

# 修士論文概要書

Summary of Master's

ThesisDate of submission: 01/15/2019

専攻名 (専門分野) Department	総合機械工学専攻	氏名 Name	藤田 大慧	指導員 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 5217B101-9		
研究題目 Title	3D プリントを用いた SOFC の作製 ～多孔質電極と緻密電解質による微細構造の実装～				

## 1. 緒言

燃料電池の中でも固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell, 以下 SOFC)はスケールによらず発電効率がよく、分散電源として有望であるが、製造コストが高く、普及の障害となっている。JST-LCS<sup>[1]</sup>によると、SOFCのコストは原材料費の割合が圧倒的に大きく、生産台数が伸びても固定的で低下しないとされている。SOFCの出力密度を向上させることができれば電池材料の使用量を減らし、原材料費の大幅な低減によるコストダウンが可能である。SOFCの燃料極構造は電極材の微粒子と1 $\mu\text{m}$ 程度の中心細孔径をもつ多孔質体の界面に電解質微粒子が共焼結された非常に薄い電解質のみの緻密層が形成され、片面の空気極に接合している。電池反応は電子、酸化物イオン、燃料ガスの3つのネットワークが途切れなく出会う場である有効な三相界面(Triple Phase Boundary 以下 TPB)にのみ生じ、その形成状態は活性化過電圧と発電性能に大きな影響を与える。微細構造を3Dプリンタで立体的に形成すれば、有効なTPBの増大と出力密度の向上が見込める。本研究では電極材、電解質材のマテリアルの3Dプリンティングによる微細構造を有する平板型SOFCの作製手法の確立を目指す。

## 2. インクジェットプリンタによる微細構造

本研究では市販の3Dプリンタ Dimatix に電極・電解質材の微粒子を溶媒に分散させたインクを装填し、ピエゾ素子によるインクジェットで微細構造を作製する。Dimatixのステージ解像度は $\pm 25\mu\text{m}$ であるが、ノズルから吐出された液滴が基盤に着弾すると水平方向に広がり、約 $50\mu\text{m}$ の径になる。着弾後、インクの溶媒が揮散し微粒子のみが留まることで構造物が成形されるため、積層体の最小の幅・厚みは着弾後の径・インク濃度に依存する。したがって構成単位は径 $50\mu\text{m}$ の円盤となるが、厚みは濃度を可能な限り高めたインクでも $1\mu\text{m}$ 程度になるため連続的な吐出による描画では幅方向にアスペクト比の大きい線状の積層体となる。

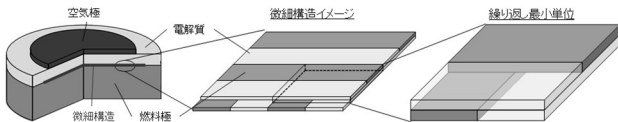


図1 微細構造モデル図

Dimatixによる実装可能な微細構造を図1に示す。同図では燃料極および電解質の線が井桁状に配置されているものである。従来のDipコート法では有効なTPBが燃料極・電解質界面にのみ存在し、有効率も60%程度であったが、図1では立体の側面にも拡張され、見かけの有効率も100%である。仮に燃料極・電解質の線幅、線厚みがそれぞれ $50, 2\mu\text{m}$ で微細構造を2層積層した場合は、界面の密度は未介挿モデルと比べて2.86倍となる。

## 3. 数値計算による過電圧予測

### 3.1 計算モデル

SOFCの性能向上のためにはTPB密度のみならず各輸送抵抗を考慮した設計が必要である。本研究で作製する微細構造は燃料極と電解質の線幅・線厚みが変更可能なパラメータとなっている。これらのパラメータが過電圧に与える影響を調査すべく汎用シミュレーションソフトウェアであるCOMSOL

Multiphysicsを用いて微細構造・燃料極間における過電圧予測をした。計算モデルでは燃料極・電解質界面でのみButler-Volmer型の反応が生じるとし、局所平衡を仮定した。境界条件は各集電面で一樣電流を与え、全圧一定で燃料極の集電端面で一樣のガス濃度を与えた。

### 3.2 過電圧の予測結果

Dimatixで作製可能な構造物を考慮し線幅は100, 50, 25 $\mu\text{m}$ 、線厚み2, 4, 6 $\mu\text{m}$ をパラメータとして計算をした。結果を図2および、図3に示す。線幅に対して、線厚みの影響は小さいが、酸化物イオンの面内の輸送によるものと考えられる。酸化物イオンの輸送抵抗は電子の輸送抵抗よりも格段に大きく過電圧上昇の主要因となるが、Dimatixのようなインクジェット式で作製できる微細構造は線厚さに対する線幅のアスペクト比が大きくなるため、可能な限り面内の解像度を上げることが必要である。

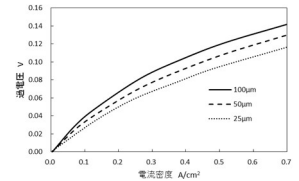


図2 線幅の影響

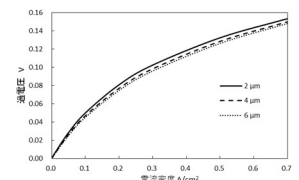


図3 線厚みの影響

## 4. 微細構造の実装

### 4.1 微細構造の積層

微細構造のSOFCへの実装手順は①燃料極上に微細構造を積層して $900^\circ\text{C}$ で焼結、②その上に電解質をDipコートして $1350^\circ\text{C}$ で共焼結、③さらに空気極を塗布して $1100^\circ\text{C}$ で焼結させることで得る。この工程において微細構造が各ネットワークパスを確保し、電解質層が焼結後もクラックフリーでクロスリーク防止機能の維持が求められる。図4に微細構造を燃料極上に積層した①段階での顕微鏡写真を示す。同図に見るように、クラックの発生はなく、微細構造の積層に成功した。

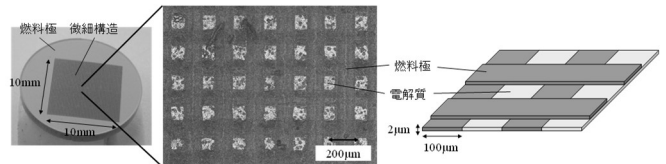


図4 燃料極上に積層した微細構造

### 4.2 電解質の焼結

②の段階で電解質を共焼結させたところ、電解質にクラックが生じ、燃料極表面の性状が原因と推定された。そこで、造孔剤をセルロースからより粒径と分布域が小さいアクリル粒子に変更することで、平滑化を試みた。平滑化後の燃料極を用いた②の段階後の顕微鏡写真を図5に示す。同図より電解質層にもクラックは確認されず、その後③の段階まで成功したことから、3Dプリンタを用いた図1のSOFCの作製工程の手法を確立した。



図5 電解質表面(焼結後)