

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23246020

研究課題名(和文) ナノ空間ひずみ場制御による新規イオン伝導性固体の創製と燃料電池反応促進

研究課題名(英文) Development of new solid state ionic conductors and promotion of chemical reactions related to SOFC operation by nanoscale strain control

研究代表者

湯上 浩雄 (Yugami, Hiroo)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60192803

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 38,400,000円、(間接経費) 11,520,000円

研究成果の概要(和文)：ひずみ場によりイオン伝導性固体の導電特性が変化する現象を能動的に制御することで、携帯型電子機器用の電源として開発が進んでいる μ SOFCの特性を向上させ、低温作動特性を付与することを目的とし、ひずみ場の制御手法とその影響の評価を行った。圧縮と引張両方向のひずみ場を導入したセルを評価した結果、引張性のひずみ場を界面から生じる熱応力などで加えることで電解質抵抗が低減される可能性が示唆された。合わせて、ひずみ場を導入可能な構造を持つ μ SOFCの設計、試作も行った。

研究成果の概要(英文)：We adopt the phenomena that electrical properties of solid state ionic conductors are improved by introduced nanoscale strain to improve the performance of micro SOFC, which designed for the power source of portable electric devices and reduce operating temperature to desirable level. The influence of tensile and compressive nanoscale strain to the electrical performance of SOFCs is evaluated, and SOFCs under tensile strain show lower electrolyte resistance. The results indicate that micro SOFCs, in which high tensile nanoscale strain introduced, show high electrical performance and can be operated at lower temperature than now. We also design and fabricate micro SOFC which has the structure for the introducing of nanoscale strain.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・応用物理学一般

キーワード：ひずみ場制御 μ SOFC 携帯型電子機器用電源 熱応力 YSZ ペロブスカイト型プロトン導電体

1. 研究開始当初の背景

本研究開始当初, SOFC やリチウムイオン電池の物質開発などを目的とする固体イオニクス分野において, 固体内に存在するひずみ場により電気的特性が大きく向上する現象が報告された。Barriocanal らが 2008 年に Science で報告した結果ではイットリア安定化ジルコニア (YSZ) に数 GPa の引張応力に相当する引張ひずみがかわると導電率が最大で 8 桁向上するとされている。

SOFC やリチウムイオン電池は既に実用化されているデバイスであるが, 前者は一層の社会実装を実現するための低コスト化, 後者は安全性の向上を目的とした全固体化や容量の一層の向上が要求されている。そのため, 構成材料の高性能化は希求の要件である。そこで新規の物質探索による物質開発に代わり, このひずみ場による電気的特性向上を利用した新たな物質開発に注目が集まっていた。

2. 研究の目的

近年, 携帯型電子機器の発達, 高性能化が著しく, それによる電源の高出力, 高容量化への要求も厳しいものとなっている。そのため, SOFC を MEMS 技術などにより小型化し携帯型電子機器へ内蔵可能とする μ SOFC へ注目が集まっており。スタンフォード大学などで 500 程度の作動温度で作動する μ SOFC セルの開発が行われている。しかし, 携帯型電子機器へ内蔵する場合, 断熱性を考慮すると作動温度を 500 よりさらに低い温度まで下げる必要がある。そのため, μ SOFC の構成材料には作動温度低減に必要な高い電気的特性が要求される。

我々は SOFC の構成材料に対してひずみ場が持つ電気的特性向上効果を明らかにし, それを元に μ SOFC に対して 300 程度における低温作動特性を付与することを最終的な目的とした。その中で外部から SOFC 構成材料に加わるひずみ場を制御し, その影響を電気化学測定や X 線分光法などを用いて SOFC 作動環境下において検討を行った。

3. 研究の方法

(1) ひずみ場の動的な制御方法の開発

ひずみ場の影響を検討するために図 1 に示すように電解質の薄膜や単結晶を基にしたセルとサポートを組み合わせた試料を作製し, 熱応力によるひずみ場の制御を試みた。セルの作製は作動温度より高温で行うので電解質にイットリア安定化ジルコニアを用いた場合, サポート材料を熱膨張係数の大きいペロブスカイト型酸化物や耐熱合金を用いると引張のひずみ場を生じさせることが可能であり, 熱膨張係数の小さなアルミナや窒化珪素などを用いると圧縮のひずみ場を生じさせることが可能である。 μ SOFC においてはセルの厚さ, す

なわち電解質の厚さを可能な限り薄くし, 且つ上下に燃料と空気が導入される空間を設ける必要があるために図 1 のような構造とした。 μ SOFC を支えるサポートはシリコンであり, 熱膨張係数は電解質より小さいため薄膜には圧縮のひずみ場が導入される。

