

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 5 月 21 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01467

研究課題名(和文) 固体酸化物形燃料電池の低温動作化に向けた極薄電解質膜におけるイオン輸送機構の研究

研究課題名(英文) Study of ion transport mechanism in ultra-thin electrolyte membrane for low temperature operation of solid oxide fuel cell

研究代表者

丹羽 正昭 (NIWA, Masaaki)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・上席研究員

研究者番号：90608936

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,560,000円

研究成果の概要(和文)：YSZ膜の薄膜化に伴う結晶構造、Y2O3濃度[Y]、イオン伝導度の相関性を検討し、バルクYSZでは[Y]が約8mol%で が最大化するが、薄膜YSZでは最大 を呈する[Y]はより低濃度である事を突き止めた。即ち の活性化エネルギー がYSZの結晶構造に依存し [Y]<8mol%では立方晶 単斜相への構造変化により が増大するが、YSZの極薄化(10nm)で立方晶構造が安定化し8mol%以下でも[Y]の低下に伴う が減少した。また、立方晶YSZは低温域(400)で は[Y]に依存し高温域(1000)での報告値より大きいことからキャリア拡散阻害機構が低温域、高温域で異なることが判った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体酸化物燃料電池に低温動作化に向けた極薄電解質膜におけるイオン輸送機構の解明に向けて、イオン伝導を担う実効的なキャリア密度とその活性化エネルギーによって描像されるイオンの伝導機構を電解質材料の薄膜化に伴う結晶構造変化を考慮して実験的に検証したことによって、キャリアの拡散阻害メカニズムが動作時の温度に依存して変化するという新しい知見を見出し、国際会議、国内会議や論文誌で発信したことは、低温動作化させる固体電解質材料はもとより、他の固体電解質材料に対する酸素分圧や歪み制御の為の薄膜多層構造やナノロッド構造など、YSZの応用展開にも極めて重要な指針を与えることができた。

研究成果の概要(英文)：The correlation between the crystal structure, Y2O3 concentration [Y], and ionic conductivity associated with the thinning of the YSZ film was examined. In bulk YSZ, is maximized when [Y] is about 8 mol%, however it was found that the [Y] showing the maximum was found to be a lower concentration for thin YSZ. For more details, the activation energy of depends on the crystal structure of YSZ, and increases when [Y] < 8 mol%, however, the cubic structure stabilized due to the structural change from cubic to monoclinic phase, and decreased with decreasing the [Y] even at low concentrations of 8 mol% or less. In addition, since cubic YSZ depends on [Y] in the low temperature range (400) and is larger than the reported value in the high temperature range (1000), it is clear that the carrier diffusion inhibition mechanism differs between low and high temperature ranges.

研究分野：半導体、電子デバイス用薄膜電子材料

キーワード：極薄電解質膜 イオン伝導 電子伝導 キャリア拡散 結晶構造

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

深刻な環境・エネルギー問題対策において、創エネルギーの最重要領域の一つである固体酸化燃料電池 (SOFC) は、次世代創エネルギー技術として注目されている。SOFC の実用化課題は低コスト化・長期信頼性・高性能化である。その有力な解決方法は SOFC 動作の低温動作化であるが、動作機構の見地から材料科学的に不明な点が山積している状況下にあった。一方、本研究グループのメンバーは、半導体デバイスに関するゲートスタック (金属/絶縁体/半導体のサンドイッチ構造) の専門家であり、過去 20 年以上にわたってこの領域を研究探索してきた。この間、半導体集積回路のスケーリングに伴い、先端 CMOS トランジスタの高性能化に向けて、従来のゲート酸化膜の極薄化という大命題に対して、材料物性の観点から電子の伝導機構を徹底的に解明するとともに、未開拓であった極薄領域の酸化膜絶縁破壊機構をはじめとするデバイスの信頼性物理の領域を切り開き、実用化に貢献してきた。特筆すべきことは、共有結合性材料である SiO_2 であるゲート絶縁膜を HfO_2 というイオン結合性を有する高誘電率材料に入れ替える際の電気伝導機構の知見やアプローチは、SOFC 材料の有力候補である YSZ 膜の電気伝導の理解に通じるということである。

2. 研究の目的

SOFC の実用化課題解決方法である SOFC 動作の低温動作化において鍵となる固体電解質材料中のイオン輸送機構の解明に関して、先端半導体デバイス技術に使われている高誘電率ゲート絶縁膜材料と SOFC 電解質材料とが同一種であることに着目して、デバイス物理、プロセス制御、材料科学の観点から検討してきた手法をベースにして、SOFC 動作の低温動作化の知見を見出すことに主眼を置いた。この取組みにおいて、SOFC をナノメートルで使うと言う事ではなく、building block として SOFC の単層をナノメートルスケールで理解・制御することが、それを積層した高性能な SOFC 素子を実現するためのブレークスルーとなると考え、電解質中のイオンの輸送機構を速度論的および材料学的見地から明らかにすることを本研究の目的とした。

