

ウエットブラスト加工処理を施した固体電解質を用いた燃料電池の特性評価

環境材料科学研究室 大峯康誠
指導教官 佐藤一則

1. 背景・目的

世界の莫大なエネルギー消費による化石燃料資源の将来的な枯渇ならびに化石燃料使用による地球温暖化等の環境への負荷が地球規模での問題として深刻化している。

新しいエネルギー利用法として最も注目されている技術が燃料電池である。イオン導電性を有する固体電解質を用いた固体酸化物型燃料電池 (SOFC) の開発が進められている。SOFC の電解質は、一般的にイットリア安定化ジルコニア ($Y_2O_3-ZrO_2$:YSZ) が用いられる。電解質による抵抗損失は、その厚さに比例し増大するため、電解質の薄膜化が望ましい。しかし、電解質支持型 SOFC では、燃料電池の機械的強度維持のために YSZ 電解質厚さが 300~500 μm に限られ、電解質抵抗の低減には限界があった。

新たな解決手法として、ウエットブラスト法を用いた加工により低抵抗化と機械的強度を兼ね備えた YSZ 電解質を作製する方法を考案した。ウエットブラスト加工法は、圧縮エア・水・研磨剤を同時に加工対象物に吹き付け、表面加工や洗浄を施す方法である。加工目的に合わせて混合する研磨剤の大きさや形状を選択し、噴射スピード等を変化させることで、加工力(表面研削・凹凸化)を自在にコントロールできる加工である。危険な薬品を使用しない物理的な工法のため、粉塵による作業環境悪化の改善も含めて、人や環境に優しい機械加工技術である。

本研究では、電解質支持型 SOFC に対してウエットブラスト加工法を用い、YSZ 電解質の機械的強度を損なうことなく電解質抵抗の低減化、および電解質・電極界面の接合状態の改善により、SOFC 性能の向上を図ることを目的とした。

2. 実験方法

2-1. 応力解析およびウエットブラスト加工ディスクの作製

未加工のディスクと加工を施したディスクに対して有限要素法による応力解析シミュレーションを行い、応力・ひずみ分布を評価した。未加工のディスクは直径 15 mm・厚さ 100 μm 、加工を施したディスクは加工部が直径 10 mm・厚さ 100 μm 、外周部が直径 15 mm・厚さ 1000 μm と設定した。縦と横のひずみ比を表すポアソン比は、対象物がセラミックス材料であることから、ひずみは極めて低いと判断し、0.3 とした。^[1]

ウエットブラスト加工は、粒径 14~15 μm の Al_2O_3 粒子を研磨剤とするウエットブラスト加工機を用いた。厚さ 400 μm の YSZ ディスク両端面の円縁部をマスキングし、ブラストエア圧力 0.25 MPa で 50 回ずつブラスト加工した。加工表面粗さを粗さ測定

器で測定した。

2-2. ウエットブラスト加工ディスクの電池性能評価

ウエットブラスト加工面が電池性能に与える影響を明らかにするため、加工済みディスクと未加工ディスクに対し、燃料極に Ni-YSZ サーメット型電極、空気極にペロブスカイト型遷移金属酸化物 ($(La_{0.85}Sr_{0.15})_{0.90}MnO_3$: LSM) を用いて単セルを構成した。作製した試料セルについて、600~850 における発生起電力測定、800 における放電電流密度・発生電力密度およびアノード、カソード分極抵抗の測定を行い、未加工セルと比較検討を行った。燃料ガスは H_2 : $100\text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 、酸素ガスは O_2 : $100\text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ をそれぞれ供給した。

3. 実験結果および考察

3-1. 応力解析および表面粗さ比較

有限要素法によって得られた応力分布図を図1に示した。均一厚さのディスクは全体的に、凹型に加工したディスクでは加工エッジ部に圧縮応力が発生していることがわかった。また、均一な厚さのディスクの縁は、凹型に加工したディスクに比べ、上下に大きくひずみを生じた。本シミュレーションにおける両ディスクの最大内部応力比 (σ_1 : σ_2) は約 30:1 であることがわかった。均一厚さを持つディスクに比べ、両端面円周部を残して同心円状の研削加工を施したディスクは、変形に対する高い抵抗を示した。本解析で比較した2つの試料に関する最