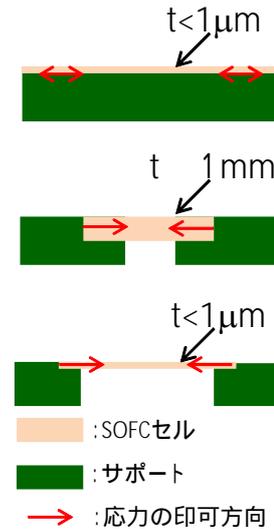


図 1 熱応力によるひずみ場の制御機構

(2) ひずみ場が存在する状況下における電気的特性の評価

図 1 で作製した試料の導電特性を交流インピーダンス法を用いて計測した。評価は電解質の導電特性と電極反応に伴う抵抗の双方の観点から行った。

(3) ひずみ場が存在する状況下における電極材料の電子構造評価

電解質の導電特性がひずみ場により受ける影響については報告例があるが, 電極材料であるペロブスカイト型混合導電体においては報告されていない。そこで図 1 の試料を用い, Spring-8 において *in-situ* XAS を行い, その電子構造の変化を評価した。

4. 研究成果

(1) ひずみ場の動的な制御方法の開発と, それによるひずみ場が導電特性に与える影響の評価

図 1 で用いた SOFC セルは電解質に YSZ, 電極には基本的な白金電極を用いたものである。においてはサポートとしてアルミナと窒化アルミを用い, においては同じくアルミナと窒化珪素を用いることでマイクロ SOFC の作動温度 300 から 500 においてでは数百 MPa の引張応力, では数百 MPa の圧縮応力をセルに加えることに成功した。

図 2 にそれぞれの試料において測定した電解質の導電特性を示す。は引張のひずみ場が存在している試料に

ついてであり、成膜温度が 900 の試料の方が 750 の試料と比較して測定温度においてひずみ場が大きい。導電率はひずみ場が大きい試料の方が絶対値、活性化エネルギー共に小さい試料よりも良好な結果を示しており、引張のひずみ場が大きい方が電解質の導電特性が向上する可能性が示唆された。は圧縮のひずみ場が存在している試料であり、測定温度が高くなるほどひずみ場が大きくなる。無応力の試料と比較するとひずみ場が大きくなると導電率が低下することがわかる。これら二つの結果より μ SOFC セルに加わるひずみ場の方向性を引張とすることで電解質の導電特性の向上が一定のレベルで期待できることが明らかになった。

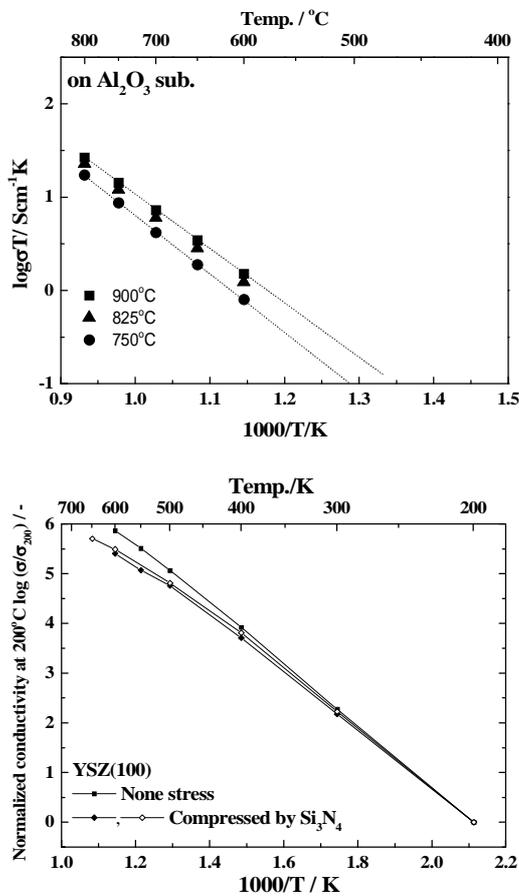


図2 ひずみ場存在下の電解質の導電率

図3にはひずみ場を導入可能とした μ SOFC の構造と、実際に作動温度まで昇温した際の光学写真を示す。電解質薄膜とセルはサポーターであるシリコン基板により外周部を支えられ、さらに絶縁や機械的強度の強化を兼ねた SiO_2 層が電解質とシリコン基板間に挿入されている。電解質であるバリウムジルコネート系プロトン導電体はシリコンより熱膨張係数が大きいので、作動温度付近においてセルには圧縮のひずみ場が印可されることになる。図3に示した光学写真

