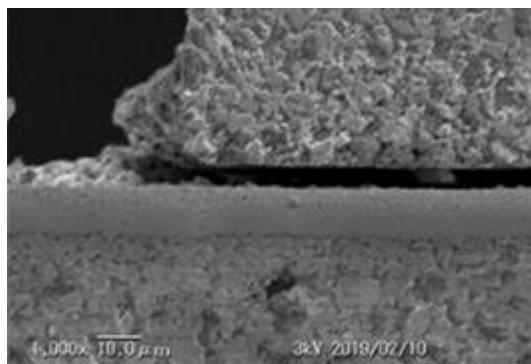


静電噴霧堆積法を用いた固体酸化物形燃料電池空気極の急速昇温試験

日大生産工(院) ○城 秀寿 日大生産工 野村 浩司

1. まえがき

地球温暖化抑制のため、エネルギー・輸送分野では二酸化炭素排出量の削減が急務となっている。航空分野においても燃料の高効率利用と低炭素化が求められており、宇宙航空研究開発機構（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の研究が進められている⁽¹⁾。SOFCは他の燃料電池と比較して発電効率が高く、作動温度が600～1000 °Cと高温であるため白金触媒を必要とせず、さらに排熱を有効利用できる利点を有する⁽²⁾。一方で、SOFCは燃料極、電解質、および空気極の三層構造を有し、各層が異種材質で構成されているため、急速な温度変化により界面剥離が生じやすいという課題がある。従つて、実用発電機では3時間かけて作動温度まで昇温するが多く、即応性に欠ける。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10分程度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(DB法)で製作されていた。Fig.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。

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

そこで本研究では、SOFCの空気極製作に静電噴霧堆積 (Electrostatic Spray Deposition: ESD) 法を用いて、電解質基板に空気極材料微粒子を強く密着させ、均一な堆積層を製作して焼結させた。先行研究では、DB法とESD法で製作した空気極の厚さが異なっていたため、電解質基板との密着度を単純に比較することができなかった⁽⁴⁾ため、本法では両者の厚さを揃えた。

ESD法により製作した空気極を焼結させた後、急速昇温・降温試験を行い、剥離の有無の調査を行った。実験では昇温速度及び降温速度を100 °C/minとしている。SOFCの作動温度が800 °Cの場合、100 °Cの昇温が可能になれば始動時間が約8分になる。

2. 実験方法

2.1 試験用半電池の作製

実験に使用したのは電解質支持型の空気極のみを備えた半電池である。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 (厚さ1mm程度) 上に空気極を製作した。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 YSZ のコンポジット材を使用した。試験用半電池製作には、DB法とESD法の2種類を用いた。

DB法による空気極層製作方法を示す。LSMとYSZを質量比1:1の割合で混ぜたコンポジット材を合計0.5 g量り取り、50 mlのエタノール中にて100 gのYSZボール(直径3 mm)により18時間湿式粉碎を行った。蒸発皿に移し溶媒を蒸発させ、乳鉢ですりつぶして、粉末を得る。その後、粉末0.1 gにつきポリエチレングリコール200を1滴混ぜペースト状にする。そのペーストを、直径11 mm、焼結後の厚さが50 μmになるようにブレードで塗布した。

ESD法による製作方法を示す。Fig.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、ドラフトチャンバーから構成される。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

Rapid heating tests of solid oxide fuel cell cathodes fabricated by electrostatic spray deposition method

Hidetoshi Jo and Hiroshi Nomura

ンジポンプによりノズル先端から吐出されたコロイド溶液が霧化し、正に帶電され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レーザーシートを照射した。

50 mlの1-プロパノールにLSMとYSZを質量比1:1で合計0.5 g入れ、100 gのYSZボール(直径3 mm)により24時間湿式粉碎を行った。この空気極コロイド溶液をESD法でYSZ基板上に直径11 mmの円形に堆積させるため、直径11 mmの円形に穴を開けたカプトンテープによりYSZ基板をマスキングした。基板表面温度200 °C、ノズル-カラー間距離5 mm、ノズル-YSZ基板間距離40 mm、印加電圧10.5 kV、空気極コロイド溶液の流量は5 ml/h、総コロイド溶液量5 mlとして、空気極層を製作した。ESD後、電気炉で焼結させた。焼結後の空気極の直径及び厚みは11 mm、50 μmだった。

