

9) 燃料電池材料の成形積層技術の開発

古田祥知子

バイオガスを燃料に用いる平板型燃料電池単セルの開発を目指し、試作を行った。押出成形で NiO-ScSZ 燃料極支持体を作製し、スクリーン印刷で ScSZ 電解質を積層成形したのち、1350°Cで共焼結してハーフセルシートを試作した。スクリーン印刷時に ScSZ ペーストの粘性が高いと印刷面にスクリーンメッシュの模様が残ったが、粘性を適正化することで表面の平滑なシートが作製できた。しかしながら燃料極支持体における気孔率の増加及び電解質膜の厚みをより小さくすることが今後の課題として残った。

1.はじめに

化石資源の枯渇や地球温暖化問題の観点から、再生可能なバイオマス資源のエネルギー利用が注目されている。県内でも、家庭の生ゴミをはじめ、畜産農家の家畜ふん尿など、資源として有望なバイオマスが多く存在している。佐賀県では、バイオマスを利用したクリーンエネルギーを推進しており、その利用手段のひとつとしてバイオガス利用燃料電池の燃料としての活用を目指している。バイオガスを直接燃料電池の燃料とするシステムは大手メーカーが取り組んでいない分野であり、先行すれば中小企業でも優位性が持てる可能性が高い。

バイオガスを直接燃料にするには、水素への改質と発電を同時に行うために高温で反応させる必要がある。したがって、現在実用化が先行している固体高分子型燃料電池 (PEFC) ではなく、800°C 付近で作動する固体酸化物型燃料電池 (SOFC) が適している。現在、九州大学においてバイオガス直接利用 SOFC の研究が先行しており、小型の試験セルを用いて発電試験及び耐久性の評価等が実施されている^{1,2)}。

当センターにおいても今後、燃料電池部材の製造を可能とする県内企業を中心とした新製品開発に貢献することを目的とし、九州大学と共同でバイオガスを直接燃料に用いる新しい燃料電池セルの開発を目指す。

SOFC セルは、図 1 に示すように燃料極(アノード)と空気極(カソード)で固体電解質セラミックスを挟んだ構造となっている。その製造方法としては、電解質を先に成形し、両側に電極を形成する方法(電解質支持型)と、燃料極(または空気極)を先に成形し、電解質膜と空気極(又は燃料極)を積層させていく方法(電極支持型)がある。本研

究においては、燃料極支持型で SOFC 平板セルの成形条件を確立するため、本年度はまず、押出成形による電極シートの試作成形及びスクリーン印刷による電解質層の積層成形を行い、空気極を積層させる前段階のハーフセルを試作し、基礎的な特性を評価した。

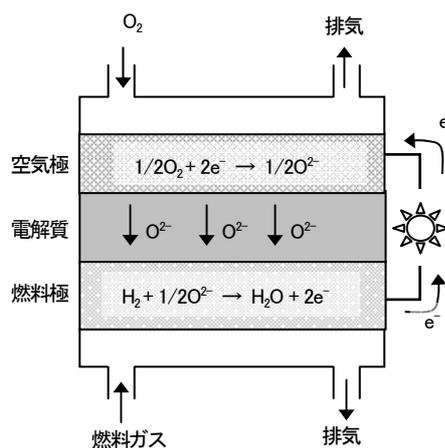


図 1 SOFC の模式図

2.実験方法

燃料極材料には第一稀元素製スカンジウム-セリア-安定化ジルコニア (10mol%Sc₂O₃-1mol%Ce₂O₃-89mol%ZrO₂, 以下 ScSZ と略記) 及び、関東化学製特級酸化ニッケル (NiO) を用いた。まず NiO と ScSZ を質量比 56:44 の割合で、ポットミルを用いて 24 時間湿式混合し、50°C で乾燥して NiO-ScSZ 混合粉末を調製した。電解質材料には同じく第一稀元素の ScSZ を用いた。

押出成形によるシート成形は、宮崎鉄工(株)の協力のもと、同社の設備を用いて実施した。押出成形用原料混

合ミキサーにNiO-ScSZ粉末を投入し、原料粉末に対して成形助剤(ユケン工業、YB-154S)を10mass%添加して2分間乾式で攪拌混合後、原料に対して14.5mass%の水を添加し、3分間攪拌混合を行った。得られた混合物は混練機と3本ローラーミルを1回ずつ通してNiO-ScSZ坯土とした。シート成形には真空押出成形機(FM-P30H型)を用い、10cm幅のシート用ダイスを取り付け、シート厚み1mmで押出成形を行った。成形体は乾燥コンベアを通した後、長さ約30cmでカットし、反りが生じないように上から重石を載せて室温でゆっくり乾燥させた。

ハイブリッドミキサーでScSZ粉末とプリンティングオイル(80431番)を1:1~1:2の質量比で混合し、3本ローラーミルを5~6回通してScSZ電解質ペーストを調製した。ScSZとオイルの配合比は表1に示すとおりである。

表1 ScSZとプリンティングオイルの配合比

	ScSZ:オイル(質量比)
配合①	1:1
配合②	5:6
配合③	2:3
配合④	4:7
配合⑤	1:2

押出成形したNiO-ScSZ電極の生シートを70mm角にカットし、1350℃における焼成収縮を調べた。その結果、収縮率は20.9%であったため、50mm角のセルを作製するためには64mm角のグリーンシートを成形すればよい。そこで半自動スクリーン印刷機を用いて70mm角シート中央にScSZペーストを64mm角のベタで印刷し、シートを80℃で2時間乾燥させ、ScSZ膜が積層された64mm角のサイズでシートをカットした。その後、500℃での脱脂を経て1100℃で2時間仮焼した後に、シートをセッターに挟んで上から重石を乗せ、1350℃で2~4時間本焼成することでハーフセルを得た。

試作したハーフセルは、デジタルマイクロスコープ及びFE-SEMで表面及び断面を観察するとともに、水銀ポロシメータで電極シートの気孔特性を評価した。

3. 結果と考察

焼成時に重石を使用したことで、反りのない平板状のハーフセルを得ることができた。試作したハーフセルのうち、配合①、④、⑤でScSZ電解質を印刷したサンプルの表面をデジタルマイクロスコープで観察した写真を図2に示す。プリンティングオイルの配合割合が高くなるほどペーストの粘性は低くなった。配合①ではペーストの粘性が高く、スクリーンメッシュの模様が電解質表面に残っていることが分かる。配合④では①ほどはっきりした模様ではないが、まだ表面に凹凸が残存している。一方、配合⑤ではメッシュの模様は消失し、平滑な表面を得ることができた。

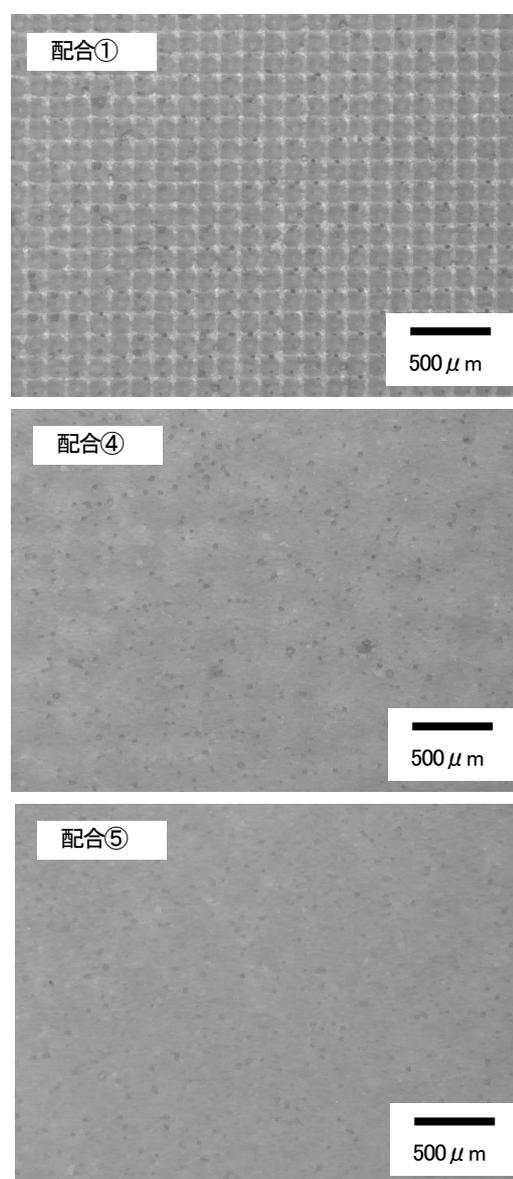


図2 ScSZ電解質表面の拡大写真

配合⑤の電解質を印刷し、1350°Cで2時間及び4時間焼成したサンプル表面をFE-SEMで観察した写真を図3に示す。2時間焼成では表面にまだピンホールが多く残っているが、4時間焼成したサンプルはピンホールの量が少なくなった。SOFCセルの電解質として用いるには、完全な緻密体を得る必要があるので、焼成条件については今後も検討を要する。

