

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：51501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420284

研究課題名(和文)スパッタ法による高伝導度薄膜電解質の開発とその燃料電池応用

研究課題名(英文) Fabrication of high ionic conductive electrolyte thin films by sputtering and their application to fuel cells

研究代表者

内山 潔 (UCHIYAMA, KIYOSHI)

鶴岡工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：80403327

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では多孔質ステンレス基板にPd薄膜を緻密にメッキした基板を用い、その上に電解質をミクロン以下にまで薄膜化することで固体酸化物形燃料電池(SOFC)の作動温度の大幅な低減を目指した。その結果400℃という極めて低い作動温度で発電を確認し、本SOFCの優位性を示した。しかし得られた発電特性は数mW/cm²程度と低く、空気極の構造に問題があることがわかった。そこで、SOFC用として最適な組織構造を持つ導電性酸化物について検討を行い、酸化物導電体であるLaNiO₃をゾルゲル法で形成することで、良好な空気極構造が得られることを明らかにし、現在本空気極を用いたSOFCの試作を行っている。

研究成果の概要(英文)：In this study, we used Pd-plated porous stainless-steel substrates as a substrate for thin film SOFCs (Solid Oxide Fuel Cells). Low temperature operation as low as 400°C was obtained; however, it showed small power generation property of several mW/cm², which needs 2 decades improvements for the actual SOFC applications. The origin of this low power generations was appeared to be the result of the solid structure of a cathode, which limits oxygen supply to the reaction field. Thus, we investigated new materials which is suitable for our SOFCs and found sol-gel derived LaNiO₃ is a suitable candidate as the cathode material. We have been fabricating new SOFCs with this new cathode to optimize SOFC properties.

研究分野：電気電子材料

キーワード：燃料電池 薄膜 低温作動化

1. 研究開始当初の背景

固体酸化物型燃料電池(SOFC)は高いエネルギー変換効率を実現可能で、家庭用から産業用、自動車用にまで応用できるという利点を持つことから、次世代のクリーンエネルギー技術として注目されている。しかし、現行のSOFCの動作温度は1000と高温なため、構成材料に高価な耐熱材料を使わなければならないことや始動性が悪いことなどが原因となって普及が遅れている。

このようなSOFCに関する課題の多くは、その動作温度が800~1000と高温であることに起因しており、中温(400~600)域で動作する新しいタイプの中温域SOFC(IT(Intermediate-temperature)-SOFC)の開発が望まれている。現行のSOFCにおいて高温動作が必要な理由としては、固体電解質の抵抗値を実用上十分な程度にまで下げるために、高温動作させることで電解質の電気伝導度を高める必要があることによる。現在、中温域動作の実現のため、より低い動作温度でも高い電気伝導度を示す材料の開発が試みられているが、材料探索だけでは大幅な改善は難しい。

一方、固体電解質の薄膜化によれば電解質抵抗を大幅に下げることが可能で、特に固体電解質を1 μm 以下にすることで、既存の材料でも中温域動作が可能となると考えられる。しかしこの場合、セル構造を機械的に保持するため、電極を基板として使用することが必須となるが、電極基板にはガス透過性が要求されることから多孔質体としなければならない。一般に多孔質体表面には多くの数 μm サイズの空孔が存在することから(図1)、その上に電解質薄膜を緻密に形成することは極めて困難である。その結果、Si基板上に酸化物薄膜を堆積し裏面からSiを除去して数 μm サイズの非常に小さいSOFCを形成する試みはあるものの、実用性のある大面積SOFCに関する電解質薄膜化の試みはほとんど行われていない。

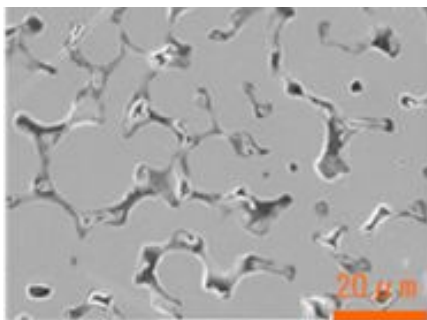


図1 多孔質ステンレス基板の表面形状

唯一の例外が、トヨタ自動車が2004年に発表したIT-SOFC1)で、彼らはパラジウム(Pd)の水素透過性を利用することで多孔質基板上への薄膜形成の問題を回避している。彼らによればソリッドなPd箔を基板とすることでプロトン伝導

性の緻密な薄膜電解質を形成可能とし、極めて優れた中温域動作(400で900mW/cm²、600で1500mW/cm²)に成功している。しかしこの場合、貴金属であるPdを基板に用いていることから基板コストが高価(実デバイスサイズでは基板コストが100万円以上)となり、実用性に乏しい。

