

静電噴霧堆積法を用いた固体酸化物形燃料電池の多孔質空気極の製作

日大生産工(院) ○清水 慎也 日大生産工(院) 清水 涼矢
日大生産工 野村 浩司 日大生産工 菅沼 祐介

1 まえがき

固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell : SOFC)は燃料電池の中で最も作動温度が高く、単体での発電効率に優れている。また排熱を利用したガスタービン、蒸気タービン、SOFCを組み合わせたトリプルコンバインドサイクルは低位発熱量基準で70%を超える発電効率が期待できる¹⁾。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。低温作動には燃料極、電解質、空気極各層の薄膜化が有効である。これまで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)粉末から製作した溶質直径0.8 μm 以下のYSZコロイド溶液を静電噴霧堆積(Electrostatic Spray Deposition : ESD)法を用い約5 μm の緻密な電解質膜を製作してきた²⁾。また性能向上の観点から燃料極、空気極は多孔質であることが望ましい。本研究で製作している燃料極支持型SOFCは、燃料極をプレス成型する際に増孔剤として炭素粉末を添加しており、燃料極は適度な多孔質になっている。今回は空気極の材料であるランタンストロンチウムマンガナイト($\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$: LSM)から製作したコロイド溶液を用いてESD法により電解質膜上に空気極層を堆積させ、多孔質空気極の製作を試みた。空気極のESDを行う際、基板表面温度を変化させた。製作したSOFCは走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)を用いて断面観察を行い、多孔質性を評価した。

2 実験方法および測定方法

2.1 燃料極の製作

燃料極材料として総重量を15 gとし、NiO (関東化学株式会社, Nickel(II)Oxide 3N)を41.25 wt%, YSZ (東ソー株式会社, TZ-8Y)を41.25 wt%, ポリエチレングリコールを10 wt%, 炭素粉末を7.5 wt%混合し、21時間湿式粉碎したものを使用した。100 mlの三角フラスコに燃料極材料を15 g, エタノールを50 ml, 直径3 mm

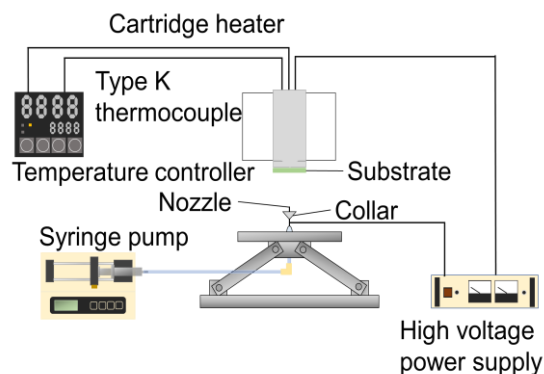


Fig.1 Apparatus of ESD

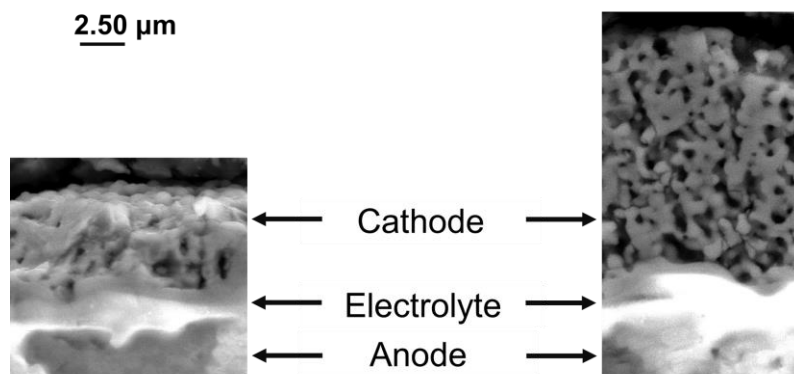
のYSZボールを100 g, および攪拌子を入れ、マグネットスタラを用いて湿式粉碎を行った。粉碎後は蒸発皿でエタノールを蒸発させ、メノウ乳鉢を用い粉末状にした。材料粉末をプレス成形し、1000 $^{\circ}\text{C}$ で2時間焼結させた。表面に欠陥があると電解質を成膜した際に亀裂が入るため研磨を行った。表面研磨後、再度1000 $^{\circ}\text{C}$ で2時間焼結させた。

