

機関番号：82108

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009～2010

課題番号：21860088

研究課題名（和文） マイクロ固体酸化物結晶燃料電池

研究課題名（英文） Crystal Micro Solid Oxide Fuel Cell

研究代表者

ペルゴレーシ ダニエレ（PERGOLESI DANIELE）

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノエレクトロニクス研究拠点・MANA 研究者

研究者番号：10543259

研究成果の概要（和文）：

本研究で、セリアを添加した電解質を利用した μ -SOFC（マイクロ固体酸化物燃料電池）を製造するための有益な結果が得られた。

この材料（素子）の製造には、解決すべき実験的かつ技術的な課題が、研究期間の2年間ずっとあったが、すべての実験的問題を明らかにし、製造のすべてのステップにおいて技術的問題やデザインを解決し、そのプロセスを確定した。

2年間に計画し、実行した研究の最後にあたり、得られた結果は次のようである。シリコンウェファァーを支持構造母体にして、マルチレーヤー（複層）構造を構築し、その上に“コア構造”を作った。マルチレーヤーヘテロ構造はパルスレーザー沈積法で作った。最終的にはデバイス化に成功した。そのすべての製造工程は、各々にあう評価方法によって解析できた。次のステップでは、本研究が将来にデバイスのプロトタイプ作成に容易に進展できることを示し、本研究を総括した。

研究成果の概要（英文）： The results obtained with this research plan can be considered an important step towards the fabrication of a micro-SOFC based on doped-ceria electrolyte. Many experimental and technical problems have prevented the fabrication of an operating device over the two years financially supported by this grant, but a final design able to overcome every experimental problem and accomplish every technical step of the fabrication procedure have been firmly established.

At the end of this two years research plan, we have selected a final “core structure” consisting on a multi-layered architecture using a silicon wafer as supporting structure. This multi-layered hetero-structure fabricated by pulsed laser deposition allows the fabrication of the final device, as it was demonstrated by separately testing every single construction step. We are going to finalize this research project in the next future with the fabrication of a first prototype device.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,050,000	315,000	1,365,000
2010年度	850,000	255,000	1,105,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,900,000	570,000	2,470,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料加工・処理

キーワード：マイクロ固体酸化燃料電池、パルスレーザー沈積、サマリウム添加酸化セリウム、薄膜沈積

1. 研究開始当初の背景

μ -SOFC の製造に当たって最も重要なことは熱・機械的安定性である。事実、残留引張り応力と残留圧縮応力は曲がり（座屈）やそれに原因する亀裂の原因になる。単独膜では低温でさえしばしば発生するのである。

μ -SOFC のために作成した典型的な膜（歪みの少ない Si_3N_4 セラミックスガラス）の表面は無定形で、膜成長に要求される結晶学的整合性が悪い。そのため、かなり低温で壊れ、このデバイスの本質的な使用限界を決めてしまっている。

2. 研究の目的

本研究の目的は μ -SOFC のデバイス化技術において生ずる熱的と機械的安定性に関する諸問題を解決することである。そのために次のことを行う。

電解質の基盤に結晶性物質を用い、その上に結晶学的によく整合した電解質膜を載せて所望のデバイス化をする。

電解質が結晶性であると、化学的や構造的な安定性が増す。特に、酸化セリウム膜は酸素分圧が低いと不安定で、結晶化によって安定性をもたらすことが重要になる。さらに、電解質材料では、結晶学的構造の整合によって、電気伝導性が非常に改善される。

そのために、特殊なパルスレーザー沈積法（PLD）を用いて合成にあたった。PLD 法は、沈積物の化学組成を一定にでき、要求の化学量的組成の材料を合成できるので、本研究のための合成手法として特に適当なものである。

3. 研究の方法

研究法として、PLD を用いて、研究目的で述べた、化学量論的組成の電解質膜を基板上に沈積させ、 μ -SOFC の要素部品を合成した。膜はさらに乾式と湿式エッチングで、実際に作動する薄膜にした。

4. 研究成果

上記 2. に示したような適切な実験方法により、Sm をドーピングした酸化セリウム (SDC) と酸化エルビウムで安定化した酸化ビスマス (ESB) 電解質の二重レイヤーを、TiN でコートした Si ウェハ上合成し、その詳細な方法を確定した。

