

水系テープ成形を用いた 80 mm サイズ固体酸化物形燃料電池の作製と評価

橋本典嗣*, 新島聖治*, 山本佳嗣**, 稲垣順一*

Evaluation of 80 mm-Sized Solid Oxide Fuel Cells Fabricated by Aqueous Tape Casting

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

Solid oxide fuel cells (SOFCs) are much attractive for their higher energy conversion efficiency and lower emission exhaust. Generally, supported layer of SOFCs is fabricated by tape casting using organic solvent. Recently, in tape casting, the slurry based on water instead of organic solvent is desired to avoid environmental pollutions. In this study, anode of SOFCs was fabricated by aqueous tape casting, and then electrolyte and cathode were deposited by screen printing. I-V characteristics of the cell thus obtained were evaluated. As a result, 80 mm-sized cell with power density of 0.33 W/cm² at 800 °C was successfully obtained by controlling the sintering conditions.

Key words: Solid Oxide Fuel Cell, Aqueous Tape Casting, Screen Printing, I-V Characteristic

1. はじめに

環境問題とエネルギー問題は、お互いに密接に関係し今後も継続していく課題である。これらの課題を解決に導く 1 つの方策として、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する燃料電池の開発に多くの注目が集まっている。

電解質の種類によって分類される燃料電池の中でも、全てがセラミックスで構成される固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) は、発電効率が最も高く、廃熱や高温排ガスを利用しやすい、燃料適用性が高いなど、他の燃料電池に比べいくつもの利点があり、固体高分子形燃料電池に次ぐ、次世代の燃料電池として期待されている¹⁾。

平板型の燃料電池を作製する方法として、テープ成形とスクリーン印刷を組み合わせた方法が一般的である。従来、テープ成形では有機溶剤を溶媒としてスラリーを調製してきた。しかしながら、環境問題の深刻化に伴い、環境負荷を低減させるために、

有機溶剤から水を用いた水系スラリーへの転換が望まれている。これまでに、水系スラリーを用いたテープ成形による固体電解質やSOFC作製の報告がなされている^{2,3)}。

本研究では、水系スラリーを用いたテープ成形によって燃料極を成形し、グリーンシートの熱収縮や造孔剤の添加について検討を行った。さらに、固体電解質と空気極をスクリーン印刷することで、直径 80 mm の燃料極支持型セルの作製を試み、得られたセルの発電特性の評価を行った。

2. 実験方法

2. 1 セル成形プロセス

図 1 に燃料極支持型セルの成形プロセスを示す。NiO と Y₂O₃ 安定化 ZrO₂ (YSZ) からなる燃料極を水系テープ成形によって成形し、乾燥後、固体電解質をスクリーン印刷、共焼結を行う。その後、空気極をスクリーン印刷し焼成することで、円盤状の燃料極支持型セルを得る。それぞれの作製方法については、以下に詳しく述べる。

