

静電噴霧堆積法を用いた SOFC 電解質膜製作に使用する材料コロイド溶液に関する研究

日大生産工（院） ○チョウ コウボ 日大生産工 野村 浩司
 日大生産工 菅沼 祐介

1. 緒言

地球温暖化は、技術の進歩やさまざまな国の先進化に伴い、無視できない問題になっている。地球温暖化の主な原因は、人類が化石燃料（石炭、石油など）を大量に使用し、CO₂をはじめとする温室効果ガスを大量に排出したことである。温室効果ガスの排出を減らすためには、化石燃料の消費を減らす必要があり、そのためには化石エネルギーを再生可能エネルギーに置き換える必要がある。

燃料電池は、風力発電や太陽光発電のように外部環境に依存せず、酸素と燃料を安定的に供給することで、常に途切れることなく電気を供給することができる。水素を燃料とする燃料電池は理論上 80%を超える熱効率で動作するため、経済性に優れている。

固体酸化物形燃料電池（SOFC）には、燃焼や機械的なプロセスがなく、燃料のもつ科学的エネルギーを直接電気エネルギーに変換することができ、熱力学第 2 法則の制約を受けない。よって、エネルギー変換効率が高い電気化学変換デバイスである。種々アル燃料電池の中で SOFC を利用することの利点は、コージェネレーションのトッピングサイクルとして用いることができるので高いシステム効率を実現できること、長期安定性、燃料の多様性、白金触媒を必要としないので比較的安価であることなどが挙げられる。

静電噴霧堆積(ESD)法とは液体に電圧を印加することで、静電気力により微細な液滴を噴霧する方法である。一般的には、ノズルから流出した液体が静電誘導により帯電し、その表面電荷による静電気力が表面張力を上回り、電気流体力学的に不安定な状態になるとして、液だまりの頂点より細い液糸に成長する。さらに電圧を増大させると、静電気力が表面張力を上回り液滴が生じる。液滴は正の電荷を帯びており、液滴間での斥力により液滴が分散し、霧化が行われると考えられている。霧化された溶液は、電場によって加速され、強いインパクトで電極に

衝突する。溶液に微粒子粉末をコロイド化したコロイド溶液を使用し、電極を加熱しておくことにより、緻密で均一な堆積層が得られる。よって、厚みが均一で気密な薄膜にする必要がある SOFC の電解質膜製作に適している。また、ESD 装置は比較的安価であり、大気圧雰囲気で使用することができる。装置の大型化も可能であり、SOFC の電解質膜製造装置に適している⁽¹⁾。

本研究では、ESD 法に用いる材料コロイド溶液の溶媒として、従来用いられてきたエタノールをグリセリン水溶液に変更することを試みた。その理由は、ESD 中に起こる溶質の沈殿を抑制するためである。コロイド溶液濃度の測定法を確立するために行った実験の結果を報告する。

2. 実験装置および方法

2.1 YSZ コロイド溶液の製作方法⁽²⁾

2.1.1 YSZ エタノールコロイド溶液の製作方法

YSZ 粉末は粒径が 40nm の YSZ 粒子が凝集し、大きい粒子で 20 μ m 程度の凝集塊となっている。したがって緻密な電解質膜を製作するためには YSZ 粉末を微細化する必要がある。微細化にはマグネットスタラを用いて湿式粉砕

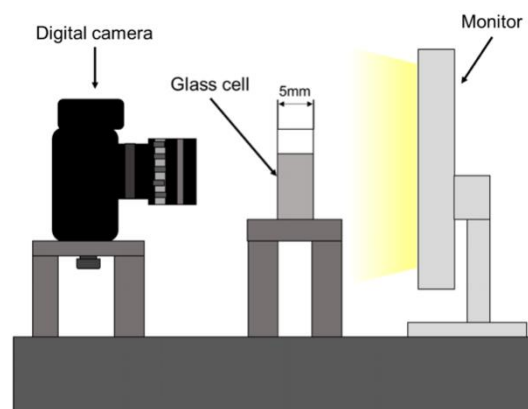


Fig.1 Schematic diagram of a system for light attenuation ratio measurement of colloidal solutions.

