

グリセリン/エタノール溶媒の電解質コロイド溶液を用いた 静電噴霧堆積法による固体酸化物形燃料電池電解質膜製作

日大生産工(院) ○中野 哲磨 日大生産工(院) 生駒 綾奈
日大生産工 野村 浩司 日大生産工 菅沼 祐介

1. まえがき

今後 20 年間で航空機の輸送量が約 2.4 倍に増加するとされ、それに伴い、航空機の CO₂ 排出量削減に向けた電動航空機の開発が加速している。航空機用の燃料電池としては発電効率がよく、高価な触媒が不要であるという特徴を持つ固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) への期待が高まっている。

航空機への搭載に際して、SOFC には高い発電性能と小型・軽量化が求められている。発電性能向上の方策として SOFC の内部抵抗を減少させることが挙げられる。この内部抵抗の内訳は、燃料電池材料のオーム抵抗、活性化抵抗、および拡散抵抗である。内部抵抗減少には電解質膜、空気極、燃料極の各層の薄膜化、電極の多孔質化が有効的である。本研究では、電解質膜の薄膜化に静電噴霧堆積法 (ESD: Electrostatic Spray Deposition) を用いて、緻密な膜を製作している。静電噴霧による電解質堆積層製作には、2 時間程度の時間を現在要している。噴霧中にコロイド溶液中の電解質膜材料が沈殿してしまうので、コロイド溶液をためておくシリンジを小分けにし、噴霧を中断してシリンジを交換しなければならないのが現状である。本報では、コイン型 SOFC 製作において静電噴霧堆積法を利用し、電解質材料コロイド溶液の溶媒にグリセリン/エタノール混合液を用いて燃料極表面に電解質層の堆積を行った。コロイドの沈降を抑制して電解質を製作し、電解質の緻密・薄膜化を図った結果を報告する。

2. 電解質膜製作方法

2.1 SOFC 半電池の構造

SOFC の形状は様々研究されているが、本研究では最も単純な形状である平板型を用いて実験を行った。平板型は円筒型に比べて熱応力の耐性が低いと言われている。しかし、積層密

度が高い特徴をもつ。また、セルの構造強度をどの部分で確保するのかによって、電解質支持型、空気極支持型、燃料極支持型に分類される。支持層は他の層と比べ厚く製作する必要があるため、その層ではオーム抵抗や拡散抵抗が高くなる。そのため、本研究ではこれらの抵抗を少しでも低くするため構成材料の中で最も電気抵抗率が低い燃料極を支持層とする燃料極支持型を採用する。

2.2 燃料極基板の製作

燃料極材料は NiO (関東化学株式会社製, Nickel(II)Oxide3N) と電解質材料である YSZ (東ソー株式会社製, TZ-8Y) の混合材料で製作する。NiO と YSZ の質量割合は 1:1 とした。またバインダーにポリエチレングリコール (関東化学株式会社製 Polyethylene Glycol 4000) を用いて 3 つの材料の総合質量が 15 g になるように調整し製作を行った。以下に製作過程を示す。

容量 100 ml の三角フラスコに直径 3 mm の YSZ ボールを 100 g と攪拌子を入れる。洗浄用エタノール (メルシャン株式会社, メイオール・PR89) でフラスコ内を洗浄する。NiO を 6.75 g, YSZ を 6.75 g, PEG を 1.5 g 量り取り、三角フラスコに入れる。三角フラスコに純エタノール (関東化学株式会社製, Ethanol (99.5)) を 50 ml 加える。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、24 時間湿式粉碎する。粉碎した燃料極材料を蒸発皿に移し、さらに純エタノール 50 ml を少しずつ加えてフラスコ内に残った燃料極材料を蒸発皿に移す。蒸発皿をホットプレートスタイラで約 50 °C に加熱しエタノールを蒸発させる。また蒸発の際にゴミが入らないようにアルミ箔で蓋をする。乾燥した燃料極材料をセラミック棒でそぎ落としてメノウ乳鉢ですりつぶし、篩いで粒形の小さいものだけを選別し、燃料極材料の完成となる。

