

修士論文概要書

Summary of Master's Thesis

Date of submission: 01/20/2017

専攻名（専門分野） Department	総合機械工学専攻	氏 名 Name	島本 幸昌	指 導 教 員 Advisor	中垣 隆雄 印 Seal
研究指導名 Research guidance	エクセルギー工学	学籍番号 Student ID number	CD 5215B033-0		
研究題目 Title	3D プリンタを用いた SOFC の作製 ～インクジェットによるマイクロスケール積層体の造形～				

1. 緒言

近年、地球温暖化が問題視され、高度エネルギー利用が可能な燃料電池コージェネレーションシステムの普及が期待されている。燃料電池のうち、固体酸化物形燃料電池（SOFC: Solid Oxide Fuel Cells）は発電効率が非常に高く将来も有望なパワースourceとして期待されており、SOFC のさらなる普及のために出力密度の向上で電池材料の使用量を削減し、原材料費を抑えて SOFC のコストダウンを達成することが重要となる。

出力密度の向上には、酸化物イオン、電子、燃料および酸素ガスの反応・輸送における抵抗に起因する過電圧を低減する必要がある。本研究室で用いる SOFC の多孔質体の Ni 燃料極と緻密な GDC (Gadolinia Doped Ceria) の電解質の界面に反応ガスが到達できる空隙が介在することで三相界面 (TPB: Triple Phase Boundary) 形成され、これらのネットワークが分断されていない有効な場でのみ電気化学反応が生じる。従来の混合法やディップコート法で Ni/GDC 比を変化させた AFL (Anode Functional Layer) をアノード-電解質の界面に介挿することで TPB が 3 次元的に拡張され、2.2 倍の最大出力密度の向上を確認した。このため発展著しい 3D プリンタを用いて TPB の微細構造をボクセル単位での設計通りに作製することで飛躍的な性能向上が期待できる。今年度はマテリアルインクジェット式の 3D プリンタ「Dimatix」によって SOFC の微細構造作製の礎を築くべく、有効な TPB の形成を目的とした作製方法を確立し、マイクロスケール積層体を造形した。

2. マイクロスケール積層体の造形

2.1 空隙補填材の追加

コストの観点から、NiO・GDC スラリーの 2 液のみで作製できることが望ましい。しかしながら、図 1 に示すような理想的な TPB を形成するボクセルモデルの実現には、1 層ごとの積層体に液垂れや空隙の閉塞がなく、ネットワークが断絶しない形状である必要があり、2 液のみでの作製は困難と判断した。そこで図 2 に示すように、焼結過程で揮散する最適な空隙補填材を探索し、インクジェットで同様に積層することで空隙のネットワークを確保しながら有効な TPB の形成を目指す方針とした。

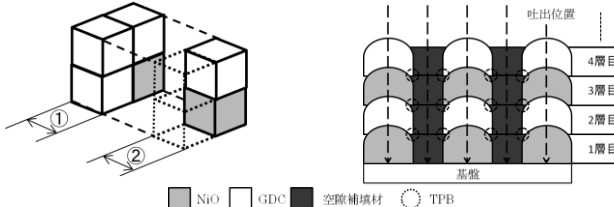


図1 ボクセルモデル【2×2×2μm】 図2 インクジェット式 3D プリンタによる作製方法（位置②）

2.2 有効な TPB の形成

インクジェット式 3D プリンタによる有効な TPB の形成には同種粒子間に不断のネットワークが形成された上で、さらに異種粒子間に形成される TPB の形成が必要である。それぞれの必要事項の達成を阻害する課題に対し、その原因と対策を図 3 の通り整理した。さらに、それぞれの対策の効果を評価する項目と評価法を含む数値化した指標を考案・設定し、影響を与える操作可能なパラメータをスラリー・制御・UV 硬化樹脂に分けて列挙するとともに、連動して影響を受ける従属的なパラメータを紐付けた。

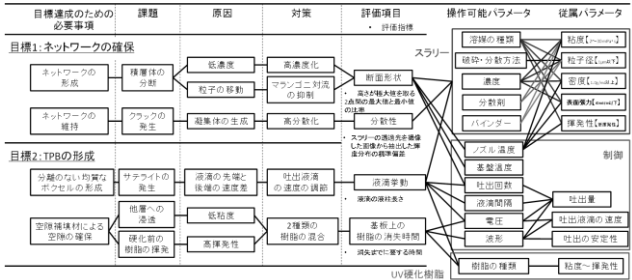
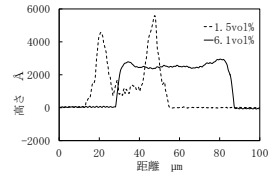


図3 マイクロスケール積層体の造形法の整理

(1) ネットワークの確保

ネットワークの形成および焼結後の形状の維持は、積層体の分断とクラックの発生が課題であり、積層体の断面形状の均質性とスラリーの分散性^[1]が評価項目となる。対策としてスラリーでは高濃度化しつつ分散性を高め、制御では対流を抑制するためにノズルと基盤を等温とした。高濃度化において最も影響を受ける従属パラメータは粘度である。制御面ではノズル温度の高温化でも粘度の維持が可能だが、溶媒の揮発に起因するノズルの閉塞の懸念が高まる。このため、ノズル温度を 30℃ に固定した上で、吐出可能な粘度域を維持するように溶媒とバインダーの選定から見直ししながら、濃度の増大を試みた。分散性は直接観察法^[2]により評価し、凝集体の生成に寄与する分散剤とバインダーの添加量を分散性が極大値を示す量に決定した。その結果、濃度は 1.5vol% から 6.1vol% まで増加したにもかかわらず、高分散で吐出可能なスラリーを実現した。液滴間隔 50μm で作製した積層体を表面粗さ計で測定した結果を図 4 に示す。高濃度の方が断面形状は均質化されており、単一ボクセルの積層体の分断が見られなかった。この図 4 濃度による断面形状の変化積層体を 1350℃ で焼結後に SEM で観察したところ、クラックは発生せず、ネットワークの確保が可能となることを確認した。



(2) TPB の形成

TPB の形成には、分離のない均質なボクセルの形成と空隙補填材による空隙の確保が必要である。前者においてはサテライトの発生が課題であり、液滴挙動が評価項目となる。サテライトの発生は吐出液滴の先端と後端の速度差に起因するため、対策として、一旦速度差が最大となる電圧 40V（最大値）において波形を調節することで吐出安定性を確保しながら、電圧を下げることで液滴の速度差を解消することとした。速度差を液柱長さに変換し、その変化でサテライトの有無を評価した。一方、制御値不変でも基板上にサテライトが発現しないことを確認した。後者においては他層への浸透および揮発による消失が課題であり、対策として空隙補填材に増粘および低揮発性の特徴の付与を狙い、2 種類の樹脂を混合した UV 硬化樹脂を用いた。空隙の位置へ空隙補填材を吐出し、UV で硬化させた結果、調整後の樹脂は上記の課題を克服した。これらの完成した 3 種類のマテリアルをインクジェットで吐出した結果、図 3 の目標をクリアする図 2 のような多層構造の有効な TPB の形成が可能となった。

[1] 柳 炳機ら、デブ形成に用いる水系アルミナスラリーの流動特性、名古屋工業大学、セラミック、vol.101 No.6、643-648(1993)

[2] 浅井 一輝ら、懸濁液中の粒子集合状態の直接観察・評価、JSoc Powder Technol.Japan、48、518-525(2011)