Study on Material Colloidal Solutions for the Fabrication of SOFC
 Electrolyte Membranes Using Electrostatic Spray Deposition

Houbo CHU, Hiroshi NOMURA and Yusuke SUGANUMA

を行った。使用した YSZ ボールの直径は 1mm および 3mm とし、計 24 時間粉碎した。これらの時間配分は YSZ 粒径が最も小さくなる条件において製作した。以下に製作工程を示す。

- ① 容量 100ml の三角フラスコに直径 3mm の YSZ ボール 100g と攪拌子を入れたものを用意する。
- ② 純エタノールを用いて三角フラスコ内を洗浄する。コロイド溶液製作の際、洗浄用エタノールは使用しない。
- ③ YSZ 粉末 0.5g、純エタノール 50ml を三角フラスコに入れ、マグネットスタラにより攪拌子を空回りしない程度に回転させ、18 時間湿式粉碎する。
- ④ 直径 1mm の YSZ ボール 100g と攪拌子を入れた三角フラスコを用意し、(3)の YSZ 粉末および純エタノール 50ml を移し、マグネットスタラにより攪拌子を空回りしない程度に回転させ、6 時間湿式粉碎する。
- ⑤ 終了後、粉碎した YSZ 粉末および純エタノール 50mL のみを大瓶に移す。
- ⑥ 三角フラスコ内に材料が残らないように純エタノール 50mL を加えてよく振り、大瓶に移す。
- ⑦ (6)の作業を 3 回繰り返し、初めに配合した材料が 1/4 に希釈されるまで行う(計 200mL)。
- ⑧ 大瓶に蓋をし、設置の時間を放置する。

2.1.2 フィルタリングの方法

電解質の緻密化のために YSZ を微粒化する必要がある。静置した YSZ コロイド溶液の上澄み溶液を孔径 0.8 μm のフィルタ (Millipore Corporation, ATTP02500) を用いてフィルタリングし、YSZ 粒子が 0.8 μm 以下のコロイド溶液を製作した。

フィルタリングの手順を以下に示す。

- ① フィルタリングに用いる容器およびビーカーを純エタノールで洗浄する。
- ② 孔径 0.8 μm のフィルタをセッティングする。
- ③ イジェクタで容器内を減圧する。
- ④ 静置したコロイドの上澄み液をスポイトで取り、フィルタリングする。
- ⑤ フィルタが目詰まりした時点で終了。
- ⑥ ロート部分を外し、減圧を解く。容器内圧が急激に変化するので慎重に作業すること。
- ⑦ フィルタリングしたコロイド溶液をビーカーに移す。
- ⑧ 得られたコロイド溶液はホットプレートで加熱し、エタノールを蒸発させて 4 倍

濃縮し、YSZ コロイド溶液が完成する。

2.1.3 YSZ グリセリン水溶液コロイド溶液の製作方法

ESD 法に用いる材料コロイド溶液の溶媒として、従来用いられてきたエタノールと新たに採用したグリセリン水溶液を用いた。バイアル瓶に YSZ コロイド溶液 12.624g (目安 16 ml) と 80 wt% グリセリン水溶液 4.832g (目安 4 ml) を入れ、よく混ぜ、その後エタノールを完全に蒸発させて溶媒の置換を行う。

2.2 コロイド溶液濃度測定装置

コロイド溶液濃度計測装置概略を図 1 に示す。計測装置は主にデジタルカメラ、バイアル瓶、バックライトから構成される。デジタルカメラのレンズとバイアル瓶の中心までの距離は 150mm、バイアル瓶の中心とバックライトの距離は 30mm である。計測中は、デジタルカメラの設定を終始変えないようにする必要がある (シャッタースピード: 1/20s, 絞り: F8, 感度: ISO200)。バイアル瓶内の溶液が沈殿することなく均一に分散していることを確認する。

2.3 計測方法

コロイド溶液の撮影にはバックリット法を用いた⁽³⁾。光減衰率を計測し、減衰率と濃度の関係を示すグラフを作成した。計測の手順を以下に示す。

- ① 設定時間静置した YSZ コロイド溶液の上澄み液 5ml をバイアル瓶に入れ、よく攪拌し、電子天秤で質量を測る。
- ② 光減衰率計測装置に設置し、デジタルカメラで撮影する。
- ③ バイアル瓶に 5ml の純エタノールを入れ、よく攪拌し、電子天秤で質量を測る。光減衰率計測装置に設置し、デジタルカメラで撮影する。
- ④ (3)の作業をさらに 1 回繰り返す。
- ⑤ バイアル瓶内の溶液を全部蒸発させ、YSZ の質量を測り、濃度の計算に使用する。
- ⑥ 再現性を確認するため、上記の①-⑤をさらに 4 回繰り返す。
- ⑦ 得られた写真を画像解析ソフトウェア ImageJ で分析し、YSZ コロイド溶液を透過した光強度を得て、減衰率を計算する。減衰率は、YSZ コロイド溶液を透過した光強度を I 、溶媒のみを透過した光強度を I_0 とすると、次式で定義される。
- ⑧

$$\text{減衰率} = 1 - \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

⑨ 減衰率とコロイド溶液濃度の関係を実験式として求める。

未知の濃度の YSZ コロイド溶液に対しては、求めた実験式を用いることによって、測定した減衰率からコロイド溶液の濃度を推定する。

3. 実験結果および考察

コロイド溶液の透過光強度に及ぼす溶質濃度と溶質粒子直径の影響を調べた。溶媒はエタノールとし、粒子直径の影響調べるためフィルタリングは行わなかった。また、湿式粉碎後の静置時間を変化させ、コロイド溶液中の修理直径を変化させた。静置時間は、1, 7, 10, および 14 日とした。結果を図 2 に示す。静置時間 1 日以外のデータは、ほぼ同じ曲線状にあることがわかる。このことは、3 日以上静置しても上澄み液中の溶質粒子直径はあまり変化しないことを示していると考えられる。同一光減衰率であれば、粒子直径が大きいコロイド溶液の方が YSZ 濃度が高いことがわかる。すなわち、粒子直径が大きいと同一質量濃度でも粒子数が減り、結果として散乱断面積が減少することが原因と考えられる。