* 窯業研究室

** 窯業研究室伊賀分室

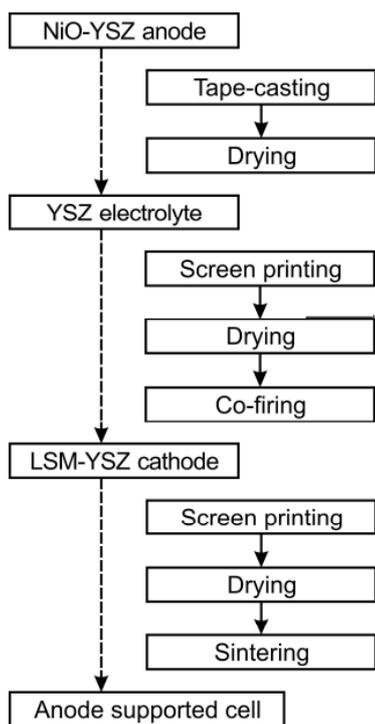


図1 燃料極支持型セルの成形プロセス

2. 2 テープ成形による燃料極グリーンシートの作製

テープ成形によって、NiO-YSZ グリーンシートを成形した^{4,6)}。秤量を行った NiO および YSZ をバインダー、可塑剤とともに遊星型ボールミルを用いて溶媒である水に分散させることでスラリーとした。分散には ZrO₂ ポットと ZrO₂ ボール（直径 10 mm）を用い、150 rpm のディスク回転（公転）速度で 180 分間運転を行った。その後、消泡剤を加え 10 分間運転を行い、さらにスターラーを用いて減圧下で攪拌しながら 10 分間脱泡を行うことで成形用のスラリーとした。得られたスラリーをドクターブレード式シート成形機によって離型剤付 PET フィルム上に成形した。この際、シート送り速度を 0.6 m/min とし、塗工厚（ギャップ）を 1 段目 2000 μm、2 段目を 1250 μm とした。成形したシートを室温で乾燥させた後、80 °C で完全乾燥させた。得られたグリーンシートをスクリーン印刷用に 120 mm 角にカットした。また、焼成時における固体電解質との熱収縮の整合性を検討するために 30 mm 角にカットしたシートも作製し、所定の温度での焼成前後の大きさから収縮率を求めた。さらに、仮焼（脱脂）温度を決定するために、燃料極グリーンシートの熱分析装置による TG-DTA 測定を行った。

一部の試料には造孔剤としてグラファイト（鱗状、D₅₀=7.8 μm）を加えたスラリーも調製し、グラファイトの添加による収縮率、吸水率、嵩密度の変化について評価を行った。この際、測定用の液体としてケロシンを用い、嵩密度はアルキメデス法によって求めた。

2. 3 スクリーン印刷による固体電解質および空気極の作製

固体電解質である YSZ を 120 mm 角の NiO-YSZ グリーンシート上に直径 115 mm の円形となるようにスクリーン印刷機を用いて印刷した⁷⁾。スクリーン印刷用のインクとして YSZ、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によってディスク回転（公転）速度 300 rpm で 30 分間分散させたものを用いた。スクリーン印刷のスクリーン紗として、ステンレス製の 360 メッシュ（線径 16 μm、オープニング 55 μm）のものを用い、欠陥を無くすために方向を変えながら 4 回もしくは 6 回印刷と乾燥を繰り返した。印刷後の NiO-YSZ/YSZ シートを直径 105 mm の円形にカットし、共焼結を仮焼（脱脂）と本焼成の 2 段階で行った。

次に、空気極を La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3.8} (LSM) と YSZ の混合物をハーフセル上にスクリーン印刷機を用いて直径 60 mm の円形となるように印刷を行った。スクリーン印刷用のインクとして、自動乳鉢を用いて LSM および YSZ (LSM:YSZ=50:50) をビヒクル、溶媒（α-テルピネオール）とともに混練したものを用いた。スクリーン印刷後、1250 °C（昇温速度 300 °C/h）で 4 時間焼成することで直径 80 mm の円盤状セルを得た。得られたセルの断面を走査型電子顕微鏡（SEM）によって観察し、電極の多孔性や電解質の緻密性について評価を行った。また、3 点曲げ試験によるセル強度および反りの評価を行った。

2. 4 セルの発電特性の評価

試作したセルの電流・電圧（I-V）特性をポテンシヨノガルバノスタットを用いて測定した⁸⁾。発電特性の評価用のセルは、集電効率を上げるために空気極上に白金ペーストをスクリーン印刷し、850 °C で 30 分間焼成したものを用いた。測定は、0 A から 20 A まで 0.5 A 毎に段階的に電流を変化させ、各電流で 30 秒間保持した状態での電圧値（最後 10 秒間の平均値）を計測することで行った。この際、酸化ガ

スとして空気、燃料ガスとして常温で加湿した水素を用い、流量をそれぞれ 600 mL/min とした。また、セルの測定温度は 700~800 °C とした。

3. 結果と考察

3. 1 セル作製方法の最適化

図 2 にグラファイトを添加していない NiO-YSZ グリーンシートの熱分析結果を示す。この図から、成形助剤の燃焼によると思われる重量減少と発熱が 500 °C 付近まで続いた。このことから、500 °C 以上で焼成することで脱脂できることが分かった。