2.2 急速昇温・降温試験

試験装置をFig.3に示す。管状電気炉、セラミック管、断熱材、熱電対、電気ヒータ、温度調節器で構成されている。供試半電池は、スチールメッシュ製の2段ラックに収納した。また、試験用半電池付近の温度を計測するためにK種熱電対を試験用半電池付近に位置するようラック上部に取り付けた。この熱電対スリーブ部は、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。

急速昇温・降温試験の実験方法を説明する。試験用半電池をラックに収納し、熱電対の先端が電気炉の中心に位置するよう電動リニアスライドテーブルで移動させた。電気炉で目標温度の800 °Cまで4時間かけて昇温した。目標温度到達後、電気炉中心より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程度である。5分停止後、1分かけて電気炉中心までラックを移動させた。電気炉中心で5分停止後、再び電気炉中心より150 mm外側へラックを1分かけて移動させた。この温度差約600 °Cである2地点の往復が1サイクルである。このサイクルを90サイクル繰り返し、空気極の剥離の有無を調べた。

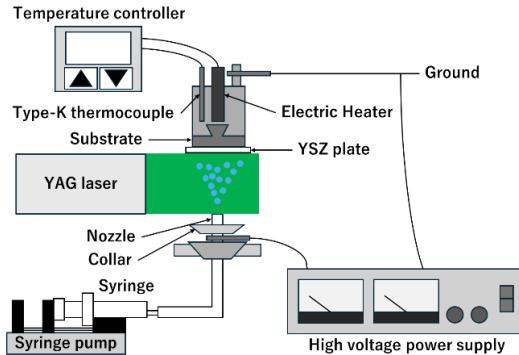


Fig.2 ESD equipment.

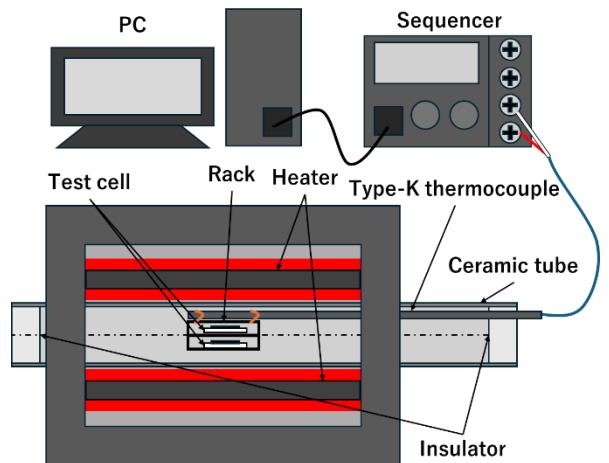


Fig.3 Rapid heating equipment.

3. 実験結果

DB法とESD法で製作した供試半電池の急速昇温・降温試験の試験開始から試験終了までの温度履歴をFig.4に示す。この温度履歴は急速昇温・降温試験の90サイクル分であり、縦軸が温度、横軸が時間である。高温部温度は約800 °C、低温部温度は約180 °Cである。約620 °Cの温度差に対して試験中の高温部温度と低温部温度の変動は小さい。昇温・降温サイクルの詳細をFig.5に示す。Fig.5の(a), (b)の傾きが昇温・降温速度を示している。これより、平均昇温・降温速度はいずれも101 °C/minであり、目標昇温・降温速度と比較して1%の誤差だった。

ESD法で製作した供試半電池断面を走査型電子顕微鏡で撮影した画像をFig.6に、DB法で製作した供試半電池断面を走査型電子顕微鏡で撮影した画像をFig.7に示す。いずれも空気極外周部の画像を示している。DB法で製作した空気極は、YSZ基板との界面剥離が観察された。一方、ESD法で製作した空気極にはYSZ基板との界面剥離は観察されなかった。DB法で製作した空気極で界面剥離が発生したのは、空気極とYSZ基板の密着性が悪く、急速昇温・降温試

験によって供試半電池が膨張と収縮を繰り返した結果、熱応力により剥離したと考えられる。ESD法により空気極を製作することで、密着性がDB法と比較して向上したと考えられる。

