

静電噴霧堆積法を用いた固体酸化物形燃料電池の 層間密着性向上

日大生産工（院） ○藤田 悠太郎 日大生産工（院） 今村 叶
日大生産工 野村 浩司 日大生産工 菅沼 祐介 JAXA 岡井 敬一 JAXA 小島 孝之

1. 緒言

現在問題となっている環境問題のひとつに地球温暖化が挙げられる。化石燃料の使用を削減するために、次世代の発電の方式として再生可能エネルギーが注目されている。再生可能エネルギー発電として、太陽光発電、風力発電、バイオマス発電、地熱発電、潮力発電などが挙げられる。しかしながら、これらの技術は火力発電や原子力発電のように供給に必要な電力を現状では出力できない。これらの新エネルギー発電の他に、火力発電所の高効率化、低炭素化技術の高度利用、アンモニアを使った次世代火力発電、燃料電池による発電などを行う必要がある。

燃料電池の特徴は、発電効率が高く、天候や環境に左右されない、静音・低振動、発電時に排出するのは水のみであるなどであり、次世代の発電デバイスとして注目されている。この特徴により、車や航空機などの輸送機器への搭載と大規模な定置型の発電施設での利用が考えられている。航空機での利用もその一つである。宇宙航空研究開発機構(JAXA)では、燃料電池とジェットエンジンのコンバインドサイクルを利用したハイブリッド推進システムの研究を行っている⁽¹⁾。このハイブリッド推進システムの課題として、環境や負荷の変化に対して耐久性が有り、出力密度が高い固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell : SOFC) の開発が望まれている。高耐久なSOFCを安価に製作するため、静電噴霧堆積 (Electrostatic Spray Deposition: ESD) 装置を使用し、SOFCの電解質膜と空気極の層間密着性向上を試みた。これまで研究室では、空気極製作に刷毛塗りやドクターブレード法など⁽²⁾の方法で製作してきた。これらの製作法で製作した空気極は、繰り返し昇温・降温試験において剥離を起こした。本報では、ESD法で空気極を製作する前段階として、ESD装置の作動パラメータの決定と実験の準備を行った結果を報告する。

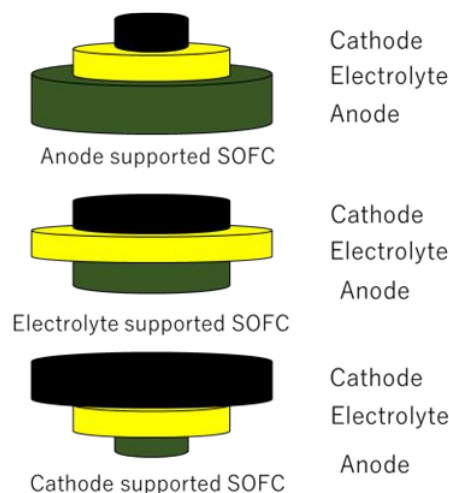


Fig.1 Classification of planar SOFC based on structure.

2. SOFCの製作方法

燃料電池には大別して2つの種類がある。1つは円筒型もう1つは平板型である。我々は安価で空気極が 1 cm^2 の平板型SOFCを実験対象に選択した。平板型にも図1のような三種類があり、その中で燃料極支持型を採用した。

2.1 燃料極製作

燃料極の原料として NiO とイットリア安定化ジルコニア (Yttria Stabilized Zirconia : YSZ) を質量比 1:1 で混合した材料に、バインダとしてポリエチレングリコールを10 wt% 混合させる。材料を容量 100 mL の三角フラスコ内に直径 3 mm の YSZ ボール100 g とともに入れ、エタノール 50 mLを加えて 21 時間湿式粉碎する。粉碎後、蒸発皿でエタノールを蒸発させ、乳鉢で材料を粉末状にすり潰す。材料粉末をプレス成型し、 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 2 時間焼結させ、燃料極基板の完成となる。

2.2 コロイド溶液の製作

電解質と空気極製作には ESD 装置を使用するため、コロイド溶液を準備した。電解質コロイド溶液の製作方法は、次の通りである。容

Improvement of interlayer adhesion of solid oxide fuel cells using electrostatic spray deposition method

Yutaro FUJITA, Kyoji IMAMURA, Hiroshi NOMURA, Yusuke SUGANUMA, Keiichi Okai, and Takayuki KOJIMA

