

10) 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指して電解質を支持体 (基板) とした電池セルの燃料極厚膜設計を検討した。多孔質の電極層における燃料ガスの均一拡散を図るためにガス流路としての空洞層を厚膜内に形成させる方法を幾つか試みた。厚膜作成として樹脂系メッシュあるいは乾式フィルムを用いた成形方法や転写紙の積層印刷による流路形成の可能性を検討した。異なるパターンを積層する転写印刷において 3 次元構造の流路形成を試み、厚膜断面観察において 5~10 μm 厚みで数 10 μm の幅となる空洞層を確認することができた。

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、現在までに多くの研究報告がなされている。中でも、電極厚膜のパターン形状構築はガス透過や拡散における効率向上という点で、これまでにない興味深いアプローチであり、今後も更なる研究開発が期待される分野である。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¹⁻²⁾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製膜技術について検討することにした。なお本年度は樹脂系メッシュや乾式フィルムを用いた成形方法や転写印刷の積層による 3 次元流路形成の可能性を検討した。

2. 実験方法

2.1 印刷ペーストの調製及び厚膜成形部材

電極材料には第一希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°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一般的な転写印刷で用いられるプリンティングオイル (OS-4530: 呉応化学工業製) 及び高粘性のグリース状オイル (No.80820: デグサジ

ヤパン社製) を用いた。これらの原料は適量の質量比 (助剤 / 原料) =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、造孔材としては樹脂系 (ナイロン、PE) クロスメッシュシートを用いた。積層用のシール状乾式フィルム作製には市販のエラストマー粘着シートを台紙とし、電極材料をスクリーン印刷及びカバーコートを行い電極層フィルムとした。

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 (テトロン製 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験として 0.07、0.10、0.15、0.20mm 幅の格子状及び斜線状を設計したスクリーンマスク (ステンレス製 325mesh) を作製した。積層印刷はまず基板状に電極材料層をベタで印刷し、その上に各種パターン印刷により空洞層となる層を製膜し、更に最上層にベタで積層印刷することでガス流路を有する厚膜を構築した。このようにして基板上に成形した厚膜は、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 (昇温速度: 100°C/h) した。得られた積層膜は外観観察、マイクロスコプ及び 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 樹脂系メッシュシートによるガス流路の構築

有機物の焼失による空洞形成として樹脂系クロスメッシュシートを厚膜層内部へ均一に埋め込むことを試みたが、樹脂製クロスメッシュ材が厚膜全体に対して非常に厚く、またシート面のうねりをフラットに積層することが困難であったため、今回の試験では良好な積層厚膜を得ることはできなかった。この方法において連続した流路を構築するためには、造孔材の材質(クロス太さや柔軟性など)や構築方法における改善・検討が必要であることが分かった。

3.2 凹凸面を有する厚膜上への積層印刷

空洞層を構築する手段として、あらかじめパターン異なるスクリーン印刷の積層により凹凸面を成形し、その上にフラット層を成形した。積層イメージを図1に示す。問題となるのは上層を積層した際に、いかに空洞層を潰さずフラットに構築するかである。この点に関して通常のスクリーン印刷、転写印刷及び乾式フィルムの転写印刷を試みた。

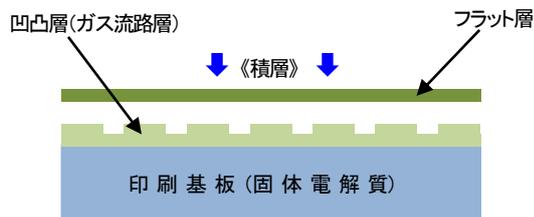


図1 空洞層を構築するための積層印刷イメージ。

3.2.1 スクリーン印刷、転写印刷による積層印刷

スクリーン印刷で製膜する場合、印刷材料はスクリーンマスクを介して印刷対象物にスキージで掻き出されるため、下層となる凹凸層への密着は印圧によるものが大きい。したがって凹面部で空洞部を確保することは難しく、最終的に積層するフラット面も凹面に重なるようになり積層厚膜全体の膜厚が不均一となっていた。印刷プロセス上、このことは予想された結果ではあったが、同様に転写印刷でも状況を確認したところ、やはり同じように良好な積層を得ることはできなかった(図2)。これは転写紙が乾固したフィルムとはいえ水に浸した湿式法ではフィルムの柔軟性から空洞層の形成は難しく、たとえ乾燥時に空洞層が確保できていたとしても、焼成時のバインダー消失

