

静電噴霧を用いた固体酸化物形燃料電池の緻密電解質製作

日大生産工(院) ○田丸 悟 日大生産工 野村 浩司 (株)ノーリツ 原 人志

1. 緒言

固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell : SOFC)は低コスト・長寿命化の点から、低温作動化が求められる。低温作動を実現するためには燃料電池の出力性能を向上させることが必要であり、これには電解質の薄膜化・緻密化が有効である。本研究では電解質製作法として静電噴霧堆積法(Electrostatic Spray Deposition :ESD)を採用した。我々のESD法は、電解質材を含むコロイド溶液に電圧を印加することで霧化、静電気力により燃料極である基板に向かって液滴を加速、加熱された基板上に電解質材料粒子のみを堆積させる方法である。このESD法により、多孔質な基板上に、薄い電解質層を形成することが可能となった。ESDには、電解質材料としてのイットリア安定化ジルコニア(Yttria Stabilized Zirconia :YSZ)微粒子をエタノール溶媒中にコロイド化させた溶液を使用した。

過去の研究¹⁾において、ESDにより約4 μmの薄膜電解質の製作に成功している。この値は多くの薄膜電解質製作法と比較して、同等もしくはそれ以下の値を実現している^{2,3)}。しかし、SOFCの性能に関しては大きく劣っていた。ESDにより製作した電解質の断面を電子顕微鏡により観察した結果、図1に示されるように電解質内部に多くの空孔が存在していることが確認され、電解質の緻密性が低いことが原因で、電解質の抵抗が大きくなり、性能が低下したと考えられた。そこで、本研究ではESD装置の改良により、緻密な電解質の製作を試みた。ESD装置の改良部の詳細を図2に示す。電解質を堆積させる基板は非電導性であるため、従来のESD装置では、接地電極を基板を支持している金属部分にしていた。より基板表面付近で電解が強くなるようにするため、改良型ESD装置では基板周囲の支持金属を取り除き、基板の裏面に接地電極を設けた。本報では、改良型ESD装置において、電解質堆積層厚みを均一にする作動条件の調査と、製作したSOFCの性能評価の結果を報告する。

2. SOFCの製作

SOFCの形状は、大きく分けて平板型と円筒型に分

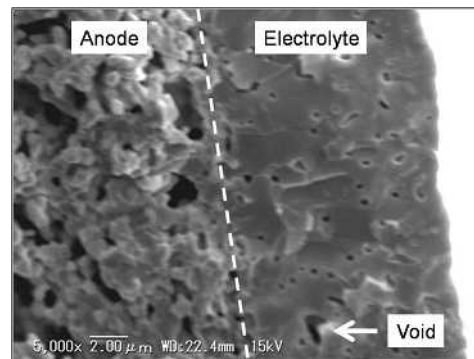


Fig. 1 Cross section of electrolyte.

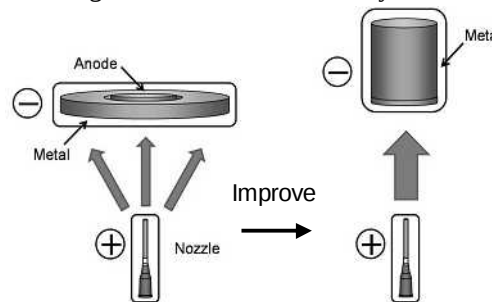


Fig.2 Improvement of ESD.

けられる。本研究では平板型で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

燃料極原材料として、NiO と YSZ を質量割合 1 : 1 で混合した材料に、バインダーとしてのポリエチレングリコールを 10 wt%、増孔剤としての塩化ナトリウムを 10 wt%混合させた材料を用いた。材料 14.25 g とエタノール 60 ml を 100 ml の三角フラスコに入れ、直径 3 mm の YSZ ボール 100 g を用いてマグネッタースターラーにより 21 時間攪拌・湿式粉碎する。粉碎後、蒸発皿でエタノールを蒸発させ、乳鉢で材料を粉末状にすり潰す。材料粉末をプレス成型し、1000 °C で 2 時間仮焼結させる。基板を水に浸して塩化ナトリウムを除去し、乾燥させて燃料極基板が完成する。