はセルを室温から 480 まで昇温したものであり、100 でも座屈などせずに薄膜は自立しており、480 までセルの破壊が起きていない。このことからひずみ場を導入可能で且つ耐久性に優れたセルが開発できたと言える

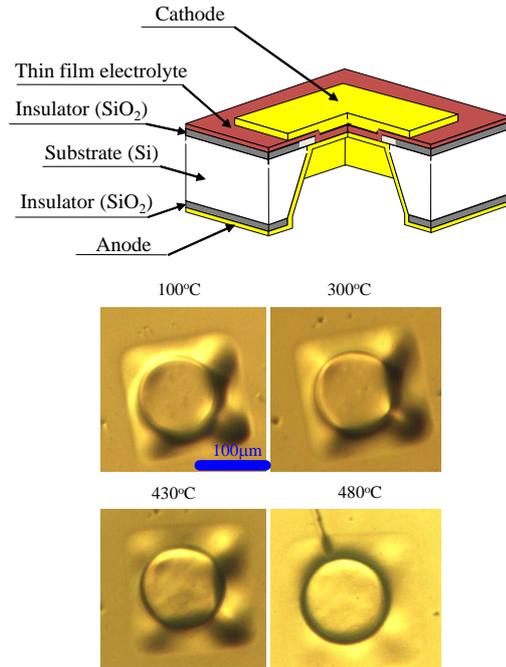


図3 μ SOFC の構造と昇温時の形状変化

(2) ひずみ場の電極材料電子構造への影響

図3で示した μ SOFC の電極を現在主に用いられている SOFC 構成材料であるストロンチウムを添加したコバルト酸ランタン (LSC) に変えた μ SOFC の *in-situ* XAS 測定を Spring-8 の BL01B1 において図4に示した *in-situ* 測定装置を用いて行った。図5に Co-K 吸収端の XANES スペクトルの温度依存性を示す。室温から昇温するにつれて大きく変化し、500 から降温する際には大きく変化しないというヒステリシスが観察された。これはひずみ場の変化より初期状態からの内部の酸素ポテンシャル変化が低くそれが昇温により変化するためと考えられひずみ場の影響は直接的には観察できなかった。

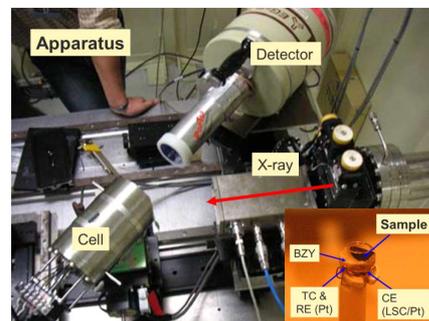


図4 *in-situ* XAS 測定装置

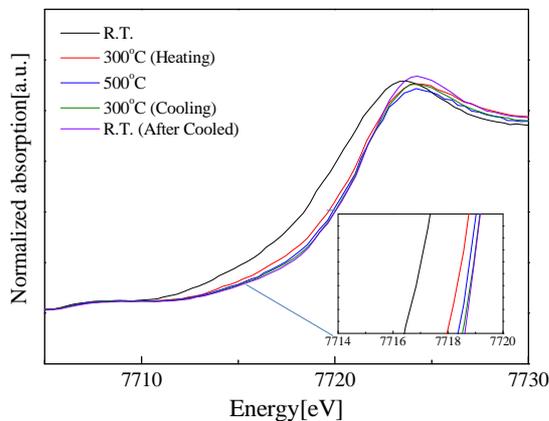


図5 μ SOFCのLSC電極のXANESスペクトル

以上より本研究ではひずみ場を利用し、 μ SOFCの性能を飛躍的に向上させることを目的として研究を行った。結果をまとめると、セルに引張性のひずみ場を導入することが可能であれば、電解質の導電特性は向上させることが可能であることが明らかとなった。しかし、現在用いている図3の構造では圧縮性のひずみ場しか印可できず、さらに引張性のひずみ場に対してセラミックスである電解質は既弱であるため、新たな構造やひずみ場導入機構が必要であることもまた合わせて明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計13件)

Ryo Oike, Koji Amezawa, Takashi Nakamura, Yusuke Tamenori, Keiji Yashiro, Tatsuya Kawada, Development of in situ soft X-ray absorption spectroscopic technique under high temperature and controlled atmosphere, Solid State Ionics, 査読有, (2014), 印刷中.

