

鋳込み成形による固体酸化物形燃料電池セルの成形

橋本典嗣*, 新島聖治*, 山本佳嗣**, 稲垣順一*

Fabrication of Solid Oxide Fuel Cells by Slip Casting

Noritsugu HASHIMOTO, Seiji NIIJIMA, Yoshitsugu YAMAMOTO
and Jun-ichi INAGAKI

1. はじめに

近年、環境問題の深刻化に伴い、クリーンなエネルギー源の開発が望まれている。燃料電池は、化学物質のもつエネルギーを直接、電気エネルギーに変換できることから高効率であり注目されている。燃料電池は、電解質によっていくつかの種類に分類されるが、電解質を含め全てをセラミックスで構成する固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) は、その発電効率の高さから最も注目を集めている¹⁾。

平板型の SOFC は、一般的にテープ成形とスクリーン印刷を組み合わせる作製されるが、実用化に向けてより簡便で安価な成形方法の確立が望まれている。一方、四日市を中心とする萬古焼では、石膏型を用いた鋳込み成形が広く利用されており、安価で大量に陶磁器を供給する技術として確立されている。これまでに鋳込み成形の燃料電池成形への適用については、いくつかの報告がなされている²⁻⁴⁾。

そこで本研究では、固体電解質を薄くすることで、より低温での性能が期待できる燃料極支持型 SOFC に着目し、安価な製造技術の確立を目的に鋳込み成形による燃料極の成形に取り組み、スクリーン印刷と組み合わせることで円盤状のセルを作製した。

2. 実験方法

2.1 鋳込み成形による燃料極の成形

燃料極の原料粉末として、NiO と Y₂O₃ 安定化

ZrO₂ (YSZ) を用いた。これらの原料は、非可塑性材料であるため、このままでは水中に分散させた際に適度な流動性が得られず、また成形、乾燥後に形状を保持することができない。そのため、適量のバインダーや可塑剤などの成形助剤を添加して鋳込み成形用のスラリーとする必要がある⁵⁾。そこで、本研究ではエマルジョン系および水溶性の 2 種類のバインダーと、可塑剤としてポリエチレングリコールを用いてスラリーを調製した。

燃料極成形のフローチャートを図 1 に示す。所定量の NiO, YSZ, 蒸留水, バインダー, 可塑剤を秤量した後、遊星型ボールミルを用いて 180 分間分散を行った。消泡剤を加え 10 分間攪拌を行った後、スターラーを用いて減圧下で 10 分間攪拌を行うことで消泡しスラリーとした。得られたスラリーを石

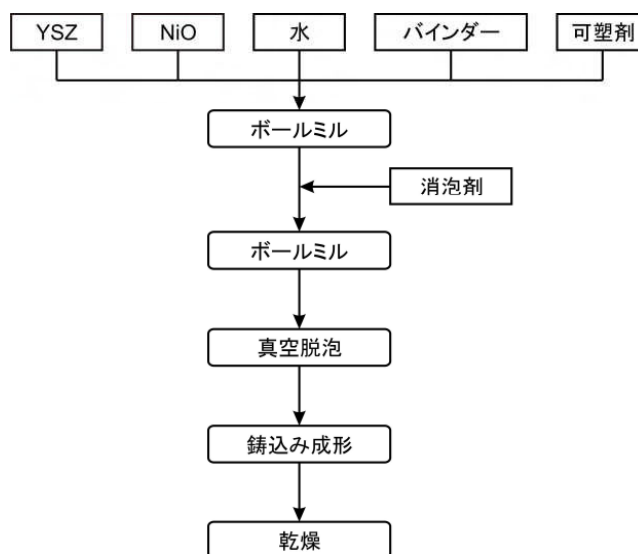


図 1 燃料極成形のフローチャート

* 窯業研究室

** 窯業研究室伊賀分室

膏板の上に置いた円形の石膏製、金属製もしくは樹脂製の枠に流し込み、室温で静置、乾燥させた。離型後、型と接していた成形体の端の部分を整え燃料極とした。この際、鑄込み成形用のスラリーの水分量を変えて調製し、B型粘度計による見掛け粘度の測定を行った。

