

SOFC用薄型電解質の開発

庄山昌志* , 林大貴** , 新島聖治**

Development of thin film electrolyte of SOFC

Masashi SHOYAMA , Daiki HAYASHI and Seiji NIJIMA

Thin film electrolyte of solid oxide fuel cell (SOFC) with (NiO/YSZ)/YSZ/(LSM/YSZ) system was developed in this study. It was revealed that film thickness of electrolyte was depend on screen printing times, and it was not affects to the power generating properties below 14 μm. Finally, we achieved 0.32W/cm² at 800 with 80mm large single cell.

Keywords : SOFC, electrolyte, thin film, anode support, impedance analysis

1. はじめに

2011年3月に発生した東日本大震災に伴う原子力発電所の事故以降、電力の分散発電の重要性が見直されている。その中で、最も現実的な高効率発電デバイスとして、燃料電池が注目されている。

特に、固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, 以下 SOFC) は発電効率が 50%以上と高いこと、高温排熱など、他の燃料電池に比べ多くの利点を持ち、固体高分子形燃料電池 (PEFC) に次ぐ燃料電池として期待されている。

図 1 に SOFC の動作原理を示す。SOFC は他の燃料電池と異なり、電解質中を O²⁻ が移動することにより発電を実現しており、水素側の燃料に自由度が高いことも利点としてあげられる。

また、SOFC の動作温度は、従来の 1000 から現在は 500 前後まで低温化が検討されている (表 1)。しかしながら、材料による低温作動化については、資源的に存在量が乏しいレアアースを含むことが懸念されている。

そこで、本研究では最も安価で実用性の高い ZrO₂ 系材料を使用し、電解質を薄膜化することにより、800 以下での性能向上を図ることを目的とする。

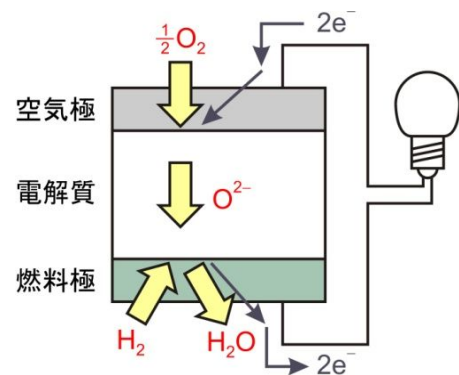


図 1 SOFC の動作原理

表 1 SOFC の動作温度による分類

	High T T > 800 °C	Intermediate T 600 - 800 °C	Low T 500 - 600 °C
Anode	Ni-ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	Ni-CeO ₂ :Gd ₂ O ₃	Ni-CeO ₂ :Gd ₂ O ₃
Electrolyte	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ ZrO ₂ -Sc ₂ O ₃	ZrO ₂ -Sc ₂ O ₃ (La,Sr)(Ga,Mg)O ₃	(La,Sr)(Ga,Mg)O ₃ CeO ₂ :Gd ₂ O ₃
Cathode	(La,Sr)MnO ₃	(La,Sr)(Co,Fe)O ₃	(La,Sr)(Co,Fe)O ₃
Interconnector	(La,Sr,Ca)CrO ₃	Alloys	Stainless steel

* 窯業研究室

** 窯業研究室伊賀分室

2. 実験方法

2. 1 セルの作製

本研究では、アノード/電解質/カソードの材料系として(NiO/YSZ)/YSZ/(LSM/YSZ)を用い、アノードサポート型セルを作製し評価を行った¹⁻³⁾。

まず、アノードとして、NiO と 8mol%Y₂O₃-ZrO₂ (以下 8YSZ) を 1 : 1 で混合し、バインダーを添加し遊星ボールミル (図2) で約 3 時間攪拌した。その後、真空脱泡 (15 分間) を行ったスラリーをドクターブレード式シート成形機 (図3) を用いてアノードシートを作製した。

