

J056053

SOFC 燃料極内における Ni と YSZ の配列制御

品川 俊太^{*1}, 長藤 圭介^{*2}, 鹿園 直樹^{*3}, 関谷 要^{*1}, 尺田 将喜^{*1}, 濱口 哲也^{*2}, 中尾 政之^{*2}

Control of an array of Ni and YSZ in an anode of SOFC

Shunta SHINAGAWA^{*1}, Keisuke NAGATO, Naoki SHIKAZONO, Kaname SEKIYA,
Masaki SHAKUDA, Tetsuya HAMAGUCHI and Masayuki NAKAO

^{*1} The University of Tokyo, Dept. of Mechanical Engineering,
Hongo 7-3-1, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656 Japan

Solid oxide fuel cells (SOFCs) consist of three layers; a cathode, an electrolyte and an anode. The anode is made by three phases; Ytria-stabilized zirconia (YSZ), Ni and pore. In the anode, O^{2-} , electrons, and gases pass through in YSZ, Ni and pore, respectively. In conventional anode, the three phases are uniformly distributed and the structure is not always appropriate for the paths of O^{2-} , electrons and gases. Our purpose is increase of the generating efficiency of SOFCs by aligning the three phases in the direction of thickness. When Ni, YSZ and pore phases are aligned, resistance of electron, O^{2-} and gases are improved. In this study, we propose a novel method in which Ni particles are aligned by a magnetic field. The cross section of the anode is observed by scanning electron microscopy. The length of connection in the thickness direction of Ni particles with magnetic field was longer than that with non magnetic field. The maximum power density with magnetic field was at most 1.6 times as high as that with non magnetic field.

Key Words : Solid oxide fuel cell (0527) , Magnetic property (0618) ,

1. 研究背景

燃料電池は化学エネルギーを直接電気エネルギーへと変換する発電システムであり、熱機関を用いた発電システムに比べて効率が低い。燃料電池の一種である固体酸化燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) は、他の燃料電池に比べて発電効率および燃料利用率が高い。SOFC は空気極、電解質、燃料極の三層で構成されている。

SOFC の燃料極はイットリア安定化ジルコニア (Ytria-stabilized zirconia: YSZ), Ni, 空隙の三相で構成されている。これらの三相が交わる三相界面 (Triple-phase boundary: TPB) で反応した酸化物イオン、電子、ガスは、それぞれ YSZ, Ni, 空隙内を移動する⁽¹⁾。

2. 研究目的と方針

本研究の目的は、SOFC の発電性能を向上させるため、燃料極内の Ni 粒子の配列を制御することである。従来の SOFC の燃料極は、Ni と YSZ が不均一に混合した混合体であり、Ni や YSZ が途切れる部分で電子や酸化物イオンの伝導が阻害され、伝導経路が長くなるというシミュレーション結果が鹿園らによって報告されている⁽²⁾。そこで、Ni や YSZ を厚さ方向に配列させれば、電子と酸化物イオンの伝導経路が短くなり、伝達抵抗が低減し、その結果、SOFC の発電性能が向上すると考えられる。

本研究では燃料極の厚さ方向に磁場をかけて Ni 粒子の配列を制御する。Ni は強磁性体であり、YSZ は磁性体ではない。磁場をかけることで Ni のみが磁気分極を起し、Ni 粒子同士が磁力で引き合い、磁石に付けた砂鉄

^{*1} 学生員, 東京大学 工学系研究科 (113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

^{*2} 正員, 東京大学工学系研究科

^{*3} 正員, 東京大学生産技術研究所

E-mail: shinagawa@hnl.t.u-tokyo.ac.jp

のように厚さ方向に配列すると考えられる。

3. 実験

本研究では、ボタン型の SOFC セルを用いて実験を行った。以下に SOFC ボタン型セルの作製方法を述べる。まず、Ni 粒子 (AGC セイメケミカル製, 平均粒径 $1\mu\text{m}$) と YSZ 粒子 (AGC セイメケミカル製, 平均粒径 $1.1\mu\text{m}$) を体積比 1:1 で混合した。次に、テルピネオールとメチルセルロースを質量比 100:3 で混合し、バインダを作成した。Ni-YSZ 混合粉とバインダを質量比 11:3 で混ぜ、YSZ 電解質 (厚さ $500\mu\text{m}$) 上に塗布した。この試料に対し、サマリウムコバルト磁石を用いて上下から磁場をかけ、 $300\text{ }^\circ\text{C}$ で 1 時間加熱してバインダを蒸発させた。試料に磁場をかけながら加熱することで、バインダの蒸発による粒子の配列の崩壊を防いだ。磁場の大きさは 240 mT , 360 mT , 450 mT の 3 種類である。磁石を取り外し、 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ で 3 時間加熱して Ni-YSZ を焼結し、燃料極を作製した。次に、電解質裏面にランタニストロンチウムマンガナイト (LSM) を塗布し、 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ で 3 時間加熱して焼結し、空気極を作製した。最後に、焼結時に酸化した燃料極内の NiO を水素雰囲気下で Ni に還元した。

この方法で作製した SOFC 燃料極の断面を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy: SEM) で観察し、燃料極内の Ni 粒子の配列の様子を観察した。

また、SOFC 評価試験装置 (BEL SOFC, 日本ベル株式会社製) を用いて、温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、5%加湿水素下において電流密度と燃料極-電解質間の電圧を測定した。測定結果から電流密度とパワー密度の関係を求めた。最小二乗法により近似曲線を算出し、最大パワー密度を見積もった。そして、磁場の大きさと最大パワー密度の関係を調べた。