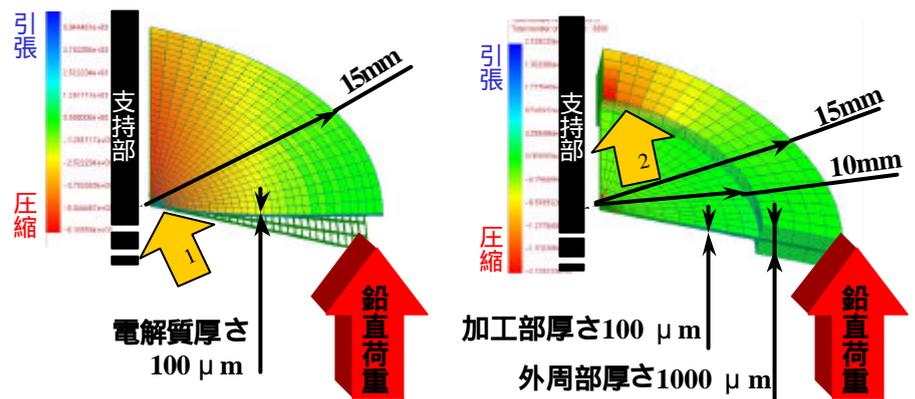


図1 有限要素法による応力分布

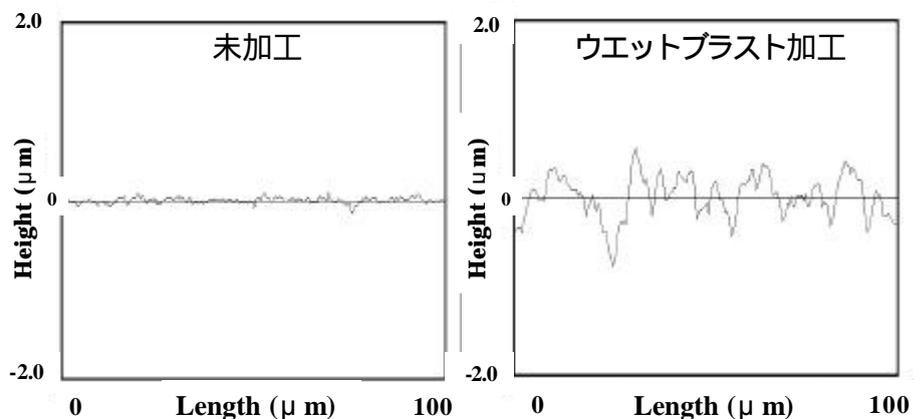


図2 加工表面粗さ

大内部応力比の差は、ジルコニア系電解質の変形に対する抵抗として、十分に満足できる結果である。

未加工ディスクとウエットブラスト加工によって得られたディスクの表面粗さを図 2 に示した。ウエットブラスト加工は未加工ディスクと比べて、凹凸が増し、より粗い表面もたらした。電極を接合した時、電極との接触性向上が期待できた。

3-2 . 電池性能比較

Ni-YSZ / YSZ / LSZ-YSZ の常温水蒸気添加における発生起電力の温度依存性を図 3 に示した。いずれのセルも温度上昇と共に発生起電力は低下し、理論起電力と良い一致を示した。ウエットブラスト加工ディスクが割れや亀裂を生じることなく両極の酸素分圧を保っていることが考えられる。

Ni-YSZ / YSZ / LSZ-YSZ の 800 における放電電流密度および発生電力密度測定を図 4 に示した。ウエットブラスト加工を施したセルは、未加工のセルと比較して高い電池性能を示した。また、アノード・カソード過電圧を図 5 に示した。カソード過電圧にはウエットブラスト加工の効果は見られなかったが、アノード過電圧は未加工の 1/6 程度に低減した。横軸に温度の逆数