Fabrication of Dense Electrolyte of Solid Oxide Fuel Cell by Electrostatic Spray Deposition

Satoshi TAMARU, Hiroshi NOMURA, Hitoshi HARA

2.2 コロイド溶液の製作

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溶液を使用する。YSZ 粉末 0.5 g とエタノール 60 ml を容量 100 ml の三角フラスコに入れ、マグネッตスターラーにより直径 3 mm の YSZ ボールを用いて 18 時間、直径 1 mm の YSZ ボールを用いて 6 時間攪拌・粉碎する。ボールはそれぞれ 100 g 使用した。粉碎後、溶液をエタノールで 4 倍に希釈し、数日静置させる。上澄み液を孔径 0.8 μm のフィルタでフィルタリングし、コロイド溶液の完成となる。

2.3 電解質膜の製作と堆積実験方法

ESD 装置の概略を図 3 に示す。ESD 装置は基板固定部、カートリッジ型電気ヒータ、熱電対、温度調節器、シリンジポンプ、ノズル、カラー、高電圧電源から構成される。高電圧電源によりノズル-燃料極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 YSZ 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つけられる。基板は、カーボンペーストを用いることで基板固定部に貼り付ける。基板固定部は、カートリッジ型電気ヒータにより加熱され、高温に保たれている。基板に引きつけられた YSZ コロイド溶液の微小液滴は、基板表面の温度境界層内でエタノールが蒸発し、YSZ 粒子のみが慣性で基板に到達し、堆積する。基板表面温度は堆積実験に先立って熱電対により測定した。よって、ESD を行っている最中の基板表面温度は、エタノールの蒸発潜熱により、設定温度よりも若干下回っていると考えられる。燃料極基板上への電解質層堆積後、成膜するために 1400 $^{\circ}\text{C}$ で 3 時間焼結させる。

YSZ 堆積層を均一に堆積させるため、コロイド溶液供給速度 Q および基板表面温度 T_s を変化させ、ESD 作動条件の選定を行った。堆積層表面・断面の観察には、光学顕微鏡(KEYENCE 社製 VHX-100)を用いた。総コロイド溶液噴霧量は 20 ml とした。堆積層均一性の評価として、堆積層表面粗さおよび堆積層厚みの測定を行った。表面粗さ測定には 3D 形状自動測定ユニット(KEYENCE 社製 VHX-S15)を用いた。堆積層の観察を容易にするため、基板にはカバーガラスを用いた。

2.4 空気極の製作

空気極は、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 cm^2 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 $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ (50 wt%) と YSZ (50 wt%) 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 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間焼結させる。

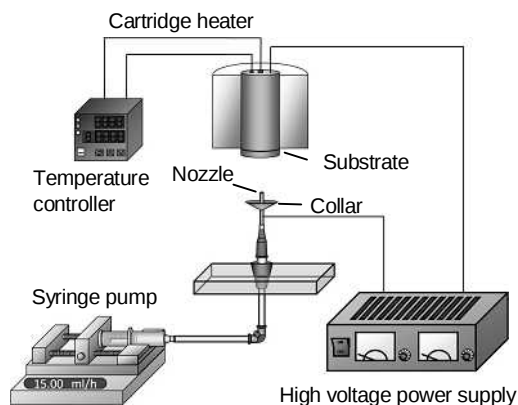


Fig.3 ESD apparatus.

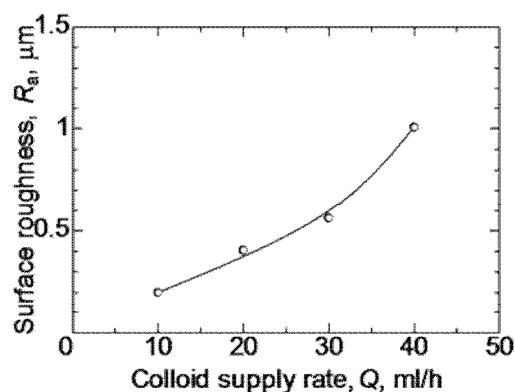


Fig.4 Surface roughness.