4. 結果と考察

磁場をかけていない燃料極の断面の SEM 像を図 1 (a) に示す。図中の白い物質が Ni, 灰色の物質が YSZ, 黒い空間が空隙である。磁場をかけた 3 種類の燃料極は、磁場をかけていない燃料極と比較して Ni 粒子のつながりが厚さ方向に長くなった様子が観察された。その SEM 像を図 1 (b) (c) (d) に示す。磁場により Ni 粒子が磁気分極を起こして磁力で引き合い、Ni 粒子のつながりが厚さ方向に長くなったと考えられる。また、 450 mT では Ni 粒子の凝集が見られた。磁場を大きくすることで Ni 粒子同士の引力が強くなったために凝集したと考えられる。

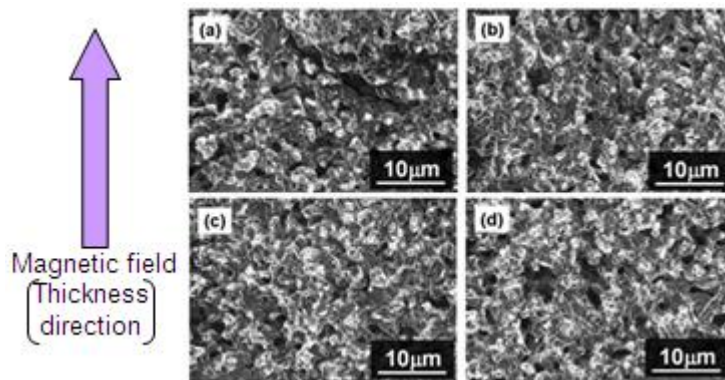


FIGURE 1, SEM images of cross sections of anodes with, (a) Non magnetic field, (b) 240 mT , (c) 360 mT , (d) 450 mT

電流密度とパワー密度の関係を図 2 に示す。図中に点線で示した曲線が近似曲線である。また、磁場の大きさと最大パワー密度の関係を図 3 に示す。最大パワー密度は、磁場なしと比較して、 240 mT , 360 mT , 450 mT の順に、1.3 倍, 1.6 倍, 1.1 倍となった。磁場により Ni 粒子のつながりが厚さ方向に長くなり、電子と酸化物イオンの伝導経路が短くなったため、導電抵抗が低減してパワー密度が増加したと考えられる。

360 mT 以下の磁場の大きさでは、磁場の大きさと最大パワー密度の間には正の相関がみられた。磁場を大きくすると Ni 粒子同士の引力が強くなって移動しやすくなる。その結果、Ni 粒子のつながりが厚さ方向に長くなった領域が増加し、電子と酸化物イオンの道電抵抗がより低減したと考えられる。

360 mT と 450 mT の磁場をかけたサンプルの比較では、磁場を大きくすることで最大パワー密度は小さくなった。測定後の燃料極断面を SEM で観察したところ、燃料極と電解質に剥離が見られた。剥離の原因は Ni-YSZ と

バインダの混合物を電解質上に塗布する際の接着度の違いによるものと考えられる。磁場を大きくすることで最大パワー密度は小さくなった原因は、燃料極の剥離による電解質から燃料極への酸化物イオンの伝導抵抗の増加と、Ni 粒子の凝集による TPB の割合の減少 の 2 つが考えられる。

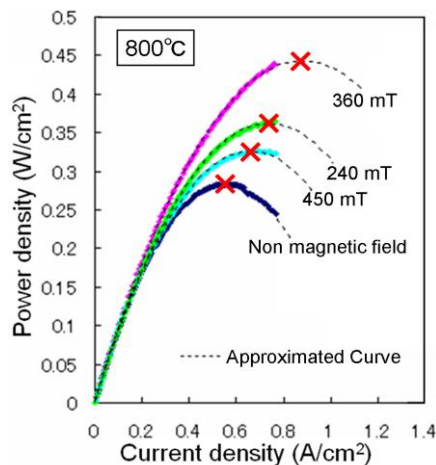


FIGURE 2, The relationship between the current density and the power density

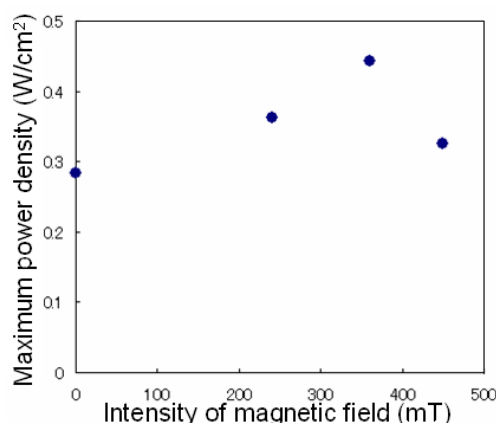


FIGURE 3, The relationship between the intensity of magnetic field and the maximum power density

5. 結論

本研究は、SOFC の発電性能を向上させるため、磁場を用いて燃料極内の Ni 粒子の厚さ方向への配列制御を試みた。そして、燃料極の断面を SEM で観察することで構造を観察した。また、SOFC の電流密度と燃料極—電解質間の電圧を測定し、最大パワー密度の算出を行った。その結果、以下の知見が得られた。

- 磁場をかけたサンプルは、磁場をかけていないサンプルと比較して Ni 粒子のつながりが厚さ方向に長くなった。ただし、450 mT の磁場をかけたサンプルでは、Ni が凝集した部分があった。
- 磁場をかけていないサンプルと比較して、磁場をかけたサンプルは最大パワー密度が最大で 1.6 倍にまで上昇した。

文 献

- (1) 江口浩一, “固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の開発と展望”, シーエムシー出版 (2005), pp. 2-3, pp152-160.
- (2) 鹿園直樹ほか, “SOFC 燃料極の三次元構造再構築と過電圧予測”, 燃料電池, Vol.9, No.4 (2010), pp. 97-102.