私は山陽特殊製鋼㈱と共同で多孔質ステンレス基板にPd薄膜を緻密にメッキした全く新しい形の基板(Pdメッキ基板と呼ぶ)の開発を行ない(特許第5,468,432号、第5,275,165号)、それをを用いたSOFCの開発に取り組んでいる。Pdは水素透過性の金属であり、それが多孔質基板上に形成されることからPd箔と同様にSOFC用の基板として用いることができる。しかも、Pdの使用量は箔そのままの場合と比べ1/10~1/100程度にまで削減することが可能で、トヨタ自動車が開発されたSOFCの持つ利点を生かしながら、基板の大幅なコストダウンしたSOFCが実現できると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では前述のPdメッキ基板を実際にSOFCに応用し、中温域で動作するIT-SOFCを実現することを目的とした。具体的には、スパッタ法を用いてPdメッキ基板上にサブミクロンの厚みのプロトン伝導形固体電解質膜を形成し、400~600という低い動作温度において実用的な目安とされる発電特性の実現を目指した。また、始動特性や急停止時における耐久性などについても検討を行い、実用性の高いSOFC実現のための足がかりを構築することを目的とした。

3. 研究の方法

(1)本研究開始前にSOFCの試作に必要なスパッタ装置の導入は終えていたため、本研究ではまず第1に本スパッタ装置を用い最適なプロトン伝導体材料を探索した。

(2)さらに成膜したプロトン伝導体を用いて実際にSOFCセルを試作し、その発電を実際に確認することで本提案のSOFC構造の有効性の実証を行った。

4. 研究成果

(1)本研究ではこれまでこの新提案のSOFCの有効性を実証し、それを発展させて実用化するため、400以下での発電の実証を念頭に研究を進めてきた。その結果、提案の構造のSOFCにおいて400での発電を得ることができた(図1)(論文 T. Kariya et.al., J. Alloys Compounds, **654** (2015) 171-175.)。しかし、その発電量は数mW/cm²と目標とする発電量の1/100程度であり、本SOFCの実用化のためにはさらなる発電特性の向上が必要であると結論された。

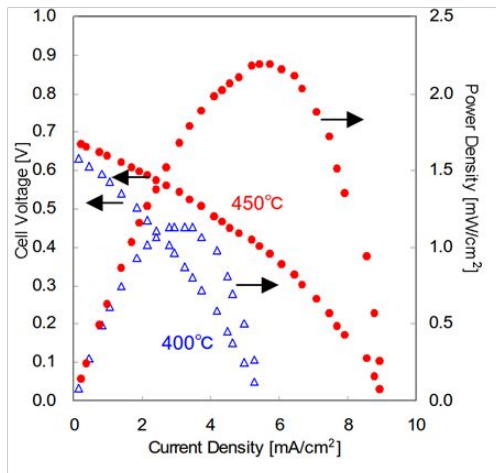


図1 新規 SOFC 構造で得られた発電特性

(2)その後、本結果における低出力の原因について検証したところ、課題は電解質膜にあるのではなく空気極にあることがわかった。これは今回使用した空気極が緻密体であり、反応場への酸素の供給が不足していることに起因するものであった。この空気極に緻密体を用いることに対する酸素の供給不足の問題は当初から予測されていたものであるが、従来の空気極材料ではステンレス基板の耐熱限界である 700 °C では固着しなかったため、やむなく緻密な膜しか得られないが低温で成膜可能なパルスレーザーデポジション法による空気極形成を行ったものである。そのためこれらの実験により、本 SOFC に適した空気極の開発が本 SOFC の実用化のためには必須であることがわかった。

そのため本研究の後半においては、多孔質空気極をステンレス基板の耐熱温度である 700 °C 以下で作製する手法の開発に重点をおいた。

その結果、従来型 SOFC で広く用いられている (La, Sr)(Co, Fe)O₃ (LSCF) では 700 °C 以下の成膜温度で導電性の良い電極を形成することはできなかった。そこでそこで他の酸化物導電体の空気極応用について検討を行った。その結果、LaNiO₃ (LNO) をゾルゲル法で成膜することで、多孔質で導電率の高い LNO 膜が 700 °C 以下の焼結温度で得られることを見出した (図 2)。

