

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 28 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2016

課題番号：16K14177

研究課題名(和文)3Dプリンタを用いた三相界面の微細構造作製による固体電解質形燃料電池の性能向上

研究課題名(英文)Fabrication of TPB microstructure of SOFC by using 3D printers

研究代表者

吉田 誠 (Yoshida, Makoto)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：80277847

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：固体電解質形燃料電池において、ネットワークの断裂しない理想的な三相界面の立体的な微細構造を3Dプリンタによって形成すべく、電極、電解質および焼成後に空隙を形成させるための空隙補填剤の三種類のインクジェット用インクを、ノズルからの吐出性と高速な積層体形成の観点から、高濃度、高分散、粘性係数を評価関数として最適化されるように主剤となる溶質、溶媒、分散剤等の種類、濃度および配合比を調整した結果、25μm程度のピッチで完全なネットワークを確保した複数層の三相界面の形成に成功した。

研究成果の概要(英文)：This research aims to fabricate the three-dimensional microstructure of triple phase boundary in solid oxide fuel cells, in which each network is ideally connected, by using 3D printers. Three kinds of ink slurry, which are electrolyte, electrode and filler to form the pore network after sublimation, are developed to ensure proper jet of each slurry and fast fabrication of microstructure. In order to optimize concentration, dispersion and viscosity, main solutes, solvents and dispersants are mixed and orchestrated in various blend ratios. Eventually, we succeeded in fabricating the around 25 micrometers microstructure of multi-layered triple phase boundary with completely connected three networks.

研究分野：機械材料学

キーワード：高分散 粘性係数 溶媒 インクジェット 高濃度

1. 研究開始当初の背景

第4次エネルギー基本計画では温室効果ガス排出削減対策として長期的に再生可能エネルギーへの転換を進めつつ、燃料電池を含むコージェネレーションシステムなどの導入によって需要端での化石燃料の利用効率を上げることが述べられている。実際に燃料電池を原動機とするコージェネレーションシステムはエネファームの愛称で製品化されており、その普及台数を例に挙げると2015年の段階ではPEFC型・SOFC型を合わせても16万台しか普及しておらず、2030年の普及目標値である530万台には遠く及ばないのが現状である。燃料電池の中でも固体酸化燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell, 以下SOFC)は発電効率が最も高く、有望なパワースourceであるが、普及が進んでいない理由として、製造コストの高止まりが挙げられることから、SOFCコージェネレーションシステムの普及のための低コスト化を目標とする。SOFCコージェネレーションシステムのコスト構造はスタックが30%を占めており、コスト低減には単セルあたりの出力密度の向上による原材料の使用量の低減が最もインパクトがある。そこで本研究ではSOFCの出力密度の向上に取り組む。

2. 研究の目的

SOFCのセル電圧は電流の増加とともに反応抵抗に起因する活性化過電圧と電子・イオン輸送抵抗によるオーミックな抵抗過電圧によって低下する。抵抗過電圧は電極の電子伝導性に対して電解質内のイオン伝導性の影響が支配的であり、低温ほど減少する温度特性と輸送距離に比例する電解質層の厚さによって決定される。抵抗過電圧の低減策として、導電性の高い固体電解質材料の新規開発や電解質層の薄膜化が挙げられるが、それぞれ前者はコスト、後者はガスのクロスリークや耐久性の懸念が増加する。一方、活性化過電圧の低減には反応場の制御が挙げられる。SOFCでは酸化イオン、電子、ガスが反応場まで輸送され、発電反応に供される。燃料極の反応場が有効となるためには、電子輸送を担う電極材(本研究ではNi)とその空隙内のガス拡散、および酸化イオン輸送を担う電解質材(同じくGDC: Gadolinia Doped Ceria, ガス透過遮断の緻密層)が、それぞれネットワークが途切れずに全て揃う三相界面(Triple Phase Boundary, 以下TPB)でのみ反応が起きる。これまでに積層方向へのイオン伝導ネットワークの確保およびTPB密度拡大を目的として、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したSOFCを試作した。その結果、出力密度は2.2倍向上し、計量形態学による三相界面密度の定量的な評価からもTPBの絶対量が増大していることが確認された。しかしながら、AFLを介挿しても従来の混合法やディップコート法では、粒