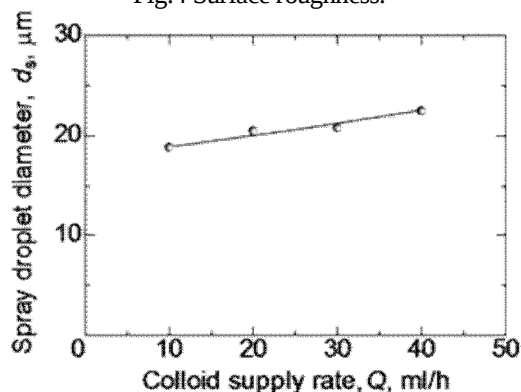


Fig.5 Spray droplet diameter.

3. 実験結果及び考察

3.1 コロイド溶液供給速度

コロイド溶液の供給速度を変化させて ESD を行い、光学顕微鏡を用いて YSZ 堆積層表面および断面の観察を行った。基板表面温度 T_s は 200 $^{\circ}\text{C}$ に固定した。コロイド溶液の供給速度を増大させることにより、基板表面に縞模様が多くの観察されるようになった。堆積層表面粗さの測定結果を図 4 に示す。凹凸の測定には算術平均粗さ R_a を用いた。コロイド供給速度の増大に伴い、堆積層表面の凹凸が増大してい

ることがわかる．これはコロイド供給速度の増大により，ESD の噴霧液滴直径が増大し，基板到達までに液滴が蒸発しなかったために縞模様が形成されたと考えられる．レーザ光散乱方式粒度分布測定装置(LDSA)を用いて，ESD により噴霧された液滴直径の測定を行った．測定結果を図 5 に示す．コロイド溶液供給速度を増大させると，噴霧の平均液滴直径が増大していることがわかる．コロイド溶液供給速度の増大により R_a が増大する別の原因として，単位時間当たりのコロイド溶液の体積流量が増大し，基板表面温度が低下したため，液滴が基板到達までに蒸発を完了しなかった可能性が考えられる．コロイド溶液供給速度が 10 および 20 ml/h の条件において，基板表面温度を変化させて堆積実験を行った．結果を図 6 に示す．基板表面温度を増大させることで，堆積層表面の R_a が減少していることがわかる．ESD を行う上で，コロイド供給速度を増大させることは ESD の時間を短縮できるので望ましい．しかしながら，同一表面温度の条件で R_a が小さい堆積層を得られる $Q = 10 \text{ ml/h}$ を，ここでは適切なコロイド溶液供給速度とした．

3.2 基板表面温度

コロイド供給速度を 10 ml/h とし，基板表面温度を変化させて電解質堆積層の厚さ t の測定を行った．堆積層の厚さは，堆積層中心を通る直線断面から測定した．結果を図 7 に示す．基板の中心を $x = 0 \text{ mm}$ とした．ESD において製作した電解質堆積層は，ほぼ均一に堆積していることがわかる．また，基板表面温度が増大すると堆積層の厚さが減少することがわかる．これは多くの液滴が電解質堆積層表面から遠い温度境界層内で消滅し，帯電されていない YSZ 粒子だけになってしまったため，堆積層への衝突速度が減少し，堆積層への付着力が低下したことが原因であると考えられる．同一コロイド溶液噴霧量で堆積層を厚く製作できることは，ESD 時間を短縮でき，材料の使用量を削減できるため望ましい．図 7 からわかるように， $Q = 10 \text{ ml/h}$ において基板表面温度を上昇させると，堆積層表面の R_a は減少している．堆積層表面に大きな凹凸があると，堆積層の焼結の際に電解質膜に亀裂を生じる可能性がある．また，図 8 からわかるように，堆積層表面温度の上昇に伴って堆積層の厚さは減少し， $T_s = 250^\circ\text{C}$ まで上昇させると $T_s = 150^\circ\text{C}$ の堆積層厚さに比べておよそ半分程度にまで減少する．これは ESD により目標の堆積層厚さ($4 \mu\text{m}$)を得るためにおよそ 2 倍の時間を要することになる．以上のことから，良好な堆積層表面粗さを得ることと堆積時間の短縮はトレードオフの関係にある．これを解決するには，ESD 装置により噴霧される液滴の直径分布幅を狭くし，堆積層表面の温度境界層内の適切な位置で全ての液滴が蒸発を

