

機関番号：51501

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560376

研究課題名(和文) 薄膜電解質を用いた固体酸化物型燃料電池の開発

研究課題名(英文) Development of thin film electrolyte for fuel cell applications

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・その他

研究者番号：80403327

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：新規に導入したAD法及び従来からあるPLD法を用いてSOFCの試作を行った。AD法では、原料粉末の形状を最適化することで多孔質基板上に直接緻密な酸化物薄膜が堆積可能なことを見出したが、電解質薄膜については若干のガスリークが確認されたため、セル試作には至らずさらなる最適化が必要であった。一方、PLD法を用いて電解質薄膜及び空気極を形成して発電特性を検証したところ、400℃で約0.8mW/cm<sup>2</sup>、450℃で約1.5mW/cm<sup>2</sup>の発電を確認した。今後電解質の伝導度の改善及び空気極構造の最適化を行うことにより、中温域で従来と同等程度の良い発電特性を有するSOFCを実現できるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：Using newly introduced AD machine, as well as conventional sputtering and/or PLD, proton conductive thin films were deposited on porous stainless-steel (PSS) substrates. Solid oxide thin films can be deposited directly on the PSS substrates. However, proton conductive electrolyte for SOFC could not be fabricated because of its gas leakage, which suggests further optimization of particle sizes of raw powders is needed to achieve dense electrolyte. In turn, an SOFC cell structure with proton conductive oxide was successfully deposited on Pd coated PSS by PLD. It showed 0.8mW/cm<sup>2</sup> at 400 deg.C and 1.5mW/cm<sup>2</sup> at 450 deg.C. Though these values are insufficient for the practical uses, we could demonstrate the possibility of SOFCs using PSS.

研究分野：電子・電気材料工学

科研費の分科・細目：電気・電子材料

キーワード：燃料電池 酸化物 薄膜 中温域

## 1. 研究開始当初の背景

固体酸化物型燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, 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 の作動温度は 800 以上であるため、構成材料に高価な耐熱材料を使わなければならないデバイスコストが高くなること、高温作動のため起動性が悪いこと、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、その作動温度が 800~1000 と高温であることに起因しており、中温 (400~600 ) 域で作動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 において高温作動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、高温作動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、中温域作動の実現のため、より低い作動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  $\mu\text{m}$  以下にすることで、既存の材料でも中温域作動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、成膜上の困難が発生する。

このような課題に対しトヨタ自動車の井口らは 2004 年に、中温域で比較的高い電気伝導度を示すプロトン伝導性酸化物を用いた SOFC を提案している<sup>1)</sup>。プロトン伝導体は 1981 年に岩原らによって発見され<sup>2)</sup>、中

温域で高い伝導性を示すことが知られている。井口らは基板として水素透過性に優れたパラジウム (Pd) を用い、これを支持体としてプロトン伝導性電解質薄膜形成して電解質抵抗を下げ、良好な発電特性 (900mW/cm<sup>2</sup> @450、1400mW/cm<sup>2</sup> @600 ) の発現に成功している。

彼らの提案した SOFC 構造は、その発電特性において優れたものであったが、基板に貴金属である Pd を箔 (~100 $\mu\text{m}$ ) として用いているため基板コスト (実用サイズで 150 万円以上) が高くなってしまいう問題があった。

## 2. 研究の目的

これに対し我々は多孔質ステンレス基板を用い、その上にエアロゾルデポジション (Aerosol Deposition, AD) 法を用いて直接成膜することを提案した。AD 法は産総研の明渡純氏が開発した成膜手法で、粉体をエアロゾル化して高速で基板に吹き付けて成膜することから、堆積速度が高く安価に薄膜を形成することができ、実用性の極めて高い成膜手法である<sup>3)</sup> (図 1)。

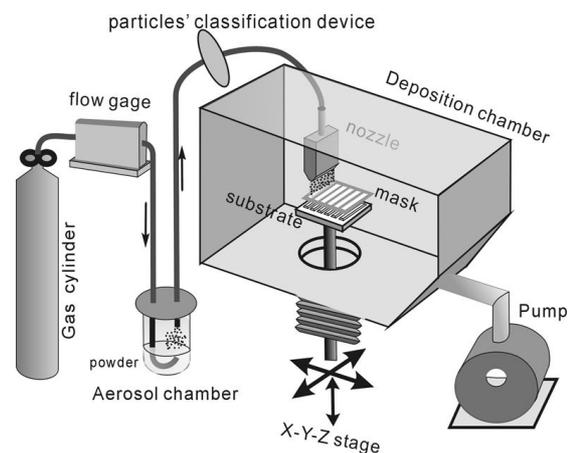


図 1 AD 法装置の概略図

AD 法はこれまでアルミナや PZT (Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>) 系等の酸化物薄膜の形成に応用され、MEMS (Micro Electro