子や空隙がランダムに配置されるため、三相界面が存在していてもネットワークパスの断裂により孤立するものも多く、無効なTPBも多くあると推定される。近年、発展著しい3Dプリンタを用いて各物質輸送抵抗を考慮した理想的な微細構造を作製し、三種いずれの輸送ネットワークを確保すれば理想的にはTPBの有効率を100%とすることも可能であり、無効な原材料の削減と更なる出力密度の向上が期待できる。そこで、単位体積あたりの三相界面長さと共に伴う反応場を飛躍的に増大させ、出力密度を格段に向上させたSOFCの実現を本研究の目的とする。す

3. 研究の方法

3Dプリンタにより所望の微細構造を作製するためには、各部材の安定した吐出とネットワークの形成および焼結後の形状の維持が必要となる。本研究ではインクジェット式3Dプリンタ「Dimatix」を用いて吐出試験及び積層試験を実施した。図1に示す3Dプリンタを用いたマイクロスケール積層体の造形方法の整理に従って研究を進めた。

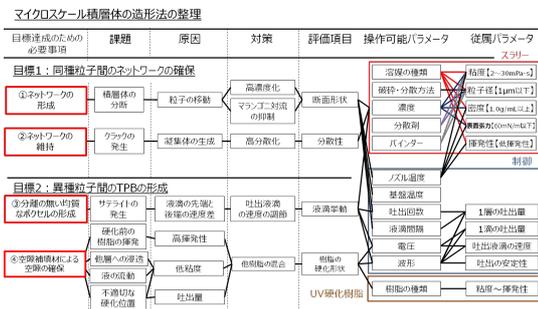


図1 マイクロスケール積層体の造形法

4. 研究成果

(1) 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となる。対策としてスラリーの分散性を高めつつ高濃度化し、対流を抑制するためにノズルと基盤を等温とした。分散性は直接観察法により評価し、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する方針とした。高濃度化にあたり最も影響を受けるパラメータは粘度である。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、ノズル温度は30°C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、濃度の増大を試みた。

スラリーに光を照射し、その透過度を画像処理で評価することにより分散状態を評価した。スぺーサで厚みを10μmに保ったスラリーに光を照射し、透過型光学顕微鏡でスラリーの画像を取得する。スラリー内で粒子凝集体の存在する箇所は光が透過しないために暗く、逆に凝集体の無い箇所は光が透過するために明るい像となる。図2に作製したサ

サンプルのイメージ図、図 3(a)および(b)に同濃度において溶媒を水系・有機系とした場合の透過画像をそれぞれ示す。

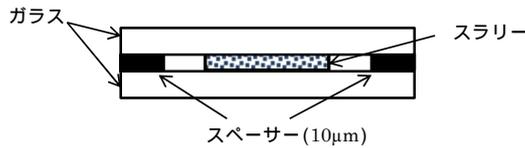


図 2 サンプルのイメージ図

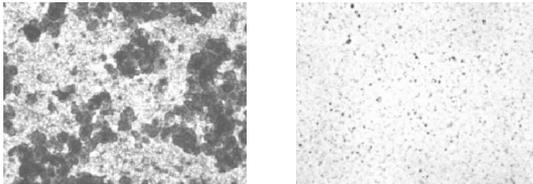


図 3(a) 水系溶媒 図 3(b) 有機系溶媒

分散性の定量解析のため、画像解析ソフト (ImageJ) により 256 段階の輝度毎のピクセル数を示す輝度分布を画像から抽出した。同濃度間の比較において、凝集体が多い場合はコントラストが高くなるため、標準偏差は大きい値を示す。一方で高分散の場合、スラリー中を光が一様に透過するためにコントラストが低くなり、標準偏差は低い値を示す。図 4 に分散剤の添加量に対する標準偏差を示す。