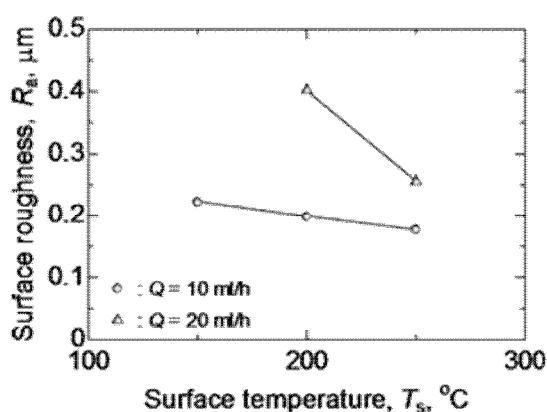


Fig. 6 Surface roughness.

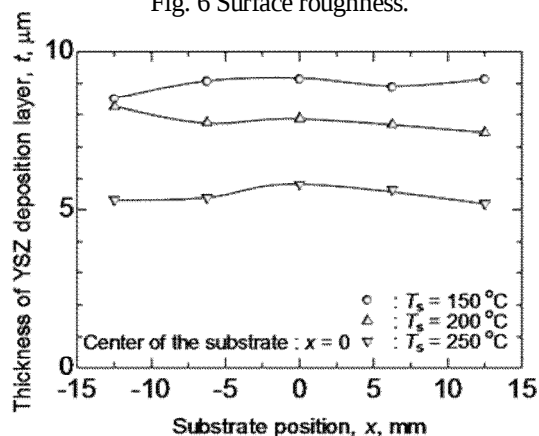


Fig. 7 Thickness of YSZ deposition layer.

完了するように基板温度を設定する必要があると考えられる． $T_s = 250^\circ\text{C}$ の条件において R_a が最も小さくなったが，この条件では厚さ $4 \mu\text{m}$ の電解質膜を得るために約 2 時間を要する．電解質層製作の時間を考慮し， $T_s = 200^\circ\text{C}$ の条件で ESD を行うことにした．

4. 性能試験

4.1 性能試験装置および試験方法

SOFC 性能試験装置の概略を図 8 に示す．性能試験装置では，燃料に加湿水素，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，およびポテンショノガルバノスタットから構成される．燃料電池は，電気炉内に設置されたセラミックス製パイプ上部の SOFC 固定部に設置する．SOFC の上に円筒形のセラミックス製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，燃料が漏れ，空気と触れて燃焼を起こす可能性がある．対策として，窒素パージシール機構を施した．燃料極側およびシール部に窒素を供給しながら 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、燃料極側の室素をアルゴン / 水素燃料に切り替え、燃料極の還元を行う。還元が進行して SOFC の電圧が安定した後、燃料極の供給を水素に切り替え、発電試験を開始する。

4.2 性能試験結果および考察

電流値 0 の無負荷状態から 1 秒あたり 0.1 mA の速度で電流を増大させながら極板間電圧の測定を行なった。製作した SOFC は、電解質厚さが $4\text{ }\mu\text{m}$ (推定)、燃料極厚さが 0.6 mm、空気極厚さが 0.1 mm である。SOFC の、作動温度 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ における発電結果を図 10 に示す。開回路電圧 (Open Circuit Voltage: OCV) は 0.993 V であった。これは水素の電解質膜透過の不安がない電解質支持型燃料電池によって得られた OCV 1.03 V に対して約 96 % の値を示しており、ESD によって欠陥の無い電解質膜が製作できたと考えられる。電流密度 0.8 A/cm^2 において、出力密度は最大となり、 0.60 W/cm^2 を示した。燃料電池の単位面積あたりの抵抗 (ASR) は $0.20\text{ }\Omega\text{ cm}^2$ であった。この値は、改良を行う前の ESD 装置で作成した燃料電池の ASR である $0.40\text{ }\Omega\text{ cm}^2$ に比較して、 $1/2$ の値である。この結果より、ESD 装置を改良したことで、電解質膜の緻密化に成功したと考えられる。電流値が 0.8 A/cm^2 を超えると極間電圧が急激に減少している。これは燃料電池において電気化学反応が進行する電極と電解質の境界面まで反応ガスが十分に供給されていないためであると考えられる。したがって、電極の多孔性を向上させることが必要である。電極の多孔性が改善できれば、グラフの予想線から、電流密度 2 A/cm^2 で極間電圧約 0.5 V を示すことが予想され、出力密度は 1 W/cm^2 以上になると見積られる。