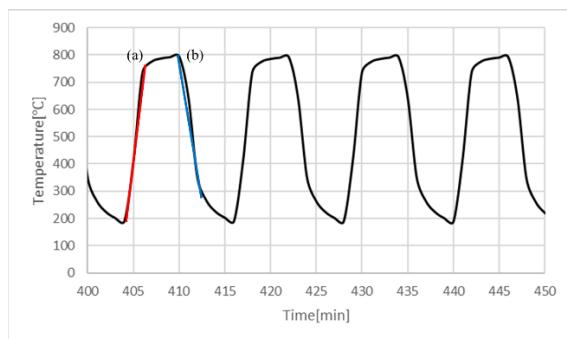


Fig.5 Cycles of rapid temperature rise and drop.

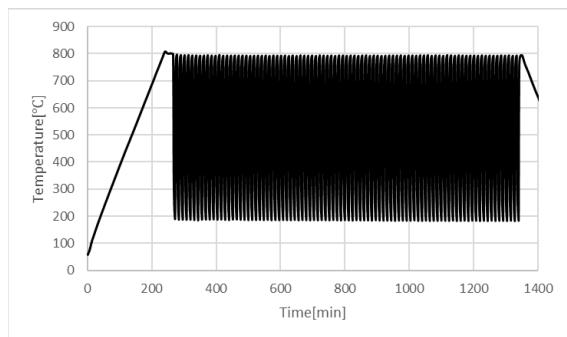


Fig.4 Temperature history of cyclic temperature rise and drop test.

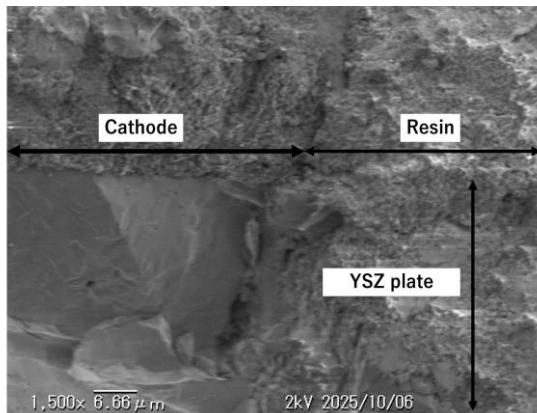


Fig.6 SEM image by cross section of SOFC cathode fabricated by ESD method.

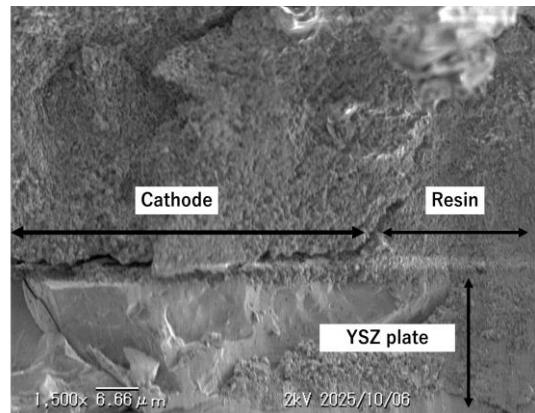


Fig.7 SEM image by cross section of SOFC cathode fabricated by DB method.

4.まとめ

昇温・降温速度101 °C/minで90サイクルの急速昇温・降温試験を行い、ドクターブレード法および静電噴霧堆積法で電解質基板上に製作した空気極の剥離の有無を調べた。得られた知見を以下に示す。

- (1) ドクターブレード法で製作した厚み50 μmの空気極は、電解質基板との境界面に剥離が起こった。一方、静電噴霧堆積法で製作した同じ厚みの空気極は、境界面に剥離は観察されなかった。
- (2) 空気極を静電噴霧堆積法で製作することにより、ドクターブレード法で製作した空気極と比較して、電解質との密着性を向上させることができた。

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) 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 : chrome-extension://efaidnbmnnibpcapcglclefindmka j/https://www.aero.jaxa.jp/news/event/pdf/eve nt191128/05eclair.pdf(参照 2025-10-13).
- 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.
- 4) 菅原聰, 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, 日本大学大学院生産工学研究科修士論文, 2020.