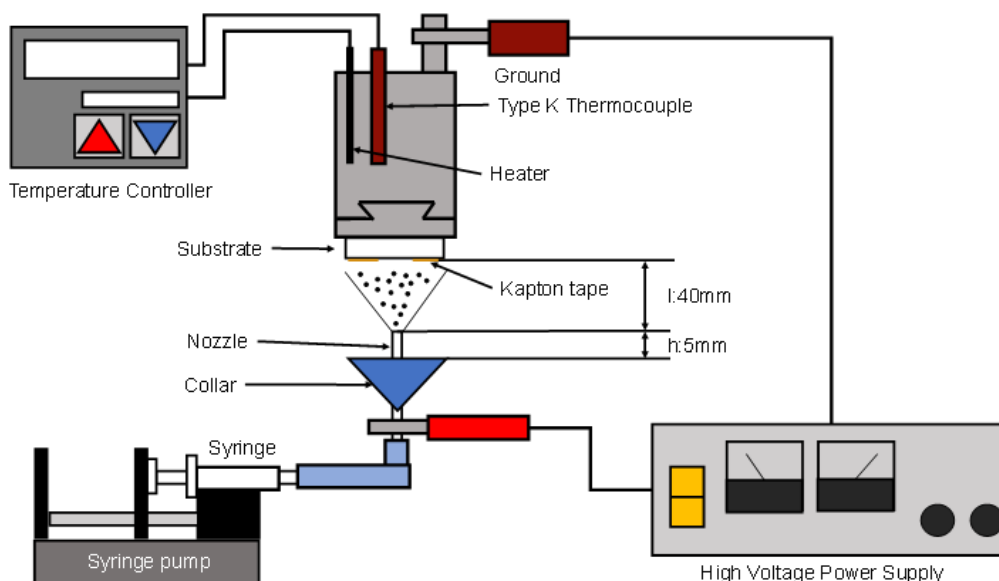


Fig.2 Schematic diagram of the ESD device.

量が100 mL の三角フラスコ内にYSZ を0.5 g 入れ、直径 3 mm の YSZ ボール 100 g を用いてエタノール50 mL 中で 18 時間湿式粉碎する。その後、YSZボールを直径1 mmのYSZ ボールに変えて 6 時間湿式粉碎を行う。4 倍に希釈し、コロイド溶液体積を 200 ml にする。コロイド溶液を大瓶に移し 2 週間静置する。静置後、上澄み液を約 150mL 程度孔径 0.8 μm のフィルターを使いフィルタリングする。その後、エタノールを蒸発させて濃縮を行い、コロイド溶液体積を1/4にする。

次に空気極コロイド溶液の作製方法を記述する。Nextech Materials社製LSM (Lanthum Strontium Manganite) /GDC (Gadolinium Doped Ceria) Inkを乾燥させ、瑪瑙すり鉢とすり棒で粉碎する。質量5 gを測りとり三角フラスコに入れる。三角フラスコに、グリセリン 80 w% 水溶液を 50 mL、直径 3 mm の YSZ ボールを100 g、そして攪拌子を加え、マグネッタを用いて 24 時間湿式粉碎・攪拌した。YSZボールと攪拌子を取り除き、空気極材コロイド溶液が完成する。

3. 実験装置

3.1 ESD装置

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。ノズルやカラーだけを正に帯電させる

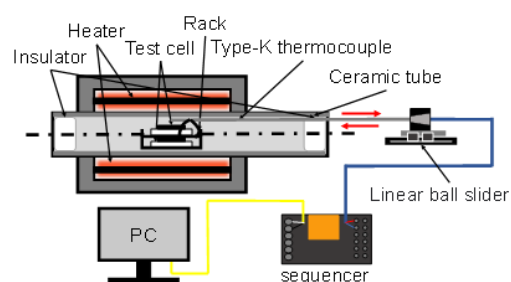


Fig. 3 Schematic diagram of rapid heating and cooling test device.

ため、ノズルは金属のジャッキなどの固定具から極力離すように設置した。

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に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。この引きつけられる力により、基板に対する堆積材料の密着度が増す。また、クーロン力により液滴同士が互いに反発し合い、空間に均一に分布する。カラーは基板固定部付近の電界強度の増大および静電噴霧の噴霧角制御を行なう役割を果たす。基板固定部は、カートリッジヒータと温度調節器により高温に保たれている。霧化されたコロイド溶液の溶媒は基板固定部に固定された基板に衝突する直前かあるいは直後に蒸発し、溶質（すなわち電解質および空気極材料）だけが基板表面に堆積する。噴霧中の

