デンドライト格子構造を有する固体電解質の光造形と アルミニウム製錬への応用検討

Stereolithographic Additive Manufacturing of Solid Electrolytes with Dendritic Lattice Patterns for Applied Considerations in Aluminum Refining

高橋 昌也*・桐原 聡秀**

Masaya TAKAHASHI and Soshu KIRIHARA

(Received 16 April 2021, Accepted 26 April 2021)

Ceramic electrodes with dendritic lattice patterns were fabricated successfully by stereolithographic additive manufacturing (STL-AM). Solid electrolytes of yttria and scandia stabilized zirconia (YSZ and SSZ) were selected to oxygen separation in molten salt electrolysis for aluminum refining without carbon dioxide excretions. In the graphic design of dendrite patterns, the cylinder lattices were connected at 4, 6, 8 and 12 in coordination numbers, and the aspect ratio were optimized to obtain maximal specific surfaces. Spatial profiles of high temperature liquid propagations in dendritic patterns were visualized systematically by computer fluid dynamics (CFD). The zirconia particles were dispersed into a photo sensitive resin to obtain the paste materials for the STL process. An ultraviolet laser beam was scanned on the spread paste to create two-dimensional (2D) cross sections. Through layer laminations and interlayer bonding, three-dimensional (3D) objects with dendritic structures could be fabricated. The composite precursors were dewaxed and sintered in the air atmosphere to obtain fine ceramic microstructures.

Key Words: Solid Electrolytes, Yttria & Scandia Stabilized Zirconia, Stereolithography, Additive Manufacturing, Aluminum Refining

1. 緒言

アルミニウム素材は、電子機器の筐体をはじめ移動体や建造物の構造部材など広範な用途で産業利用されており、2019年時点では約418万tが国内で利用された¹⁾。その主たる製錬方法である溶融塩電解法では、アルミナ(Al_2O_3)に氷晶石(Na_3AlF_6)を混合することで、アルミナの融点を2054℃から降下させ、約1000℃の液相状態にて電気分解が行われる²⁾。炭素が電極として用いられており、陰極側では金属アルミニウムが分離され製錬が進行する。一方の陽極側では、分離された酸素ガスが炭素電極と反応し、二酸化炭素が発生する。国内外で温室効果ガスの排出量が制限される昨今の状況下において、当該プロセスにおける二酸化炭素排出は世界規模で問題視されており、カーボンフリーの新しいアルミニウム精錬技術の確立が望まれている³⁾。

結晶構造を安定化したジルコニア(ZrO_2)が炭素電極の代替材料として注目されている。その結晶構造は、融点以下の高温域では立方晶であるが、低温域へ移行するにつれて正方晶、単斜晶へと相転移する⁴⁾。相転移により体積変化が生じるため、昇降温が繰り返されることで、ジルコニ

ア部材が破壊に至る場合がある。こうした相転移はイットリア(Y_2O_3)などの化合物の添加によっておおむね抑制可能である⁵⁾。イットリア安定化ジルコニア(YSZ: Yttria-Stabilized Zirconia)では、低価数カチオンの置換固溶にとともに、電気的中性条件を保つため、結晶中に酸素空孔が導入される^{6),7)}。空孔を通じて酸素イオンが伝導するため、特に高温域にて固体電解質としての機能を発現し、YSZは燃料電池発電器や高温酸素濃度計などに使用されている⁷⁾。

近年アルミニウム製錬においても、YSZを炭素電極の代替材料として用い、溶融塩電解中に酸素イオンを効率的に分離、二酸化炭素排出を低減するためのプロセスが提案されている⁸⁾。さらに、イオン吸収効率を向上するためのアプローチの一つとして、YSZ平板に凹凸構造を付与し比表面積を拡大することが検討されている。燃料電池や酸素濃度系などの実用材料では、一般に無秩序な多孔質構造が利用されている。一方で、当研究グループは、構造用または医療用のYSZに対し、Additive Manufacturing (AM) 技術の一種である光造形法(STL: Stereolithography)を適用することで、種々の形状を有する固体電解質の精密成形を試みてきた⁹⁾。その中で、必要最小限の寸法から成る規則的な多