その後、アノードシートを 30 分間 80℃、乾燥機で乾燥させた後、120mm の正方形にカットすることでアノードシートとした (図4)。



図2 遊星ボールミル



図3 ドクターブレード装置

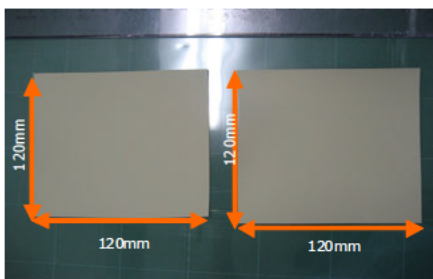


図4 作製したアノードシート

その後、電解質として 8YSZ を用い、遊星ボールミルで 30 分攪拌し、真空脱泡の後、電解質インクをアノードシート上にスクリーン印刷を行った (図5)。ついで、直径約 108mm の円状に切り取った後、1100℃ で仮焼成後、1400℃ で本焼成を行った。

カソードには LSM/8YSZ を用い、これまで同様、調合遊星ボールミルで 30 分攪拌し、真空脱泡の後、カソードインクを電解質/アノードシート上にスクリーン印刷を行った。その後、セル全体を 1250℃ で焼成した後、白金ペーストをカソード上へスクリーン印刷し 850℃ で焼き付けを行うことで単セルを完成させた。完成した単セルを図6に示す。

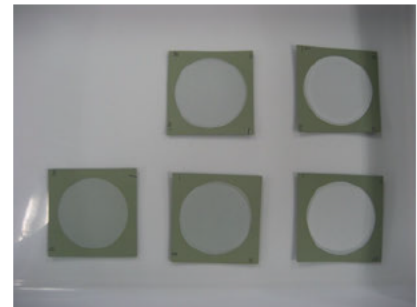


図5 電解質を印刷したアノードシート



80mm

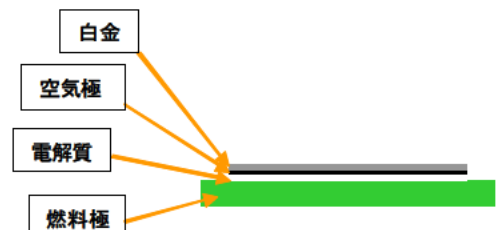


図6 (NiO/YSZ)/YSZ/(LSM/YSZ)系単セル (焼成後)

2.2 セルの評価

得られた(NiO/YSZ)/YSZ/(LSM/YSZ)セルについて,SEMによる電解質の膜厚評価,発電性能評価およびインピーダンスによる抵抗成分の解析を行った.

まず,小型セル(直径 25mm)において,電解質のスクリーン印刷の回数を3,6,9回と設定し,スクリーン印刷回数に対する焼成後の膜厚依存性の評価を行った.

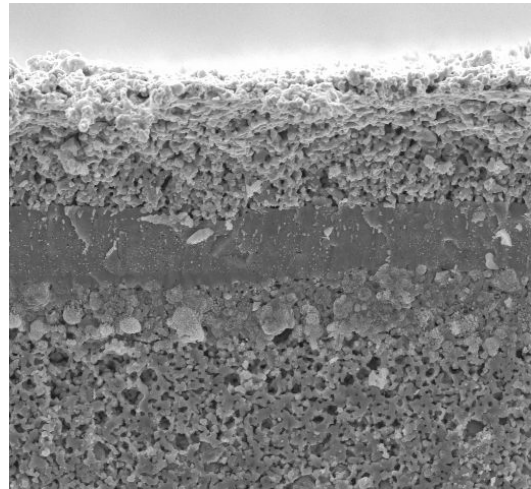
また,発電については,小型セルおよび大型セル(80mm)について評価を行った.燃料には,水素(アノード)および酸素(カソード)を用い,800℃にて特性評価を行った.