いままで TiN 上に SDC 層をエピタキシャルに沈積するのは困難であったが、 SrTiO_3 (STO) のバッファー層を、結晶学的配向をうまくマッチングして、成長させることができた。(図 1)

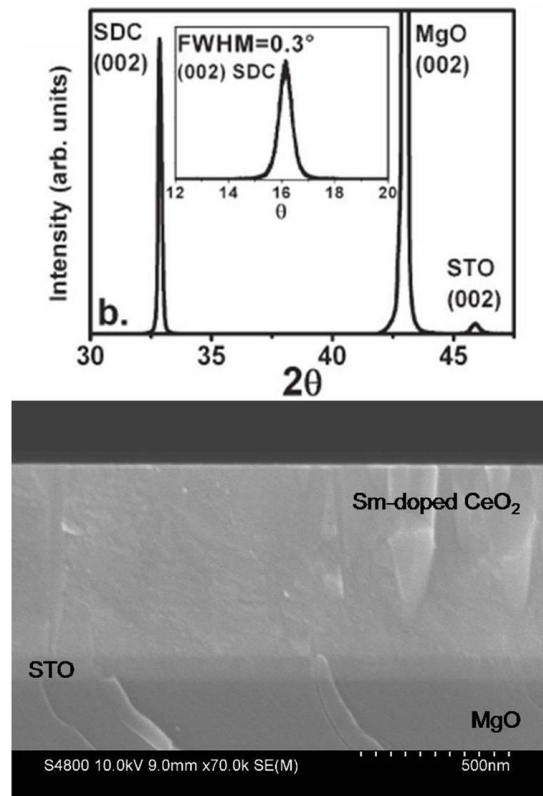


図 1 STO をバッファーにして MgO 結晶上にエピタキシャル成長させ、配向した SDC の断面微細組織の、(上) XRD (X 線回折) 図形と、(下) TEM (走査型電子顕微鏡) 写真。

一方では、MgO の中間膜を用いると、STO の種層膜が配向してでき、非常に重要なポイントとなる発見ができた。本研究の当初には予想されていなかったが、ヘテロ構造の全組成を決めることは大変に難しく、複雑であった。しかし、前述のような一連の方法で薄膜をその場（インサイチュー）の PLD により合成できた。

反射型高エネルギー電子線回折 (RHEED) による解析をすると、三次元的に島状になった構造をもつ SDC 層が、PLD によって STO バッファー層の上に成長できたことがわかった。当然ながら、ESB も同じで、SDC と同じ結晶構造をもつものが合成できた。三次元成長メカニズムも同じであった。

MgO や STO 上に CeO_2 -基の薄膜も合成でき、メカニズムを明らかにした。これは極めて重要な発見であった（この件に関しては、現在、論文作成中で、近日に投稿する）。

電解質の三次元成長は、理論上では熱的と機械的性質に何も影響を及ぼさないことになっており、電気化学的活性電解質の表面は、乾式と湿式エッチングでも独立した膜として存在できる。しかし、反応性イオンによるエッチングは期待以上にかなり顕著な効果を及ぼした。Si ウェファー上に作成した TiN – MgO – STO の三次元構造を取り去ると亀裂が導入される。これは、湿式エッチングが Si ウェファー(TiN)では異方的であることを示した。言い換えると、電解質のエピタキシャル成長を結晶学的に正しく行う方法を提供したのである。

