静電噴霧堆積法を利用した 円筒固体酸化物形燃料電池の製作および発電性能試験 日大生産工(院) 〇清水 大輔 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

化石燃料を消費することで CO₂の排出量が 増大し,それに伴う地球温暖化の進行や化石燃 料の枯渇といった問題が懸念されている. 航空 機業界でも航空機の需要増大に伴う CO₂ 排出 量の増大が予想されている.その対策として原 動機の高効率化に関する検討が進められてい る. しかしながら現在の技術の延長では CO2 排出量削減は困難とされており,革新的な新規 技術の導入によりはじめて減少に転じると考 えられている. そこで航空機の電動化の促進 (More Electric Aircraft: MEA)や電動化エンジン の促進(More Electric Engine: MEE)などの技術 開発が盛んになされている¹⁾. また既存機関と の併用で効率向上が図れる燃料電池も注目さ れている.本研究では燃料電池の中で最も発電 効率の高い固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)に着目した. SOFC は作動温度 が一般に 800~1000 ℃ と高温であるために高 価な触媒が不要となり,他の燃料電池と比べて コストの削減が可能である.また高温作動であ るために排熱を利用でき,コージェネレーショ ンシステムとして省エネルギー化やコンバイ ンドサイクルとして既存機関との併用による 効率向上が可能である.

燃料電池は平板型と円筒型に大別できる. 一 般的に平板型は体積あたりの出力密度が高く コンパクトにでき,円筒型は熱衝撃に強く起 動・停止に対する耐久性が高いという利点があ る²⁾.燃料電池をガスタービンの燃焼器に組み 込むことを目指すため,製作する燃料電池は円 筒型とすることで SOFC の起動時間が短縮さ れ,また燃料配管の一部として組み込むことが



Fig.1 Tubular solid oxide fuel cell.

できると考えられる.図1に,本研究で製作す る円筒 SOFC の構造および計画寸法を示す.燃 料極支持型 SOFC である.電解質の製作には静 電噴霧堆積法(Electrostatic Spray Deposition : ESD)を採用した.

燃料電池をガスタービンの燃焼器に組み込 むことを目指すため,円筒型の SOFC をガスタ ービンの燃焼器内と同様な環境で発電させ,そ の発電性能を調査する.本報では,完成した円 筒 SOFC の発電性能試験結果について報告す る.

2. 円筒 SOFC の製作

2.1 燃料極の製作

製作する SOFC は燃料極支持型であり, 燃料 極上に電解質膜, 空気極の順に製作する. 燃料 極材料には酸化ニッケル(II)NiO とイットリア 安定化ジルコニア(Yttria Stabilized Zirconia : YSZ)を使用し質量割合 1:1 で混合した. 混合し た材料 15 g とエタノール 50 mL を三角フラス コに入れ, 直径 3 mm の YSZ ボールとマグネ

Electric generation performance test of tubular solid oxide fuel cell fabricated by electrostatic spray deposition

Daisuke SHIMIZU, Hiroshi NOMURA, Yusuke SUGANUMA, Keiichi OKAI and Takeshi TAGASHIRA — 369 — ットスタラにより 21 時間攪拌・湿式粉砕した. 粉砕後エタノールを蒸発させ、メノウ乳棒と乳 鉢によりすり潰し NiO と YSZ のコンポジット 材の粉末を得た.製作した粉末にバインダとし て小麦粉を内割で 7.5 wt%加えた後、水を 0.6 g 加えて粘土状にした.アクリルパイプに空気が 入らないように詰め、10 MPa の水圧によるア クリルパイプ軸方向のプレスを行った.プレス 後、アクリルパイプから取り出し、回転乾燥機 で乾燥させ電気炉にて 1000 ℃ で 2 時間焼結(1 次焼結)させ、円筒燃料極を得た.

2.2 電解質膜の製作

電解質膜の製作に採用した ESD 法は、電解 質材料である YSZ をエタノール溶媒中にコロ イド化させた YSZ コロイド溶液に直流電圧を 印加することで霧化させ,静電気力により燃料 極基材に向かって加速,加熱された基材上に電 解質材料のみを堆積させる方法である. 電解質 材料である YSZ を 0.5 g とエタノール 50 mL を三角フラスコに入れ, 直径 3 mm の YSZ ボ ールとマグネットスタラにより18時間,その 後直径1 mm の YSZ ボールとマグネットスタ ラにより6時間,計24時間攪拌・湿式粉砕し た. 粉砕後 YSZ 溶液を 4 倍に希釈し, 一週間 放置し上澄み液を 0.8 μm のフィルタに通し, 総量を 1/4 倍に濃縮させて YSZ コロイド溶液 を製作した. 焼結させた燃料極の表面を研磨し, 再度 1000 ℃ で焼結(2 次焼結)させた後, 燃料 極上にコロイド溶液を ESD 法により堆積させ, 電解質層を得た.

ESD 装置の概略を図 2 に示す. ESD 装置は 接地電極兼ヒータ(カートリッジ型電気ヒータ, ヒータ取付け台),回転部(チャック,カップリ ング,電気モータ),噴霧部(シリンジポンプ, ノズル,カラー,電動移動台)および高電圧電 源から構成される.1次焼結を行った円筒燃料 極を PEEK 製チャックで回転部に取り付け,円 筒内部に接地電極を兼ねたカートリッジ型電



気ヒータを挿入した. ヒータ外径と基材内径に は、1mmの隙間を設けることでヒータが基材 の回転を妨げないようにした.高電圧電源によ り、ノズルー接地電極間に直流電圧を印加した. 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クーロン力により霧化さ れ,接地電極に引き寄せられる.周方向に均一 な電解質堆積層を製作するため、燃料極を 40 rpm で回転させながら ESD を行った.印加電 圧を増大させることにより,図3のように,噴 霧形態は Mode が I から IV へ遷移する. 燃料 極軸方向に均一な電解質層を製作するために は、ブレイクアップポイントが1つである Mode I または Mode II を選択する必要がある. 本報では、電解質膜を緻密にするため、YSZ 微粒子が燃料極に付着する際の衝突速度が大 きい、すなわち印加電圧の高い Mode II を使用 することとした.

