

修士論文概要書

Summary of Master's Thesis

Date of submission: 01/15/2021

専攻名 (専門分野) Department	総合機械工学専攻	氏名 Name	石川 悠哉	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 5219B010-9		
研究題目 Title	ネガポジ法を用いた付加製造技術による SOFC 用三相界面井桁構造の作製				

1. 緒言

固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cells, 以下 SOFC) は他の燃料電池と比べ発電効率がよく、分散型電源として期待されているが、製造コストの削減が課題となっている。コストの内訳として原材料費が多くを占めており、生産台数によらず固定的である^[1]ことから、SOFC のさらなる普及には単セル出力密度の向上による発電出力当たりのコスト削減が重要である。SOFC における電気化学反応は、電子、電解質、ガスの三相からなるネットワークがそれぞれ途切れなく存在する有効な三相界面 (Triple Phase Boundary, 以下 TPB) でのみ生じる。しかし、既存の SOFC では、アノード・電解質界面に平面的に TPB が形成されており、それぞれのネットワーク有効率も低い。したがって、有効な TPB 密度を向上できれば、出力密度が向上する。昨年度までは、インクジェット式 3D プリンタにより電極・電解質材料を直接吐出し、多孔質電極と緻密電解質が格子状に積層された機能層をアノード・電解質間に作製することで有効 TPB 密度向上を目指していた。しかしながら、インクジェット式の欠点として吐出可能なスラリーの濃度・粘度に制限がある上、吐出したスラリーがノズル径の 21.5 μm に対し着弾時には 50 μm にまで広がることにより、高精細化と作製工程の効率に限界がある。また、作製工程の効率化のため、ノズル数増加によって高速化を図っても、多数のノズルに閉塞などトラブルの発生率も高くなるなど、製造工程での障害も予測される。

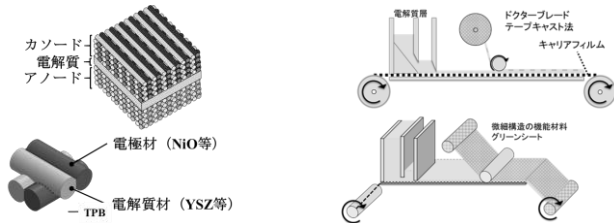
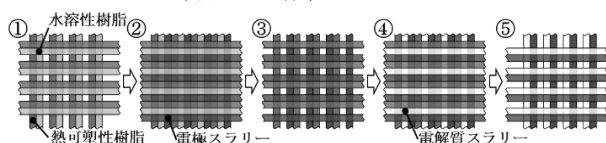


図 1 井桁構造電極モデル図 図 2 ロール to ロールでの製造
そこで本研究では、インクジェット式に代わる新たな付加製造技術を用い、図 1 のような井桁構造の三相界面を有する SOFC の作製工程の確立を目指す。井桁構造は、TPB を立体的に拡大するだけでなく、構造内の各部材の配合比や配置の粗密によって複数の輸送現象における律速過程の緩和が可能である。大量生産においては、焼結前の三相界面井桁構造をグリーンシートとして提供することで、図 2 のようなロール to ロールでの製造が可能となり、セルスタックの二次元生産により高速かつ製造コストの低減が期待できる。

2. ネガポジ法による井桁構造作製方法



- ① 熱可塑性樹脂と水溶性樹脂で隙間を開けたネガを作製。
- ② ①に電極スラリーを充填・乾燥。
- ③ 湯浴して水溶性樹脂のみを溶解。
- ④ ③に電解質スラリーを充填・乾燥。
- ⑤ 焼成。

図 3 ネガポジ法の概要

本研究では、出願済みの特許 (PCT/JP2018/46527) に基づき図 3 に示すネガポジ法と称する方法により電極・電解質 2 種部材の井桁構造体を作製する。付加製造技術を用いて特性の異なる 2 種類の樹脂で井桁状に成形したネガに対して、①~④で段階的に電極・電解質材料のスラリーの充填とネガの除去を繰り返すことで、三相界面となる井桁構造を作製する。

3. 具体的な作製方法の確立

3.1 電極材料スラリーの充填法~焼結までの事前検討

ネガは熱溶解積層方式の 3D プリンタにより作製した。材料は、スラリーの充填・焼結テスト用に熱可塑性樹脂のポリ乳酸 (PLA) とし、PLA と間隙がそれぞれ 500 μm で交互に並ぶ井桁構造を形成する。この後の湯浴による水溶性樹脂ポリビニルアルコール (PVA) のネガ材除去工程時にスラリーが分散しないようにする必要がある。そこで、スラリーは電極材料 NiO を分散質とし、分散媒に n-メチルピロリドン (NMP)、バインダーに疎水性のポリビニルブチラール (PVB) を採用した。また、充填方法は高濃度高粘度スラリーに対して容易かつ効果的なスキージングを採用した。インクジェットと大きく異なるのはスラリーの高濃度化であり、非ニュートン流体の粘性を示す。昨年度、ネガの間隙を模擬したスリットを加工したアクリル樹脂製マスクを用い、実験的に高濃度スラリーの作製についての基礎情報を得ている。その知見に基づき、スラリー濃度を 82.8wt%、バインダー添加量を 10wt% と決定し、充填・乾燥工程後の断面観察により、図 4 の通り完全な充填に成功した。また、PVB と PLA の熱分解温度を考慮し、焼結温度である 900 $^{\circ}\text{C}$ まで 1.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 一定速度での昇温中に、350 $^{\circ}\text{C}$ ~450 $^{\circ}\text{C}$ を 12 時間かけ昇温する工程を設け、ソーク時間 6 時間で焼結した。その結果、欠陥のない焼結体が得られ、スラリーの調整方法と焼結における昇温条件を確立した。

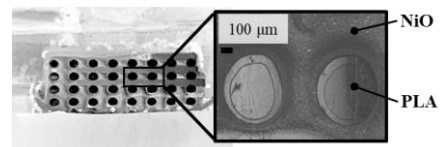


図 4 NiO スラリー充填済ネガ断面

3.2 ネガ材の選択的除去と 2 種スラリーの充填法の確立

事前検討を踏まえ、ネガ材を PLA と水溶性樹脂 PVA の 2 材料とし、ネガポジ法により電極・電解質材料で部材・間隙とともに 500 μm の井桁成形体の作製にチャレンジした。PVA の除去は設計通り 60 $^{\circ}\text{C}$ ・48 時間の湯浴により選択的に除去可能で、NiO と PLA の井桁成形体を得られた。次に、PVA を除去した部分の間隙に、電極材料スラリーと同様に調整した電解質材料 YSZ (yttria-stabilized zirconia) のスラリーを充填することで、図 5 に示す通り、電極・電解質の 2 種スラリーを充填した井桁成形体の作製に成功した。

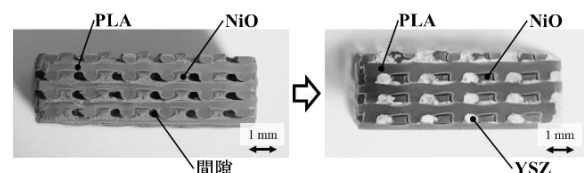


図 5 PVA の選択的除去と 2 種スラリー成形体