFCの性能試験を行った。以下に得られた知見を列挙する。

- 1) 小麦粉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。小麦粉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) 燃料極基板のホットプレス加工時の加熱時間と中子の形状を考慮することで小麦粉製中子の使用による燃料極基板の薄型化が可能となった。
- 3) 電解質の材料であるYSZ粉末は、直径3 mmのYSZボールでボールミルを行った後、直径と1 mmのボールでボールミルを行うことで従来以上に微細化できることがわかった。
- 4) 新たな製法により製作したSOFCは、以前の工程で製作したセルより、最大出力密度は約1.18倍、電解質膜の単位面積あたりの抵抗値は0.57倍の値を示した。

参考文献

- 1) Xiaodong Ge, Xiqiang Huang, Yaohui Zhang, Zhe Lu, Jiahuan Xu, Konbfa Chen, 「Screen - printed thin YSZ films used as electrolytes for solid oxide fuel cells」, journal of Power Sources,159 (2006),1048-1050

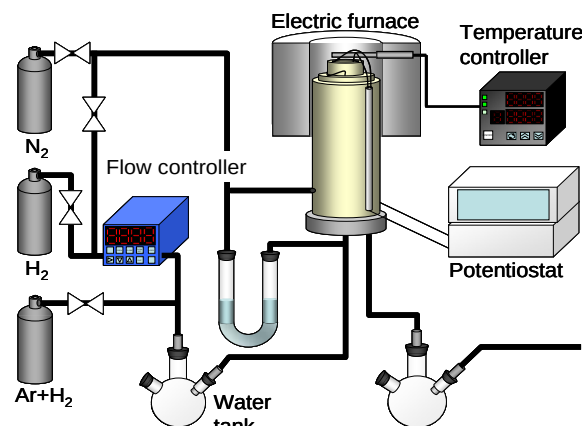


Fig.8 Performance test stand of SOFC apparatus.

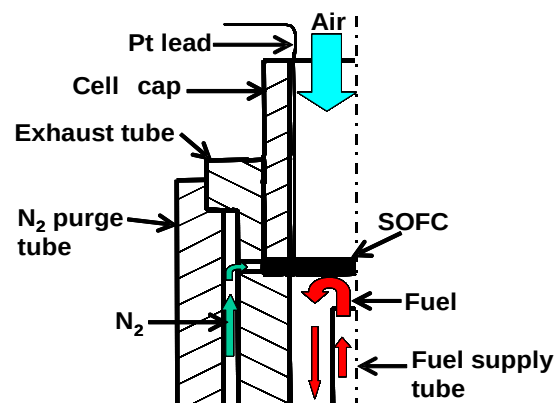


Fig.9 Details of the performance test stand apparatus around the Fuel Cell recess.

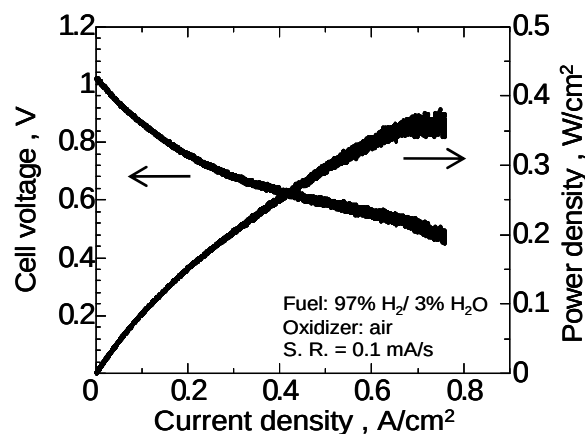


Fig.10 Cell performance at 800 °C

- 2) 黒沢正規, 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, 平成17年度日本大学大学院修士論文