3. 結果と考察

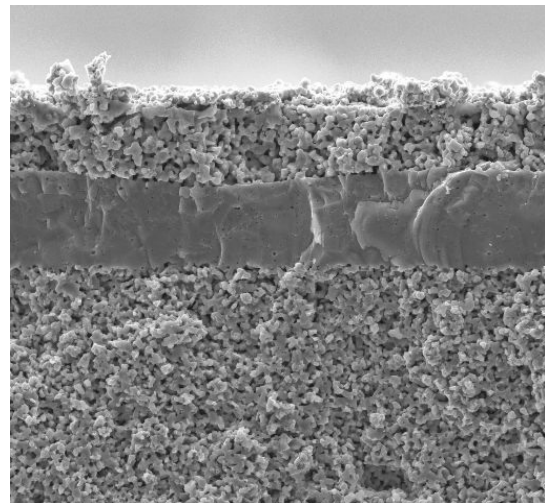
3.1 電解質膜の膜厚依存性

図7にスクリーン印刷回数を変化させた場合の電解質の膜厚変化(SEM像)を示す.本研究で作製したセルはアノードサポート型のため,下部から順に,アノード(NiO/YSZ),電解質膜(空隙がない部分),カソード(LSM/YSZ)である.図からわかるように,中央の電解質膜の膜厚はスクリーン印刷の回数が増えるに従い厚くなる傾向が見られた.

図8にスクリーン印刷回数に対する電解質膜厚の膜厚依存性を示す.スクリーン印刷3回時に約7 μm であった膜厚が,9回時には約20 μm となり,ほぼ単調に増加する傾向があることが確認できた.



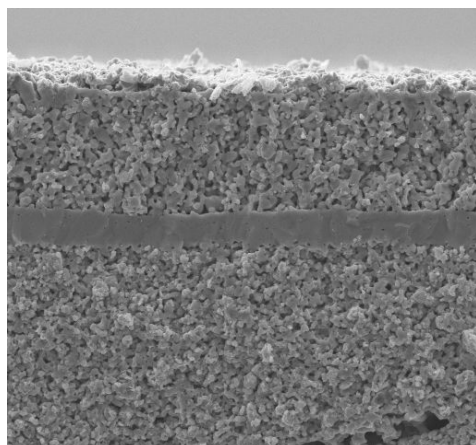
(b) 6回



(c) 9回

図7 スクリーン印刷回数を変化させた場合の電解質の膜厚変化(SEM像)

20 μm



(a) 3回

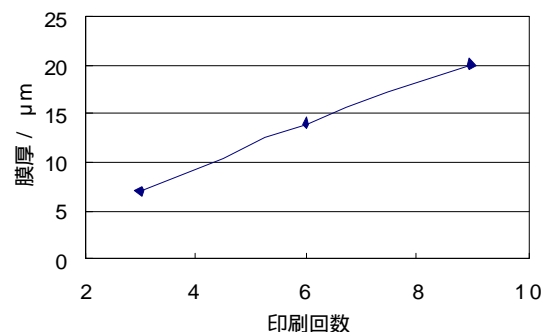


図8 スクリーン印刷回数に対する電解質膜厚の膜厚依存性

3. 2 小型セルの発電特性

3. 2. 1 膜厚に対する発電特性変化

25mmφの小型セルについて、発電特性の膜厚依存性について評価を行った。

図9に7μm, 14μm, 20μmのそれぞれの電解質膜厚に対するI-V特性を示す。図より、7,14μmに比べて20μmセルでの発電特性が低下している様子が伺える。この傾向は、図10の発電量においても同様であり、7, 14μmに比べて20μmセルでの発電特性が低下することが確認された。

図11に電解質の膜厚に対する0.7V時の電流密度および最大電力量の変化を示す。いずれのパラメータも、膜厚が14μm以上になると低下していることから、本研究での実験系では、膜厚14μm以上でセル抵抗が増加することが予想される。

