

固体酸化物形燃料電池空気極の密着性向上のための静電噴霧堆積法の検討

日大生産工(院) ○菅原 聡 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)は他の燃料電池と比較すると発電効率が、高く、作動温度が 600~1000°C と高温なため、白金のような高価な触媒を必要としない。JAXA では、SOFC とジェットエンジンを組み合わせたハイブリッド推進システムが検討されている⁽¹⁾。昨年度、作動温度までの昇温時間をおよそ 10 分とした急速昇温試験を繰り返し行い、セルに与える影響を調査した。繰り返し試験を終了したセルの最大出力密度は初期の値と比較するとおよそ 40%低下した。試験を終えたセルの断面を走査型電子顕微鏡で観察した写真を図 1 に示す。この図より、セルの電解質膜と空気極の界面が剥離していることがわかる。この界面剥離が最大出力密度の低下の原因であると考えた。

密着性向上のためのアプローチとして静電噴霧堆積法(Electrostatic Spray Deposition : ESD)が挙げられる。過去に ESD にて空気極の製作を行なったが ESD 中の空気極材料の沈殿により成膜が困難であった。Zhou-Cheng Wang らによるとエタノールとアセチルアセトンとを体積比 1:1 の混合溶媒を用いることで溶質であるイットリア安定化ジルコニア(Yttria Stabilized Zirconia : YSZ)の沈殿が起きにくくなることが報告されている⁽²⁾。この手法を参考に我々は、空気極材料であるランタンストロンチウムマンガナイト(Lanthan Strontium Manganite : LSM)と YSZ を溶質としたコロイド溶液の ESD の適切な条件の検討を行ったが、空気極材料の堆積が均一にならなかった。また、堆積していても緻密に堆積していた。そこで、溶媒に

粘性の高いグリセリンを用いることで、空気極材料の沈殿を抑制することを試みた。更に、グリセリンは高い粘性のため、ESD 時に液糸がそのままあるいは大きな液滴となって基板表面に到達し、繊維状に空気極材料が多孔質に堆積することが期待される。反応の場である三相界面の増大と酸素分子の透過性向上が見込める。

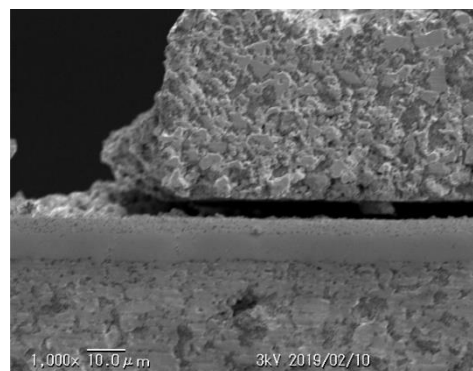


Fig.1 Cross section of a broken SOFC cell.

2. 実験方法および測定方法

2.1 ESD 時のグリセリンの噴霧形態の観察

図 2 に ESD 装置の概略を示す。ESD 装置はドラフトチャンバー内に、高電圧電源、シリンジポンプ、基板固定部、カートリッジヒーター、K 種熱電対、温度調節器、カラー、ノズルから構成されている。ノズルに高電圧を印加することで、基板固定部との間に電位差が生じる。通常、溶液がシリンジポンプより押し出されることで、溶液がノズル先端で正に帯電し、クーロン力により互い同士が反発し合い空間に均一に分布する。霧化した液滴は基板に衝突するように堆積するというメカニズムになっている。噴霧中の基板表面温度

Electrostatic Spray Deposition Methode for improvement of cathode adhesion of Solid Oxide Fuel Cell

Satoshi Sugawara, Hiroshi Nomura and Yusuke Suganuma

はパイロメータにより測定を行った。グリセリンの体積流量は 1.0 ml/h、基板表面温度 300°C、ノズル-基板間距離 40mm とし、印加電圧を変化させて噴霧形態の観察を行った。観察を行なうにあたり、YAG レーザー光をシート状にし、ドラフトチャンバー側面から照射して、噴霧の散乱光を、デジタルスチルカメラにて撮影した。露光時間、絞り、ISO はいずれも 1/25 秒、10,12800 にて観察を行った。

