

円筒固体酸化物型燃料電池と発電試験装置の製作

日大生産工(院) ○鋤田 翔 日大生産工 野村 浩司 日大生産工 菅沼 祐介
JAXA 岡井 敬一 JAXA 田頭 剛

1. 諸言

化石燃料の燃焼によって大気中の二酸化炭素濃度が増加し、これが地球温暖化の主因であると指摘されている。また、有限の資源である化石燃料は現在の消費速度では確実に枯渇してしまう。一方で、化石燃料をエネルギー源としている航空機の運航機数は過去30年間に於いて3倍以上に増加しており、今後も需要の増加が予測されている。このような状況の中で、燃料消費率の向上を目的とし、航空機を電動化する取り組みが行われている。また、その電力供給源として燃料電池を用いることが考えられている。

本研究では、燃料電池をジェットエンジンに組み込むことを目的とし、燃料インジェクタと燃料電池の機能を併せ持つ円筒型の燃料電池インジェクタを開発している。800～1000℃の高温で作動し、発電効率が極めて高く、発電に高価な触媒を必要としない固体酸化物形燃料電池 (SOFC: Solid Oxide Fuel Cell) を採用した。本研究で試作している円筒SOFCの構造および寸法を図1に示す。本燃料電池は燃料極が構造体となっている燃料極支持型SOFCである。電解質膜および空気極膜の製作には静電噴霧堆積法 (ESD: Electrostatic Spray Deposition) を用いている。ESDは、液体に電圧を印加して微細な液滴を発生させて霧化させる方法であり、この方法により緻密で薄い膜を製作している。

昨年度までの研究において円筒SOFCを試作して性能試験を行ったが、開回路電圧 (OCV: Open Circuit Voltage) が理論値である約1Vと比較して低く、また安定していなかった。今年度はその原因究明を行った。

2. 実験方法および測定方法

2.1 円筒SOFCの製作

燃料極材料には、酸化ニッケルとイットリア安定化ジルコニア (YSZ: Yttria Stabilized Zirconia) のコンポジット材を用いた。酸化ニッケルおよびYSZを1:1の質量割合で調合して三角フラスコに入れ、エタノール50 mlを加えた後、直径3 mmのYSZボールおよび撹拌子を用いてマグネッタラ上で21時間撹拌および粉砕させた。その後、エタノールを蒸発させ、酸化ニッケル

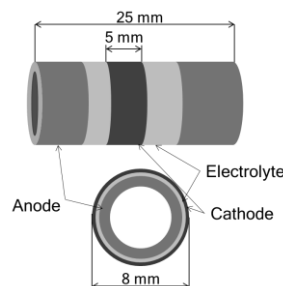


Fig.1 Lab-scale tubular SOFC.

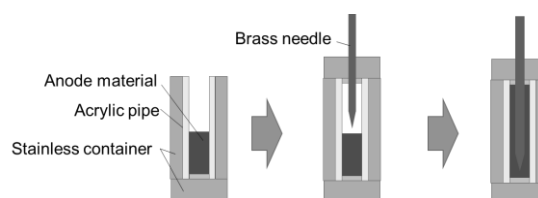


Fig.2 Manufacturing process of anode.

とYSZのコンポジット材を作製した。コンポジット材 4.8 gにバインダのポリエチレングリコール0.2 gおよび純水0.8 mlを加えて粘土状にし、図2のように円筒の容器内に入れ、押棒を挿入して燃料極をプレス成型した。成型後、1000℃で一次焼結し、円筒の外側表面を研磨後、再度1000℃で二次焼結して燃料極を完成させた。

YSZ粉末から電解質膜の材料であるYSZコロイド溶液を作製した。0.5 gのYSZと50 mlの高純度エタノールを三角フラスコに入れ、直径3 mmのYSZボールと撹拌子を用いてマグネッタラ上で18時間の湿式粉砕を行った。さらに、直径1 mmのYSZボールと撹拌子を用いて6時間の湿式粉砕を行った。その後、YSZ溶液を高純度エタノールで4倍に希釈し、一週間静置して粒子径の大きいYSZを沈殿させた。スポイトを用いて上澄み液のみを採り、孔径0.8 μmのフィルタに通した。エタノールを蒸発させて体積が1/4になるよう濃縮し、YSZコロイド溶液を調製した。静電噴霧堆積法を用いてYSZコロイドを燃料極上に堆積させ、1400℃で焼結して電解質膜を作製した。

Fabrication of tubular solid oxide fuel cell and performance test stand

Kakeru KUWATA, Hiroshi NOMURA, Yusuke SUGANUMA,
Keiichi OKAI and Takeshi TAGASHIRA

ランタニストロンチウムマンガンナイト (LSM: $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$) 粉末から空気極膜の材料となるLSMコロイド溶液を調製した。0.5 g のLSMと50 mlの高純度エタノールを三角フラスコに入れ、直径3 mmのYSZボールと攪拌子を用いてマグネットスタラ上で6時間の湿式粉碎を行った。その後、高純度エタノールを加えて総量が4倍になるように希釈し、LSMコロイド溶液を完成させた。静電噴霧堆積法を用いてLSMコロイドとYSZコロイドを1本のノズルから同時に噴霧し、電解質膜上にLSMとYSZの質量比率が1:1になるように堆積させた。その後、1200 °Cで焼結して空気極膜を製作した。

