

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656458

研究課題名(和文)高度微粒子分散技術と波長選択光処理技術による新規造形プロセス開発

研究課題名(英文)Novel printing process of ceramics combined with light irradiation

研究代表者

菊田 浩一(Kikuta, Koichi)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・教授

研究者番号：00214742

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：均一で安定なセラミックススラリーをインクとして、インクジェットプリンターやディスペンサーによる印刷を固体酸化物形燃料電池の作製に応用した。印刷したセラミックス層の処理に紫外線、赤外線ランプによる処理を併用してその効果を確認したが、加熱中の応力による亀裂の発生や変形が問題となった。印刷基板上に溶解可能な層を形成後、セラミックス層を作製して加熱処理を行うことで、目的とする緻密な組織を持つ電解質と多孔質電極の構造を作製することができた。これらのセルは、従来のグリーンシート法などで作製したセルと同等な発電性能を示すことから、この手法の有効性が確かめられた。

研究成果の概要(英文)：In this work, fabrication of ceramic layers and dots was achieved by using non-contact printing process such as inkjet print or dispenser print. Highly homogeneous and stable slurries were prepared by adjusting the conditions such as milling process, additives, and its contents. These slurries were applied for making solid oxide fuel cells composed of dense electrolyte layer and porous anode and cathode layers. This study suggested that UV or IR light irradiation was effective to reduce the amount of organic components from prepared layers, but was not successful to make high quality ceramics without cracks and deformation. A solid oxide fuel cell with controlled microstructure was made by the novel separation process. The prepared fuel cell shows the good electric performance as same as those prepared by the conventional process.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 材料加工・処理

キーワード：精密造形プロセス 粒子分散 セラミックス

1. 研究開始当初の背景

セラミックスプロセスとして、従来からのバルク体の他、種々の積層体が微細加工などと組み合わせて MEMS など様々な応用がなされている。セラミックス粒子もナノ領域に至るものまで利用されているが、新しいプロセスの開発と組み合わせることによって応用範囲が広がるものと期待できる。例えば押し出し成型法やグリーンシート法によって作り出すことのできる構造には、金型の形状によって制限があるが、非接触で位置選択的な塗布が可能となれば、形状の異なる少量多品種の構造を作製することも容易になると考えられる。さらに、従来の電気炉による熱処理プロセスだけでなく、紫外線や赤外線による処理を組み合わせたプロセスの可能性については十分検討されていなかった。本研究では、従来法を発展させることによって、組織制御も可能な新たな造形法を開発することを目的とした検討を行った。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、目的とする構造を位置選択的に作り出し、また緻密な構造だけでなく多孔質構造を作製可能なプロセスの開発についての検討を進めた。まず安定な粒子分散状態にあるスラリーを調製するための分散法として、従来からのボールミルプロセスの他、小型ジェットミルの応用についても比較検討を行った。

(2) 粒子が安定に分散したインクやスラリーを用いることによって、位置選択的にセラミックス層の形成を行うことにより目的構造をつくり出す検討を行った。インクジェット法、ディスペンサー法による選択的な層形成のほか、厚さや組織制御なども合わせて検討を行った。

(3) 非接触印刷法による選択的に作製したセラミックス層に対して、光照射による処理を施す検討を行った。このプロセスを利用する際の問題点についての知見を得るとともに解決法を探求した。

(4) これまでの燃料電池に対する知見に基づいて、本手法で作製したセルについて評価を行いその性能を比較検討した。

3. 研究の方法

(1) 本研究で用いる分散溶液やスラリーについては、燃料電池への応用をモデルとした検討を行った。原料には、電解質であるガドリニウムドーパセリア ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$: GDC)、カソード材料には ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}$)($\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}$) O_3 (LSCF) と GDC の 50:50 混合物、アノード粒子には NiO と GDC の 65:35 混合物を用いることとした。これらの中で、特に水を溶媒としたカソードインクについて低粘度分散状態の検討を

行った。分散には、通常のボールミルや遊星ボールミル、さらに、小型ジェットミル (常光ナノジェットパル JN5) を利用した。

(2) 作製した低粘度スラリーを利用したインクジェット印刷 (マイクロジェット Pico Jet-1000) による検討を行った。この際には、粘度や粒子の関連や作製されたカソードの微構造との関連を検討した。実際に燃料電池のカソードとして利用する上での、問題点と解決方法についても検討を行った。