の段階で落ち込んでいたものと思われる。

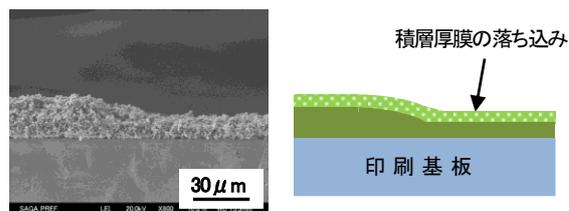


図2 積層印刷における凹面部への落ち込み。

3.2.2 乾式粘着シールの作成とその積層印刷

厚膜の上層を乾式シートで積層するために、粘着で貼り付け可能な乾式フィルムのシールを単独に作製した。エラストマー粘着シート(台紙)は剥離を何度でも繰り返し可能なシートであり、この粘着面にスクリーン印刷で電極材料を印刷し、カバーコートを手塗り塗布してシールを作製した。成形された印刷膜は10~20 μmであったため、厚膜層を台紙から剥がす際に乾固した厚膜層にひび割れや破損が生じたが、カバーコートを比較的厚め(100 μm程度)に塗布することでフィルムとしての強度を得ることができ、図3のように容易に剥離可能で柔軟性がある電極材のフィルムを作製することができた。

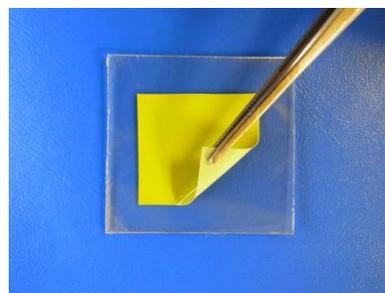


図3 エラストマー粘着シートを利用して作製した電極材フィルムのシール。

次に、この粘着シートより剥離した電極厚膜を凹凸層表面にシールを貼る要領で貼り付け、焼成後の積層厚膜を観察した。この方法における積層時の外観は特に問題はなく、空洞層を得るための手段としては有効であるようであったが、焼成後の厚膜表面は一部剥離や割れが認められた。これは乾式フィルムの粘着効果が不均一であったため、今回の手作業による貼り付けにおける密着性が面全体に十分でなかったものと思われる。

3.3 転写紙の多層積層によるガス流路の形成

3.3.1 ガス流路層幅の検討

前項のスクリーン印刷において積層するフラット面は下層の凹面上にほとんどが落ち込んでしまい空洞域を形成することはできなかったが、その凹部の領域(スリット幅)が狭く(細く)なれば上層のフラット面の厚膜強度で空洞層を構築できるのではないかと考えた。そこで、良好な空洞層が成形可能な最適流路幅を見出すために、空洞層となるスリット幅が異なる幾つかパターンを作成し、転写印刷による積層状態を確認した。なお印刷に用いたペーストは、より精細なパターンが得られるように高粘性のグリース状オイルを使用した。表1にスリット幅が異なる4種類の格子状パターンにおける印刷、焼成後の状態とその結果を示す。また図4にその表面写真を示す。

表1 各種格子パターンの流路幅と印刷・焼成後の厚膜状態

No.	スリット幅 (mm)	印刷・焼成後の状態	結果
①	0.07	所々に印刷不良(剥がれ、かすれ)あり	×
②	0.10	所々に印刷不良(剥がれ、かすれ)あり	△
③	0.15	大きな剥離なし	○
④	0.20	ほぼ鮮明なスリットパターン	○

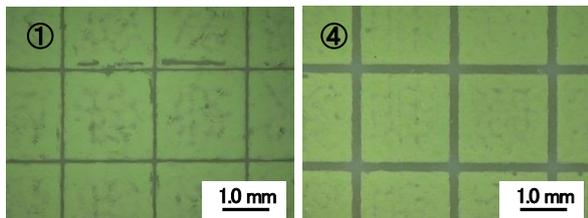


図4 スリット幅が異なるパターンを構築して転写印刷・焼成した厚膜表面の様子(左:幅0.07mm, 右:幅0.20mm)。

細いスリットを印刷で得るためには、いろいろな条件(スクリーンメッシュの材質やワイヤーの太さ、ペーストの粘性など)が関与してくるが、今回の実験条件ではスリット幅が0.15mm以上のパターンにおいて良好な転写印刷が可能であることが分かった。

3.3.2 転写印刷法の積層による3次元ガス流路の形成

空洞層を形成する層においてスリット幅が広ければ、前項のように上層の積層膜が落ち込んで空洞層が潰れる可

能性が高い。そこで、厚膜強度を向上させるために、斜めスリットパターンを転写紙で積層印刷した三次元構造の格子パターンの作成について検討した。積層のイメージを図5及び図6に示す。まず基板上にベタの層を印刷し、次に斜めスリットとその左右逆パターンを積層させる。続いてベタの層を上層部に再度印刷して、最後に同時焼成を行うものである。電極膜のガス流路としては厚膜断面から入るガスが厚膜の平行面にそって斜め、上下を繰り返しながら通り抜けていくというイメージである。

