

## 8) 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。スクリーン印刷におけるペースト調製条件やその原料となる有機助剤の熱重量特性が焼成後の積層厚膜の組織構造に大きな影響を及ぼすことが分かった。ガス流路パターンを形成した層を含む各種 4 層を積層印刷し、焼成後に得られた電極厚膜は約 15  $\mu\text{m}$  の均一な厚みであり、その厚膜断面には厚みが約 2  $\mu\text{m}$  前後の空孔層が膜と平行に形成されていること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、電極厚膜の形状パターンを構築することによる特性向上の研究は、これまでになく興味深いアプローチである。特にメタン系ガスの供給の場合、電極厚膜内では吸熱・発熱などの化学反応熱により安定した発電効果が得にくいとされており、このような熱緩和を制御するためのガス流路構築は非常に有効な手段と考えられる。そこで本研究では、スクリーン印刷を主とした積層製膜技術<sup>1-3)</sup>を活用し、ガス流路となる空孔層を有する電極厚膜の成形技術について検討することにした。

## 2. 実験方法

### 2.1 印刷ペーストの調製及びその評価

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%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  -92mol%  $\text{ZrO}_2$ , 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の原料粉末とした。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: 互応化学工業製) あるいは高粘性のグリース状オイル

(No.80820: デグサジャパン社製) を用いた。これらの原料を 0~0.7 の適度な重量比 (粉末/ペースト) で配合し、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・脱泡することで印刷用ペーストを調製した。また、増孔材の有機物ペーストはプリンティングオイル (OS-4530) にアクリルパウダー (MX-500: 綜研化学製) を重量比 (粉末/ペースト) = 0.33 で混練して用いた。これら調製したペーストは印刷及び焼成後の製膜状態に及ぼす影響を検討するために粘度測定 (RE-85R 型: 東機産業製) 及び熱重量測定 (TG-DTA2000SA 型: Bruker AXS 製) を行った。なお転写紙は上記ペーストを専用台紙上にスクリーン印刷・乾燥後に、カバーコートを手塗り (Lo-Spray: 互応化学工業製) して作製した。

### 2.2 積層厚膜の作製及びその評価

電極厚膜の作製は部分安定化ジルコニア (8YSZ) 基板 (50mm × 50mm × 0.5mm) を支持体として、調製したペーストを半自動スクリーン印刷機 (UP-320: ミタニマイクロニクス九州製) により、印圧 0.2MPa、スキージ速度 50mm/sec の条件下で印刷あるいは転写紙による積層印刷を行った。なお各スクリーン版はテロン製 80mesh あるいはステンレス製 325mesh のベタパターン及びガス流路パターンを形成したスクリーンマスクを用いた。印刷膜は脱バインダー工程として 500°C で 2 時間保持した後、1350°C で 2 時間焼成 (昇温速度: 100°C/h) した。得られた積層厚膜は外観観察、マイクロスコップ及び FE-SEM (JSM-6700FSS: 日本電子製) により微構造観察し、気孔特性をポロシメーター (Auto Pore IV: Micromeritics 社製) で評価した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 スクリーン印刷におけるペースト調製条件