* 大阪大学大学院工学研究科 環境エネルギー工学専攻 (〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 11-1)

Division of Sustainable Energy and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University (2-1 Yamadaoka Suita, 565-0871 Osaka, Japan)

** 大阪大学 接合科学研究所 スマートプロセス研究センター (〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 11-1)

Smart Processing Research Center, Joining and Welding Research Institute, Osaka University (11-1 Mihogaoka Ibaraki, 567-0047 Osaka, Japan)

孔構造が、熔融金属製錬時のイオン吸収に重要であることを見出している。

セラミック部材の自由成型を可能とする STL プロセスは、任意形状の 2 次元断面を順次積層しつつ接合し、複雑形状の 3 次元構造体を作製できることが特徴である¹⁰⁾。本手法は、微粒子素材を光硬化性樹脂へ分散してペースト化し、平滑塗布した表面へのレーザ描画により連続した断面形成と層間接合を行い、粉末焼成用の前駆体を精密成形することが可能である¹¹⁾。本研究では、アルミニウム製錬における二酸化炭素発生の抑制を最終的な目標に、炭素電極代替材料の多孔構造を設計し、固体電解質の STL 成形を実施した。具体的には、4 種類の制御多孔構造における熔融塩の高温流体特性を予測計算することで、連通形状の最適化を行った。本研究では、YSZ とともにスカンジウム (Sc_2O_3) を添加した安定化ジルコニア (SSZ: Scandia Stabilized Zirconia) を固体電解質素材として用い、レーザ描画条件と熱処理パターンを最適化することで、STL 成形に成功するとともに、焼成により緻密なセラミック組織を得た。

2. 実験方法

グラフィック・ソフトウェア (FORUM8 社製: Shade 3D) を用いて、Fig. 1 に示すデンドライト格子を設計し、固体電解質電極の制御多孔構造として検討した。単位包となる立方体の中心から、4, 6, 8, 12 本の円柱格子を等角度で展開し、これらを平行移動して空間的に配列することで、各格子点の結節数が等しくなるデンドライト構造とした。格子の結節点における本数を配位数、円柱の高さに対する直径の比率をアスペクト比として定義した。デンドライト

Fig. 1 Graphic models of dendritic lattices in cubic unit cells. Cylindrical lattices are connected at 4, 6, 8 and 12 in coordination numbers as shown in (a), (b), (c) and (d), respectively. These units can be continuously copied and parallel translated in three dimensions to create the lattice propagations.

格子の配位数 4, 6, 8, 12 それぞれにおいて、アスペクト比を 0.75 ~ 3.00 の範囲で系統的に制御し、比表面積が最大となるように最適化した。

デンドライト構造の内部における、熔融塩の分布と移動を可視化するため、流体解析シミュレータ (サイバネット社製: Ansys Workbench) を用いて予測計算を実行した。格子定数 3.54 mm の単位格子を配列数 $2 \times 2 \times 2 = 8$ で結合し、解析用の構造モデルとして有限要素法による計算処理を進めた。高温流体の流入面と流出面それぞれにおいて、圧力設定を 1.01, 1.00 atm とし、固体との境界面は滑りなしの条件を適用した。デンドライト格子の配位数に応じて、高温流体の経路を変化させ、滞留が生じない最適な多孔質構造を検討した。

