

空気極を静電噴霧堆積法で作製した平板固体酸化物形燃料電池 の繰り返し急速昇温試験

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
宇宙航空研究開発機構 岡井 敬一

1. まえがき

地球温暖化抑制のため、航空分野においても二酸化炭素排出量の低減が急がれている。そこで JAXA では固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell : 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⁾。SOFC は他の燃料電池と比較すると発電効率がよく、作動温度が 600~1000 °C と高温なため、白金触媒を必要としない。また、SOFC は排熱を利用できるため、ハイブリッド推進システムの熱効率の向上が期待される⁽²⁾。SOFC は異種材質である燃料極、電解質および空気極の三層から構成されているため、作動温度まで 3 時間かけて昇温する事例が多い。しかし、実機への搭載時に始動に 3 時間を要するようでは実用的ではない。そこで、室温から SOFC の作動温度である 800 °C までの昇温時間を約 10 分に短縮できるかを検討するため、SOFC の繰り返し急速昇温試験を行った⁽³⁾。その実験で使用した SOFC の空気極はドクターブレード法で作製されていた。図 1 は 20 回の繰り返し急速昇温・降温試験後の SOFC セルの断面を走査型電子顕微鏡で観察した結果である。空気極外周部に電解質層との剥離が確認された。

本報では、界面剥離対策として、空気極製法に静電噴霧堆積(Electrostatic Spray Deposition : ESD)法を採用することを試みた。クーロン力により空気極材微粒子を含むコロイド溶液を微粒化し、電解質膜上に均一に空気極材微粒子を密着・堆積させた。

ESD 法で電解質上に製作した空気極層を焼結させた後、繰り返し急速昇温・降温試験を行い、剥離の有無の調査を行った。本報の実験では、昇温速度および

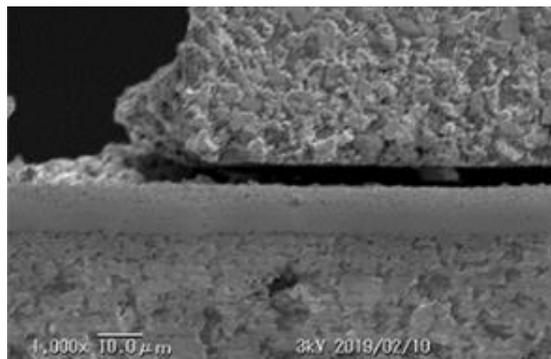


Fig.1 Cross section of a degraded SOFC ⁽³⁾.

び降温速度を 100 °C/min とし、以前の試験よりも昇温時間と降温時間の短縮を試みた。SOFC の作動温度が 800 °C の場合、100 °C/min での昇温が可能となれば、発電機の始動時間が約 8 分になる。

2. 実験方法および測定方法

2.1 試験用半電池の作製

今回実験に使用したのは完成した SOFC ではなく、SOFC の電解質材料であるイットリア安定化ジルコニア(Yttria Stabilized Zirconia : YSZ)基板上に空気極を製作した半電池である。空気極材料にはランタンストロンチウムマンガナイト(Lanthum Strontium Manganite : LSM)とガドリニウムドーピングセリア(Gadolinium Doped Ceria : GDC)のペースト(NexTech 社製)を使用した。試験用半電池の空気極製作には、ドクターブレード法と ESD 法を用いた。

ドクターブレード法による空気極層製作方法を示す。空気極材料である LSM-GDC ペーストを、直径 11 mm、厚み 80 μm になるよう YSZ 基板上にドクターブレード

Electrostatic spray deposition method for improvement of cathode adhesion of solid oxide fuel cell

Satoshi Sugawara, Hiroshi Nomura, Yusuke Sukanuma and Keiichi Okai

ド法で塗布し、自然乾燥させた。乾燥させた後、電気炉を用いて 1200 °C で 1 時間、空気極堆積層と YSZ 基板を共焼結させた。焼結後、空気極の直径および厚みは、それぞれ 11 mm および 70 μm であった。

ESD 法による製作方法を示す。図 2 に ESD 装置の概略を示す。ESD 装置は、ノズル、カラー、基板固定部、温度調節器、高電圧電源、およびドラフトチャンバから構成される。ノズルと基板固定部の間に直流高電圧を印加することで、シリンジポンプによりノズル先端の吐出されたコロイド溶液が霧化し、正に帯電した液滴が基板固定部に引き付けられる。また、クーロン力により液滴同士が互いに反発し合い、空間に均一に分散する。カラーは ESD 中の噴霧角の制御に用いた。基板固定部はカートリッジヒータと温度調節器により一定温度に保った。ノズルと基板間の噴霧を観察するために横から YAG レーザシートを照射した。