Yuta Kimura, Julian Tolchard, Mari-Ann Einarsrud, Tor Grande, Koji Amezawa, Mikio Fukuhara, Shin-ichi Hashimoto, Tatsuya Kawada, Anelastic properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ at high temperatures, Solid State Ionics, 査読有, (2014), 印刷中.

Yoshikazu Shirai, Shin-ichi Hashimoto, Kazuhisa Sato, Keiji Yashiro, Koji Amezawa, Junichiro Mizusaki, Tatsuya Kawada, Crystal structure and thermal expansion behavior of oxygen stoichiometric lanthanum strontium manganite at high temperature, Solid State Ionics, 査読有, 256, (2014), pp83-88,

DOI:10.1016/j.ssi.2013.12.042.

Shoya Murayama, Fumitada Iguchi, Yu Inagaki, Makoto Shimizu, Shuji Tanaka, Hiroo Yugami, Design and fabrication of micro SOFC for the power source of mobile electric devices, Electrochemical Society Transactions (SOFC-13), 査読有, 57, (2013) pp799-806.

井口史匡, ラマン散乱分光法を用いた作動状態のSOFCにおける応力状態の評価, 燃料電池, 査読無, 13, (2013), pp40-48.

Taro Fukushima, Fumitada Iguchi, Makoto Shimizu, Hiroo Yugami, Stress Conditions Transition by Thermal Annealing in Barium Zirconate Based Proton Conducting Thin Films Fabricated Using PLD Method, Electrochemical Society Transactions (SOFC-13), 査読有, 57, (2013) pp1045-1052.

Yohei Osawa, Fumitada Iguchi, Makoto Shimizu, Hiroo Yugami, Relationship between Electrical Properties and Stress Field in Solid Electrolyte Thin Films, Electrochemical Society Transactions (SOFC-13), 査読有, 57, (2013), pp1097-1102.

Shoma Onuki, Syo Onodera, Fumitada Iguchi, Makoto Shimizu, Tatsuya Kawada, Hiroo Yugami, Evaluation of Stress Condition of Operated Anode Supported-Type SOFC under Operating Conditions Based on Raman Scattering Spectroscopy, Electrochemical Society Transactions (SOFC-13), 査読有, 57, (2013), pp951-958.

北原大道, 井口史匡, 奥田倫也, 佐多教子, 川田達也, 湯上浩雄, SOFC作動環境下におけるNi-YSZ系アノード材料の機械的特性, 日本機械学会論文集A編, 査読有, 78, 792 (2012), pp1198-1207.

Fumitada Iguchi, Syo Onodera, Noriko Sata, Hiroo Yugami, Study of Raman peak shift under applied isostatic pressure in rare-earth-doped ceria for evaluation of quantitative stress conditions in SOFCs, Solid State Ionics, 査読有, 225, (2012), pp99-103, DOI:10.1016/j.ssi.2012.06.022.

井口史匡, 奥田倫也, 北原大道, 佐多教子, 川田達也, 湯上浩雄, SOFC 作動環境下におけるランタンマンガンナイト系カソード材料のクリープ特性, 日本機械学会論文集 A 編, 査読有, 78, 787 (2012), pp523-530.

渡辺智, 佐藤一永, 鋤納伸治, 井口史匡, 八代圭司, 雨澤浩史, 湯上浩雄, 橋田俊之, 水崎純一郎, 川田達也, SOFC 動作環境中における燃料極 Ni-YSZ サーマットの機械特性評価, 日本機械学会論文集 A 編, 査読有, 78, 787 (2012), pp349-360.

Yuta Kimura, Takuto Kushi, Shin-ichi Hashimoto, Koji Amezawa, and Tatsuya Kawada, Influences of Temperature and Oxygen Partial Pressure on Mechanical Properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-d}$, Journal of the American Ceramic Society, 査読有, 95, (2012), pp2608-2613, DOI:10.1111/j.1551-2916.2012.05265.x.

[学会発表] (計 15 件)

藤巻義信, 中村崇司, 八代圭司, 井口史匡, 湯上浩雄, 川田達也, 新田清文, 寺田靖子, 雨澤浩史, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-d}$ 緻密膜パターン電極のマイクロ XAS 測定による有効反応場の定量的解明, 2014 年電気化学会第 81 回大会, 2014 年 3 月 29 日 ~ 2014 年 3 月 31 日, 大阪, 日本.