基板表面温度は非接触型温度計により測定を行った。

3.2 急速昇温・降温試験装置

製作したSOFCの繰り返し昇温・降温試験を行うため、図 3のような試験装置を作成した。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。2枚のSOFCを格納できるようにスチールメッシュで 2 段のラックを作製した。ラックを移動させるアームとして、シース型 K 種熱電対を用いた。この熱電対で供試電池近傍温度を計測するため、測温接点が供試電池の真上に位置するように、ラックの上部をセラミック接着剤で熱電対アームに取り付けた。

4. 実験方法

4.1 静電噴霧堆積実験

静電噴霧堆積実験の方法について記述する。基板表面温度は200℃, ノズル-基板間距離は40 mm, ノズル先端-カラー間距離は 6 mm, コロイド溶液総噴霧量は3 mL とし, 印加電圧を変化させて噴霧形態をモード3に近いモード2に調整した⁽³⁾。噴霧の観察には, ドラフトチャンバ側面から入射させたYAGレーザのシート光を用いた。グリセリン水溶液コロイド溶液の体積流量は 1.0, 3.0, および10.0 mL/hとした。

次に空気極材料であるLSM/GDCコロイド溶液の体積流量は1.0mL/hとした⁽⁴⁾。総噴霧量は文献令4を参考にし, 焼結後の空気極厚みが約15 μmなるように堆積させる⁽⁵⁾ことを試みる。そのため, 総噴霧量を0.3~0.5 mLとした。

空気極材層を堆積させる基板には, カバーガラスを用いた。その理由は, 堆積層厚みの均一性を評価するため, バックリット法を用いて透過光強度分布を調べるためである。カバーガラスの大きさは直径22 mmの円板である。透過光撮影に用いたデジタルスチルカメラの設定は, 露光時間を1/8 s, 絞りをF20, および感度をISO800とした。また, 撮影レンズと堆積層の距離を170 mmとした。取得したバックリット画像の解析方法について記述する。デジタル画像を画像解析ソフト (Image J) で 8 bit グレースケール画像に変換し, 直径と一致するピクセルラインから上下50ピクセルライン, 計 101ピクセルラインの平均輝度分布を求め, 透過光強度を算出した。

その後, 光学顕微鏡による堆積層表面観察を行い, 更にカバーガラスを切断して堆積層断面観察・厚み測定を行った。厚みの測定は, 空気

極材を堆積させたカバーガラスを直径の場所で割り, 厚みの計測を行った。

4.3 急速昇温・降温試験の方法

ラックに供試電池を格納し, K 熱電対の先端が管状電気炉の中心に位置するように移動させる。電気炉の中心が目標温度の800℃になるまでおよそ3℃/minで加熱する。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 分かけて移動させる。この位置の雰囲気温度は 200℃である。5 分間温度を一定に保ち, その後1分かけて管状炉の中心までラックを移動させる。その後, 管状炉中心で 5 分間保持する。この1往復を1サイクルとし, 30 サイクルの繰り返し昇温・降温試験を行う。温度変化速度は120℃/minである。空気極の剥離の有無を確認するため, SOFCをバンドソーで切断し, 光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察する。

5. 実験結果および考察

図 4 は空気極をESD装置で噴霧した後, カバーガラスをバックリット法で撮影した画像である。図中の一点鎖線はカバーガラスの中心

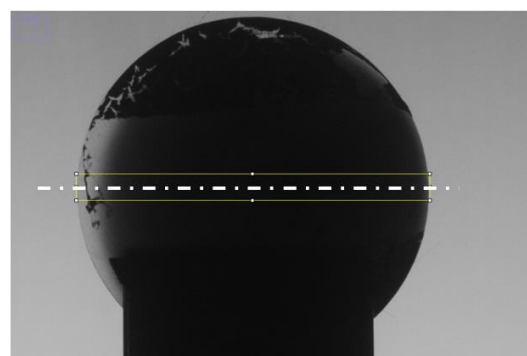


Fig.4 Backlit image of a cathode deposition layer and image-analysis area.

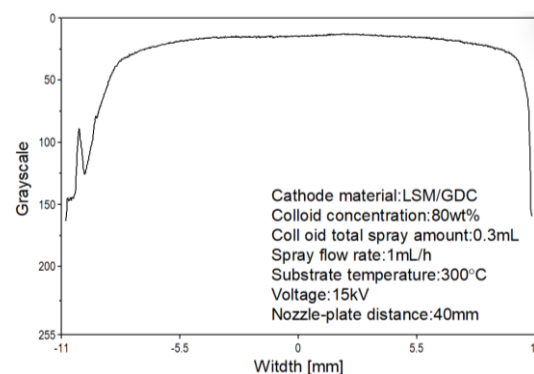


Fig.5 Intensity distribution of light passing through cathode deposition layer on a cover glass.