ESD 法での空気極製作方法を説明する。噴霧する液体は空気極材コロイド溶液である。LSM-GDC ペーストの溶媒を蒸発させ、乳鉢ですりつぶして、5 g の LSM-GDC 粉末を得た。その後、グリセリン濃度 80 wt% のグリセリン水溶液 20 mL 中にて 3 mm の YSZ ボール 100 g とともに 24 時間湿式粉碎を行った。その後、80 wt% のグリセリン水溶液を 80 mL 加えた。これを空気極材コロイド溶液とした。この空気極材コロイド溶液を ESD 法で YSZ 基板上に直径 11 mm の円形に堆積させるために、マスキングテープを YSZ 基板に設置した。基板表面温度 340 °C、ノズル-カラー間距離 5 mm、ノズル-YSZ 基板距離 40 mm、印加電圧 16 kV、空気極材コロイド溶液の流量は 1 mL、総コロイド溶液量 1 mL として、空気極堆積層を製作した。ESD 後、電気炉を用いて 1200 °C で 1 時間、空気極堆積層を YSZ 基板と共焼結させた。焼結後、空気極の直径および厚みは、それぞれ 11 mm および 10 μm であった。

2.2 繰り返し急速昇温・降温試験

図 3 に試験装置を示す。管状電気炉を使用しており、セラミックス管(内直径 25 mm、長さ 500 mm)、断熱材、電気ヒータ、および温度調節器で構成されている。試験用半電池は、スチールメッシュ製の 2 段ラックに

搭載した。また、試験用半電池近傍温度を計測するためのシース型 K 種熱電対を测温接点が試験用半電池の中心の真上に位置するようにラックの上部にセラミックス接着剤で取り付けた。この熱電対のスリーブ部は、電動リニアスライドテーブルの移動テーブルに固定されている。

繰り返し昇温試験の実験方法について記述する。試験用半電池をラックに格納し、K 種熱電対の先端が電気炉の中心に位置するように電動リニアスライドテーブルで移動させた。管状炉で目標温度である 800 °C までおよそ 6 時間かけて試験用半電池を加熱した。目標温度到達後、管状炉中心位置より 150 mm 外側へラックを 1 分かけて移動させた。この位置の雰囲気温度は 200 °C 以下である。5 分保持した後、昇温するために 1 分かけて管状炉の中心までラックを移動させた。管状炉中心で 5 分間保持した後、再び管状炉の外側 150 mm の位置へ移動した。この 150 mm の間(温度差約 600 °C)の 1 往復が 1 サイクルである。このサイクルを 30 回繰り返し、空気極の剥離の有無を調べた。

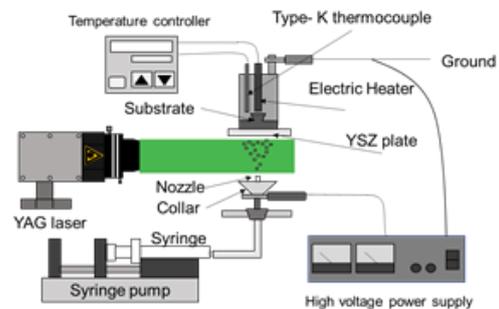


Fig.2 Apparatus of ESD.

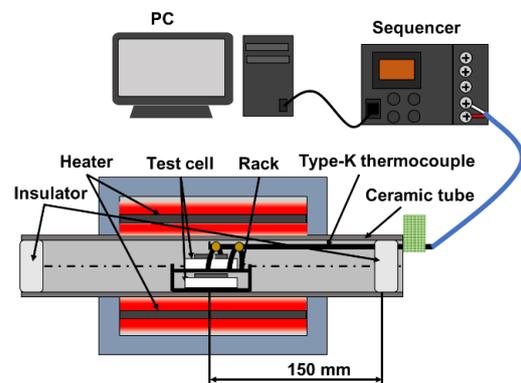


Fig.3 Rapid heating equipment.

3. 実験結果および検討

図 4 は、ドクターブレード法と ESD 法で製作した

試験用半電池の急速昇温・降温試験時の試験開始から試験終了までの温度履歴である。この温度履歴は急速昇温・降温試験の 30 サイクル分であり、縦軸が温度、横軸が時間を示している。ドクターブレード法で製作した基板の試験時の低温温度、高温温度の 30 サイクル平均値は、それぞれ 180, 800 °C となった。ESD 法で製作した基板の試験時の低温温度、高温温度の 30 サイクル平均値は、それぞれ 175, 802 °C となった。約 620 °C の温度変化に対して両者の平均低温温度の差および平均高温温度の差は小さい。図 6 に昇温・降温サイクルの詳細を示す。図中の(a), (b)の傾きが昇温速度および降温速度を表している。これより、ドクターブレード法で製作した基板の平均昇温速度および平均降温速度は、それぞれ 103, 103 °C/min であり、目標の 100 °C/min と比較すると 3% の誤差であった。同様に ESD 法で製作した基板の平均昇温速度および平均降温速度は、それぞれ 104, 104 °C/min であり、目標の 100 °C/min と比較すると 4% の誤差であった。いずれも目標の昇温速度および降温速度の 5% 以内の精度で試験を行っていた。