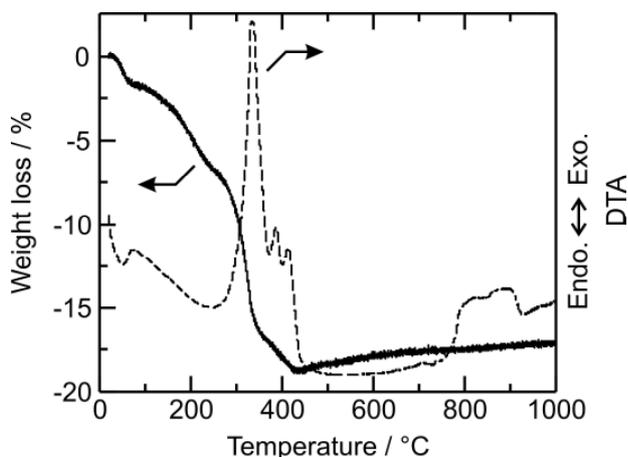


図 2 NiO-YSZ グリーンシートの熱分析結果

次に、図 3 に 800~1400 °C (昇温速度 50 °C/h) で焼成したときの YSZ および NiO-YSZ グリーンシートの収縮率の変化を示す。ここで、YSZ グリーンシートは、水系スラリーを用いて NiO-YSZ グリーンシートと同様に成形したものである。この図から、YSZ グリーンシートは、1200 °C 以下の焼成によってほとんど収縮しないことが分かった。一方、造孔剤を添加していない NiO-YSZ グリーンシートでは、1200 °C の焼成によって大きくシートが収縮した。また、グラファイトを添加した NiO-YSZ シートでは、添加していないシートとほぼ同様の傾向を示したが、1000 °C 付近での収縮率は大きくなった。これは、グラファイトが 900 °C 付近で燃焼することで、添加していない場合よりも低い温度で収縮の変化が始まったためであると思われる。以上の結果から、燃料極と固体電解質の共焼結を 1100 °C の仮焼と、重石を乗せた状態での 1400 °C の本焼成で行うこととした。

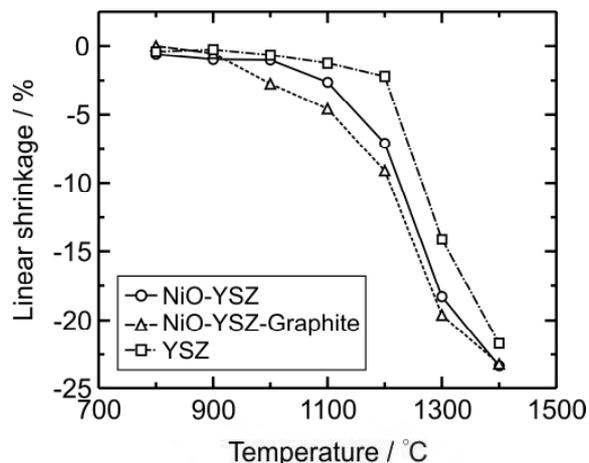


図 3 NiO-YSZ および YSZ グリーンシートの焼成による収縮率の変化

3. 2 造孔剤添加の効果

図 4 に造孔剤としてグラファイトを添加した際の吸水率と嵩密度の変化を示す。ここで、添加量は原料粉末 100 重量部に対するものである。この図から、グラファイトの添加によって吸水率は増加し、嵩密度は減少することが分かった。このグラファイトの添加範囲では、グラファイト添加による焼成時の収縮率の違いはほとんどなく、収縮率には影響を与えないが造孔剤としては機能しているものと考えられる。本研究では、水系スラリーを用いて燃料極を成形しているため、溶媒である水にグラファイトが分散し難く、その結果、成形性も劣ってくることから、最終的にスラリーへのグラファイトの添加を 4 重量部と決定した。