電極層の厚膜内部に流路を形成する基本的な製膜の手段として図1のような積層印刷を検討した。

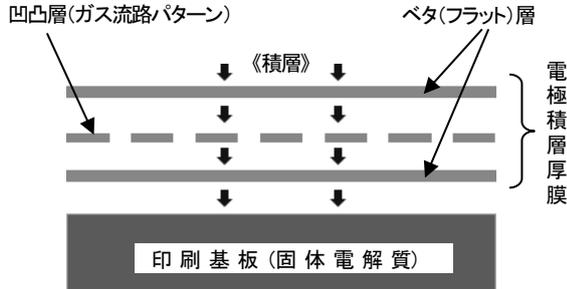


図1 ガス流路層を構築するための積層印刷イメージ。

各印刷層において、より良い印刷を行うにはペースト粘性の最適化が重要である。本実験で調製するペーストは粘性が異なる2種のオイル(OS-4530とNo.80820)をベースとして用いたが、これらと電極材料粉末を混合した場合、調製したペースト粘性は当然その配合量によって変化していく。そのため最適な印刷をするためにはこれらペーストの粘度特性を確認しておく必要がある。一般にスクリーン印刷においてベタのような単層でフラットな面を印刷する場合は、製版後のレベリングによって表面が平滑になるようにペースト粘性を少し軟らかくした方が良く、また凹凸がある微細な複雑パターンなどを印刷する場合は、製版後の型崩れが無いようにペーストは少し硬めの方が良い。このようなペースト調製は、これまで経験的な配合比で調製を行ってきたが、今回、その最適配合比を再確認するために粉末原料と各種オイルとの配合比を変えた時のペースト粘性変化を調べてみた。図2にNiO-8YSZ粉末を原料とした時の各配合重量比(粉末/ペースト)とこれらの条件で調製した各ペースト粘度との関係を示す。調製した各種ペーストによるスクリーン印刷のテストでは、ペーストの粘度が10Pa・sを超えると流動性が悪くなり、良好な印刷膜を得ることができなかった。このことから、今回の原料を用いた実験ではペースト粘度が10Pa・s以下となる配合条件(図2の中に示した条件範囲)が最適であることが分かった。したがって本研究では、2種のプリンティングオイルにおいても同じ混合配合比(粉末/ペースト)=0.33の条件で調製したものを原料の印刷ペーストとする

ことにした。

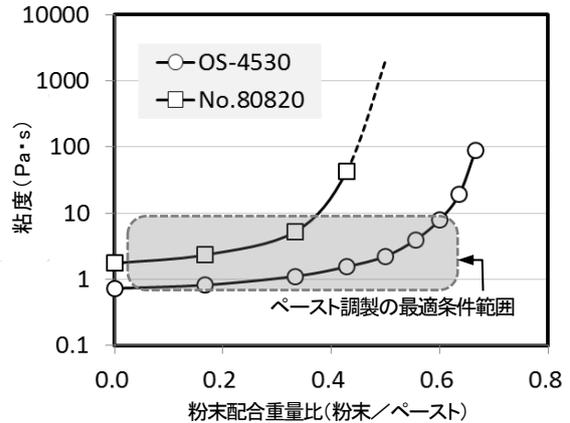


図2 各プリンティングオイルにおける原料(NiO-8YSZ)粉末配合重量比とペースト粘度との関係。

#### 3.2 ガス流路パターンの検討と積層製膜条件

前回の報告ではガス流路の幅0.20mm、間隔1mmの斜め45°のスリットパターンの左右対称の転写紙を作製し、これらの積層により3次元のガス流路構築を試みた<sup>1)</sup>。結果として焼成後の厚膜断面にいくつかの空孔層を確認することはできたが、重ね合わせによる段違いの流路構築の効果は明らかではなかった。したがって今回の厚膜試作においてはガス流路層をクロス形状の流路パターン1層のみとした。また実際にバイオガスを供給した際に起る電池セル表面の温度不均一問題を解決する目的で、このガス流路パターン領域を電極面全体の半分(1/2)とした。図3に印刷エリア(50mm×40mm)の半部分を格子状パターン(幅0.2mm、間隔1.0mm)にした半面クロスパターン及びそのガス流量変化のイメージを示す。

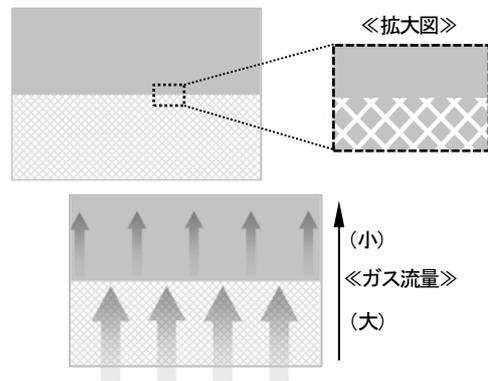


図3 ガス流路を構築した電極層の半面クロスパターン(上図)及びガス流量変化のイメージ(下図)。

次に電極厚膜内にガス流路を形成するための積層印刷順番を検討した。印刷は図4に示すように、①電極のベタ面の層、②ガス流路を形成した電極の半面クロスパターン層、③空孔をより確実にするための有機物層、④電極のベタ面の層、の順番で積層した。