Mechanical System) や集積化 RF 回路等が試作されている。AD 法は粉体を基板に高速に吹き付けることによって成膜を行うため、表面に数 $\mu\text{m}$  の空孔がある多孔質ステンレス基板にも粉体の粒径を適切に選ぶことにより緻密な膜の形成が可能となると期待される。

これに加え、私達は多孔質のステンレス基材を基板にパラジウム (Pd) メッキを施すことにより細孔を閉塞できることを見出しており、本基板を用いることで、トヨタ方式に比べ Pd 使用量を数十分の 1 以下にしつつ、トヨタ方式と同等の高い発電特性が実現できると考えている(図 2)<sup>4)-6)</sup>(特許出願済み)。

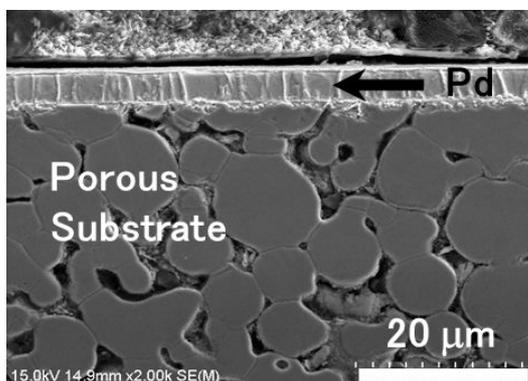


図 2 Pd メッキした多孔質ステンレス基板の断面 SEM ( Scanning Electron Microscopy ) 画像

そこで本研究では、AD 法を用いて多孔質ステンレス基板に直接電解質薄膜を形成する方法および Pd メッキした多孔質基板上にスパッタやパルスレーザーデポジッション (Pulsed Laser Deposition、PLD)法を用いて電解質薄膜を形成する方法を試みた。

### 3 . 研究の方法

AD 法による成膜に関しては、東洋精密工業所有の装置をリースした。本装置は産総研の明渡氏の指導の下作製されたもので、同社のフィージビリティスタディが終了したため同装置を本校でリースし、実験に供したものである。

本研究では本装置を用いてプロトン伝導体である  $\text{SrZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$  (SZYO) と空気極となる  $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$  (LSCF) の堆積を行った。

一方、スパッタ法については、本校に平成 24 年に本校に導入された RF マグネトロンスパッタ装置を用い、最も伝導性が高いとされる  $\text{BaCeO}_3$  系薄膜 ( $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ 、BCYO) の堆積を行った。

さらに、東京工業大学の舟窪浩教授の協力のもと高品位な酸化物薄膜が可能な PLD 法による成膜も実施した。

このように複数の手法を並列に実施することにより、薄膜電解質を用いた SOFC の発電特性の確認を効率的に達成できるようにした。

結晶構造解析や電導性の評価にはシリコン基板を用い、AD 法による細孔の封止の確認や燃料電池セルの試作には山陽特殊製鋼製の多孔質ステンレス基板を用いた。



図 3 新たに導入された AD 法装置の外観

## 4 . 研究成果

### ( 1 ) AD 法による成膜

図 4 に多孔質ステンレス基板上に AD 法により SZYO と LSCF (どちらも高純度科学製) 粉末を堆積した結果を示す。多孔質基板上に酸化物の堆積が緻密に行われており、AD 法により表面に数  $\mu\text{m}$  の孔があるような多孔質基板上にも酸化物薄膜を緻密に形成できる

ことがわかった。

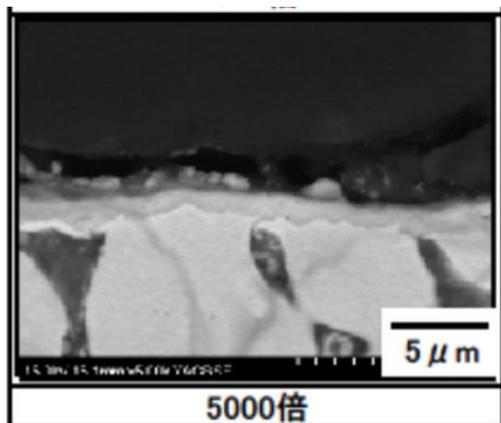


図4 多孔質ステンレス基板上に堆積した酸化膜の断面SEM写真

しかし、堆積された薄膜の組成分析を確認したところSZYOの堆積は確認されず、LSCFの堆積のみが確認された。この原因を解明するため原料粉末の形状を確認したところ、原料粉末の大きさに大きな差がみられた。LSCFでは数十μmの粒径であったのに対し、SZYOでは1μm以下であり、多孔質基板への堆積結果の差は原料粉末の粒径に左右されることが推定された。