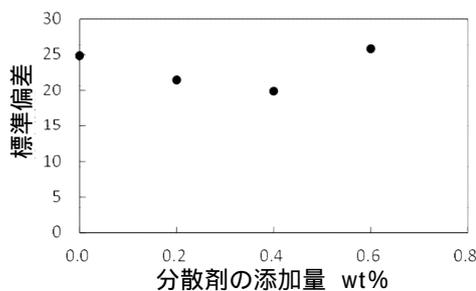


図 4 分散剤の添加量に対する標準偏差

標準偏差が最小値となる 0.4wt% の場合が高分散であることを示しているため、分散剤の添加量は 0.4wt% が最適であると判断した。またバインダーの添加量も同様の方法により評価した。

高濃度化は粘度・粒子径・密度・表面張力に影響を与えるが、単純な溶質割合の増加による高濃度化において吐出可能域から大きく逸脱するのは粘度であり、分散性も低下する。そこでまず、濃度以外で粘度に関係のある操作可能パラメータを変更し、高濃度化を目指した。パラメータは主に溶媒の種類・分散剤の種類・バインダーの種類と量・ノズル温度であるが、分散剤の添加量は溶質の質量割合に対して 1% 未満であり、影響は微小であるとして項目から除外した。ノズル温度につ

いては、温度上昇による溶媒の揮発はすべてのノズルの閉塞を引き起こすことに加え、ノズルに冷却機能は付属していないことから、ノズルの温度は 30 とした。同時にマランゴニ対流の抑制のため、基盤の温度も 30 に揃えた。高濃度化を達成すべく、溶媒の種類とバインダーの種類を選定し、それぞれテルピネオールからベンジルアルコール、および PVB (Poly vinyl butyral) から PVP (Poly vinyl pyrrolidone K15) へ変更した。また、分散性に関して、高濃度化に伴いスラリー中の粒子の表面積が増大し、粒子が不安定となる。前述の評価方法を用いて分散剤量およびバインダー量を調製することにより、立体障害の最適化で高濃度下における高分散を達成することを試みた。これらの取り組みにより、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 50 μm で作製した積層体を表面粗さ計で測定した結果を図 5 に示す。

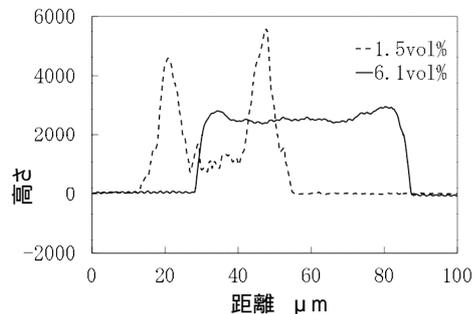


図 5 GDC 高濃度化前後の断面形状の比較

高濃度において断面形状は均質化されているのは明白であり、低濃度に見られたクラウン形状による単一ボクセルでの積層体の分断も見られなかった。この積層体を 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) 3D プリンタによる TPB の形成には、分離のない均質なボクセルの形成が必要不可欠である。しかしながら、スラリーの性状、制御の条件によっては吐出時に射出されたスラリーの主滴から分離してサテライトが形成され、空隙のパスを潰すことが推測される。焼結後も積層物のネットワークが確保されるスラリーは調製済みであるため、制御面からサテライトを除去する方針とした。サテライトは、液滴の先端と後端に速度差が生じることにより発生するため、吐出液滴の速度差を小さくする必要がある。Dimatix の低粘度スラリー用の初期の波形を図 6 に示す。初期の低粘度スラリー用の波形は、液柱がノズル口から途切れるまでに 900 μm 程度の距離を必要としており、標準液と比較すると約 3 倍の距離を要した。