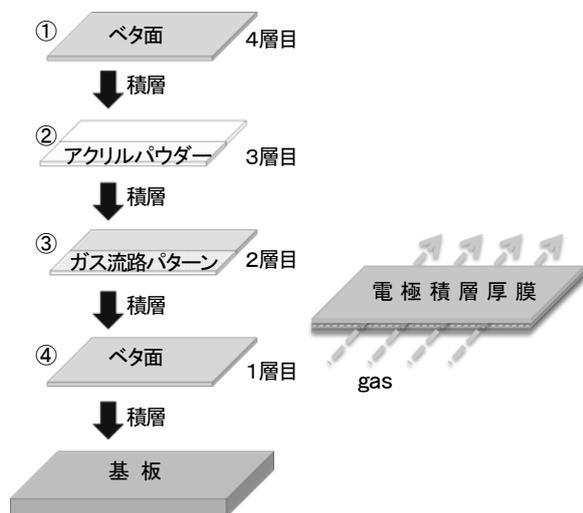


図4 ガス流路パターンを含む各層の印刷順番(左図)及び焼成後の電極積層厚膜とガスフローのイメージ(右図)。

印刷は4層目まで印刷・乾燥を繰り返して積層する予定であったが、2層目の流路パターン印刷時に印刷形状の型崩れが見られた。原因は印圧によるものと考えられたため、2層目の印刷基板面となる1層目のベタ面の印刷膜を一旦1000℃で仮焼することにした。結果、2層目の印刷基板強度が増し、良好な流路パターンを印刷することができた。なお、残り3層については印刷・乾燥を繰り返して積層し、最後に同時1回焼成(1350℃)を行った。

### 3.3 転写印刷が積層厚膜の細孔特性に及ぼす影響

前回の報告では転写紙による積層厚膜においてガス流路となる空孔層をSEM観察にて確認した<sup>1)</sup>が、積層印刷による製膜では原料となるペーストの中に電極材料以外の有機成分(プリンティングオイルなど)が比較的多く含まれており、これらが脱バインダー工程において厚膜の細孔特性に及ぼす影響は十分にあると考えられる。特に転写紙の場合は原料における有機成分(カバーコート材)の割合が多く、その影響は少なくないものと思われる。実

際にガス流路パターンを含む全4層をすべてを転写印刷で作製した電極厚膜の細孔特性を図5に示す。

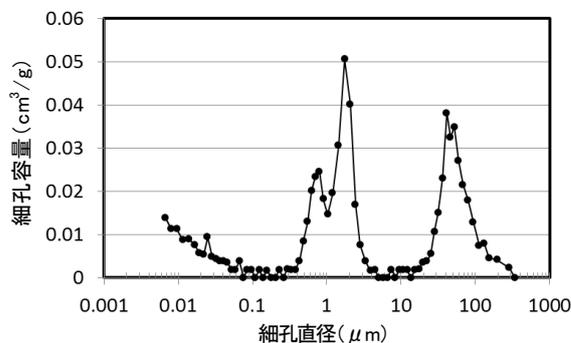


図5 ガス流路パターンを含むすべての層(4層)を転写印刷で作製した電極厚膜の細孔分布特性。

細孔直径として約1μm前後に0.79μmと1.74μmの2つのピークがあるが、これは原料粉末同士が接している細孔あるいは流路パターンより形成された細孔と思われる。実際に市販されているSOFC電極の標準的な細孔直径も約1μm前後であるということから考えると、特に問題はない。一方、これとは別に41μmという非常に大きな細孔があり、これは容量としてもかなり大きな割合を占めていた。この細孔は原料による気孔と比べても異常に大きな細孔であることから、印刷した流路パターンにより形成されたものとは考えにくく、おそらく転写紙内に含まれる有機物の存在が大きく関与しているのではないかと考えた。そこで、比較データとして流路パターンを全く用いずにベタ面4層をすべて転写印刷で作製した電極厚膜の、細孔特性を調べてみた。図6にその細孔分布特性を示す。