(T^{-1})、縦軸にアノード・カソード分極抵抗の逆数 (R_p^{-1}) をとったアレニウスプロットを図 6 に示した。 R_p^{-1} はほぼ直線に乗った。アノード反応における見かけの活性化エネルギーは、双方のセルとも、ほぼ同じ値を示した。この結果は反応機構が変化したのではなく、反応面積が増大したことを示すと考えられる。カソード反応に対する R_p^{-1} のアレニウスプロットは、ほぼ直線を示したが、その値はアノード反応に比べて極端に低く、その活性化エネルギーは未加工セルとブラスト加工セルに対して異なった値を示し、ウエットブラスト加工処理がカソード界面に及ぼす優位性を判断するには困難であった。

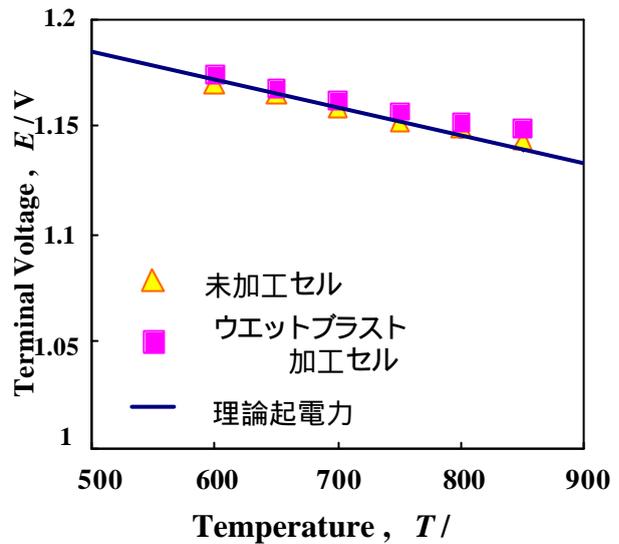


図 3 水蒸気添加における発生起電力測定

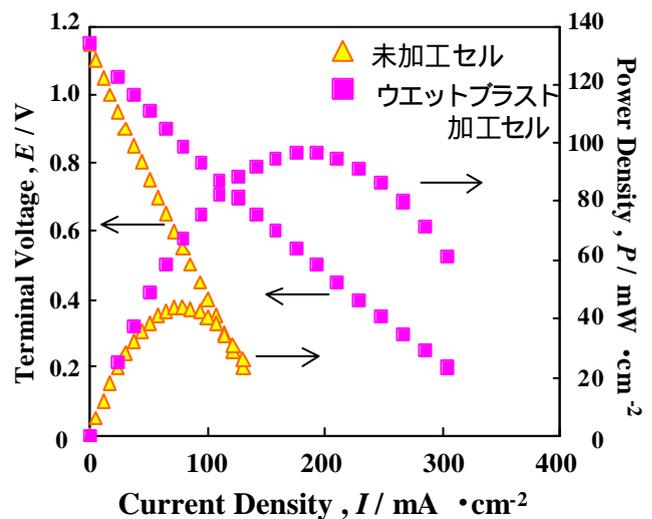