固体電解質の STL 成形に向けて、YSZ と SSZ の粉体を素材として用いた。平均粒径 520 nm に調整された微粒子を、光硬化性のアクリル樹脂 (JSR 社製: KC1287) に対して、体積割合 35 ~ 45% の範囲で系統的に混合した。固体粒子と液体樹脂の混合物を、容量 500 cc のポリエステル容器に入れて密閉し、自転公転式の攪拌脱泡装置 (写真化学社製: SK-350T) を用いて、公転数 700 rpm ならびに自転数 500 rpm で機械的に分散し、処理時間 300 s を連続で 3 set 繰り返した。造形素材として容量 500 cc のシリンジ容器に入れ、Fig. 2 の STL 装置 (SK-Fine 社製: SZ2500) へ装填した。

機械制御のナイフエッジにより、ペースト素材を金属ステージ上に平滑塗布し、波長 355 nm の紫外線レーザを焦点径 50 μm に絞り、走査速度 2000 mm/s で描画した。光強度 50 ~ 250 mW で、Fig. 3 のごとく直径 1.0 mm の丸孔を有する、寸法 5.0 $\times$ 5.0 mm の正方形を試験描画した。

デジタルマイクロスコープ (キーエンス社製: VH-Z100) で、孔径から寸法誤差を算出し、膜厚から硬化深度を計測した。成形体を加熱温度 1350 ~ 1450°C で保持時間 2 h の処理を施し、走査型電子顕微鏡装置 (日本電子社製: JSM-6060) により組織観察を行った。

Fig. 2 A schematic illustration of process sequences in stereolithographic additive manufacturing (STL-AM). An ultraviolet laser beam is scanned on spread resin pastes including fine particles to draw cross sections. A solid component is formed automatically through the layer laminations and interlayer bonding.

Fig. 3 The lithographic test pattern to systematically optimize the laser drawing conditions. A round hole of 1.0 mm in diameter is opened in the center of square sheet of 5.0 mm in edge length. The hole diameters and sheet thicknesses are defined as the dimensional tolerances and curing depths, respectively.

Fig. 4 Calculated specific surfaces of the modulated dendritic lattices. The aspect ratios were defined as numerical proportions of the lattice lengths to diameters. The curved solid lines (a), (b), (c) and (d) can indicate the maximal specific surfaces on the 4, 6, 8 and 12 coordinate lattices, respectively.

3. 結果と考察

デンドライト格子のアスペクト比と比表面積の関係を Fig. 4 に示す。配位数 4, 6, 8, 12 において、アスペクト比 1.17, 0.90, 2.34, 2.18 で比表面積が最大値を示す。

制御された多孔構造における、高温流体の挙動を可視化し Fig. 5 に示す。液相の移動を表す流線について、本数は領域における流量を示し、色調は流速の変化を表している。4 配位構造では、流体が構造体内を様々な方向へ伝搬しているが、流線の本数は比較的少なく、電極との接触が良好とは考えられない (Fig. 5 (a))。6 配位構造では、高速で直線的な流れが多数生じており、高温流体から電極へのイオン伝導に寄与する、時間的な余裕が少ないと懸念される (Fig. 5 (b))。8 配位構造では、流体が格子間を抵抗なく通り抜けているが、図中央に流体の滞りが見られる (Fig. 5 (c))。一方で、12 配位構造では、流体が格子により様々な方向に分岐されて伝搬し、流線の本数も多く流量が豊富で、流速

Fig. 5 Streamlines distributions of high temperature liquids in the dendritic lattices visualized by computer fluid dynamics. The flux densities and color variations indicate the fluid amounts and velocities. The fluid profiles (a), (b), (c) and (d) were simulated in the 4, 6, 8 and 12 coordinate lattices, respectively.