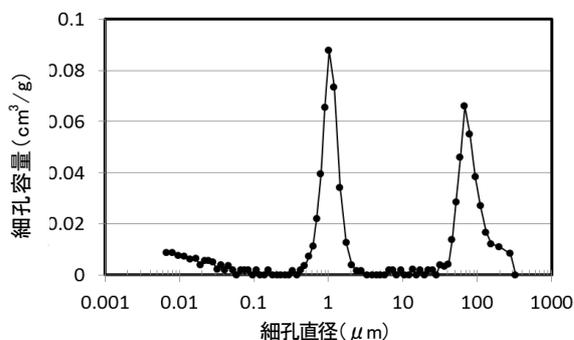


図6 ベタ面(4層)をすべて転写印刷で作製した電極厚膜の細孔分布特性。

細孔直径の1つのピークは前述と同じ理由で $1\mu\text{m}$ 前後( $1.02\mu\text{m}$ )にあることは理解できるが、大きな細孔直径( $68.2\mu\text{m}$ )も同じく確認することができた。このことから、これら $50\mu\text{m}$ 以上の細孔はガス流路パターンを構築したためにできた細孔ではないということが明らかになった。そこで考えられる原因としては転写紙のカバーコートの影響である。今回使用した転写紙は、プリンティングオイルの他に印刷膜の転写が円滑にいくようにカバーコートを厚め( $100\mu\text{m}$ 以上)にスプレーコートしていたため、これが消失の際に何かの影響を及ぼし、このような大きな細孔ができたものとする。図7は積層の最上層面に転写印刷した厚膜層を $100^\circ\text{C}$ で乾燥した時の様子を示す。

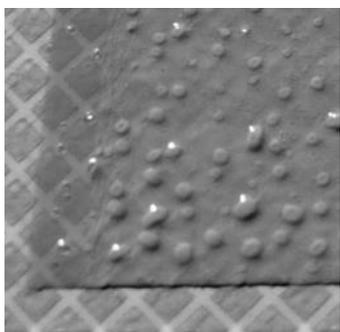


図7 転写紙により積層印刷した厚膜上に発生した気泡。

これからも分かるように、熱せられた転写紙(カバーコート)は転写紙の中あるいはその下層膜中に含まれている微小気泡の膨張や有機物が焼失して発生するガスにより、低温時( $100\sim 500^\circ\text{C}$ )で写真のようにブクブクと膨れ上がり、大きな気泡が全面に現れていた。これがたとえ厚膜内で上下層に押しえつけられていたとしてもこのような数mm程度もある気泡であれば、最終的に数 $10\sim$ 数 $100\mu\text{m}$ の細孔を厚膜内に形成してしまうことは避けられないと考えられる。したがって今回の大きな細孔の残存は転写紙によるものと判断した。そこで、以降の積層試作は2層目及び3層目を通常のスクリン印刷で行い、最上部(4層目)のベタ面だけはカバーコートなしの転写印刷で積層することにした。

### 3.4 有機助剤の熱重量特性及びこれらが厚膜成形に及ぼす影響

前項図7に示すような気泡の発生は表面のカバーコートだけの問題ではなく、数枚の単層を積層する場合はそ

れぞれの単層膜に含まれる有機物の特性をも考慮しなければならない。すなわち焼成過程ですべての有機物が完全にガスとして抜けていくような積層配置(印刷の順番)にしなければならないということである。有機物は一般的に焼成すると $500\sim 600^\circ\text{C}$ 以下で消失してガス化してしまうが、その消失過程は材料それぞれに異なる。そのため本研究のように数枚を積層する場合は、各層における有機物が焼成温度の上昇に伴い厚膜表面から下層に向けて順に消失していくことが理想となる。そこで、厚膜成形に用いたすべての有機物についてその熱重量測定(TG)を行った。図8に印刷ペースト調製に用いたプリンティングオイル2種(OS-4530, No.80820)、カバーコート材(Lo-Spray)、アクリルパウダー(MX-500)の計4種バインダーの熱重量減少の結果を示す。