続いて、プレス成形により直径 25 mm の円形平板型に成形する。プレス治具に下パンチ、スペーサ、ダイの順にセットし粉末を充填し、アクリル棒で均一に材料表面を平らにする。上パ

Electrolyte colloidal solution of glycerin / ethanol solvent for electrolyte membrane
fabrication of solid oxide fuel cell by electrostatic spray deposition

Tetsuma NAKANO, Ayana IKOMA, Hiroshi NOMURA, Yusuke SUGANUMA

ンチを乗せ、ジャッキでパンチを下げる。油圧計の目盛りで1目盛り分荷重をかける。静かに荷重を抜き、スペーサーを抜く。再度設定荷重をかけ (32.7 MPa, 油圧計で20 MPa), 20秒ほど静置した後に油圧計の圧力が下がっている場合, 再度荷重をかける。荷重をかけたまま5分間静置する。成形が終了したら荷重を静かに解放し, 2分間静置する。ムーバをダイ上部にセットし, ダイを下して成形した基板を取り出す。成形した基板を電気炉により1000 °Cで2時間焼結させる。その後, サンドペーパーで研磨することで基板表面の凹凸を埋め, 電気炉により1200 °Cで2時間焼結させて完成となる。

2.3 電解質コロイド溶液の製作

YSZ粉末は粒径が40 nmのYSZ粒子が凝集し, 大きい粒子で20 nm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粉末を粉砕する必要がある。粉砕にはマグネットスタイラを用いて湿式粉砕を行った。使用したYSZボールの直径は1 mmおよび3 mmであり, 計24時間粉砕を行った。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。以下に製作過程を示す。

容量100mLの三角フラスコに直径3 mmのYSZボール100 gと攪拌子を入れる。純エタノールを用いて三角フラスコ内を洗浄する。YSZ粉末0.5 g, 純エタノール50 mlを三角フラスコに入れ, マグネットスタラにより18時間湿式粉砕する。直径1 mmのYSZボール100 gと攪拌子を入れた三角フラスコに溶液を移しマグネットスタイラにより6時間湿式粉砕する。三角フラスコ内に材料が残らないように純エタノール50 mLを加えてよく振り, 大瓶に移す。初めに配合した材料が1/4に希釈されるまで行う(計200 mL)。

2.4 フィルタリング

電解質の緻密化のためにはYSZを微細化する必要がある。より微細化をするため, 2週間放置したYSZコロイド溶液の上澄み液を孔径0.8 μmのフィルタ (Millipore Corporation製, 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となるよう製作した。以下に製作過程を示す。

コロイド溶液の上澄み液, 200 mL中の約150 mLをスポイトで取り, フィルタリングする。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。0.8 μmのフィルタを挟み, 真空ポンプを始動し, コックで圧力を調整し, 容器内を減圧する。ロート部分を外し, 容器内圧の急激な変化に注意して大気圧に戻す。フィルタリングしたYSZコロイド溶液をビーカーに移し, ホットプレートで加熱し, 純エタノールを蒸発させ 4 倍に濃縮させる。

これまでの電解質コロイド溶液では, ESD噴霧実験中にシリンジやチューブ内で, 溶質であるYSZ粒子が沈殿していた。沈殿が発生することにより噴霧の均一性が得られないことから, 溶媒であるエタノールにグリセリンを添加することで沈殿を抑制する試みを行った。本実験では, 溶媒を5, 10および20 wt%グリセリン/エタノール溶液とした。バイヤル瓶に製作したYSZコロイド溶液を3.7 g (目安 5 mL) 加え, 加えるグリセリン質量分のエタノールを蒸発させる。その後, 同質量のグリセリンを加えYSZグリセリン/エタノール溶液は完成となる。