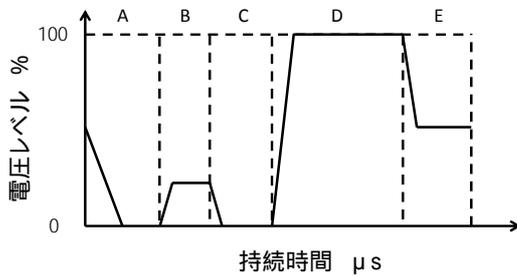


図6 初期の波形

ノズル口から液滴が途切れるまでの距離が長い場合、液滴がノズル口から力を受ける時間も長い。そのため、メイン液滴とサテライト液滴の速度差が発生するため、サテライトを形成する原因の一つになると考えられる。したがって、液柱の長さが短くなるように、初期の波形を調整することを試みた。主な変更方針を図6のA~Eに区間ごとに以下に示す。

- A: 吐出安定性の観点から、1サイクルの時間を延ばしてノズルのヘッドスピードを遅くするために、時間を最大値に設定
- D: 液滴の吐出エネルギーを確保し、吐出量を減少させるため、傾きを最大値、保持時間を吐出が安定する値の範囲で最小値に設定
- E: 液柱を短くするため、傾きを最大値に設定

調整した最終波形を図7に示す。

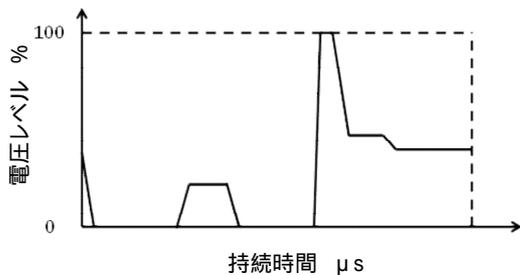


図7 印加電圧の変更後の波形

印加電圧の変更後の波形を適用した結果、液柱がノズル口から途切れるまでに必要な距離は約400μmとなった。次に空中での液滴の分裂によるサテライト液滴の発現を液柱の長さから評価した。具体的な方法としては、液滴の先端がノズル口から鉛直方向への距離300μmおよび600μmの位置を通過したとき、吐出液滴の先端と後端の距離Lを測定した。測定距離Lのイメージ図を図8に、本方法による測定結果を図9にそれぞれ示す。電圧が32Vおよび34Vの場合では600μmを通過した時点でのLが画像から測定不可能であったため、700μmの位置で測定した。メイン液滴にサテライト液滴が吸収される場合、吐出後の時間経過に伴ってLは短くなると思われる。図9から、32V以下の場合にサテラ

イトは吸収されていると考えられる。実際にこの電圧範囲で吐出させたところ、基板上にサテライトが全く発生しないことを確認した。

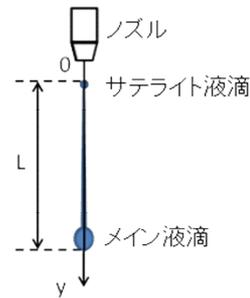


図8 距離Lのイメージ図

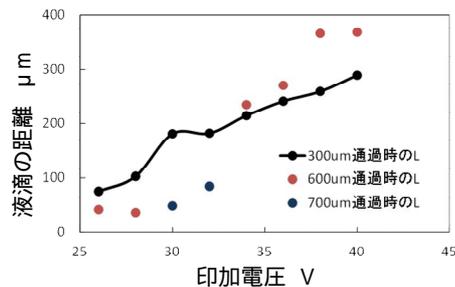


図9 印加電圧に対するLの変化

(3) インクジェット式3Dプリンタで作製する場合、厚み方向への積層において、下層のTPBを被覆することを避けるため、液垂れが生じないようにスラリー調整と吐出条件を設定しなければならない。これらはNiO・GDCスラリーの高粘度化、液滴速度の減速によって改善されると考えられるが、既に高粘度化したスラリーには吐出可能条件の上限が決まっているため、条件に制約がある。また、今回用いるDimatixの機械システム面からも、吐出位置のズレが±25μmとマイクロオーダーで位置制御するには再現性が乏しく、これらを補えるように空隙補填材でTPBを確保することに決定した。図10に空隙補填材を用いた場合の積層イメージ図を示す。

