

## 9) 新エネルギー産業に対応した積層印刷技術の開発

川原昭彦

固体酸化物型燃料電池(SOFC)における発電効率の向上を目的として電解質を支持体(基板)とした燃料極厚膜の構造設計を検討した。燃料ガスが多孔質電極内部を効率よく拡散透過するように電極膜内部に意図的にガス流路を構築することを提案し、この厚膜をスクリーン印刷で製作した。導電性材料のペースト調製においては混合助剤の種類や配合比などを検討し、今回の積層印刷に適した調製条件を見出した。またガス流路となる単純なパターンを設計し、造孔材を用いた中間層を積層印刷後、焼失させることで電極厚膜のパターン領域に2~3 $\mu$ m厚の空洞層を形成することができた。

### 1. はじめに

近年、環境問題に対する関心の高さから太陽電池や燃料電池などの新エネルギーに関する技術が注目されており、特性効率の向上のために改良と新技術の開発が求められている。とりわけ、次世代エネルギーとして注目される固体酸化物型燃料電池(SOFC)の分野では電解質、電極などにセラミックス部材が厚膜として多く用いられており、現在、様々な研究が行われている。その中の一つに電極形状をパターン構築することで発電効率を向上させる報告<sup>1)</sup>があるが、これは材料特性の研究ではなく製膜技術によるアプローチとして非常に興味深い研究である。しかながら、この研究はガス供給を電極面にダイレクトフローする単セルを対象としたものであり、現実的な参考データとなるものではない。現在、平板型燃料電池セルはスタックタイプが一般的であり、このためにはガスの供給は電極面に対して平行となること、すなわち厚膜断面からの供給となる。通常、電極層は多孔質であるためガスの拡散供給に問題はないが、例えばバイオガスを燃料源とした場合はガスの化学反応による吸熱・発熱変化が大きくなり、またセル全体の表面温度も不均一となり、結果として発電効率の低減が懸念されている。そこで本研究では、これまでに培ったセラミックスの製膜技術<sup>2)</sup>を活用し、電極厚膜においてガス流路となる空洞層を故意的に形成するための作製条件について検討することにした。なお本年度は厚膜成型における印刷ペーストの調製条件や流路を形成するための基礎的な印刷パターン構築の検討

を行い、積層厚膜におけるガス流路設計の可能性を探ることにした。

### 2. 実験方法

#### 2.1 印刷ペーストの調製

電極材料には第一稀元素製イットリア安定化ジルコニア(8mol% $Y_2O_3$ -92mol% $ZrO_2$ , 以下8YSZと略記)及び、関東化学製特級酸化ニッケル(NiO)を用いた。まずNiOと8YSZを質量比56:44の割合で、ポットミルを用いて24時間湿式混合し、50 $^{\circ}C$ で乾燥してアノード電極材料とした。印刷ペースト調製における助剤は電子業界で一般的によく用いられている $\alpha$ -テルピネオール(ターピネオール)、トルエン、ブチルカルビトールアセテート(以下BCAと略記)および窯業界の転写印刷で用いられるプリンティングオイル(No.80431)を用いた。これらの原料は適量の質量比(助剤/原料)=1.0~2.0で混合し3本ローラーミル及びハイブリッドミキサーを用いて混練・脱泡してペーストを調製した。また、造孔材のペーストは上記プリンティングオイルに総研化学製アクリルパウダー(MX-500)を質量比(助剤/原料)=1.0で混練しペーストを調製した。

#### 2.2 電極厚膜の積層印刷および評価

電極厚膜の支持体となる基板は一般的なアルミナ基板基板( $Al_2O_3$ )あるいは実際の固体電解質となり得る材料として部分安定化ジルコニア基板(8YSZ)を用いた。前項で調製したペーストは半自動スクリーン印刷機により、印圧