3. 実験装置および実験方法

3.1 ESD装置

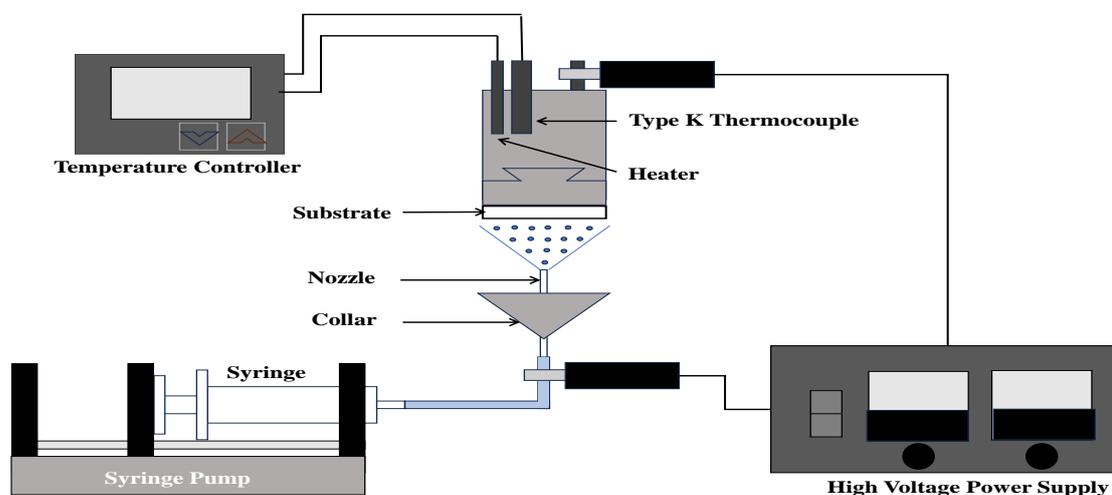


Fig.1 ESD 装置概要

電解質層製作のための ESD 装置概略を図 1 に示す。装置は、燃料極基板、ヒータ、熱電対、温度調節器、シリンジポンプ、ノズル、導電性カラー、高電圧電源および空気清浄機から構成される。カーボンペーストを用い、基板を基板固定部に取り付ける。高電圧 DC 電源によりノズル - 基板に直流高電圧を印加することでシリンジポンプから押し出されたコロイド溶液が霧化する。霧化された微細液滴は、接地されている基板固定部との間の電位差から、クーロン力によって基板固定部に引き付けられる。基板固定部は取り付けられたカートリッジヒータ、熱電対および温度調節器により一定の温度に加熱されているため、噴霧されたコロイド溶液の溶媒は基盤付近で気化し、残った溶質だけが基盤に堆積する。

3.2 YSZコロイド溶液沈降実験

バイアル瓶内のコロイド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ため、溶液を製作した後、ESD噴霧に要する2時間静置し、その様子をバックリット法により観察した。画像の記録にはデジタルスチルカメラ（露光時間：1/20s, 絞り：F8, 感度：ISO200）を使用した。撮影した画像を画像解析ソフトウェア（ImageJ）を用いて解析した。8 bit グレースケール画像に変換し、バイアル瓶対称軸上のコロイド液面下3 mmから下方5 mm, 幅2 mmの長方形を解析領域とし、その領域内の透過光の減衰率変化でコロイド濃度を評価した²⁾。減衰率は、溶液を透過した光強度をI, バイアル瓶に入れた溶媒を透過した光強度をI₀とし、 $1 - (I/I_0)$ より求めた。減衰率は0~1の間で、減衰率が高いほど画像は黒に近くなる。沈殿測定概要を図 2 に、計測領域を図 3 に示す。

3.3 ESDによる電解質膜の製作

これまで本研究では、ESD中のコロイド溶液沈殿対策としてコロイド溶液の溶媒に粘性の大きいグリセリン水溶液を用いることを試みてきた。しかしながら、コロイド溶液に電流が流れ、接地部と溶液の間で放電してしまう現象が現れた。そこで、グリセリン水溶液をグリセリン/エタノール溶液に変更した。以下にグリセリン/エタノール溶液を用いたESD堆積実験の条件を表1に示す。

静電噴霧堆積実験の方法について記述する。堆積層の断面観察を容易にするため、模擬燃料極基板として直径22 mm, 厚み0.14~0.17 mmのカバーガラスを実験に使用した。基板表面温度は320 °C, ノズル - 基板間距離は30 mm, ノズルーカラー間距離は5 mm, コロイド溶液の