図 4 800 における放電電流密度および発生電力密度測定

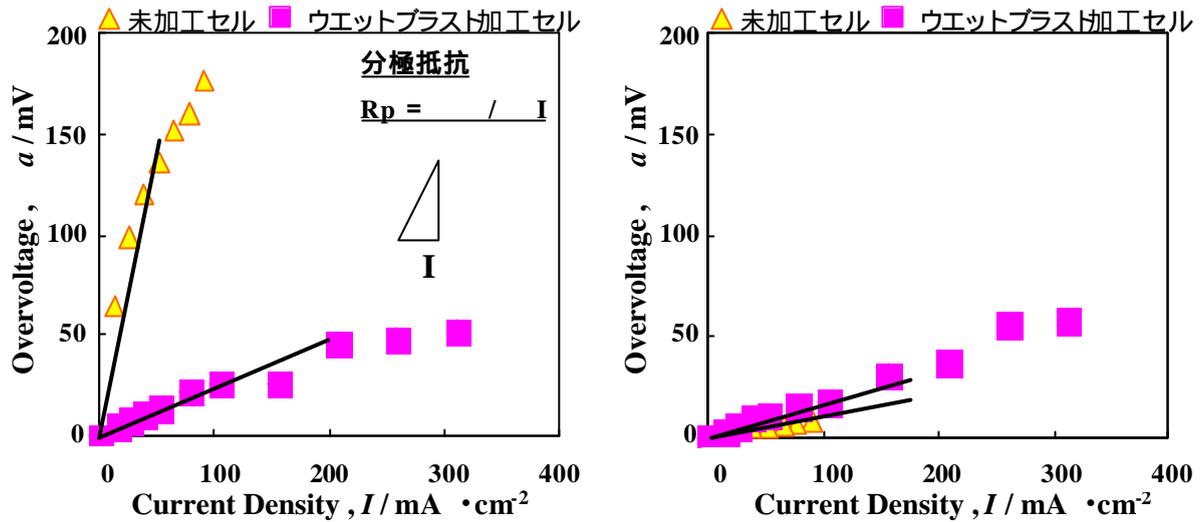


図5 アノード(左)・カソード(右)過電圧

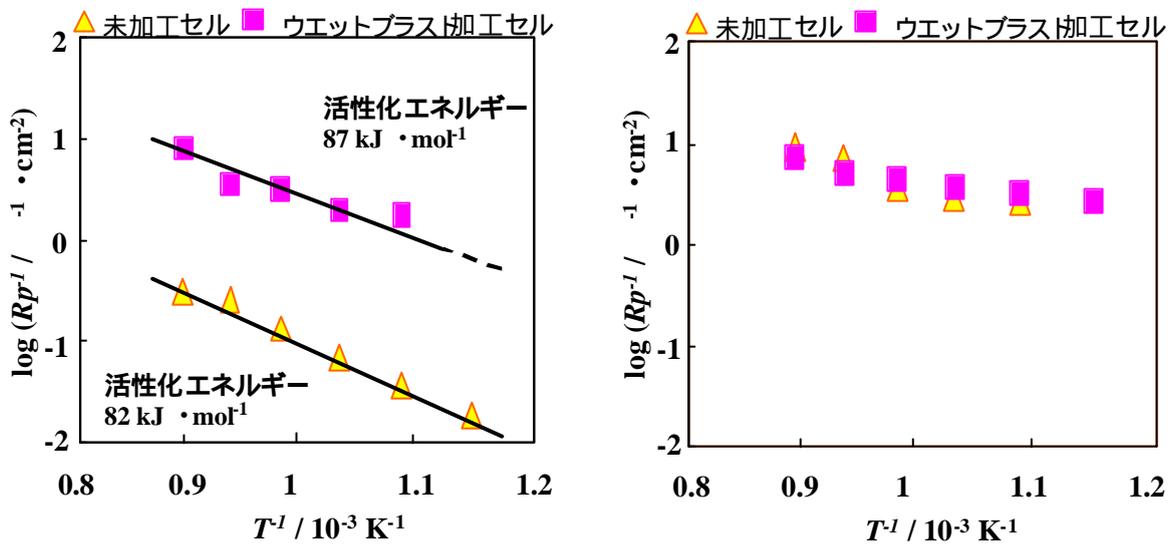


図6 アノード(左)・カソード(右)分極抵抗のアレニウスプロット

4. 結論

- ・ ウエットブラスト加工処理は、マスクのパターニングによる強度維持や複雑なセラミックス加工への応用が期待できる。
- ・ ウエットブラスト加工処理した電解質ディスクを用いた燃料電池は、未加工セルと比べて高い発電性能を示した。
- ・ ウエットブラスト加工はジルコニア系電解質に対する加工技術の新たな選択肢となり、SOFC性能向上に寄与することを示した。

5. 参考文献

- 1) J. Matter. Sci., 28(1993)4681-4688.