(3) 高粘度のスラリーを用いたディスペンサー印刷 (武蔵エンジニアリング, SHOT mini200 Ω) による印刷法の検討も比較検討を行った。ディスペンサー印刷は、分解能は高くないものの厚い膜が作製しやすいことから、電解質を電解質 2 層で挟んだ積層構造を作り出す検討を進めた。

(4) 光処理による印刷層の処理についての検討を、紫外線ランプ (ウシオ電機, UI-502Q, MSX-U1500Y)、及び研究室に既設の赤外線集光炉による処理の検討を行った。これらの検討においては、集光した高エネルギー密度の光源を利用できなかったため通常のエネルギー密度による処理となった。

(5) ディスペンサー印刷法を中心に、通常の熱処理、光処理のどちらの場合においても大きな熱収縮による歪みによる変形が大きな問題となった。これを解決するための成膜プロセスについて検討を行った。

3. 研究成果

4.

(1) 低濃度スラリーの作製とインクジェット印刷への適用

この研究においてインクジェット印刷に利用するスラリーとして、できるだけ高い粒子濃度と安定な分散状態を両立する必要があった。装置の制約上、スラリーの粘度は $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下でなければならないが、この条件下で高い粒子濃度が実現できるかが大きな問題であった。通常のボールミルプロセスによってカルボン酸アンモニウム系共重合体分散剤とともに処理を施すことによって、粒径の減少とともに比較的安定なカソード用スラリーを調製することが可能であった。長時間の処理によって約 5wt% のスラリーを調製したところ、1 週間程度の間に変化は見られず安定性を保ち、組成は出発原料の組成比で制御できることが確認できた。また濃縮を併用することでこの倍の 10 wt% 程度にまで濃度を高めることが可能となるが、高濃度にすることで安定性が急激に低下すること、粘度が大きく増加するため印刷に適した範囲を超える傾向がみられた。また、ジェットミルを用いた分散についても検討を行った。

100MPaの条件で50回の処理を行ったが、原料の粒径が比較的大きいこともありこの処理だけでは安定な分散状態には至らなかった。そのため、ボールミリングとの併用についても検討を行ったが、分散状態の向上に大きな効果は得られなかった。ジェットミルの応用に関しては、さらに粒子合成の段階からの添加手法の開発など、新たな検討を進める必要があると考えられる。また、ジェットミルと比較してビーズミルの方がこうした目的には適しているとも考えられる。

(2) 得られたカソード分散スラリーを用いた印刷を行った。図1に示すように、基板上に位置選択的な印刷が可能であるが、装置のノズル径が50ミクロンに対して、乾燥後のドット径は150ミクロンと非常に大きくなった。また、乾燥段階でのリング状の不均一性の生成を抑制することが必要であった。印刷を繰り返して一回当たりの印刷膜厚を求めると、最大でも約2ミクロンであることから、目的とする層厚が大きければ印刷回数は非常に多くなることが確かめられた。この場合に用いた、粒子径は非常に小さいことから微細な粒子混合体からなるカソードが印刷できるが、多孔質であるべき電極層表面での緻密層の形成や低いガス拡散性の問題があることから、そのままSOFC用の電極としても良好な発電性能には結びつかないが、現在進められている電極の多層化に伴う反応活性点の増加につながる界面層の形成には有効であることが分かった。

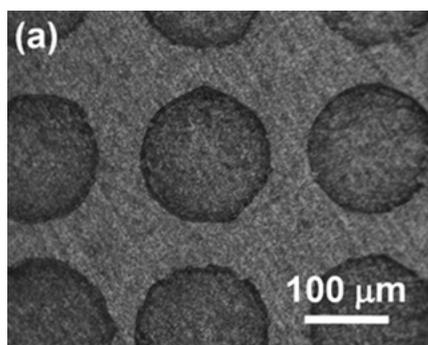


図1 50ミクロンのノズルでインクジェット印刷したドット

(2) ディスペンサー印刷の適用

ディスペンサー印刷においては、高粘度スラリーの利用が可能であることから30wt%の高濃度スラリーの作製を、分散剤、造孔剤などの添加も行って検討を行った。スラリーの粘度は、約 $2\text{mPa}\cdot\text{s}$ とインクジェット印刷の1000倍以上である。イン