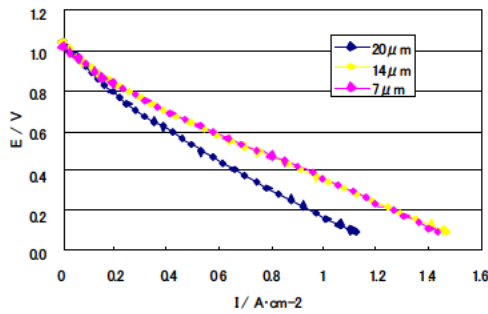


図9 膜厚が異なる小型セルのI-V特性

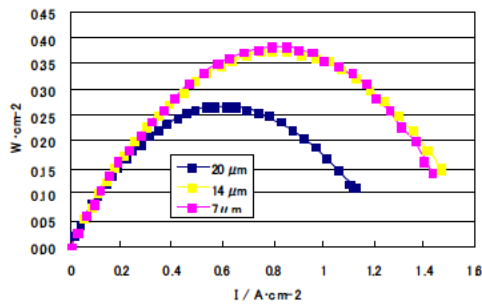


図10 膜厚が異なる小型セルの発電特性

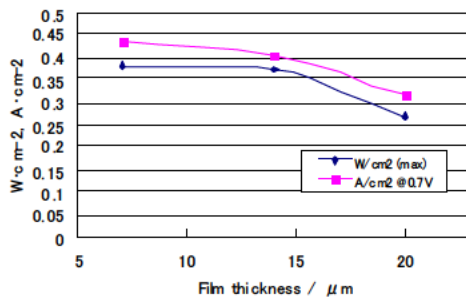


図11 膜厚に対する発電特性依存性

3. 2. 2 インピーダンス解析

膜厚の増加に伴い、セル性能が低下することから、それぞれの膜厚のセルについて、インピーダンス測定を行った。

その結果、前項の結果より予想されたとおり、膜厚の増加とともに、セル抵抗が増加しており、特に膜厚20μmの際に顕著であることが明らかとなった。

図13および図14に今回設定した等価回路とその抵抗成分(R1,R2,R3)の解析結果を示す。その結果、膜厚の増加に伴いR3成分が大きくなっていることから、電解質の増加とともにカソード抵抗への影響が大きくなっている可能性が示された。

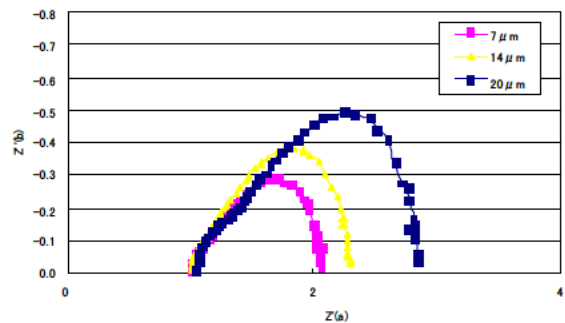


図12 膜厚が異なるセルのインピーダンス測定結果 (800°C)

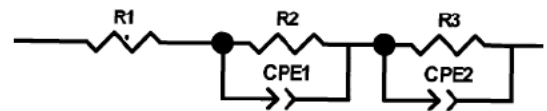


図13 等価回路

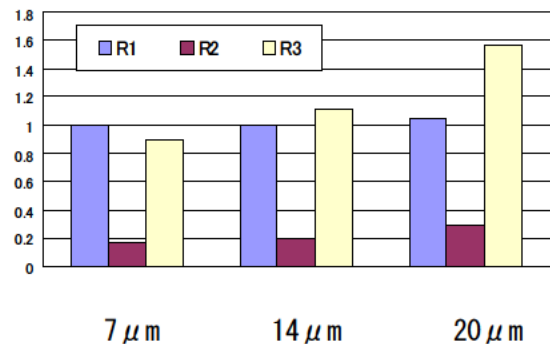


図14 各膜厚におけるR1, R2, R3の変化

3. 3 大型セル(80mmφ)への展開

前項までの小型セル(25mmφ)の結果を基に、大型セル(80mmφ)へ適用を行った。

まず、大型化に伴い、電解質インクにおける分散剤の最適化を行った。図15に分散剤添加量に対する電解質インクの粘度変化をしめす。測定はB型粘度計を用い、30分間、25℃で保温後、6,12,30,60 rpmの粘度測定を行った。その結果、分散剤濃度0.4%の際に、インク粘度が最小となることが確認された。

ついで、この調合により、80mmφの大型セルの作製を行い、セル特性の評価を行った。

図16に大型セルのセル断面のSEM写真を示す。スクリーン印刷回数を調整することにより、膜厚は約14μmとなり、発電特性におけるセル抵抗の影響が少ない範囲に収めることが可能となった。