図 6(a)および 6(b)はそれぞれドクターブレード法および ESD 法で製作した試験用半電池の試験前と試験後の外観画像である。乳白色の YSZ 基板上に円状に堆積している黒い部分が空気極である。試験前と試験後の写真を比較すると YSZ 板および空気極にはクラックなどの大きな破損は見られなかった。

図 7 の(a)~(d)はドクターブレード法で製作した試験用半電池の光学顕微鏡画像を示している。試験用半電池を傾けて、破損部分を落射光で撮影した。図 7(a)と(b)を比較すると、空気極外周部近傍に亀裂が発生したことがわかる。また、図 7(c)と(d)からは、層内に層に平行なクラックが試験後には進行していることが分かった。これらの破損はいずれも空気極外周部で起きていた。試験用半電池が、高温部および低温部にて膨張および収縮する際に、空気極外周部にひずみがたまり、破損が起きたと考えられる。しかし、空気極の亀裂は空気極焼結時に発生し、繰り返し昇温・降温試験で顕在化した可能性もある。今後は焼結時のクラック発生についても調査が必要である。ESD 法で製作した

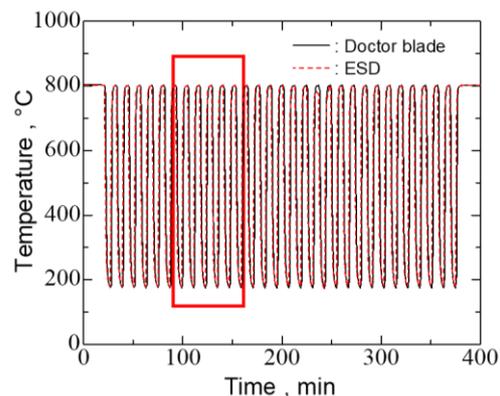


Fig.4 Temperature histories of cyclic rapid temperature rise and drop test.

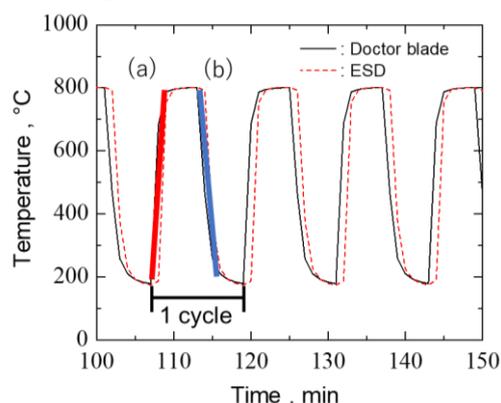
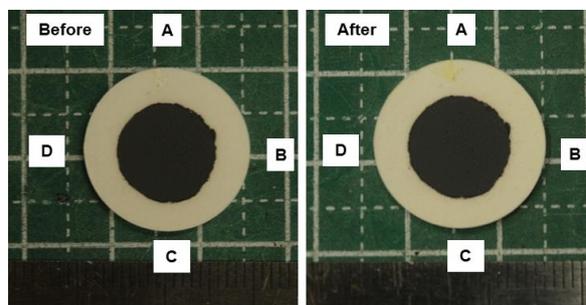
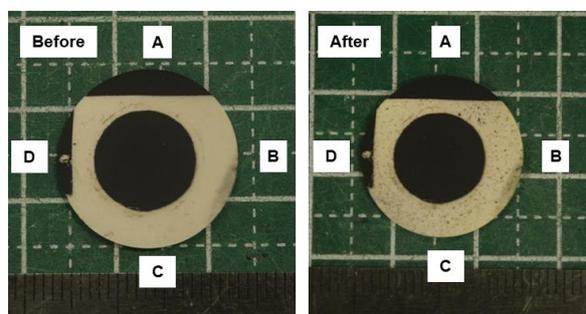


Fig.5 Cycles of cyclic rapid temperature rise and drop test.



(a) Test cell made by doctor blade method



(b) Test cell made by ESD method

Fig.6 Appearance comparison of test cells before and after cyclic test.