クジェット印刷ほどの分解能はなく、また乾燥にかかる時間も非常に大きくなってしまいが、作製した層の膜厚は、一度の印刷あたり20ミクロンとSOFC作製には適したものとなった。また濃度を低下させることによってある程度の薄層化も可能である。セラミックス基板上への印刷で、1層の形成を行う場合には、比較的容易にカソードの作製が可能となった。また、エチルセルロースなどの造孔剤の添加が可能のため、非常に容易に気孔率の制御が可能である。

しかし、電解質とカソード、アノード層すべてをこの印刷法で作製しようとした場合、最初に用いた基板上では加熱処理中の収縮が顕著であり、光照射プロセス、通常の加熱処理プロセスどちらにおいても、図2に示したように積層体に大きな亀裂が生成して積層構造を保つことは困難であった。

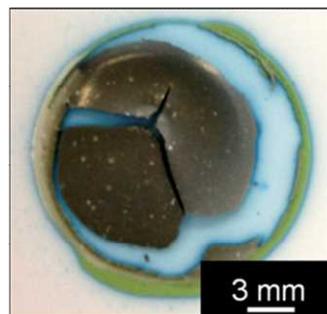


図2 基板上に印刷した三層積層体の加熱処理による亀裂

これは、加熱処理中の基板と印刷した層との収縮率の違いが原因と考えられる。そこで、本研究においては図3に示したように、溶解層をあらかじめ基板上に予め形成したのちに印刷を行い、積層体を乾燥した後に層を溶解させて積層体を分離し、熱処理を行うプロセスを提案した。この手法によって、通常の熱処理においては、亀裂や変形を抑制することが可能となり三層積層体として評価可能な燃料電池を作り出すことが可能となった。その積層体の断面図を図4に示す。また、この非接触印刷法の特徴をいかして、平面だけでなく鏡面や凹凸のある基板に対しての印刷も可能である。実際に、円筒状の電解質の上にカソード層を形成する際にこの印刷法を応用したところ、膜厚の均一な層として作製可能であることが確かめられた。

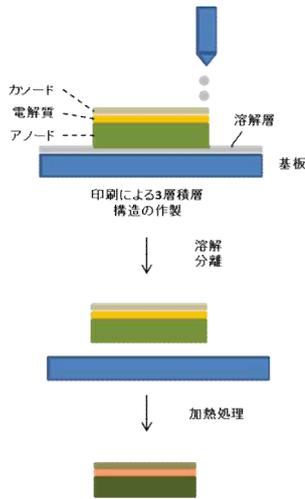


図3 印刷した三層積層体の分離プロセス

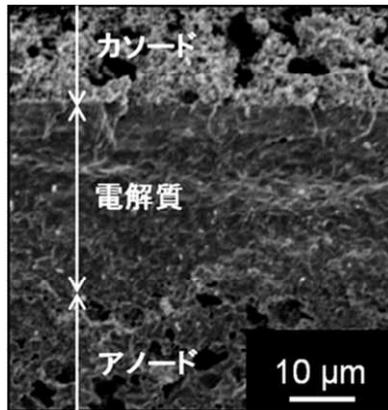


図4 非接触印刷法によって作製した三層積層体

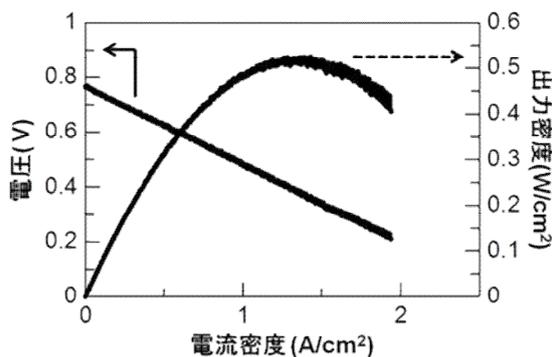


図5 印刷法で作製した燃料電池の発電性能

(3) 光照射プロセスとの併用

本研究では、インクジェット印刷やディスペンサー印刷によって形成された薄膜の

処理に紫外線、赤外線照射を用いてみた。まず、紫外線処理については、通常の高圧水銀ランプ、エキシマランプを用いた処理を検討してみた。インクジェット印刷したセラミックス層の処理では、紫外線によって有機成分の分解が起きていることは確かめられた。しかし、膜厚が薄い場合においてのみ有効であり、膜厚が数ミクロン以上になると膜中の有機成分の分解には至らなかった。すなわち、紫外線照射の効果は、厚さに依存してかなり限定されたものであった。