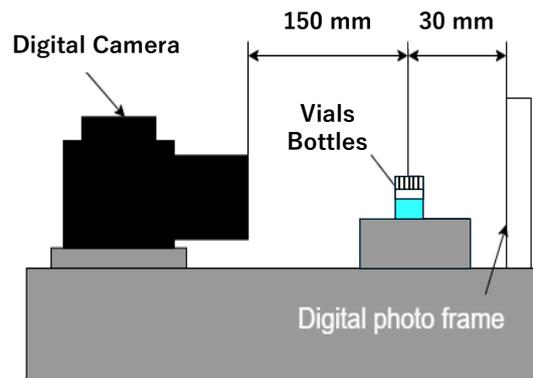


Fig.2 沈殿観察概要図

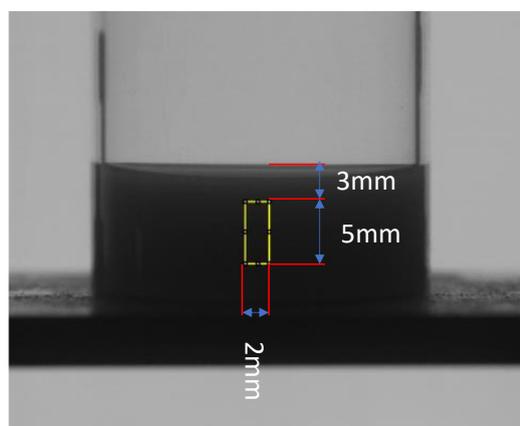


Fig.3 計測領域

Table 1 ESD法でのコロイド溶液の実験条件

グリセリン濃度	0, 5, 10, 20 wt%
噴霧流速	5.0 [mL/h]
印加電圧	11~12.5 [kV]
基板温度	320 [°C]
基板—カラー距離	30 [mm]
ノズルーカラー距離	5 [mm]

総噴霧量は10 mLとした。印加電圧を変化させ噴霧形態³⁾をモード3に近いモード2に調節した。噴霧の観察にはドラフトチャンバ側面に設置したYAGレーザーのシート光とレーザーポインターによる直線光を用いた。溶液の噴霧流量は5 mL/hとした。堆積層の厚みを白色干渉計搭載レーザー顕微鏡（KEYENCE社製 VK-X3000）を用いて断面観察・測定を行った。

4. 実験結果

4.1 YSZコロイド溶液沈降実験

YSZコロイド溶液の沈殿実験結果を図 4 に示す。溶媒であるグリセリン濃度を(a) 0 wt%, (b) 5 wt%, (c) 10 wt%, (d) 20 wt% とした。

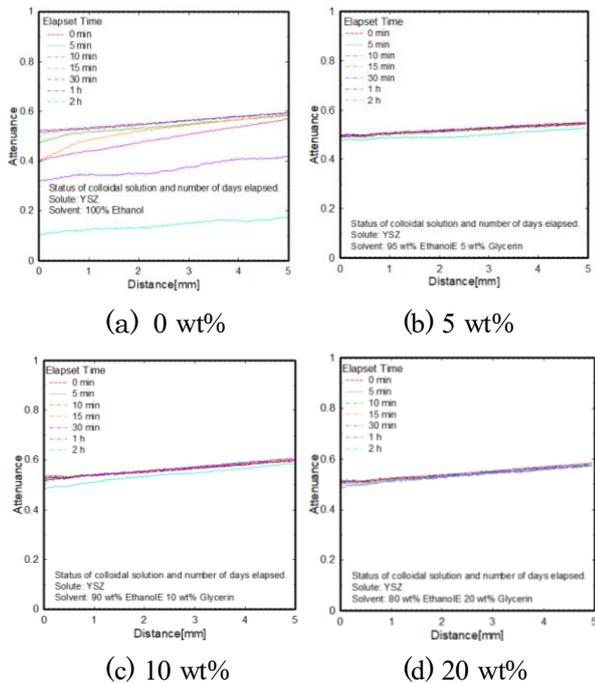


Fig.4 グリセリン混合コロイド溶液沈降実験

グラフより (a) は実験開始後10分からコロイド粒子の沈降が見られ、ESDの噴霧時間である2時間後には解析領域全体に亘って粒子が沈殿していることがわかる。(b), (c) は2時間経過した時点で僅かな沈降が見られたが電解質層堆積への大きな影響はないと考えられる。また、(d) に関しては実験開始から終了までの間に粒子の沈降は見られなかった。