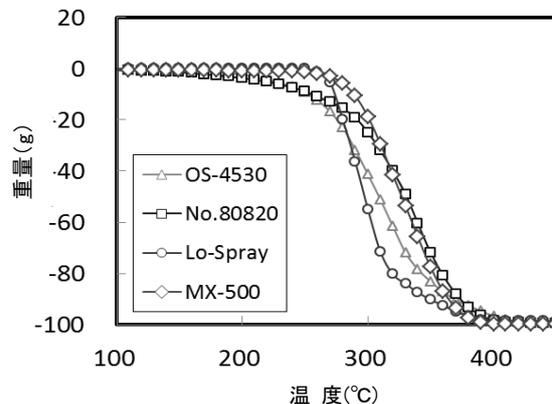


図8 各種有機バインダーの熱重量測定結果

図から分かるように、すべての有機材料において $200\sim 400^\circ\text{C}$ の間で大きな重量減少が見られた。しかしながら、 $250\sim 350^\circ\text{C}$ の間では各有機物の重量減少具合は異なり、同じプリンティングオイルでもその減少勾配が異なっていることが良くわかる。またカバーコート(Lo-Spray)は $270^\circ\text{C}$ 付近より急激に消失する材料であり、このことは積層厚膜の下層部に配置した時は消失ガスが抜けにくいという3.3項の結果にも繋がるものである。このグラフの結果からカバーコートを除く有機材料の中では、焼成の過程( $250\sim 350^\circ\text{C}$ 範囲)でOS-4530、MX-500、No.80820の順に消失していくことが分かった。したがって、これらの逆順に従って厚膜を下層から積層していくことで、有機物のスムーズな消失とガス抜けが可能となり、その結果良好な厚膜が得られることになる。

### 3.5 電極積層厚膜の試作とその微構造組織評価

これまでの各種ペースト、作製条件を基にスクリーン印刷を主とした積層による電極厚膜を試作した。最終的に4層構造による厚膜であり、1層目の電極材料のベタ面層はスクリーン印刷で製膜し、一旦1000℃で仮焼した。2層目の半面クロスパターン(図3)は比較的に粘性が高く、消失温度が高いNo.80820をオイルとして用い、3層目のアクリルパウダー(MX-500)には消失温度が低いOS-4530を用いてペーストを調製した。また最上層となる4層目は同じくOS-4530を用いてまず転写紙を作製した。この場合の転写紙はカバーコートをしなない電極材料ペースト1層のみで作製した転写紙とした。積層印刷は1層目の上に2層目、3層目を上記の通り調製したペーストを用いてスクリーン印刷した。そして最後の4層目は転写紙で転写印刷し、乾燥後、焼成を行った。図9に3層目まで積層した電極厚膜の写真を示す。このようにガス流路パターンは基板半面に良好に印刷されていることがよくわかる。

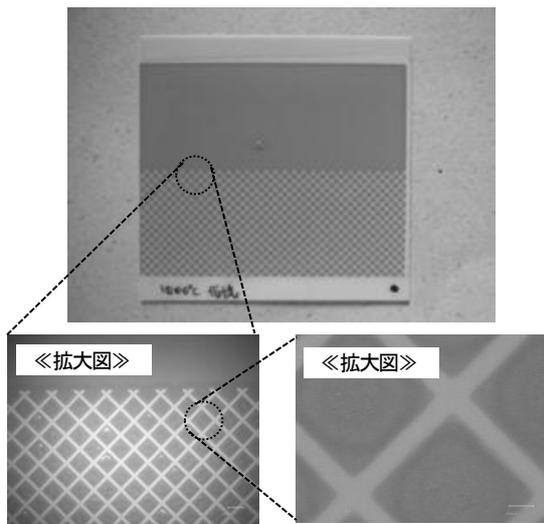


図9 ガス流路パターンを構築した積層厚膜電極

ガス流路パターンを含む各層を最適条件で積層印刷して作製した電極積層厚膜の細孔分布特性を図10に示す。前回のデータと同様に1μm前後に2つのピーク(0.63μmと1.20μm)が確認できたが、転写印刷時に見られた50μm以上の大きな気孔は見られなかった。ただし今回25μm付近に少し大きな気孔(25.5μm)が認められた。この気孔については明確ではないが、おそらくガス流路を構築したために形成された気孔であると思われる。