についてもイオン伝導への寄与が期待できる (Fig. 5 (d))。Fig. 4 においても、最大の比表面積を示す構造は 12 配位格子であり、アルミニウム製錬電極へ導入する多孔質として望ましいと考えられる。

固体電解質の微粒子を樹脂溶媒へ分散したところ、YSZ ならびに SSZ を用いたペースト調合において、いずれも 40% の体積割合を超過すると粘性が急激に低下し、平滑塗布が困難となる。以上から、適度な粘性を示す最大の微粒子分散率を示す条件として、体積割合 40% を見出した。

レーザ描画における光強度と硬化深度ならびに寸法誤差の関係を Fig. 6 に示す。本研究で用いるビーム焦点径 50 μm を最小の加工寸法としてみなすと、レーザ照射面に対して平行方向ならびにその鉛直方向とで造形の空間分解能を統一するためには、積層間隔は 50 μm に設定することが望ましい。一方で、積層方向への健全な層間接合を達成するには、積層間隔の約 1.5 倍の硬化深度が必要とされている¹²⁾。積層間隔の 1.5 倍にあたる 75 μm の硬化深度を得るには、YSZ 分散 (Fig. 6 (a))、SSZ 分散 (Fig. 6 (b)) のいずれにおいても、光強度 150 mW 程度が必要であり、それぞれの材料で 65, 85 μm の寸法誤差が生じることが明らかになった。これらの寸法誤差は、樹脂中に分散した微粒子が入射光を散乱して生じることによる。同じペースト素材を使用する限りは、生じる寸法誤差には再現性があるため、今後の条件最適化による寸法誤差の低減が期待される。特

Fig. 6 The numerical variations of curing depths and dimensional tolerances according to the irradiation powers in laser drawing. Correlation graphs (a) and (b) were obtained from the systematic measurements using the resin pastes including yttria and scandia stabilized zirconia (YSZ and SSZ) particles, respectively.

に STL 成形では、レーザ焦点を描画パターンの内側へシフトし、寸法誤差を補正するオフセット処理が可能である。

焼成処理を経た固体電解質の制御多孔構造を **Fig. 7** に示す。YSZ ならびに SSZ から成る、12 配位の格子構造が精密に成型されたことが理解される。デジタルマイクロスコプによる観察と測定から、脱脂および焼成過程を経ることで、線収縮 25% ならびに体積収縮 60% が確認されたが、全ての方向で均等に収縮が進んでおり、構造体の外観に歪みは確認されなかった。所望の形状寸法に制御するため、得られた収縮率を構造設計へ帰納したところ、寸法精度 $\pm 10 \mu\text{m}$ での STL 成形が達成された。

固体電解質 YSZ ならびに SSZ を SEM により観察したところ、1350℃の焼成では空孔の発生が見られたが、1400℃の処理では、**Fig. 8** に示すように、組織の緻密化が確認された。安定化ジルコニアでは添加する化合物種に応じて、酸素イオンが伝導活性を示す温度域が異なり、YSZ では 750 ~ 1000℃、SSZ では 600 ~ 1000℃である^{[13], [14]}。これは本研究で得られた材料がアルミニウム製錬時における約 1000℃の高温環境においても利用可能であることを示唆する。さらに、鉄鋼などアルミニウム以外の製錬においても脱酸素プロセスの構築が強く望まれており^[15]、今後の安定

Fig. 7 The sintered dendritic electrodes of the solid electrolytes. The STL-AM components were heat treated at 1400℃ for 2 hs in the air atmosphere. The ceramic structures (a) and (b) are composed of YSZ and SSZ, respectively. These 12 coordinate lattices were processed at $\pm 10 \mu\text{m}$ in dimensional accuracy.

Fig. 8 Ceramic microstructures of the sintered solid electrolytes in the dendritic micro lattices observed by scanning electron microscopy (SEM). The fine crystal grains (a) YSZ and (b) SSZ were obtained by the systematically optimized heat treatments at 1400℃ for 2 hs in the air atmosphere.