2.2 電解質膜の製作

ESD装置の概要を図1に示す。ESDは基板固定部、カートリッジヒータ、K種熱電対、温度調節器、シリンジポンプ、カラー、ノズル、高電圧電源から構成されている。高電圧電源よりノズルに正電圧を印加することで、燃料極基板との間に電位差が生じる。シリンジポンプにより押し出されたコロイド溶液はノズル先端で正に帯電し、お互いが反発し合い霧化する。霧化した粒子は、クーロン力によって基板表面に衝突するように堆積する。燃料極基板はカーボンペーストを用い基板固定部に取り付ける。基板固定部はカートリッジヒータにより加熱されて高温に保たれている。基板に接近した微小液滴は基板周辺でエタノールが蒸発し、内部の粒子のみが基板に堆積していく。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

Fabrication of porous cathode of Solid Oxide Fuel Cell
by Electrostatic Spray Deposition

Shinya SHIMIZU, Ryoya SHIMIZU, Hiroshi NOMURA and Yusuke SUGANUMA



(a) Cathode deposited at 50 °C

(b) Cathode deposited at 110 °C

Fig.2 Cross sections of cathode.

低下する, そのため噴霧中にパイロメータを用いて測定した温度を基板表面温度とした. 電解質堆積層製作に適するESD作動条件は過去に研究されており, 焼結後に最も電解質層が緻密になるESD作動条件 (YSZコロイド溶液供給速度5.0 ml/h, 基板表面温度200 °C, 総噴霧量5.0 ml, ノズル-基板距離40 mm, ノズル-カラー距離5 mm) でESDを行った. 電解質層堆積後1400 °Cで3時間焼結させ成膜した.

2.3 空気極の製作

電解質と同じくESD法を用い製作する. 電解質膜を成膜した半電池はカーボンペーストを用いて基板固定部に取り付ける. 基板表面はマスキングを施し1 cm²の円の範囲に空気極を堆積させる. ESD作動条件は, LSMコロイド溶液供給速度を10.0 ml/h, 総噴霧量を8.5 ml, ノズル-基板距離を40 mm, ノズル-カラー距離を5 mmで一定にし, 基板表面温度を50または110 °Cに設定した. 空気極堆積後1200 °Cで3時間30分焼結させ, 成膜した.

2.4 断面観察

空気極まで製作したセルの断面観察には走査型電子顕微鏡(KEYENCE社製 VE-8800)を用いた. 観察するセルは樹脂に埋没させ, 観察断面に研磨処理を行う. 研磨は研磨粒子の粗いものから順に行い, 最終的には粒径0.3 μmの研磨剤でバフ研磨を行う. 研磨後には超音波洗浄機で洗浄を行い, 研磨剤などの付着物を取り除く.

4 実験結果および考察

基板表面温度を50および110 °Cに設定して空気極層を堆積させて製作したセルの断面を図2に示す. 上から空気極, 電解質, および燃料極の順に3層の断面が見える. セルは未使用のもので有り, 燃料極は還元されていない. 2つのセルには共通して約3 μmの緻

密な電解質が成膜されている. 燃料極は増孔剤として炭素粉末を7.5 wt%添加しているが, 断面から多孔質には見えず, むしろ電解質に近く緻密に見える. 燃料極の多孔質化は過去に研究されているが, 再考する必要がある.

空気極に関しては110 °Cで製作した基板は多孔質に見える. 性能試験により比較を行いたい, 基板表面温度を変化させたことで, 空気極の厚みも変化している. 厚みが違えば, 当然オーム損も異なり, 性能での比較は適切ではない. 堆積する厚みは噴霧量によってコントロールできるため, 空気極の製作方法が異なるSOFCを性能で比較する場合, 同じ厚みで製作するために, 製作する条件ごとに噴霧量と膜厚の関係を明らかにする必要がある. そのうえで性能比較を行うことが今後の課題である.

5 まとめ

基板表面温度を変化させてESDを行い, 基板表面温度が成膜後の空気極の多孔性に及ぼす影響を調べた. 以下に知見を示す.

- 1) 基板表面温度を110 °Cで製作した空気極の断面画像において多孔質であった.
- 2) 基板表面温度の変化により, 同じ量・濃度のLSMコロイド溶液を噴霧しても空気極の厚みが増える.
- 3) 燃料極の多孔質化を再度検討する必要がある.

「参考文献」

- 1) 加藤達雄, SOFCトリプルコンバインドサイクルシステムの開発, 水素エネルギーシステム, Vol.37, No2(2012), p.128-131.
- 2) 田丸悟, 静電噴霧を用いた固体酸化物形燃料電池の緻密電解質薄膜製作および性能評価, 平成21年度日本大学大学院修士論文.