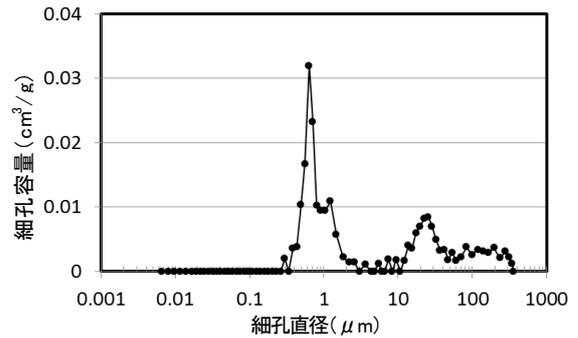


図10 ガス流路パターンを含む各層を最適条件で積層印刷して作製した電極厚膜の細孔分布特性

図11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15μm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孔層が厚膜の中央付近に2μm前後の開きで形成されていることが分かる。なお、この空孔層の幅は非常に均一に広がっており、厚膜内部でこれらの気孔がガス流路として十分に役割を果たすことができるものと思われる。このように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認するものであり、今後の新たな課題解決に向けての参考技術としたい。

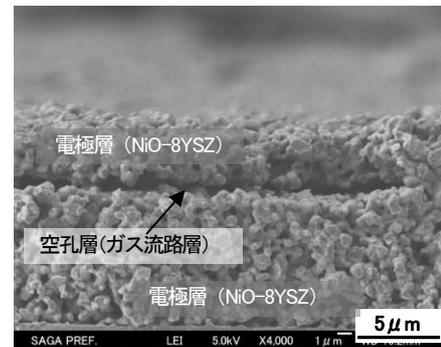
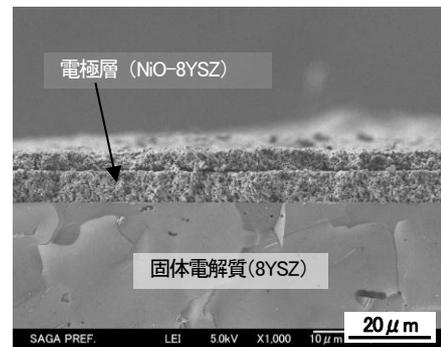


図11 電極厚膜断面のFE-SEM写真(下図は拡大写真)

#### 4. まとめ

電子材料厚膜を印刷で積層する技術は今後大きな産業へ応用されていく新しい分野であると思われる。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。研究内容としては、これまでに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や 3 次元構造の流路成形、スクリーン印刷におけるペースト調製条件及びそのペーストのオイル成分である有機助剤の特性評価、またそれらの特性に基づいた積層順位等を検討してきた。その結果、最終的な試作として 4 層からなる積層印刷により開きの高さが約  $2\ \mu\text{m}$  前後の空孔層を有する電極厚膜を作製することができた。細孔分布測定の結果より、主となる細孔直径は約  $1\ \mu\text{m}$  前後であるが、意図的なガス流路形成により形成されたと思われる  $25\ \mu\text{m}$  程度の細孔のピークも確認することができた。FE-SEM による観察では厚膜内の空孔層の厚みは  $2\ \mu\text{m}$  程度であるが、横方向に均一にその開きを維持した層がパターンに沿って広がっており良好なガス流路が確認できた。このガス流路のパターンについては電池セル電極の半面にクロス形状の流路を提案した。なお、ガス流路形状の最適パターンについては、今後さまざまな利用例に対しての更なる応用研究が必要と思われるが、本研究の目的であるスクリーン印刷を主とした厚膜形成の中でガス流路を構築するための基礎技術を蓄積するという点では一通りの基礎的結果を導き出すことができたので、目的は達成できたものと判断する。今後は、SOFC 電極の関連研究における参考の一つとしてとしてこれらのデータが少しでも活用できればと期待している。

#### 参考文献

- 1) 川原昭彦, 佐賀県窯業技術センター平成 23 年度研究報告書, 50-53 (2012).
- 2) 川原昭彦, 佐賀県窯業技術センター平成 22 年度研究報告書, 36-38 (2011).
- 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).