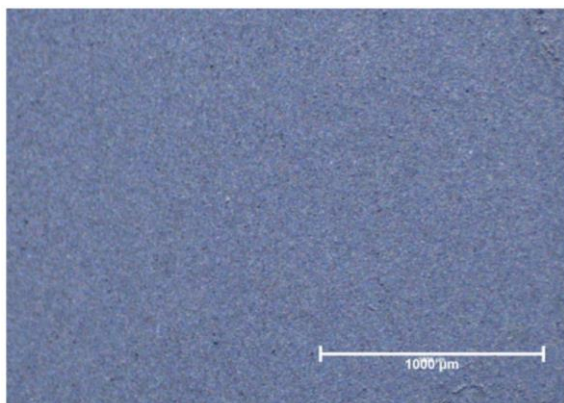


Fig.6 Surface observation of cathode deposition layer.

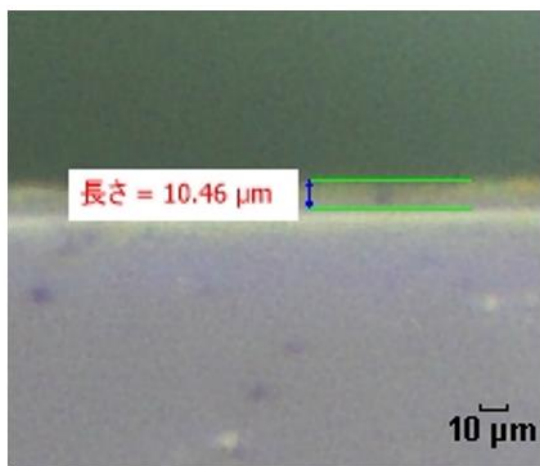


Fig. 7 Thickness measurement of cathode deposition layer.

を通る線（直径）である。細線で囲まれた領域が測定範囲であるが、左端には堆積層がないことがわかる。図 5 は、透過高強度をグレースケールで縦軸に、中心からの距離を横軸にして透過光強度分布を示している。縦軸は上に向かってグレースケール値が小さくなっていることに注意して欲しい。これから製作しようとしている空気極は、焼結後の直径が約11 mmである。燃料極支持型のSOFCの場合、空気極堆積層は電解質膜焼結後の半電池に製作するので、空気極焼結時に空気極直径は変化しない。グラフより、透過光強度の分布が長さ11 mm以上の区間でほぼ一定なので、空気極堆積層厚みが均一な空気極が製作できると考えられる。

図 6は、図 4で観察した空気極堆積層の表面を光学顕微鏡で観察した結果である。大きな凹凸やクラックなどは見られない。空気極の堆積は多孔質である必要があるが、この写真では判

断ができない。今後、電子顕微鏡で観察を行う。図7は上述の堆積層をカバーガラスごと割り、光学顕微鏡で断面観察した結果である。厚みを計測した結果、空気極コロイド溶液を 0.3 mL 噴霧することで、堆積層厚みが10.46 μmになることがわかった。

6. 結言

ESD装置を用い、空気極材料を均一な厚さで堆積させることができた。堆積層の表面に大きな凹凸や亀裂などの欠陥は見られなかった。

目標の空気極厚みは15 μmである。今後、焼結時の収縮を考慮し、焼結後の厚みが15 μmになるようなコロイド溶液噴霧量を見いだす予定である。そのためには、いつも同じ濃度で空気極材コロイド溶液を製作することが可能な技術を確立する必要がある。

参考文献

- 1) 小島孝之, 小林宙, 田頭剛, 飯島竜司, 西山万里, 岡井敬一, 西沢啓, 航空機用複合サイクルエンジンの研究, 航空機電動化 (ECLAIR) エクレアコンソーシアム 第 2 回講演資料, 2019.
- 2) 田川 博章, 固体酸化物燃料電池と地球環境, 1998 アグネ承風社, p.155-175.
- 3) 吉田克俊, 燃料極支持型固体酸化物形燃料電池の燃料極気孔率改善による性能向上に関する研究, 日本大学大学院機械工学専攻修士論文, 2012, p.32.
- 4) 菅原聡, 静電噴霧堆積法による SOFC の空気極の密着性および発電性能向上, 日本大学大学院機械工学専攻修士論文, 2021,p.39.
- 5) J. Nielsen, J. Hjelm, "Impedance of SOFC electrodes: A review and a comprehensive case study on the impedance of LSM/YSZ cathodes", *Electrochimica Acta* 115 (2014) pp. 31–45.