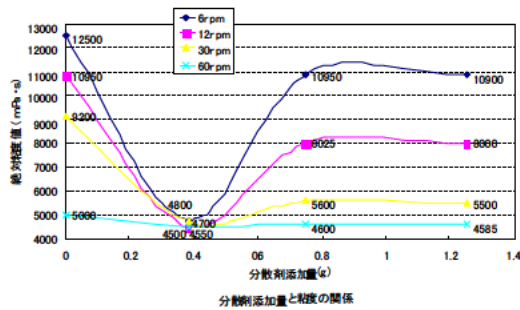


図15 分散剤添加量に対する電解質インクの粘度変化

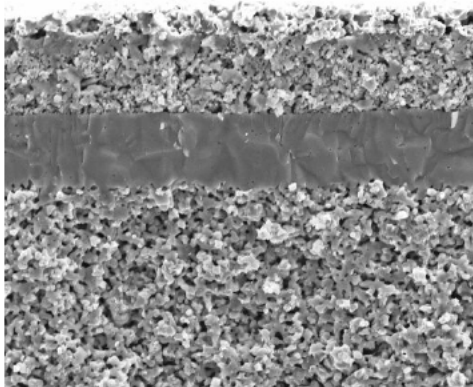


図16 大型セルの断面SEM像

図17及び図18に大型セルの発電特性を示す。電解質膜の膜厚は14μmとし、膜厚分散剤の最適量添加した場合と、しない場合の比較を行った。

その結果、分散剤を最適化することにより、800℃における最大電力密度は0.32W/cm²を示し、若干ではあるが向上することが確認された。

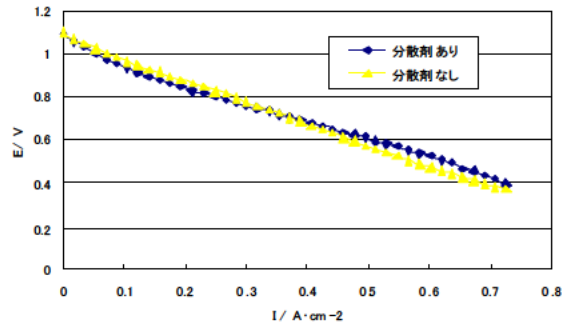


図17 大型セルのI-V特性 (分散剤の効果)

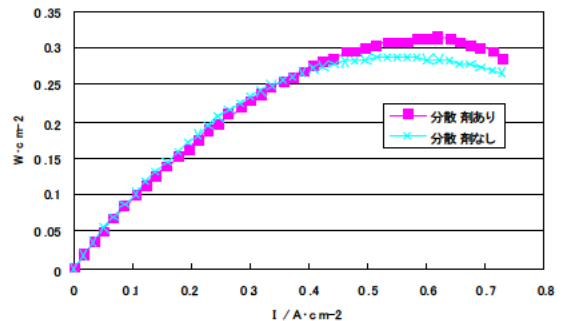


図18 大型セルの発電特性

4. まとめ

●スクリーン印刷法を用い、製膜回数を3回以下とすることにより、10μm以下の電解質膜が成形可能なことが示された。

●(NiO/YSZ)/YSZ/(LSM/YSZ)系においては、電解質の膜厚が14μm以上で発電特性に影響が出ることが確認された。

●電解質インクへの分散剤の添加により、大型セルにおいても発電特性の改善が確認され、800℃において0.32W/cm²の出力が得られた。

参考文献

- 1) 橋本ら :三重県工業研究所年報(H22)“鑄込み成形を用いた平板型および円筒型固体酸化物形”
- 2) 武部博倫ら :“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”.日本セラミックス協会学術論文集, 98, p136-143 (1990)
- 3) N. Hashimoto et al. : “Fabrication and evaluation of 80 mm diameter-sized solid oxide fuel cell using water-based slurry”. J. Eur. Ceram. Soc., Vol.29, No.4, p3039-3043(2009)

(本研究は法人県民税の超過課税を財源としています)