0.2MPa、スキージ速度 50mm/sec の条件下で各スクリーン版(テロン製 80mesh 及びステンレス製 325mesh)を用いて印刷製膜した。また流路構築パターンの試行品として 0.2、0.5、1.0、2.0、3.0mm 幅の直線的なラインを有するスクリーン版(ステンレス製 325mesh)を作製し、この版を用いて造孔材を印刷した。積層印刷はまず基板状に電極材料層をベタで印刷し、その上に造孔材を流路パターンで印刷する。次に流路パターンのネガパターンで電極材料を印刷し、更に上部全体にベタで電極材料を印刷し積層する。このようにしてスクリーン印刷、乾燥を繰り返して作製した積層印刷物は、脱バインダーとして 500°C で 2 時間保持された後、1350°C で 2 時間焼成して(昇温速度: 100°C/h) 積層厚膜を得た。得られた積層膜は外観観察及び FE-SEM により膜表面及び断面微構造を観察評価した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 ガス流路を構築した積層厚膜の構造

図 1 に流路を構築したときの SOFC セルの理想断面図を示す。流路としての空洞層を有する厚膜を固体電解質上に形成する場合、電池の発電効率を考えると固体電解質と電極膜は全面密着させることが望ましく、流路層は図のように厚膜断面中央部に形成することが理想となる。実際にスクリーン印刷で製膜する場合は、印刷基板(固体電解質)上に電極材料を全面印刷後に空洞を形成するための流路として造孔材をパターン印刷し、その上に更に同電極材料を印刷することで流路を有する厚膜を形成した。

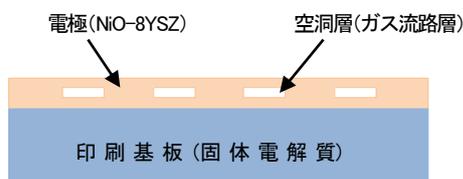


図 1 ガス流路層を有する SOFC セルの理想断面図(アノード側)

#### 3.2 印刷ペーストの調製条件

表 1 に NiO-8YSZ を原料とし各種助剤を用いて調製したペーストの性状結果を示す。配合質量比を調整することで混練直後はどの助剤を用いても良好なペーストを得ることができたが、数分放置後では BCA を用いたペーストに溶剤の一部分離が見られ均一混合ができなかった。

図 2 に BCA 及びプリンティングオイルを助剤として調製した電極用ペーストを示す。BCA 使用のペーストは溶媒が浮き上がって原料が容器下に溜まっている様子が分かる。また  $\alpha$ -テルピネオールやグリセリンは多種業界でよく用いられている有機溶剤ではあるが、保水性があり蒸発速度が遅いため今回のような積層印刷をすぐに行う場合には適していなかった。逆にトルエンは速乾性であるため印刷後の厚膜のレベリングが安定せず、膜厚の均一性という点でよくなかった。これに対しプリンティングオイルを用いたペーストは調製後の粘性も安定しており、数時間で積層印刷ができる程度のほど良い速乾性であった。この理由としては  $\alpha$ -テルピネオールを含む他 4 種の助剤は成分として有機溶剤のみであるのに対してプリンティングオイルには有機溶剤に加えてアクリル系樹脂が含まれているため、これが徐々に硬化することで適度な硬化効果があったものと考えられる。したがって、以後、ペースト調製にはプリンティングオイルを使用することとした。

表 1 各種助剤を用いた調製ペーストの性状

助剤名	混合質量比 (助剤/原料)	ペースト性状	結果
$\alpha$ -テルピネオール	1.0-2.0	印刷後の乾燥が遅い	△
トルエン	1.0	印刷後の乾燥が速い	△
グリセリン	1.0-1.5	印刷後の乾燥が遅い	△
ブチルカルビトールアセテート (BCA)	1.0-2.0	ボタボタ状態 (均一混合不可)	×
プリンティングオイル (No. 80431)	2.0	良好 (問題なし)	○



図 2 添加助剤の違いによる電極材料の調製ペースト。  
(左図:BCA 使用、右図:プリンティングオイル使用)

#### 3.3 印刷膜における基板の影響と積層厚膜の観察評価

本研究において電極材料である NiO-8YSZ をアルミナ基板上に印刷し焼成したところ、電極材料表面が材料本来の緑色ではなく、一部青色～青緑色に変色したサンプルがあった。X 線回折で分析した結果、電極材料と基板

のアルミナ以外のピークが認められた。この件に関して詳細は分からないが、そのほとんどがアルミナ基板層に接触して近い領域に生成していることから、焼成時に電極材料とアルミナ基板との間で化学反応が起こり、新たな別の複合酸化物あるいはその他の物質が生成したと考えられる。したがって、本研究におけるこれ以降の基板としては電極材料とほぼ同じ成分系であるジルコニア基板(8YSZ:50mm×50mm×0.25mm)を用いることにした。