空気極の顕微鏡観察を行ったが破損は確認できなかった。

図 8(a)および(b)は、ドクターブレード法および ESD 法で製作した試験用半電池を断面観察のためにバンドソーで切断時した後の画像である。ドクターブレード法で製作した空気極は、空気極全体が YSZ 基板から剥離した。試験後に空気極と YSZ 基板はすでに界面剥離を起こしていたと推察される。一方、ESD 法で製作した空気極では切断時に剥離は起こらなかった。

図 9 は ESD 法で製作した試験用半電池断面を走査型電子顕微鏡で撮影した画像である。空気極外周部近傍と空気極中心部分の画像を示している。いずれの画像からも界面剥離は観察されなかった。ドクターブレード法で製作した空気極層で図 1 のような界面剥離が発生したのは、空気極層と電解質層の密着性が悪かったため、急速昇温・降温により空気極層全体が半径方向に膨張および収縮を繰り返した結果、空気極外周部の界面が熱応力により剥離したと考えられる。ESD 法により空気極を電解質上に製作することで、電解質-空気極界面の密着性が向上したと考えられる。ただし、比較対象にしたドクターブレード法の空気極堆積層より厚みが薄かったため、剥離しなかった可能性も考えられる。今後は、空気極の厚みが界面剥離に及ぼす影響を調べる。

4. まとめ

昇温速度 103 °C/min, 降温速度 103 °C/min で 30 サイクルの繰り返し昇温・降温を行って、ドクターブレード法および ESD 法で製作した空気極の剥離の有無を調べた。以下に得られた知見を示す。

- (1) ESD 法で製作した空気極では、YSZ 基板と空気極層の間に界面剥離は起こらなかった。
- (2) ドクターブレード法で製作した空気極では、亀裂が観察され、YSZ 基板と空気極層の間に界面剥離が進行していたと推察した。

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.

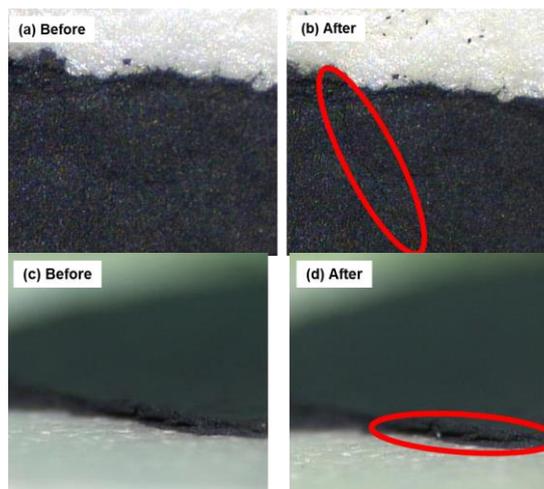


Fig.7 Comparison of magnified images of the cathode before and after cyclic test. The cathode was made by doctor blade method

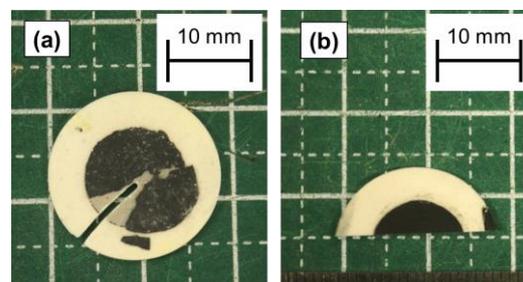


Fig.8 Test cells after cutting by band saw. The cathode was made by (a) doctor blade method and (b) ESD method.

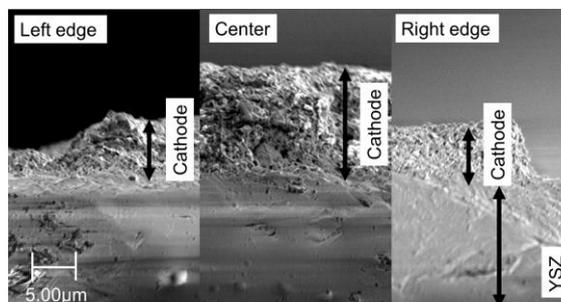


Fig.9 SEM images of cross sections of edges and center of the cathode made by ESD method.

- 2) 小島孝之: 航空機用複合サイクルエンジンの研究, 航空機電動化(ECLAIR)コンソーシアム第二回オープンフォーラム, (2019), URL: <http://www.aero.jaxa.jp/publication/event/pdf/event191128/07eclair.pdf> (参照 2020-2-20).
- 3) 清水慎也, 野村浩司, 菅沼祐介, 岡井敬一, 田頭剛, 西沢哲, 急速昇温が平板固体酸化物形燃料電池に発電性能に及ぼす影響, 第 59 回航空原動機・宇宙推進講演会, 2C09, 2019.