これはSZYOの原料粉末の粒径が小さすぎたため、基板上で跳ね返ってしまい基板に固着できなかったことに由来するものと考えられる。

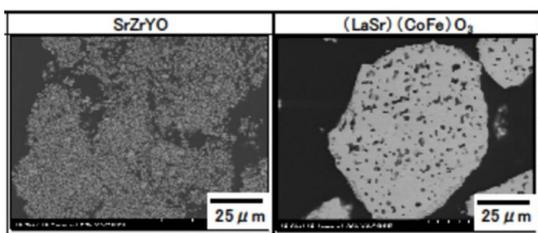


図5 原料粉末の形状観察結果(SEM) 左SZYO、右LSCF

その後、さらに大きな粒径を持つSZYO粉末を入手し、多孔質基板上への堆積を試みているが現時点でリークのない電解質薄膜の

形成には成功していない。

今後さらなる成膜条件(原料粒径やガス流量等)の最適化を行い、AD法によるSOFC構造の試作に取り組んでいく予定である。

## (2) スパッタ法による成膜

図6にスパッタ法によって形成したBCYO薄膜の成膜結果を表す(成膜条件: 0.1Pa、Arガス)。400以上の成膜温度で結晶化が確認され、500で成膜した場合が最も高い結晶性を得ることがわかった。この結果、ゾルゲル法では実現できなかった700以下での成膜を達成することができた。

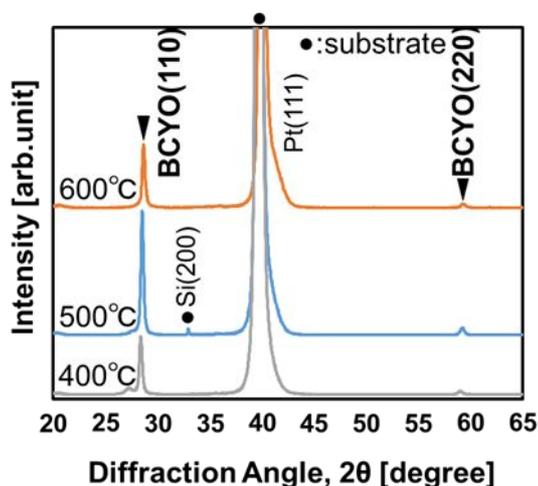


図6 各成膜温度で成膜したBCYO薄膜のXRD回折図(0.1Pa、Arガス)

次に、成膜温度500で成膜中の圧力依存性について調べたところ(図7)、低圧力下の成膜で最も高い結晶性が得られることがわかった。

これは圧力の低下に伴いスパッタ種の平均自由行程が長くなり、スパッタ種の持つ運動エネルギーが大きくなったためと考えられる。

このように成膜条件の最適化を行った結果、成膜温度500、ガス圧0.1Paとしたときの条件において最も結晶性の高いBCYO薄膜を得られた。

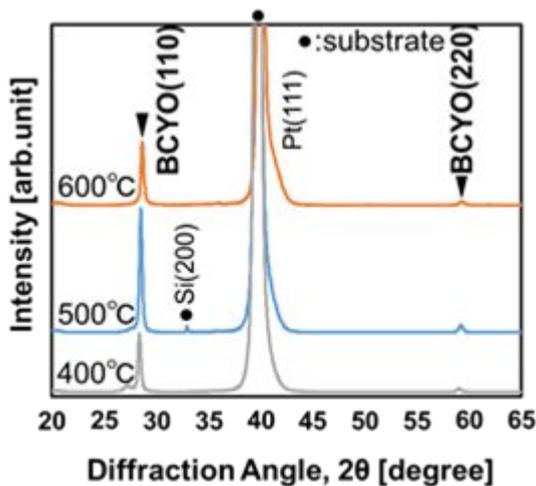


図7 各成膜圧力で成膜した BCYO 薄膜の XRD 図形 (500 °C、Ar ガス)

しかし、この条件では薄膜の成膜速度が毎時 100nm と遅いため 1 μm 程度の膜厚の電解質膜の形成には時間がかかること、最適な成膜条件の検証が遅れたため先に条件の設定が終わった PLD 法による発電特性の検証が優先されたこと、および、現時点では XRD による結晶性の評価結果のみで伝導性に関する知見がないこと等により、今回はスパッタ法による SOFC の試作は見送った。

### (3) PLD 法による成膜とそれを用いた SOFC セルの試作

PLD 法を用いてステンレス基材上に結晶化した Sr(Zr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>)O<sub>3</sub> の作製に成功した。XRD 法や蛍光 X 線法を用いて薄膜を評価したところ、大きな組成ズレや異配向などは観察されず良好な成膜が行われていることがわかった。