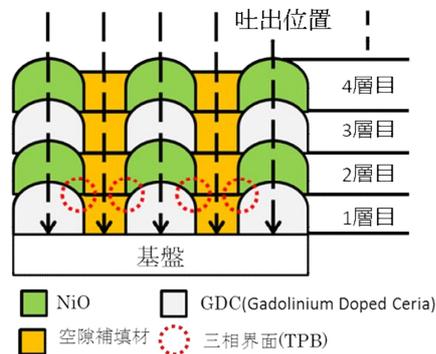


図10 積層のイメージ図

煩雑なスラリー化が不要であり500で完全に熱分解・揮散することから、補填材にはUV

硬化樹脂（VEEA:Irgacure907 = 100:4）を選定した。吐出後の流動や硬化前の乾燥を防ぐためには、使用する樹脂が高粘度かつ低揮発性である必要がある。所望の性質を得るために、UV 硬化樹脂と低粘度なエポキシ樹脂（スペシフィック-20）を混合したものを空隙補填材とした。3D プリンタでの吐出に影響を与えない粘度範囲として 10～12 mPa・s を目標に調整した結果、VEEA：スペシフィック-20 = 10:3 で混合することで 10.2 mPa・s まで粘度を上昇させることに成功した。また、この混合樹脂を使用することにより、硬化時間の確保が可能であることを確認した。図 10 における 1 層目相当の補填材を用いて作製した層の電子顕微鏡の写真と、UV 硬化樹脂と GDC 積層体の上を表面粗さ計で測定した結果を図 11 に示す。

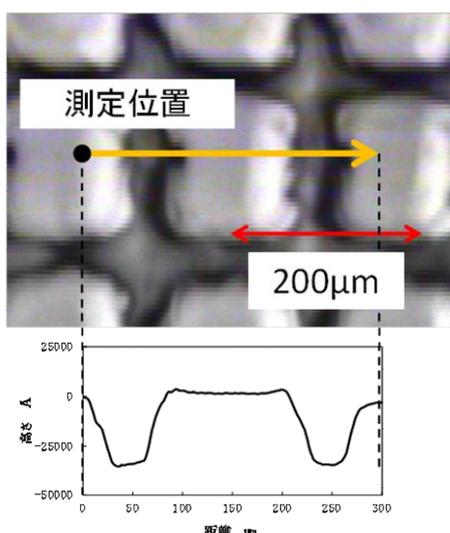


図 11 1 層目の 2 相の界面

GDC と空隙補填材の間に溝はなく、目標とした構造が形成されていることを確認した。さらに NiO と GDC スラリーの 2 層目のパターンを作製した結果を図 12 に示す。

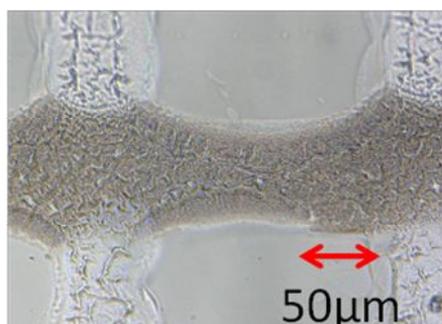


図 12 2 層目の様子

NiO・GDC 層で大きなズレはなく、TPB が形成できることを確認した。

本研究により、ネットワークを確保した有効な TPB の作製が可能となった。

5. 主な発表論文等

〔研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線〕

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

島本幸昌, 村山雄紀, 中垣隆雄, 「計量形態学による SOFC 内 AFL のキャラクタリゼーションと電子・イオン有効伝導度の評価」, 第 53 回日本伝熱シンポジウム(グランキューブ大阪, 2016/5/25)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.f.waseda.jp/takao.nakagaki/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉田 誠 (YOSHIDA Makoto)

早稲田大学理工学術院・教授

研究者番号：80277847

(2) 研究分担者

中垣隆雄 (NAKAGAKI Takao)

早稲田大学理工学術院・教授

研究者番号：30454127

梅津信二郎 (UMEDZU Shinjiro)

早稲田大学理工学術院・准教授

研究者番号：70373032

(3) 連携研究者

(4) 研究協力者

岡根利光 (OKANE Toshimitsu)

産業技術総合研究所