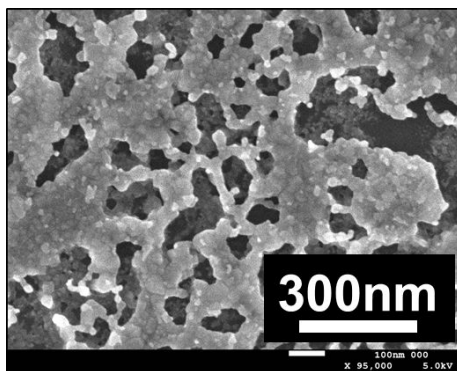


図2 ゾルゲル成膜した LNO 膜の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真

特に 700 °C で焼成した LNO 薄膜は 10³S/cm と LSCF と比べても極めて高い伝導性を示すことがわかった。一般に LNO は 700 °C を超えるような高温では不安定化し分解するといわれているが、本 SOFC は 600 °C 以下の作動温度を目指しているため、熱的安定性の問題は発生しないと考え、本 LNO を本提案の SOFC 用の空気極として採用することにした。現在、本 LNO 膜を用いて SOFC の試作を行っている段階であり、その発電特性をもとにさらなる SOFC 構造の最適化を行っていく予定である。

(3)また、本研究の副次的な成果として、スパッタ成膜したプロトン伝導性薄膜 (Y ドープ SrZrO₃ (SZYO) および BaCeO₃ (BCYO)) は Pt 電極上に極めて高度に (110) 配向することがわかった (図 3)。そこで、これらの薄膜をバッファ層として用いることにより、簡単にペロブスカイト薄膜を (110) 配向できることを見出し、新たな配向制御方法として提案を行い、論文化した。

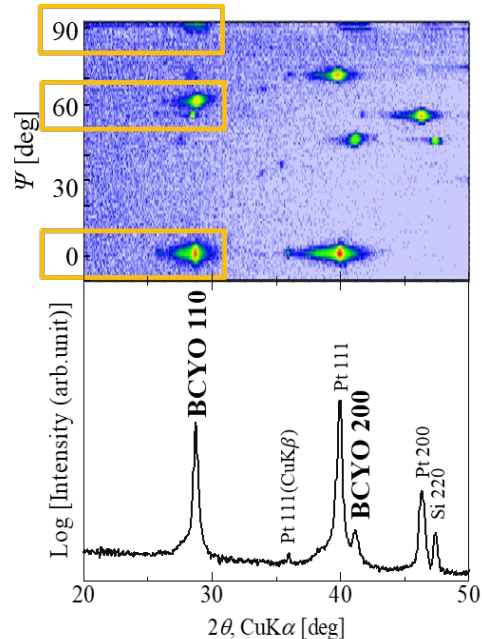


図3 (111)配向多結晶 Pt 電極上に形成した BCYO 薄膜の X 線回折図形 (逆格子マッピング)。高度に (110) 配向していることがわかる。

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 6 件)

1. T. Sato, D. Ichinose, J. Kimura, T. Inoue, T. Mimura, H. Funakubo, and K. Uchiyama, Fabrication of (110)-one-axis-oriented perovskite-type oxide thin films and their application to buffer layer, Jpn. J. Appl. Phys., **55**, 10TA19_1-4 (2016). 査読有, <http://doi.org/10.7567/JJAP.55.10TA19>
2. T. Sato, T. Inoue, D. Ichinose, H.