Kazuhisa Sato, Mechanical Analysis to improve reliability and durability of solid oxide fuel cells, ElyT Workshop 2014, Feb.19-21.2014, Frejus, France. (招待)

佐藤一永, 固体酸化物燃料電池用構成材料の機械的基礎物性研究, 日本熱測定学会第 49 回熱測定討論会, 2013 年 10 月 31 日 ~ 2013 年 11 月 2 日, 千葉, 日本. (招待)

佐藤一永, 機能性酸化物の酸素不定比性ならびに導電特性変調に対するひずみ効果, 日本機械学会 2013 年度年次大会, 2013 年 9 月 8 日 ~ 2013 年 9 月 11 日, 岡山, 日本.

井口史匡, 村山将也, 稲垣優, 田中秀治, 江刺正喜, 湯上浩雄, 携帯型電子機器用マイクロ SOFC の熱設計と試作, 日本機械学会 2013 年度年次大会, 2013 年 9 月 8 日 ~ 2013 年 9 月 11 日, 岡山, 日本. (招待)

雨澤浩史, 藤巻義信, 福重太郎, 井口史匡, 八代圭司, 新田清文, 湯上浩雄, 川田達也, $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$ 上の $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 緻密薄膜電極の *in situ* XAS 測定, 第 9 回固体イオニクスセミナー, 2013 年 9 月 8 日 ~ 2013 年 9 月 10 日, 岐阜, 日本

Noriko Sata, Yuta Fujiwara, Yoshikazu Shibata, Yuki Nagao, Fumitada Iguchi, Hiroo Yugami, Katsuhiko Nomura and Hiroyuki Kageyama, CRYSTALLIZATION PROCESS OF BARIUM AND STRONTIUM ZIRCONATES BY PULSED LASER DEPOSITION, 19th international conference on Solid State Ionics (SSI-19), July.2-7, (2013), Kyoto, Japan. (招待)

Syo Onodera, Masafumi Nagai, Fumitada Iguchi, Noriko Sata, Tatsuya Kawada, Hiroo Yugami, Evaluation of Stress Condition of Operated Anode Supported-Type SOFC under Operating Conditions Based on Raman Scattering Spectroscopy, Pacific rim meeting on electrochemical and solid-state science (PRIME2012), Oct.7-12,2012, Hawaii, USA.

Yu Inagaki, Kensuke Kubota, Fumitada Iguchi, Shuji Tanaka, Noriko Sata, Masayoshi Esashi, Hiroo Yugami, Development of low-temperature operating micro-SOFC with perovskite-type proton conductive electrolytes, Pacific rim meeting on electrochemical and solid-state science (PRIME2012), Oct.7-12,2012, Hawaii, USA.

Fumitada Iguchi, Yohei Osawa, Hiroo Yugami, Relationship between Electrical Properties and Stress Field in Solid Electrolyte Thin Films, Pacific rim meeting on electrochemical and solid-state science (PRIME2012), Oct.7-12,2012, Hawaii, USA.

Hiroo Yugami, Evaluation of stress conditions in operated anode supported type SOFCs based on Raman scattering spectroscopy, Nonstoichiometric Compounds V, An ECI Conference Series, Sep.23-28.2012, Taormina, Italy. (招待)

Hiroo Yugami, Fumitada Iguchi, Taro Fukushige, Noriko Sata, Residual

stress in yttrium doped barium zirconate thin films fabricated by PLD method, 16th international conference on solid state proton conductors (SSPC-16), Sep.10-14, 2012, Grenoble, France.

Toru Higuchi, Fumitada Iguchi, Yuki Nagao, Noriko Sata, ELECTRONIC STRUCTURE OF PROTON CONDUCTOR $BaZr_{1-x}Y_xO_3$ PROBED BY SOFT-X-RAYSPECTROSCOPY, Asian conference on solid state ionics 2012, July.17-20.2012, Sendai, Japan.

益井大紀, 井口史匡, 湯上浩雄, 中低温作動 μ SOFC の貴金属電極における構造最適化, 日本機械学会東北支部第 47 期総会・講演会, 平成 24 年 3 月 13 日, 仙台, 日本.

稲垣優, 井口史匡, 湯上浩雄, ペロブスカイト型プロトン導電体を用いた低温作動マイクロ SOFC の開発, 電気化学会第 79 回大会, 平成 24 年 3 月 30 日, 浜松, 日本.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

湯上 浩雄 (YUGAMI, Hiroo)
東北大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：60192803

(2) 研究分担者

井口 史匡 (IGUCHI, Fumitada)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：00361113

佐藤 一永 (SATO, Kazuhisa)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：50422077

雨澤 浩史 (AMEZAWA, Koji)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号：90263136

中村 崇司 (NAKAMURA, Takashi)
東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：20643232

(3) 連携研究者

金森 義明 (KANAMORI, Yoshiaki)
東北大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：10333858