一方、赤外線照射においては、先に述べたように熱処理中の応力発生による亀裂や歪みの発生が大きな問題となった。本研究で計画していた局所的な結晶化は、少なくとも現在の市販赤外処理装置では非常に困難であることが確かめられた。赤外線の出力を低出力から高出力まで調整可能になると、積層構造や局所構造を壊すことなくセラミックスへの緻密化が可能ではないかと考えられるため、今後検討を行う必要がある。

(4) 非接触印刷法を用いて作製したセルの性能評価

非接触印刷法を用いて印刷したセルを実際に性能評価することで、実用性についての検討を行った。ディスペンサー印刷によって作製した図4の構造を持つ三相積層構造体について、水素を燃料とした発電性能評価を行った結果を図5に示した。従来、グリーンシート法によって積層体を作製して発電性能を評価した場合と比較しても、大きな違いのない $0.53\text{W}/\text{cm}^2$ の最大出力密度が確認できた。これは、作製した各層の微構造や電解質の緻密性が、従来のシート法などによって作製したものと遜色ないことを示している。

(5) まとめと課題

本萌芽研究において、目的とする非接触印刷法によって緻密な構造から多孔質構造まで従来法を比べても大きな問題のない構造が作製できた、しかし、目的課題のもう一つであった光照射プロセスとの融合という点では、低出力紫外線では内部まで処理できず、また赤外線は大きな応力発生が目的構造を作製するためには適さないことが明らかとなった。

離形層の導入によって新規プロセスの可能性が見いだされたため、さらに複雑な構造形成への応用などにこのプロセスを利用することを検討したい。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

① S. Ayabe, N. Yashiro, K. Kikuta

Application of Dispenser Printing for the Preparation of a SOFC Cathode with Controlled Microstructure, J. Euro. Ceram. Soc., 査読有, 32, 4279-4286 (2012)

[学会発表] (計 6 件)

- ① 菊田浩一、八代尚樹、綾部峻
固体酸化物燃料電池作製への非接触印刷法の利用、日本セラミックス協会、秋季シンポジウム、北海道大学(札幌)、2011年9月8日
- ② 安江健太、古橋昌紘、大槻主税、菊田浩一
マイクロコーン型固体酸化物形燃料電池の作製と評価、日本セラミックス協会、秋季シンポジウム、名古屋大学(名古屋)、2012年9月20日
- ③ 小長井直哉、竹内雄基、大槻主税、菊田浩一
メタンを燃料とした低温作動型固体酸化物燃料電池の作製、日本セラミックス協会、秋季シンポジウム、名古屋大学(名古屋)、2012年9月20日
- ④ 安江健太、古橋昌紘、大槻主税、菊田浩一
マイクロコーン型固体酸化物型燃料電池(SOFC)の作製と評価、日本セラミックス協会
2013年年会、東京工業大学(東京)、2013年3月18日
- ⑤ K. Yasue, M. Furuhashi, S. Kanehira, K. Kikuta,
Characterization of micro cone shaped solid oxide fuel cells with anode current collector, Int. Symp. on EcoTopia Science 2013, Nagoya university (Nagoya), 2013年12月14日
- ⑥ 安江健太、古橋昌紘、兼平真悟、菊田浩一
マイクロコーン型固体酸化物燃料電池におけるアノード集電性の検討、セラミックス基礎科学討論会、名古屋大学(名古屋)、2014年1月10日

[図書] (計 2 件)

- ① 菊田浩一
「マイクロチューブ固体酸化物型燃料電池の開発」太陽エネルギー社会を築く材料テクノロジー (I) (分担)、コロナ社、2013年11月
- ② 菊田浩一
「非接触印刷法によるセラミックス膜の形成」セラミックスデータブック 2013/14、工業と製品 Vol.41, No.45, 工業製品技術協会

2013年12月

6. 研究組織

(1) 研究代表者

菊田 浩一 (Kikuta Koichi)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・教授

研究者番号：00214742