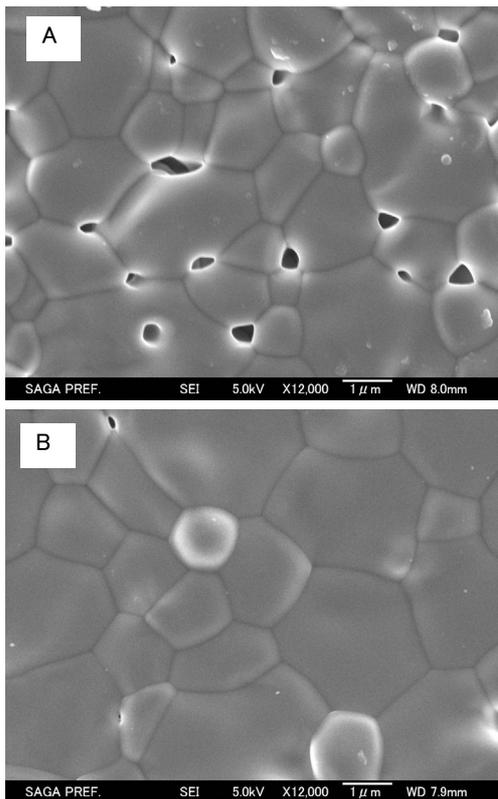


図3 ScSZ電解質表面のFE-SEM写真
A: 1350°C-2時間焼成 B: 1350°C-4時間焼成

過するため多孔性が求められ、25~30%程度の気孔率が必要である。電解質層を同時に焼結させるため、焼成温度を下げることはできないので、支持体の気孔率を上げるためには、焼成時に焼失するような気孔形成剤を用いるなどして調整する必要がある。今後は気孔形成剤を添加した原料を用い、押出成形により電極シートを試作していく予定である。一方、多孔質電極層と電解質層の間には活性層として電極支持体と同じ組成を持つ緻密な層が必要であるが、本実験で調合したNiO-ScSZ粉末は1350°Cで緻密化しており、活性層としてそのまま利用できると考えられる。したがって、今後のハーフセルシート試作では、まず気孔形成剤を添加したNiO-ScSZで電極シートを押出成形し、その上にNiO-ScSZ活性層をスクリーン印刷、さらにScSZ電解質層を積層印刷し、仮焼、焼成、というプロセスで検討する予定である。

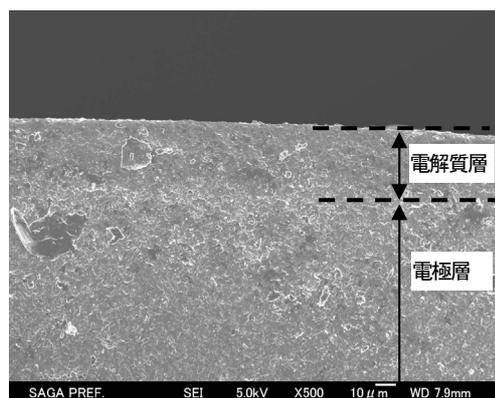


図4 ハーフセル断面

図4はサンプル断面をFE-SEMで観察したものである。ScSZ電解質層の厚みは約30μmで、電極支持体との界面にクラックはなく、密着状態は良好であった。しかしながら、電解質相層の厚みはできるだけ薄い方が望ましいので、10μm程度まで薄くできないか、スクリーンマスクの厚みなど印刷条件について今後も改良していく必要がある。支持体部分にはほとんど気孔がなく、緻密化している様子が観察される(図5)。水銀圧入法で測定した結果、支持体の気孔率は6%であった。燃料極は燃料ガスが通

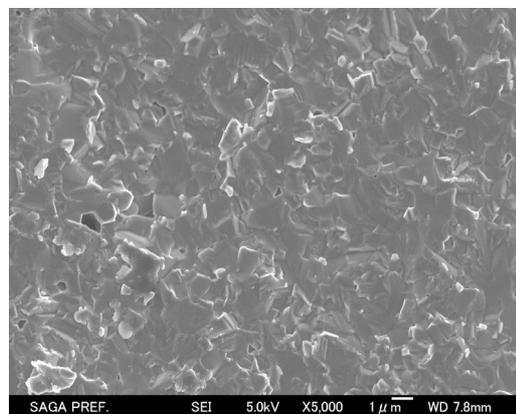


図5 ハーフセル断面(燃料極支持体部分拡大)

4.まとめ

バイオガスを燃料に用いる平板型燃料電池単セルの開発を目指した。押出成形で NiO-ScSZ 燃料極支持体を作製し、スクリーン印刷で ScSZ 電解質を積層成形したのち、共焼結してハーフセルシートを試作した。ScSZ ペーストの調製条件、焼成条件などを検討し、平板型セルを作製するための今後の指針を得た。

来年度以降は、燃料極支持体の多孔性を高めるとともに、バイオガスに適したセル形状の検討を行い、発電特性等についても検討する予定である。

参考文献

- 1) Y. Shiratori, T. Ijichi, T. Oshima, K. Sasaki, ECS Transactions Vol.25 (2), (2009) 1051-1060
- 2) Y. Shiratori, K. Sasaki, T. Q. Tran, Q. Huynh, Proc. 2009 International Forum on Strategic Technologies, Hochiminh, Vietnam, October 2009, 89-93