2. 2 スクリーン印刷による固定電解質と空気極の印刷

固体電解質印刷用のインクとして、YSZ にエチルセルロースと溶媒などの混合物である市販のビヒクル、さらに粘度調整のため溶媒 (α -テルピネオール) を加え、遊星型ボールミルを用いて分散させたものを用いた。スクリーン印刷機によって、燃料極成形体の上に YSZ 固体電解質の印刷を行い、仮焼後、1400 °C で共焼結を行うことで燃料極と固体電解質からなるハーフセルとした。

空気極用のインクとして $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) と YSZ に、ビヒクルと α -テルピネオールを加え自動乳鉢で混練したものを用い、直径 60 mm の円形となるようにハーフセル上にスクリーン印刷した。印刷後、1250 °C で焼成することで空気極とした。得られたセルの断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) によって観察することで、空気極や燃料極の多孔性、固体電解質の緻密性を評価した。

3. 結果と考察

本研究では、スラリーにエマルジョン系のバインダーに加え、水溶性のバインダーも添加した。これは、エマルジョン系のバインダーのみを添加した場合には、乾燥した成形体にクラックが生じたためであり、2種類のバインダーを添加することで、それらが相互に作用し、クラックの発生を抑制することができた。

次に、水分量を変化させたスラリーの見掛け粘度を図 2 に示す。水分量を 15 重量部に増やすことによって見掛け粘度は減少し、水分量を変えることで見掛け粘度を調整できた。また、図 3 に示すように、水分量を 15 重量部としたスラリーでは、型に流し込んだ際、流動性もよく円形に広がっていった。このことから、セラミックス粉末が分散したスラリーが得られているものと考えられる。

本研究では、鑄込み成形用の型枠として、石膏製、金属製および樹脂製のものを用いた。乾燥後のクラックの観察から、金属製の枠を用いた場合、最もク

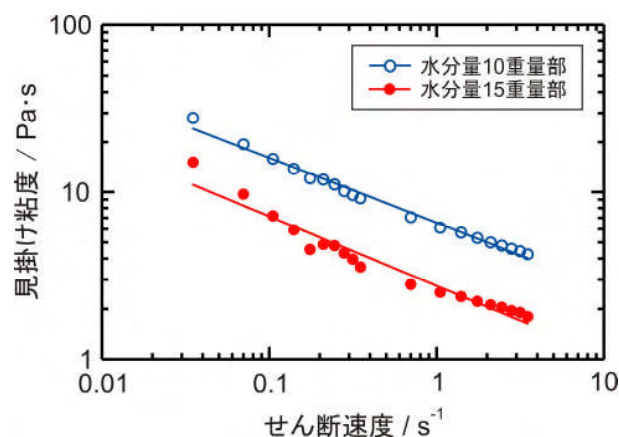


図 2 水分量による見掛け粘度の変化

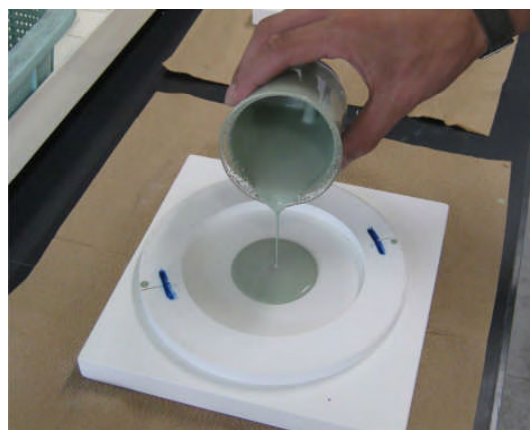


図 3 鑄込み成形を行ったスラリー

ラックの発生や成形体の変形が少なかった。これは、石膏製の枠を用いた場合、円盤状の成形体の中央と端の部分で乾燥速度の違いが生じ、変形やクラックが生じやすくなったためであると思われる。また、樹脂製の枠を用いた場合には、離型できずクラックが発生した。これに対し、金属製の枠を用いた場合、型枠と成形体の離型性もよく、溶媒である水は主に石膏板表面、すなわち円盤の底面全体から吸水されることから、乾燥時に成形体に大きな応力が生じず、クラックの発生や変形が少なくなったと考えられる。

図 4 に試作したセルの外観を示す。セルの直径はおよそ 80 mm、空気極の直径は 60 mm であり、鑄込み成形とスクリーン印刷を組み合わせることで、燃料極支持型セルの成形に成功した。