斜めスリットパターンの転写紙

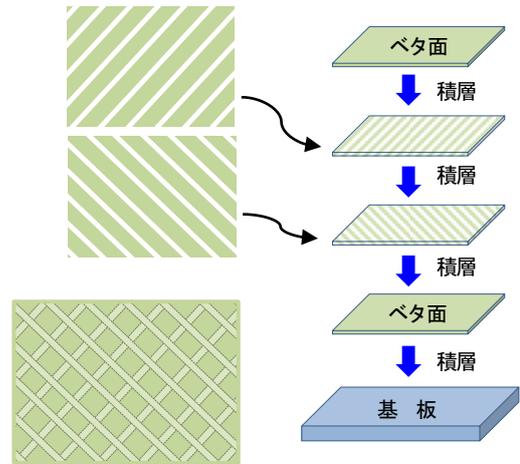


図5 転写印刷法の積層による3次元流路の作成手順及び積層厚膜を上から見たパターンイメージ(左下)。



図6 積層厚膜の断面イメージ。

実際の作成および印刷手順としては幅0.20mm、間隔1mmとした斜め45°のスリットパターンの左右対称の転写紙を重ねることで流路構築の可能性を検討した。図7に実際に作製した転写紙とその一部を拡大した写真を示す。これらの転写紙を用いて基板上に図5の要領で積層印刷を行い、同時焼成を行った。このようにして得られた積層厚膜は大きな剥がれもなく良好な厚膜であり、目視では膜厚内部のスリットは見られなかった。しかしながら、積層膜の膜厚の違いにより光の透過量が異なることから、この基板裏側より光を当てることにより今回印刷したパターンを確認することができた。図8は作製した厚膜(基板

を含む)の裏側より光を照射して見たものである。このように、印刷面全体を見ると所々に印刷の不均一さが残っているものの、拡大写真(右図)では幅 200~300 μm のスリットが重なった格子状のパターン(菱型模様)が規則的に構築されていることを確認することができた。

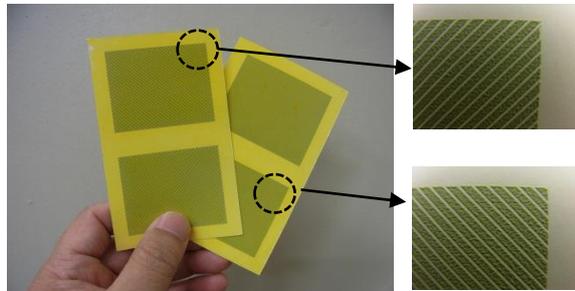


図7 ガス流路構築用として試作した転写紙

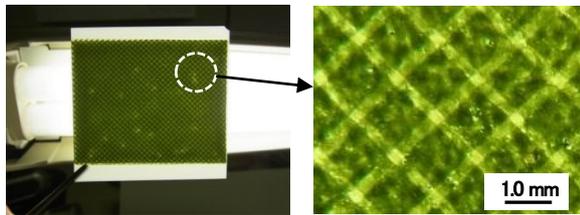


図8 基板に積層して得られた流路形成厚膜及びその拡大写真(基板裏側より光を照射)。

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層が押し潰れてなくなり、単なる厚膜の違いによるものかもしれないことから、厚膜の破断面の微構造観察を行った。図9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約 50 μm 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流路パターンにより形成されたと思われる空洞層が厚膜の上3分の1の位置に5~10 μm の厚みで存在していることが分かる。なお、この空洞層の幅を見ても所々で空洞が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が、数 10 μm 程度の幅があることを確認することができた。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、積層によるガス流路形成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。

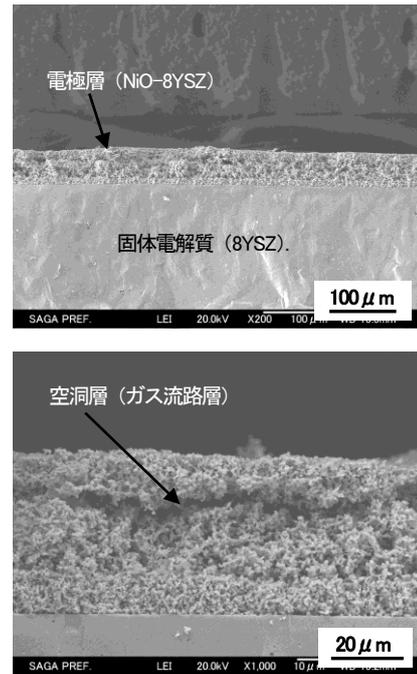


図9 電極厚膜断面のFE-SEM写真(下図は拡大写真)。

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内部にガス流路を構築することを提案し、その厚膜の製造技術について検討した。積層印刷においては凹凸層への積層上部に乾式フィルムを用いた成形の可能性を確認することができた。また3次元構造の流路成形については各種パターン化した転写紙を積層印刷することでその可能性を検討した。焼成後の厚膜断面観察により、結果として5~10 μm 厚みの空洞層が数 10 μm の幅において各所に構築されている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) 川原昭彦, 佐賀県産業技術センター平成 22 年度研究報告書, 36-38 (2011).
- 2) 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).