図4は、図2のノズル部詳細である.ノズル 外直径は0.65 mmで、カラー直径 d_c は10 mm、 カラー高さ h_c は10 mmで一定とした.その他 のESD 設定パラメータを示す.ノズル先端ー 導電体カラー距離をh、コロイド溶液の供給速 度を Q, コロイド溶液の噴霧時間を t, ノズル ー接地電極間印加電圧を V, 基材表面温度を $T_{\rm S}$, ノズルー基材表面間距離を l と定義した. 本報では, YSZ 堆積層の表面観察の結果から, h = 1 mm, Q = 2.0 mL/hr, t = 4.25 hr, $T_{\rm S} = 200 \,^{\circ}\text{C}$, l = 20 mm とした.また電解質堆積層の厚みを 均一にするため電動移動台を使用して ESD 噴 霧部を基材の左端から 15 mm の位置を中心に 左右それぞれ 5 mm の範囲で基材軸方向に往復 させ,等加減速の速度プロファイル(最高到達 速度 5 mm/s, 加減速時間 1.904 ms)で ESD を行 った.

2.3 空気極の製作

空気極材料はランタンストロンチウムマン ガナイト(La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃: LSM)をエタノール 中にコロイド化させた LSM コロイド溶液を使 用する. この溶液と YSZ コロイド溶液を ESD 法により電解質膜上に噴霧し,堆積させること で空気極を製作した.本報では,空気極堆積層 厚みを均一にするため h = 5 mm, $Q_{LSM} = 2.7$ mL/hr, $Q_{YSZ} = 2.3$ mL/hr, t = 1.7 hr, $T_S = 200$ °C, l = 40 mm とした.

- 3. 発電性能試験
- 3.1 発電性能試験装置

図 5 は本発電性能試験装置の燃料電池周辺 概略である.本発電性能試験装置では,SOFC の発電環境を,圧力は大気圧から 5 MPa まで, 温度は室温から 900 ℃ の範囲で設定すること ができる.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.燃料電池下部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 焼をさせることで装置内に水素を残留させな い機構となっている.



Fig.5 Detail of around the fuel cell.

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 種シー ス熱電対を用いた.リード線を高圧容器の上下 フランジに継手で固定し、リード線先端を自作 のセラミックスアダプタに這わせたカーレン トコレクタに押し当てる.燃料電池周辺の温度 の測定には K 種熱電対を使用した.

3.2 発電性能試験方法

高圧容器内を真空ポンプで減圧し、その後窒 素を供給して大気圧まで昇圧した.また、高圧 容器内に水素を残留させないために、水素の自 己着火温度である約 500 ℃ を超えた温度環境 下で燃料と酸化剤を供給する必要がある.電気 ヒータで燃料電池設置部を 600 ℃ まで昇温し た後、緩やかに燃料極の酸化ニッケルを還元す るために燃料極側にアルゴン/水素混合ガス を、空気極側に空気を供給した.無負荷時の燃 料電池両電極間に現れる電圧は,開回路電圧 (Open Circuit Voltage: OCV)と呼ばれる.800 ℃ まで昇温させながら 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 切り替え,再び燃料極の還元を行う.OCV 履 歴から還元が終了したと判断できた時点から, 一定負荷の適度な発電を行い,V-I曲線を取得 する.発電性能が安定したら,空気流量,水素 流量,温度,および圧力を実験条件に設定し, 発電試験を行う.発電静特性を取得する場合は, OCV から 1 mV/sec の電圧変化率で電流密度 の測定を行う.

4. 発電性能試験結果

図6は、圧力が大気圧、温度が800 ℃の発 電環境で取得した円筒 SOFC の発電性能試験 結果である.この結果は装置の不具合によって 生じたノイズを消去した結果である.左縦軸に 極間電圧、右縦軸に出力密度をとり、横軸には 電流密度を示す.OCV、電流密度および出力 密度が本研究室の平板 SOFC と比較して非常 に低いことがわかった.これは製作した電解質 膜に欠陥があり、燃料極側に漏れた酸素によっ て燃料極が酸化、還元を繰り返しているためだ と考えられる.

図7は発電性能試験を行った円筒 SOFC の断 面を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM)で撮影した結果である.この 画像の上部から空気極,電解質,燃料極が観察 でき,画像中央部の電解質に欠陥が生じている ことがわかった.これは燃料極を製作する際の 電解質堆積面の研磨工程で燃料極表面の凹凸 を除去しきれていないためだと考えられる.今 後円筒 SOFC の製作工程を再度検討し,発電性 能向上を目指す.

5. 結言

円筒 SOFC を完成させ, 発電性能試験を行った.以下に得られた知見を列挙する.



Fig.6 Results of performance test.



Fig.7 SEM image of cross section.

- 円筒 SOFC を完成させ、発電性能試験を行うことができた.
- (2) 燃料極の表面の凸凹が電解質の欠陥につ ながり,発電性能を低下させることがわか った.

「参考文献」

- 森岡典子,大依仁, More Electric Engine の現状と動向: PropulsionとPower plantを担う将来の航空機エンジン制 御,日本ガスタービン学会誌Vol.42, No.1(2014), p.30-35.
- 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), p.248.

-372-