図 3 にジルコニア基板上に流路パターン(ライン状)を中間層とした厚膜を印刷して焼成したサンプルを示す。

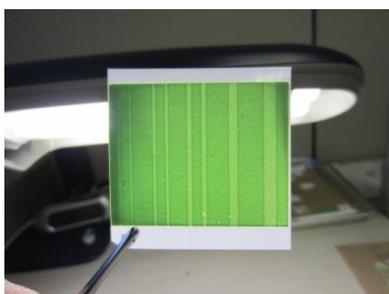


図 3 流路パターンを中間層に積層した電極層厚膜

厚膜は焼成により造孔材が焼失しているため、当然その領域の膜厚は全体として薄くなっているはずである。このことは基板裏面に光にかざすと光が透過してその形状が鮮明になっていることから確認できた(図 3)。ただし目視外観では流路が形成されているかのように見えても、実際には焼成時に空洞域が押し潰されてなくなり、単なる膜厚の違いによるかもしれないことから、実際に破断面の微構造観察を行った。図 4 に流路パターンを構築した電極層厚膜断面の FE-SEM 写真を示す。電極の積層厚膜は平均して 12~13  $\mu\text{m}$  の膜厚であり均一に製膜されていることが確認できた。また下図の拡大写真では造孔材により流路パターンを積層印刷し、この焼失により構築されたと思われる空洞層が厚膜のほぼ中央域に 2~3  $\mu\text{m}$  の厚みで存在していることが確認できた。ただし、空洞層の厚みは均一ではなく所々で潰れている箇所もあり、完全に制御された形状ではなかった。このように僅かではあるがガス流路としての空間を厚膜内部に構築できたことは、その可能性を確信するものであり、次の課題解決に向けての参考としたい。

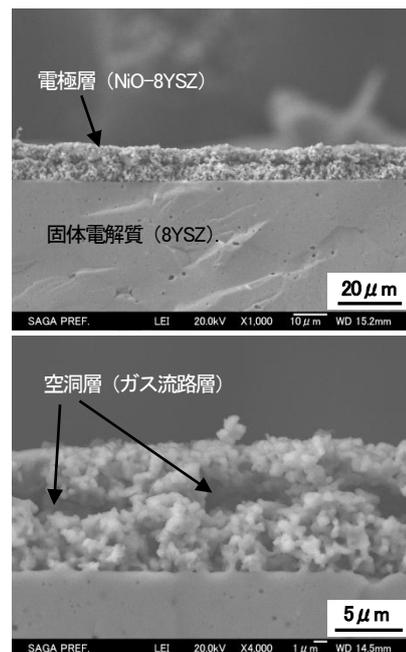


図 4 電極厚膜断面の FE-SEM 写真 (下図は拡大写真)

#### 4. まとめ

本研究では固体酸化物型燃料電池(SOFC)における発電効率の向上を目的として固体電解質を支持体とした燃料極厚膜の構造設計を検討した。特に燃料としてバイオガスを利用した場合に生じる電池セル面の不均一な温度分布を抑制する方法として、燃料極厚膜内部にガス流路を構築することを提案し、今年度はこのような厚膜の製造技術について検討した。印刷のペースト調製には積層工程が必要であることから、調製剤として速乾性がほどよく良好なプリンティングオイルが良いことが分かった。作製した電極の積層厚膜は 12~13  $\mu\text{m}$  厚であり、その中央層に僅かではあるが 2~3  $\mu\text{m}$  厚の空洞層を構築できたことを確認することができた。今後は電極層内に制御されたガス流路が正確に構築できるように更なる製造条件の確立を目指し、電池セルの発電特性の向上につなげたい。

#### 参考文献

- 1) 須田, 情野, 服部, 電気化学第 74 回大会講演要旨集, 45 (2007).
- 2) 川原昭彦, 佐賀県窯業技術センター平成 21 年度研究報告書, 56-59 (2010).
- 3) 川原昭彦, 江頭 誠, 第 49 回セラミックス基礎科学討論会講演予稿集, 177 (2011).