発電試験終了後、円筒SOFCの燃料極、電解質および空気極の断面を観察した。観察には電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) を用いた。

2.2 発電性能試験

発電性能試験装置の燃料電池周辺の概要を図3に示す。セラミックアダプタにセラミックボンド (東亜合成社製AAC-D) で取り付けられたSOFCは、上セラミック筒と下セラミック筒に挟んで設置される。上部の供給管から空気、下部の供給管から水素および水蒸気が燃料電池に供給される。発電に使用されなかった余剰な水素および空気は上セラミック筒の側面の切欠きから排出され、装置内部で燃焼されて水素が装置外部に漏れない仕組みとなっている。電圧および電流の測定にはリード線として先端露出型R種シース熱電対を用いた。また、温度の測定にはK種熱電対を用いた。圧力は大気圧から5 MPaまで、温度は室温から900 °Cまで変化させることが可能である。本試験装置を用いて製作した燃料電池の発電性能試験を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 電子顕微鏡による電解質膜の観察

製作したSOFCの発電試験を行った結果、昨年度と同様にOCVが極端に低かった。発電試験終了後のSOFCを切断して軸方向垂直断面の観察をSEMで行った。結果を図4に示す。電解質膜に複数の亀裂が存在していた。この部分では燃料極と空気極が接触して短絡を起こしており、これがOCVを低下させている原因である可能性が極めて高いと考えられた。亀裂は図4(a) のように燃料極表面が波状になっている部分、図4(b) のように燃料極表面に穴が空いている部分に存在していた。このことから、燃料極の表面が滑らかでないことが電解質膜に欠陥を生じさせていると考えられた。図4(b)のように燃料極表面に穴が空いている部分対して研磨紙でさらに研磨を行ったが、新たな穴が出現し、穴を燃料極表面から無くすることは不可能であった。これは燃料極をプレス成形する段階で燃料極に気泡が残留して成型されてしまうことが原因だと考えられ、今後プレス成形工程の改善が必要である。

3.2 既製品のYSZセラミック管による発電性能試験

電解質膜以外の部分にOCVを低下させている原因がないか調査するため、既製品のYSZセラミック管 (外

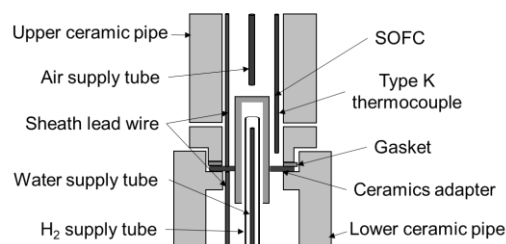


Fig.3 Detail of around the fuel cell.

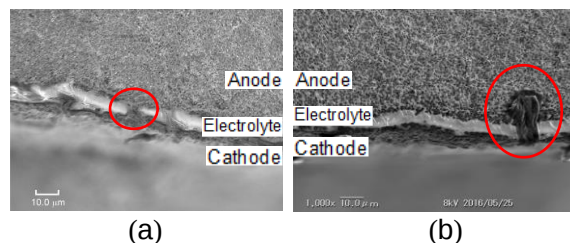


Fig.4 SEM images of cross-section of SOFC.

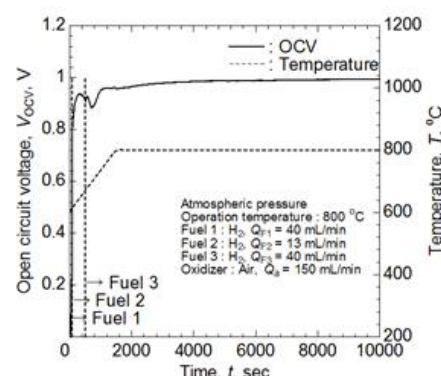


Fig.5 OCV of YSZ ceramic tube.

直径: 8 mm, 内直径: 5 mm) に本研究で製作している円筒SOFCと同じ方法でカーレントコレクタを取り付けて燃料電池を製作し、これを電解質膜に欠陥のない電池として性能試験装置に設置してOCVの測定を行った。測定結果を図5に示す。OCVは理論値付近で安定していることがわかる。この結果から、性能試験装置やシール方法、実験方法がOCVを低下させる原因ではないことが確認された。

4. 結言

製作した円筒SOFCの性能が悪い原因を突き止めるため、SOFCの断面観察を行った。また、既製品のYSZセラミック管を用いて製作した模擬燃料電池の性能試験を行い、性能試験装置に不具合がないかを調査した。得られた知見を以下に示す。

- (1) プレス成形後の燃料極に気泡が取り込まれていることが原因で燃料極表面に凹が生じ、その表面にESD法を用いて製作した電解質膜に欠陥が生じてしまい、SOFCの発電性能低下が起こっていると推察された。
- (2) 性能試験装置、シール法および試験方法には、SOFCの性能低下を引き起こす原因はなかった。

「参考文献」

- 1) 田川博章, 固体酸化物年郎電池と地球環境, アグネ承風社, (1998), pp.116-118.