次に、図 5 にセル断面の SEM 像を示す。セルは緻密な固体電解質と多孔質な空気極、燃料極で構成されていることが分かった。また、固体電解質の厚

さは 10 μm 以下であり、電池内部抵抗を下げることで、800 $^{\circ}\text{C}$ 以下の中温域でも十分な性能を発揮できる可能性がある⁶⁾。しかしながら、燃料極との間に若干の隙間が存在することから、燃料極との密着性については課題が残った。この点については、燃料極表面の平滑性を上げることで改善できると思われる。また、試作したセルの厚みはおよそ 1 mm であった。セルの構造を保つことができれば、支持体である燃料極の厚さはできるだけ薄い方が望ましいため、鑄込み成形によってできるだけ薄い板を

成形することが、今後の技術的な課題である。

4. まとめ

安価な製造方法の確立を目的に、燃料極を鑄込み成形で作製し、固体電解質と空気極をスクリーン印刷で作製することでセルの試作に取り組んだ。その結果、スラリーや成形方法の最適化を図ることで、直径 80 mm の燃料極支持型セルの成形に成功した。今後は、この直径 80 mm のセルを用いて発電特性の評価を行っていく予定である。また、単セルで大きな出力を得るために、直径 120 mm を目指し、さらなる大型化にも取り組む予定である。

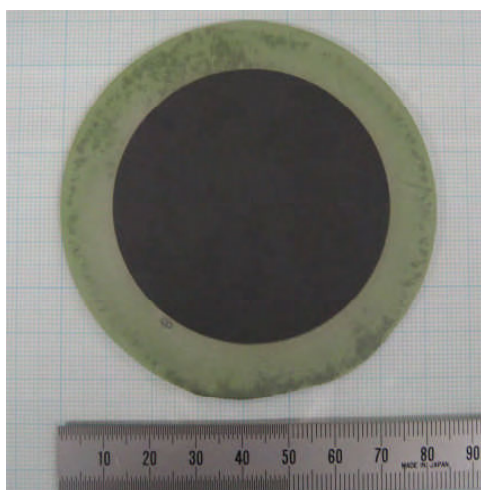


図 4 試作した燃料極支持型セルの外観

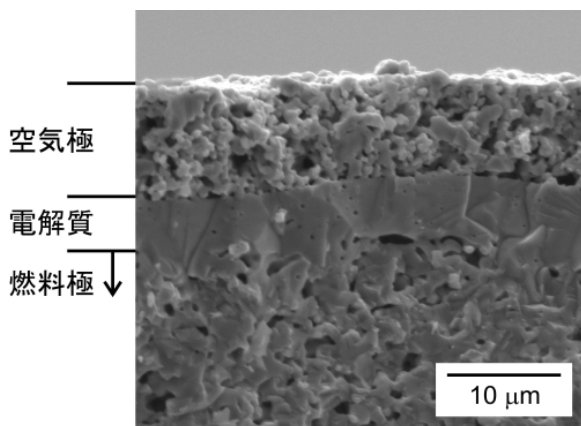


図 5 試作したセル断面の SEM 像 (還元前)

参考文献

- 1) N. Q. Minh : “Ceramic Fuel Cells”. J. Am. Ceram. Soc., 76, p563-588 (1993)
- 2) 武部博倫ほか : “スリップキャスト法による固体電解質型燃料電池用イットリア安定化ジルコニア (YSZ) 膜の製法”. J. Ceram. Soc. Japan, 98, p136-143 (1990)
- 3) 武部博倫ほか : “スリップキャスト法による緻密及び多孔質層からなる固体電解質型燃料電池用 YSZ 管の作製”. J. Ceram. Soc. Japan, 98, p1088-1092 (1990)
- 4) 山本佳嗣ほか : “鑄込み成形による SOFC 用固体電解質板の作製”. 三重県科学技術振興センター工業研究部研究報告, 31, p116-119 (2007)
- 5) 斉藤勝義 : “セラミック成形用の有機材料”. セラミックス, 18, p93-102 (1983)
- 6) 福井武久 : “粉体ナノテクノロジー”. J. Soc. Powder Technol., Japan, 43, p34-40 (2006)

(本研究は法人県民税の超過課税を財源としていません)