3. 研究の方法

電解質膜伝導度測定にかかる試料入手、試料作製環境整備を行った後に、ナノメータスケールのイオン輸送機構を積層構造に展開して、低温動作化の指針を得るべく、以下の観点から糸口を探る取り組みを展開した。

YSZ 電解質膜のイオン伝導機能が発揮される極限膜厚の実験的な確認。

未解明な YSZ のイオン伝導のキネティクスを単層レベルでの理解・制御。

実行にあたり、イオン伝導性と膜厚依存性に関連した YSZ の物性 (極薄 YSZ 膜における Y_2O_3 濃度、イオン伝導性と結晶構造との相関) を実験的に詳細に検討した。

4. 研究成果

極薄 YSZ 膜における Y_2O_3 濃度、イオン伝導性と結晶構造との相関 (上記) に関しては、YSZ の薄膜化に伴い Y_2O_3 濃度に応じた安定な結晶構造や結晶化の容易性が変化する事実を確認した。これについて以下に記述する。

バルクの YSZ において Y_2O_3 濃度約 8 mol% でイオン伝導度が最大化することが知られているが、極薄膜化された YSZ においては最大化する Y_2O_3 濃度がより低濃度側へとシフトする事を実験的に明らかにした。具体的にはイオン伝導を担う実効的なキャリア密度とその活性化エネルギーによって描像されるイオン伝導率において、活性化エネルギーは YSZ の結晶構造に依存し 8 mol% 以下の低 Y_2O_3 濃度 YSZ では立方晶（正方晶）より単斜相構造への変化により増大することが議論されているが、YSZ の 10nm 前後への極薄膜化により立方晶（正方晶）構造が安定化する膜厚領域では 8 mol% 以下においても Y_2O_3 濃度の低減に伴った活性化エネルギーの明確な減少が確認された。更にまた立方晶（正方晶）構造をもつ YSZ について 400 前後の低温域における活性化エネルギーは約 1000 の高温域の報告値よりも明らかに大きく Y_2O_3 濃度に依存する傾向を示したことから、低温域では高温域とは異なるキャリアの拡散阻害メカニズムが存在することが判明した。

これらの研究成果については国際会議、国内会議での発表、及び論文誌での掲載を介して報告を行うことができた。これらの知見は低温動作化させる固体電解質材料としてだけでなく、他の固体電解質材料に対する酸素分圧や歪み制御の為の薄膜多層構造やナノロッド構造などへの YSZ の応用展開を見込む点において極めて重要な知見であると確信している。

尚、YSZ 電解質膜のイオン伝導機能が発揮される極限膜厚を実験的に確認する事（上記）については、極限膜厚を明確に確認するに至らなかった。その理由は、超極薄で均質な YSZ 膜を得るためには、当初想定していたより厳しい形成条件が不可欠であることが判明したためであり、原子レベルで平坦な基板表面に形成することが可能なプロセス、基板材料の新たな整備が残された課題である。（本研究では、終盤において極薄 YSZ 膜の膜質に関して下地基板の平坦性依存性や熱処理雰囲気依存性についての検討にも着手したが、完了に至っていない。）

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tomonori Nishimura, Toshiya Kojima, Kosuke Nagashio, Masaaki Niwa	4. 巻 60
2. 論文標題 Ion conductive character of low-yttria-content yttria-stabilized zirconia at low temperature	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physic	6. 最初と最後の頁 SBBF03-1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/abd6dc/pdf	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 西村知紀、小島俊哉、長汐晃輔、丹羽正昭
2. 発表標題 YSZ極薄膜の高温インピーダンス解析
3. 学会等名 2020年第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西村知紀、小島俊哉、長汐晃輔、丹羽正昭
2. 発表標題 高対称相構造を有する低Y2O3濃度 YSZ 薄膜のイオン伝導特性
3. 学会等名 第26回 電子デバイス界面テクノロジー研究会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Masaaki NIWA	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Science Impact (www.impact.pub)	5. 総ページ数 3
3. 書名 Advancing Technology	

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	内山 潔 (Kiyoshi Uchiyama) (80403327)	鶴岡工業高等専門学校・その他部局等・教授 (51501)	
研究分担者	蓮沼 隆 (Ryu Hasunuma) (90372341)	筑波大学・数理物質系・准教授 (12102)	
研究分担者	西村 知紀 (Tomonori Nishimura) (10396781)	東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・技術専門職員 (12601)	
研究分担者	鳥海 明 (Akira Toriumi) (50323530)	東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・教授 (12601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------