化ジルコニア電極の応用展開が期待される。

4. 結言

アルミニウム製錬工程の熔融塩電解において、炭素電極から必然的に形成される二酸化炭素の排出を抑えるべく、固体電解質で構成される電極成形を進めた。イットリウムならびにスカンジウムを添加した安定化ジルコニアを電極素材として、熔融塩からの酸素イオンの吸収と分離をめざした。AM 技術の一つである光造形プロセスを利用して、微細な円柱格子から成るデンドライト構造を成形し、制御された多孔質構造による比表面積の拡大を試みた。円柱格子の結節点における配位数と、アスペクト比を系統的に変化させつつ、格子間における高温融液の流体解析を実施した。最大の比表面積と効率的な酸素イオンの吸収が見込めるよう、最適なデンドライト構造を特定した。光造形プロセスにおいては、安定化ジルコニア微粒子を光硬化性樹脂に分散し、適度な粘性を示しつつ最大の体積割合となるよう調合した。ペースト状の素材を平滑塗布し、紫外線レーザ描画により任意形状の断面層を形成しつつ、連続的な積層と健全な接合を経て、複雑形状の構造体を精密成形することに成功した。成形体に大気中で脱脂ならびに焼結処理を施すことで、固体電解質の組織緻密にも成功した。得られた

安定化ジルコニア製のデンドライト構造は、アルミニウムや鉄鋼材料の生産に応用が期待でき、炭酸ガスの発生を抑制した金属製錬に道を開くと考えられる。

参考文献

- 1) 日本アルミニウム協会, アルミの基礎知識 <https://www.aluminum.or.jp/basic>
- 2) 渡邊亨: “アルミニウムの製錬と精製”, アルミニウムの製造技術, **39-5** (1989), 403-414.
- 3) 村上智矢: “アルミニウムの製錬”, までりあ, **58-10** (2019), 553-556.
- 4) 東條壮男, 川路均, 阿竹徹: “安定化ジルコニアの低温熱容量と格子欠陥”, 熱測定, **27-4** (2000), 186-194.
- 5) H. Hayashi, T. Saitou, N. Maruyama, H. Inaba, K. Kawamura, M. Mori: “Thermal Expansion Coefficient of Yttria Stabilized Zirconia for Various Yttria Contents”, Solid State Ionics, **176** (2005), 613-619.
- 6) 岩原弘育: 固体電解質とその機能”, 表面技術, **56-9** (2005), 486-490.
- 7) 雨澤浩史: “固体電解質の基礎と測定法2 - 酸化物イオン伝導体 -”, Electrochemistry, **85-4** (2017), 208-214.
- 8) F. Matsuura, T. Wakamatsu, S. Natsui, T. Kikuchi: “CO Gas Production by Molten Salt Electrolysis from CO₂ Gas”, ISIJ International, **55-2** (2015), 404-408.
- 9) 小森直紀, 則竹克哉, 田崎智子, 桐原聡秀: “固体電解質デンドライトのマイクロ光造形と燃料電池への応用検討”, スマートプロセス学会誌, **1-4** (2012), 178-181.
- 10) 中田一博, 桐原聡秀: “日本溶接協会 表面改質技術研究委員会編 多次元アディティブ・マニュファクチュアリング”, 日本溶接協会, (2018).
- 11) 桐原聡秀: “微粒子ペーストを用いたマイクロ光造形プロセス, 金属製デンドライト構造による電磁氣的ならびに力学的特性の制御”, 塑性と加工, **56-649** (2015), 107-111.
- 12) 清水那弥, 桐原聡秀: “炭化ケイ素セラミック成形体の光造形アディティブ・マニュファクチュアリング”, スマートプロセス学会誌, **9-4** (2020), 185-189.
- 13) 小林俊介: “イットリア安定化ジルコニア単結晶のイオン伝導”, 窯業協会誌, **89-1025** (1981), 14-22.
- 14) 水谷安伸, 淡野正信: “中温域SOFCの新展開”, Electrochemistry, **75-3** (2007), 294-298.
- 15) A. Allanore, L. Yin, D. R. Sadoway: “A New Anode Material for Oxygen Evolution in Molten Oxide Electrolysis”, Nature, **497** (2013), 353-356.

代表者メールアドレス

桐原聡秀 kirihara@jwri.osaka-u.ac.jp