5. 結言

電解質膜の緻密化を目指し、ESD 装置を改良した。カバーガラス上に電解質層を堆積させる実験を行い、新 ESD 装置の適切な作動条件を調べた。また、製作した燃料電池の性能評価を行った。これらの結果から以下の知見を得た。

- (1) コロイド溶液供給速度を増大させると、堆積層表面の凹凸は増大する。
- (2) 基板表面温度の上昇に伴って、基板表面の凹凸および電解質堆積層厚さは減少する。
- (3) 新 ESD 装置により電解質膜を製作した固体酸化物形燃料電池の最大出力密度は 0.60 W/cm^2 を示した。また、燃料電池の単位面積あたりの抵抗は $0.20\text{ }\Omega\text{ cm}^2$ であり、電解質の緻密化に成功したと考えられる。

参考文献

- 1) 吉本篤史, 静電噴霧を用いた固体酸化物形燃料電池の薄膜電解質製作, 日本液体微粒化学会論

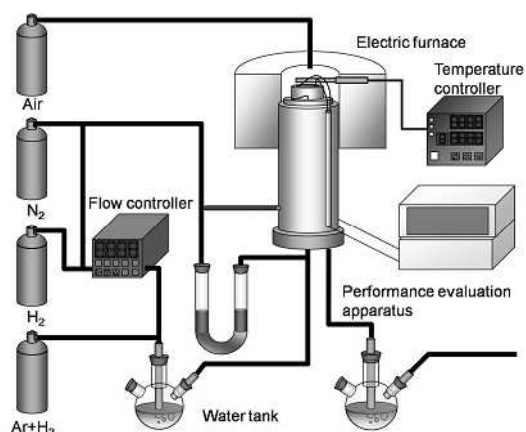


Fig.8 Performance test stand.

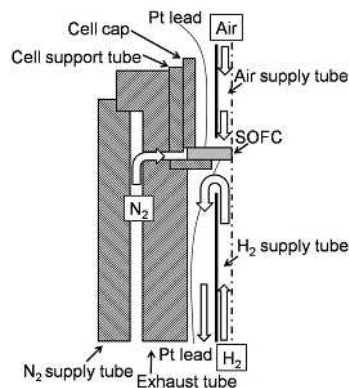


Fig.9 Details of the performance test stand apparatus around the fuel cell recess.

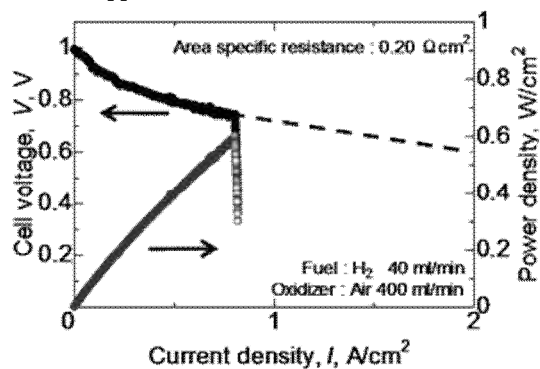


Fig.10 Cell performance at $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

文集, 17(58), pp 81-87, (2008)

- 2) Xiaodong Ge, Screen-printed thin YSZ films used as electrolyte for solid oxide fuel cells, Journal of power sources, 159, pp 1048 – 1050, (2006)
- 3) Takushi Hosomi, Electrophoretic deposition for fabrication of YSZ electrolyte film on non-conducting porous NiO-YSZ composite substrate for intermediate temperature SOFC, Journal of the European Ceramic Society, 27, pp 173 -178, (2007)