一般に電解質の膜厚は薄いほど低温動作に有利ではあるが、電解質膜が薄いと薄膜形成中あるいは後処理中に欠陥発生しやすくなる。欠陥は電極間の短絡を引き起こすため、まずは発電の検証を優先して厚い電解質でセルの試作を行うことにした。そのため、ス

パッタ法に比べ成膜速度の速い PLD 法を電解質形成手法として採用した。試作したセルは PLD の特徴を利用して、約 1.5 μm とした。また、空気極 (LSCF) についても PLD 法を用いて成膜を行って燃料電池特性を検証したところ 400 °C で約 0.8mW/cm<sup>2</sup>、450 °C で約 1.5mW/cm<sup>2</sup> の発電を確認し、本構造により中温域において発電が可能であることを示した。しかし、この発電特性は、トヨタ自動車 が示した結果 450 °C で約 0.9W/cm<sup>2</sup> に比べ、数 100 分の 1 程度の値であり、通常の SOFC (ただし動作温度は 1000 °C 程度) の 200mW/cm<sup>2</sup> に比べても 1/100 程度である。この原因としては、空気極に用いている LSCF が PLD で成膜しているため緻密であり、酸素の供給が追いついていないことが考えられる。この問題の解決のためには多孔質構造を持つ空気極の形成が望ましい。

実際、一般の SOFC に使われている空気極は LSCF 等をスクリーン印刷法を用いて形成したものであり、多孔質である。しかし、その形成には 1000 °C 以上の高温が必要のためそのままでは本 SOFC 構造に適用することができない。そのため SOFC 特性の向上には、電解質の伝導度の向上と並行して、700 °C 以下の低温で多孔質な空気極を作製する手法の開発が必須である。

### (4) 結論と今後の課題

種々の成膜方法 (AD 法、スパッタ法、PLD 法) を用いて電解質の形成を行った。AD 法では、原料粉末の形状を最適化することで多孔質基板上に直接緻密な酸化物薄膜が堆積可能なことを見出した。一方、スパッタ法では、ゾルゲル法では困難であった 500 °C の良好な結晶性を有する BCYO 薄膜の形成に成功した。また、PLD 法を用いて電解質薄膜及び空気極を形成して SOFC セルを試作し発電特性を検証したところ、400 °C で約 0.8mW/cm<sup>2</sup>、450 °C で約 1.5mW/cm<sup>2</sup> の発電

を確認した。この発電特性は従来報告されている発電特性に比べ小さいが、今後電解質の伝導度の改善及び空気極構造の最適化を行うことにより、中温域で従来と同等程度の良好な発電特性を有する SOFC を実現できるものと期待される。

謝辞 多孔質ステンレス基板の提供や SEM や発電特性の検証にご協力いただいた山陽特殊製鋼の飯屋哲郎氏に感謝します。また、PLD による電解質や空気極の形成にご協力いただいた東京工業大学の舟窪浩教授に感謝いたします。

#### 参考文献

- 1)井口、伊藤、飯島、青山、佐藤『第 11 回燃料電池シンポジウム講演予稿集』pp.73-75 (2004 年 5 月)および N. Ito, M. Iijima, K. Kimura, and S. Iguchi, J. Power Sources, **152**, 200 (2005).
- 2)H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, Solid State Ionics, **3-4**, 359 (1981).
- 3) J. Akedo, J. Thermal Spray Technology, **17**, pp.181-198 (2008).
- 4)K. Uchiyama, H. Sakairi, T. Shiosaki, T. Kariya, H. Ikeda, K. Yanagimoto, Y. Yamada, A. Nakayama, Jpn. J. Appl. Phys., **48**, 070205(2009).
- 5)K. Uchiyama, Y. Isse, Y. Hori, T. Nishida, Y. Uraoka, T. Kariya, K. Yanagimoto, Proceedings of 6th Thin Film Materials & Devices Meeting, 100228102-1~4 (2009).
- 6)飯屋、柳本、内山、日本国特許 特願 2009-170680 (2009) .

#### 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 0 件)

〔学会発表〕(計 2 件)

内山潔、燃料電池の低温作動に向けた酸化物薄膜形成手法の開発、第 57 回日本学会材料工学連合講演会、平成 25 年 11 月(京都市)

内山潔、明渡純、Deposition of Oxide Films on Porous Substrates using Aerosol Deposition Method for Fuel Cell Applications、第 21 回日本 MRS 年次大会、平成 23 年 12 月(横浜市)

〔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)

研究者番号：804033275

(2)研究分担者  
( )

研究者番号：

(3)連携研究者  
明渡 純 (AKEDO, jun)

研究者番号： 90356353