- Funakubo, and K. Uchiyama, Fabrication of Highly (110)-oriented Barium Cerate (BaCeO_3) based Proton Conductive Thin Films by RF Magnetron Sputtering Method, Japanese Journal of Applied Physics, **55**, 02BC19 (2016).
3. <http://doi.org/10.7567/JJAP.55.02BC19>, 査読有
 4. H. Tanaka, T. Kariya, T. Shimizu, K. Uchiyama, and H. Funakubo, Growth of {110}-one-axis-oriented perovskite-type oxide films using self-aligned epitaxial (101)PdO/(111)Pd double layers, Thin Solid Films, **599**, 133-137 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.12.067> 査読有
 5. T. Kariya, K. Uchiyama, H. Tanaka, T. Hirono, T. Kuse, K. Yanagimoto, M. Henmi, M. Hirose, I. Kimura, K. Suu and H. Funakubo, Intermediate-temperature operation of solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) with thin film proton conductive electrolyte, Journal of Physics: Conference Series, **660**, 012057_1-5 (2015). doi:10.1088/1742-6596/660/1/012057 査読無
 6. N. Oshima, K. Uchiyama, Y. Ehara, T. Oikawa, H. Tanaka, T. Sato, H. Uchida, T. Yamada, and H. Funakubo, Fabrication and Characterization of (110)-oriented ($\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}$) TiO_3 (BST) Thin Films using PdO//Pd Buffer Layer, Japanese Journal of Applied Physics, **54**, 10NA15 (2015). <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.54.10NA15> 査読有
 7. T. Kariya, H. Tanaka, T. Hirono, T. Kuse, K. Yanagimoto, K. Uchiyama, M. Henmi, M. Hirose, I. Kimura, K. Suu, and H. Funakubo, Development of a novel cell structure for low-temperature SOFC using porous stainless steel support combined with hydrogen permeable Pd layer and thin film proton conductor, Journal of Alloys and Compounds, **654**, 171-175 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.10>, 査読有
- [学会発表] (計 23 件)
1. 熊谷佳郎, 内山潔, 第 26 回日本 MRS 年次大会 (MRS-J2016) 国際シンポジウムセッション, 横浜, Fabrication of Porous LaNiO_3 Thin-film on $\text{SrZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ and Its Chemical Stability on High Temperature and Humidified Atmosphere, A3-P20-020, 2016.12.20
 2. 山口雅仁, 佐藤智也, 井上貴明, 内山潔, 第 26 回日本 MRS 年次大会 (MRS-J2016) 国際シンポジウムセッション, 横浜, Evaluation of dependence on proton conductive oxide thin films with doping amount of Yttrium, A3-P20-021, 2016.12.20
 3. 井上貴明, 佐藤智也, 熊谷佳郎, 山口雅仁, 内山潔, 第 26 回日本 MRS 年次大会 (MRS-J2016) 国際シンポジウムセッション, 横浜, Fabrication of Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells using Thin Film Electrolyte of Proton-Conductive Oxide deposited on a Pd plated Porous Stainless-Steel, A3-P20-022, 2016.12.20
 4. 内山潔, 佐藤智也, 一ノ瀬 大地, 舟窪浩, 第 26 回日本 MRS 年次大会 (MRS-J2016) 国際シンポジウムセッション, 横浜, High quality depositions of proton conductive perovskite thin films, A3-O21-016, 2016.12.21
 5. K. Uchiyama, T. Sato, H. Tanaka, T. Kariya, H. Funakubo, High Quality Deposition of Proton Conductive Oxide Thin Films and its Application to Fuel Cells, International Conference on Technologically Advanced Materials and Asian Meeting on Ferroelectricity (ICTAM-AMF10), Delhi, India (Nov. 2016) (招待講演)
 6. T. Sato, T. Kiguchi, T.J. Konno, J. Kimura, D. Ichinose, T. Mimura, H. Funakubo, K. Uchiyama, 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18). 名古屋, Growth of {110}-oriented Perovskite-type Proton Conductive Oxide Thin Films by RF Magnetron Sputtering Method, Mo1-G04-7, 2016.8.8.
 7. T. Inoue, T. Sato, M. Yamaguchi, K. Uchiyama, The 6TH ISTS (International Symposium on Technology for Sustainability) & 2ND ISSLN (International Students Seminar on Leadership and Networking), 2016.7.5-10, ジョグジャカルタ, インドネシア (エネルギー部門最優秀論文受賞)
 8. K. Uchiyama, T. Kariya, T. Sato, M. Yamaguchi, T. Inoue, T. Kumagai, H. Tanaka, T. Hirono, T. Kuse, K. Yanagimoto, H. Funakubo, European Materials Society 2016 Spring Meeting, フランス リール, Deposition of high quality proton conductive perovskites and their application to fuel cells, U.VI.9, 2016.5.5.
 9. T. Kariya, K. Uchiyama, H. Tanaka, T. Hirono, T. Kuse, K. Yanagimoto, M. Henmi, M. Hirose, I. Kimura, K. Suu, and H. Funakubo, Intermediate-temperature operation of solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) with thin film proton conductive electrolyte, F8B-04, PowerMEMS2015, 2015.12, アメリカ ボストン

10. K. Uchiyama, N. Oshima, Y. Ehara, T. Oikawa, H. Tanaka, T. Sato, H. Uchida, T. Yamada, and H. Funakubo, Electric Property of Strained {110}-oriented (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ (BST) Thin Films Fabricated by RF-magnetron Sputtering (招待講演), II-4Th3A1-2, 14th International Union of Materials Research Societies-International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM2015), 2015.10 韓国濟州島
11. T. Sato, D. Ichinose, H. Funakubo, and K. Uchiyama, Fabrication of highly Oriented Proton Conductive Oxide Thin Films, II-4ThP-36, IUMRS-ICAM2015, 2015.10, 韓国濟州島
12. T. Sato, T. Inoue, H. Funakubo, and K. Uchiyama, Electric Measurement of Proton Conductive Perovskite Thin Films, P2-48, EM-NANO2015, 2015.6, 新潟市

〔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

内山 潔 (UCHIYAMA, Kiyoshi)

鶴岡工業高等専門学校・創造工学科・教授

研究者番号：80403327

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()