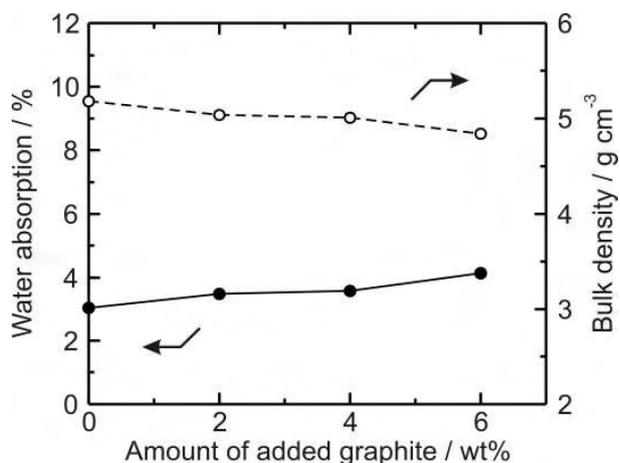


図 4 グラファイトの添加による吸水率と嵩密度の変化

3. 3 試作したセルの評価

図5に試作したセルの外観の写真を示す。セルの直径はおよそ 80 mm であり、水系テープ成形とスクリーン印刷を組み合わせることでセルを作製することができた。また、試作したセルの反りは 400 μm 以下であり、熱収縮を整合させることで、セルの反りの発生を抑制できた。さらに、3点曲げ試験によるセルの強度は平均で 165 MPa であり、十分な強度を有していることが分かった。

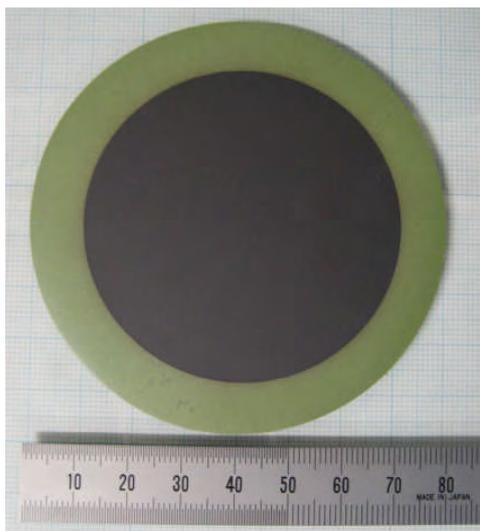


図5 試作したセル外観の写真

次に、図6にスクリーン印刷回数を変えて作製したセルの断面（還元後）の SEM 像を示す。ここで還元後とは、燃料極の NiO が水素によって還元された後であることを表す。試作したセルは、緻密な固体電解質と多孔質な空気極および燃料極で構成されていた。また、固体電解質の厚さは、スクリーン印刷回数が4回と6回でそれぞれ 10, 15 μm 程度であり、スクリーン印刷回数に比例して固体電解質の厚さは大きくなった。

図7に燃料極に造孔剤を添加し、固体電解質を4回スクリーン印刷で作製したセルの I-V および電流-電力 (I-W) 曲線を示す。この図から、出力密度はセルの運転温度の上昇に伴い大きくなり、800 $^{\circ}\text{C}$ では 0.32 W/cm^2 の出力密度が得られた。また、開回路電圧はおよそ 1.1 V であり、緻密な固体電解質からのガスのリークはほとんどないと考えられる。

表1に試作したセルの発電性能をまとめる。造孔剤の有無や固体電解質のスクリーン印刷回数による出力密度の大きな違いはなく、今回試作したセルでは、最大で 0.33 W/cm^2 の出力密度が得られた。

結果的に、4重量部の造孔剤の添加ではセル性能への大きな影響はなく、また固体電解質の厚さもセル出力に影響を与えなかった。このことから、試作したセルでは、他に出力密度を支配する要因があるものと推察される。