図 3 は、溶媒をグリセリン水溶液とし、フィルタリングを行ったコロイド溶液と行っていないコロイド溶液を比較している。フィルタリ

ングを行っていないコロイド溶液は、7 日静置した YSZ エタノールコロイド溶液の溶媒をグリセリン水溶液に置換したコロイド溶液である。フィルタリングを行ったことで溶質の直径が小さくなり、同一光減衰率であれば、フィルタリングを行っていないコロイド溶液の方が YSZ 濃度が高いことがわかる。

減衰率と溶質の質量濃度関係を、ランベルト - ベールの法則を参考して実験式を作り、最小二乗法で近似した。

高坂ら⁽⁴⁾は、減衰率、濃度と粒子直径の関係を判明している。

$$\log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \mu \frac{c \cdot l}{\rho_s \cdot d_x}$$

$$-\log_{10} \left(1 - \left(1 - \frac{I}{I_0} \right) \right) = \mu \frac{c \cdot l}{\rho_s \cdot d_x} \quad (2)$$

ρ_s : 材料の密度 d_x : 粒子直径 μ : 定数

上式によると、光減衰率 $(1 - I/I_0)$ は濃度 c の増大に伴って増大し、粒子直径 d_x の増大に伴って減少することがわかる。すなわち、濃度は減衰率の増大とともに増大し、粒子直径の増大とともに増大する。実験結果は、式(2)と矛盾しないことがわかる。今後、式(2)を参考にして、コロイド溶液濃度と光減衰率の関係を表す実験式を作成する予定である。

4. 結言

コロイド溶液の濃度と光減衰率の關係に溶液中の粒子直径が影響を与えることがわかった。濃度は減衰率の増大に伴って増大し、粒子直径の増大に伴って増大する。

今後、コロイド溶液濃度と光減衰率の關係を表す実験式を求めることと、コロイド溶液濃度の時間履歴からコロイド濃度が一定に保てる時間を求めることを行う。その後、ESD を行って堆積層の評価を行う。

参考文献

- 1) 谷口 泉, 静電噴霧沈着法を用いたエネルギー変換・貯蔵材料の合成, エアロゾル研究, 2016, 31 巻, 4 号, p. 259-265
- 2) 清水 涼矢, 平成 29 年度修士論文、静電噴霧堆積法による平板固体酸化物形燃料電池空気極製作と発電環境変動耐性試験。
- 3) 菅原 聡、令和 2 年度修士論文、静電噴霧堆積法を用いた SOFC の空気極密着性および発電性能向上。
- 4) 高坂 彬夫, 篠崎 平馬, 遠田 保彦, 井上達也, 遠藤 二男, 光透過法による微粉体の粒度分布測定, 材料, 1964, 13 巻, 133 号, p. 819-824.

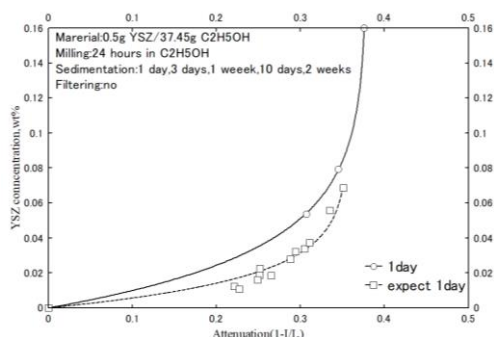


Fig. 2 Relationship between mass-concentration and light-attenuation (Solvent: ethanol).

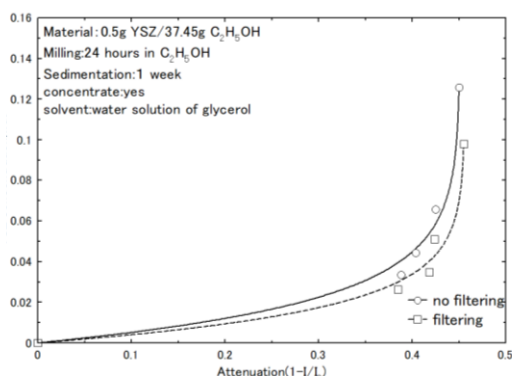


Fig3. Relationship between mass-concentration and light-attenuation (Solvent: water solution of glycerol)