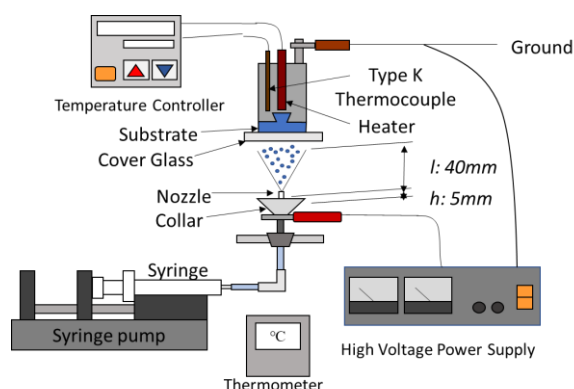


Fig.2 Apparatus of ESD.

3. 実験結果および検討

図 3 に ESD 時の印加電圧を変化させた噴霧形態の観察画像を示す。図 3 の(a), (b), (c)はそれぞれ印加電圧を 11, 13 および 16 kV としたときの噴霧形態である。(a)はノズル先端部から直線状に噴霧が形成され、ノズル先端の液溜まりから大きい液滴も噴霧されていた。大きい液滴は基板表面のクレーター形成の原因となってしまう。(b)はノズル先端上方から噴霧が形成されており、空間に均一に分布している。(c)もノズル先端上方から霧化しているが噴霧が均一ではない。噴霧が均一でないと空気極製作において堆積層の厚みに違いが生まれてしまう。また、印加電圧を 16 kV よりも大きくしても噴霧形態に変化は起こらなかった。当初、グリセリンの噴霧形態は液糸が基板表面に到達すると予想していたが、グリセリン程度の粘度では霧化した。(a), (b), (c)の噴霧形態は過去の研究におけるエタノールを溶媒に用いた噴霧と変わらないことがわかった³。これらの噴霧条件において(b)の噴霧形態が適切である

と考えられる。今後は(b)の印加電圧にて空気極材料の堆積後の表面および断面観察の調査が必要である。また、基板表面温度のパラメータに変化を与えた際の空気極材料の堆積を観察し、密着性向上のための最適条件を検討する。

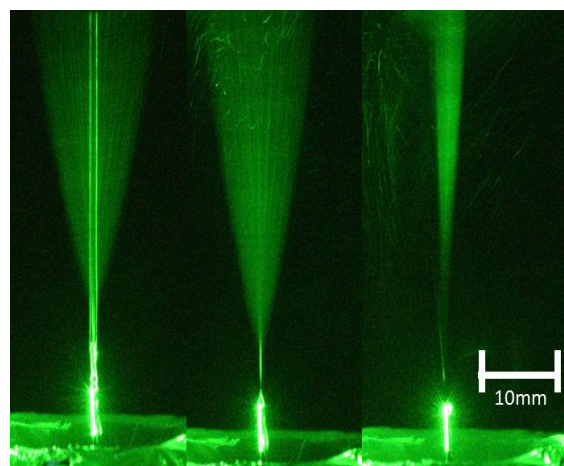


Fig.3 Glycerin spray generated at (a) 11kV, (b) 13kV, and (c) 16kV in the nozzle-substrate voltage.

4. まとめ

グリセリンを溶媒として用いた ESD を行い、印加電圧が噴霧形態に及ぼす影響を観察した。以下に得られた知見を示す。

- ・ESD にてグリセリンの噴霧を行なったが、霧化の形態はエタノールと大きく変化しなかった。
- ・溶媒にグリセリンを使用した場合、ノズル先端—基板間距離 40mm、印加電圧 13kV 程度に設定すれば均一な噴霧が行える。

5. 参考文献

- 1) 岡井敬一, 野村浩司, 田頭剛, 西沢啓, 燃料電池ハイブリッド推進系の概念検討, 第 57 回航空原動機・宇宙推進講演会, 1-2, 2017.
- 2) Zhou-cheng Wang, Kwang-Bum Kim, Fabrication of YSZ thin films from suspension by electrostatic spray deposition, Materials Letters 62, 425-428, 2008
- 3) 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, 日本大学大学院, 生産工学研究科修士論文, 41, 2009