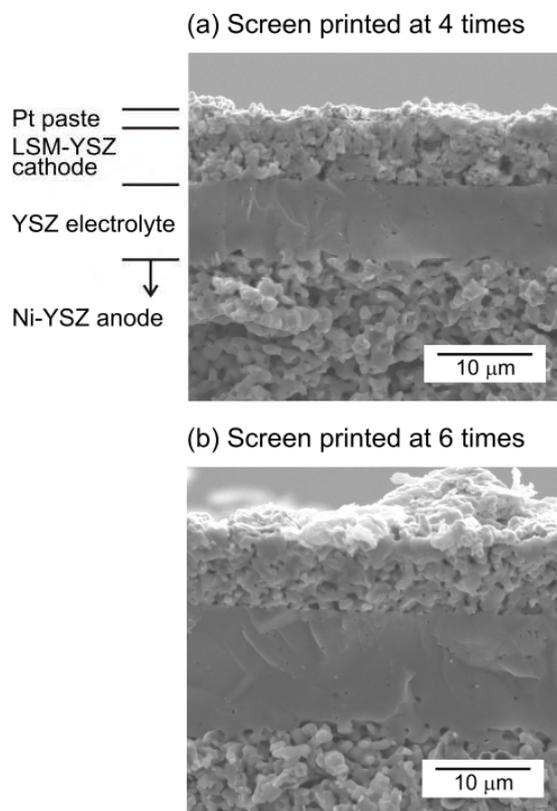


図6 試作したセル断面の SEM 像

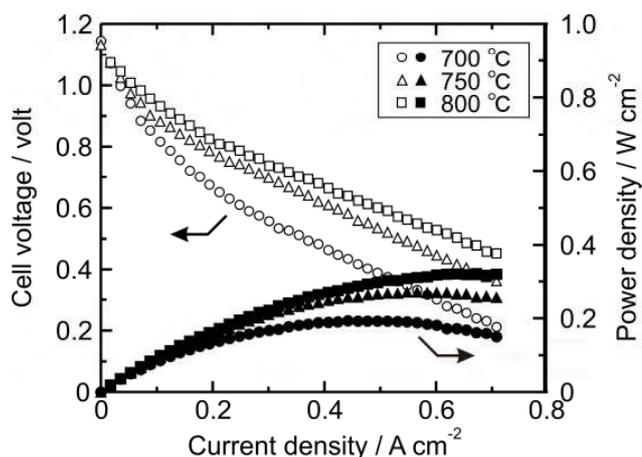


図7 試作したセルの発電特性の一例

表 1 試作したセルの 800 °Cにおける出力密度

Electrolyte Number of screen printing	Anode Pore former	Power density, W/cm ²
4 times	Without	0.33
4 times	With	0.32
6 times	With	0.32

4. まとめ

次世代の燃料電池として期待される SOFC において、環境に配慮した水系スラリーを用いたセル作製に取り組み、テープ成形によって成形した燃料極に、スクリーン印刷で固体電解質と空気極を印刷することで燃料極支持型セルの作製を行った。この際、焼成時の収縮挙動を制御することで、反りがほとんど生じない直径 80 mm のセル作製に成功した。また、セルの出力密度として 0.33 W/cm² を得ることができた。

謝辞

本研究は、経済産業省「地域新生コンソーシアム研究開発事業」の委託事業として行われました。ここに、記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) N. Q. Minh : "Ceramic Fuel Cells". J. Am. Ceram. Soc., 76, p563-588 (1993)
- 2) F. Snijkers et al. : "Aqueous tape casting of yttria stabilized zirconia using natural product binder". J. Euro. Ceram. Soc., 24, p1107-1110 (2004)
- 3) M. P. Albano et al. : "Aqueous tape casting of yttria stabilized zirconia". Mater. Sci. Eng. A, 420, p171-178 (2006)
- 4) R. Moreno : "The Role of Slip Additives in Tape casting Technology Part I—Solvents and Dispersants". Am Ceram. Soc. Bull., 71, p1521-1531 (1992)
- 5) R. Moreno : "The Role of Slip Additives in Tape casting Technology Part II—Binders and Plasticizers". Am Ceram. Soc. Bull., 71, p1647-1657 (1992)
- 6) R. E. Mistler : "Tape Casting: Past, Present, Potential". Am Ceram. Soc. Bull., 77, p82-86 (1998)
- 7) P. V. Dollen et al. : "A Study of Screen Printed Yttria-Stabilized Zirconia Layers for Solid Oxide Fuel Cells". J. Am. Ceram. Soc., 88, p3361-3368 (2005)
- 8) 橋本真一ほか : "電気化学：測定と解析のてびき". Electrochemistry, 75, p426-432 (2007)