4.2 ESDによる電解質膜の製作

堆積層の断面観察を行った結果を図5に示す。断面画像は、真ん中が堆積層中心付近であり、両端の画像は堆積層中心から半径6 mmの範囲(発電に使用される範囲)の縁付近の断面を示している。結果より、グリセリン濃度が5 wt%の場合、半径6 mm付近では堆積層が薄くなっていることがわかる。10および20 wt%の堆積層は、噴霧中心と半径6 mmの位置とで堆積層の厚みに大きな変化はなく、厚みが均一な堆積層が製作できたと考えられる。

5. まとめ

実験結果より、YSZコロイド溶液のグリセリン/エタノール溶媒のグリセリン濃度は、粒子の沈降がほとんど見られず、堆積層の厚みの均一性が確保できる20 wt% とすることが有効であると考えられる。しかしながら、エタノールとグリセリンの沸点が異なるため(エタノール: 80 °C, グリセリン: 290 °C), ESD噴霧中にエタノールが基板に到達する前に蒸発してしまい、溶質であるYSZ粒子が堆積せず装置内

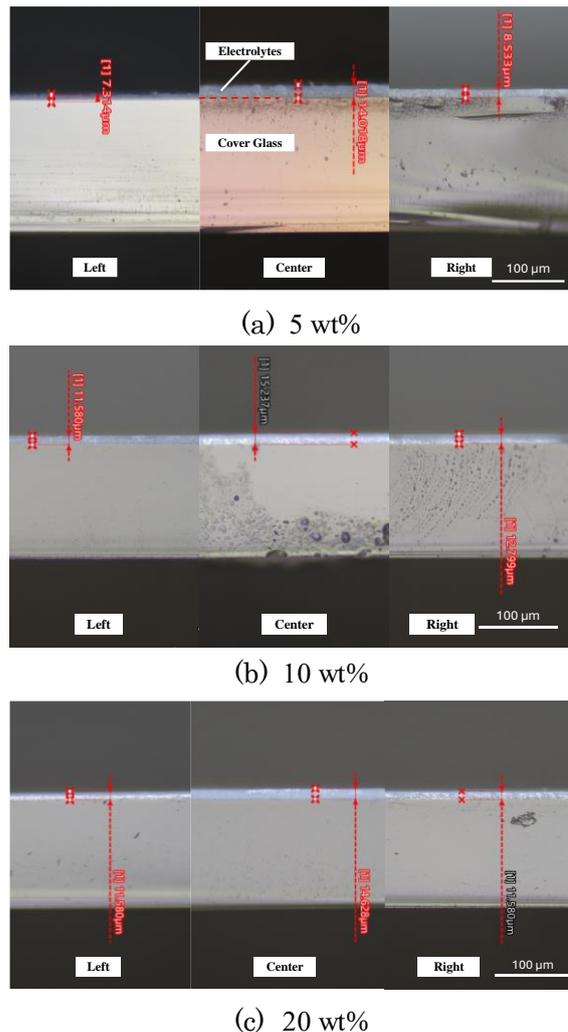


Fig.5 堆積層断面観察

に滞留してしまう様子が観察された。そのため、コロイド溶液溶媒の見直しも検討する必要があると考える。

参考文献

- (1) 外務省, 2020年以降の枠組み:パリ協定 https://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/chishiki_ondanka/p04.html
- (2) CHU HOUBO, 静電噴霧堆積法を用いたSOFC電解質膜の作製に向けた材料コロイド溶液の検討, 日本大学大学院機械工学専攻修士論文, 2022, p.23-26
- (3) Nomura, H. et al., Fabrication of YSZ Electrolyte Using Electrostatic Spray Deposition (ESD): I - a Comprehensive Parametric Study, J. Applied Electrochemistry, 35(2005), 61-67.