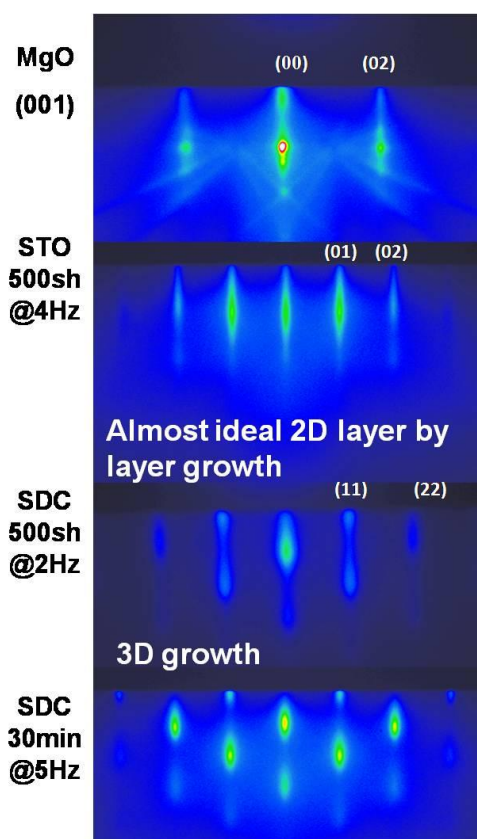


図2 STO をバッファーにして MgO 基板の上に SDC を成長合成した。その成長中に計測した RHEED (反射高速電子線回折) の回折パターン。

研究の後半の数ヶ月で鋭意行った実験で、ガス混合とエッチング速度を検討し、安定して再現性のよい合成方法を見いだした。大変に有望で有益な結果である。いくつかの試料では、適切なエッチングに成功し、PLD によって試料の両側に二つの電極を沈積させた。沈積は真空中で、高周波かつ室温で行った。引きつづいて、その場で多孔体の沈積を行った。

合成した燃料電池の評価を行った。その結果の一例を示すと、開放サーキットの発生電圧 (OCV)は 450°Cで 300mV であって、これまでにないよい結果であった。二つの電極に高いリーク電流があることを示している。

現在は、新しい実験方法を考案し、試料を作成している。さらに数ヶ月かかるが、完全に作動するデバイスを作成し、評価することができると思う。

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 Pergolesi, D., Fabbri, E., Tebano, A., Licoccia, S., Balestrino, G., Traversa, E., *Pulsed laser deposition of superlattices based on ceria and zirconia.* (2011) **accepted for publication on ECS Transaction**, Montreal (Canada), vol. 35, Solid Oxide fuel Cells (SOFC-XII). 査読有
- ② Fabbri, E., Pergolesi, D., Traversa, E., Ionic conductivity in oxide heterostructures: The role of interfaces, (2010) *Science and Technology of Advanced Materials*, 11 (5). 査読有
- ③ Pergolesi, D., Fabbri, E., Traversa, E., Chemically stable anode-supported solid oxide fuel cells based on Y-doped barium zirconate thin films having improved performance. (2010) *Electrochemistry Communications*, 12 (7), pp. 977-980. 査読有
- ④ Ahn, J.S., Camaratta, M.A., Pergolesi, D., Lee, K.T., Yoon, H., Lee, B.W., Jung, D.W., Traversa, E., Wachsman, E.D., *Development of high performance ceria/bismuth oxide bilayered electrolyte SOFCs for lower temperature operation.* (2010) **Journal of the Electrochemical Society**, 157 (3), pp. B376-B382. 査読有
- ⑤ Ahn, J.S., Pergolesi, D., Camaratta, M.A., Yoon, H., Lee, B.W., Lee, K.T., Jung, D.W., Traversa, E., Wachsman, E.D., *High-performance bilayered electrolyte intermediate temperature solid oxide fuel cells.* (2009) **Electrochemistry Communications**, 11 (7), pp. 1504-1507. 査読有

- ⑥ Sanna, S., Esposito, V., Pergolesi, D., Orsini, A., Tebano, A., Licoccia, S., Balestrino, G., Traversa, E., *Fabrication and electrochemical properties of epitaxial samarium-doped ceria films on SrTiO₃-buffered MgO substrates.* (2009) **Advanced Functional Materials**, 19 (11), pp. 1713-1719. 査読有

[学会発表] (計 2 件)

- ① D. Pergolesi, E. Fabbri, E. Traversa, Ordered crystalline growth of different SOFC electrolyte materials by pulsed laser deposition (PLD), Workshop on Materials Nanoarchitectonics for Sustainable Development, March 24-26, 2010. 静岡箱根町強羅
- ② D. Pergolesi, E. Fabbri, E. Traversa, Study of the Influence of the Morphology on the Proton Conductivity of Y-doped Barium Zirconate Thin Films. ICAM 2009 September 20-25, 2009. Badner Halls, Rustatt, Germany.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

ペルゴレーシ ダニエレ

(PERGOLESI DANIELE)

独立行政法人物質・材料研究機構・国際ナノ

アーキテクニクス研究拠点・MANA 研究者

研究者番号：10543259

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし