

科学研究費助成事業(学術研究助成基金助成金) 研究成果報告書

平成25年5月30日現在

機関番号：12608
 研究種目：挑戦的萌芽研究
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23656426
 研究課題名(和文) 化学気相堆積法を用いた低温ホモジニアス固体電解質／電極構造の実現
 研究課題名(英文) Development of homogeneous solid electrolyte/electrode structure by chemical vapor deposition method
 研究代表者
 篠崎 和夫 (Shinozaki Kazuo)
 東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
 研究者番号：00196388

研究成果の概要(和文)：

従来の酸化物イオン伝導体を用いた燃料電池電解質板は焼結プロセスで作成されており、原料粉体中の添加イオン分布の原子レベルでの不均一や、高焼結温度(1200～1500℃)による焼結体中での陽イオン分布の不均一などの問題がある。本研究では従来の固体電解質板作成の考え方を変えて、新しい有機金属原料を用いた化学気相析出(CVD)法を用いて、低温で陽イオンが均一に分散し、焼結過程を経ずに固体電解質を形成する条件を検討した。CVDについては、減圧CVDと常圧CVDの両面で検討した。減圧CVDでは、基板温度300℃程度で製膜が可能で、膜厚方向の酸化物イオン伝導も150～180℃で観察されることを確認した。常圧CVDでは、原料気化部と製膜部を上下位置に配置し、その距離を近づけることで、気化した原料ガスが直接、基板の上に輸送される構造を持つ装置を新規に開発した。また、Ni-GDC系混合導電体多孔質(アノード)電極、および、LaSrCoO₃-GDCを用いた多孔質混合導電性(カソード)電極の試作をおこない、減圧CVD法によるGDC固体電解質薄膜の形成条件の検討を行った。気孔率の制御をPMMA粒子の粒径、添加量で行い、曲げ強度とガス透過率測定による電極性能の検討を行った。作成した薄膜型の燃料電池構造で、H₂-O₂系原料ガスによる発電試験を行った。

研究成果の概要(英文)：

Typical fabrication process of making solid electrolyte for the fuel cell is sintering. However it brings the inhomogeneity of cations from the insufficient mixing of the raw materials and local diffusion during the sintering and also during long time running of power generation. These inhomogeneity is enhanced the large amount of trivalent cation doping, such as 20-30 at%. We proposed the chemical vapor deposition (CVD) using Ce(EtCp)₄ (Ce(C₅H₄C₂H₃)₄) and Gd(EtCp)₃ (Gd(C₅H₄C₂H₃)₃) as the source materials. In this research, we determined the optimum condition of these raw materials for CVD process for low-pressure coldwall-type-CVD apparatus. We succeeded to fabricate the columnar type GDC film on Al₂O₃, SiO₂/Si substrates. It was found that the film was grown at around 300℃ and has columnar structure that means no grain boundary in the out of plane direction. Since thinner thickness of the film and almost no grain boundary along the out of plane direction, oxide ion can be able to diffuse even at 180℃ by AC measurement. New type atmospheric pressure CVD apparatus was developed to grow the film with very fast growth rate. We also tried to fabricate the porous electrodes with dense surface layer for the anode: Ni-GDC and the cathode: LaSrCoO₃-GDC. GDC thin films by low pressure CVD were fabricated on the porous electrodes, and tried to generate the electric power in the H₂-O₂ system. Since the power generation test system is preliminary, but we have several important point to realize the CVD derived electrolyte system.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：燃料電池材料・CVD 法低温合成

1. 研究開始当初の背景

クリーンで高効率のエネルギー源である燃料電池は大電力発電の可能性と同時に、多彩なエネルギー源として様々な要素技術の開発が求められている。なかでも、固体酸化物型燃料電池 (SOFC) はメリットも多く、一部、実用実験の段階になっている。SOFC は、一般に動作温度が高く、高発電効率の利点はあるが、長時間使用による周辺材料や電解質自体の劣化が問題となっている。長時間使用による SOFC の電解質劣化は、異原子価陽イオンの添加量が多く、使用時間と共に陽イオンの分布が不均一化しやすいことが原因と考えられる。固体電解質中での陽イオンの拡散係数は酸化物イオンに比べて著しく低い、高温長時間の使用によって陽イオンの偏析が起き、酸素空孔との会合により、場所による導電性の不均一が起きる。

最近、 Y_2O_3 安定化 ZrO_2 より低温動作が可能な酸化セリウム (CeO_2) 系や、 CeO_2 を含んだ新規伝導体の研究が行われている。いずれも十分な酸素空孔量を得るためには、大量の異原子価添加物が必要である。 CeO_2 系固体電解質において高い伝導性を得るには希土類酸化物添加量が 20~30mol% も必要となる。希土類元素に Gd_2O_3 を用いた GDC を例にすると、Percolation 理論を待つまでもなく、添加 Gd^{3+} 間の距離は近く、電解質製造プロセスでの焼結中に Gd 分布が不均一になりやすく、さらに、高温で長時間使用すると、わずかな拡散距離によって添加希土類元素の偏在が起きやすい。

この問題を回避するためには、原料段階で Gd を CeO_2 の作る蛍石構造中にいかに均一に分散するかが重要で、さらに焼結などの高温処理を経ずに緻密な焼結体を作成することが肝要である。現在、共沈等の液相法で原子レベルでの均一混合を実現し、さらに低温での緻密化のためにホットプレスやスパークプラズマ焼結等を用いた研究が最先端の研究として行われているが、透過型電子顕微鏡観察等によって均一分散がまだまだ十分でないとの指摘がなされている。

2. 研究の目的

従来の酸化物イオン伝導体を用いた燃料電池電解質板の欠点である、原料粉体製造の際の原子レベルでの添加イオン分布の不均一、および、高い焼結温度 (1200~1500°C) による焼結体中での陽イオン分布の不均一の問題点を解決するために、本研究では従来の固体電解質板作成の考え方を改めて、化学気相析出(CVD)法を用いることで、低温で陽イオンを均一分散し、焼結過程を経ずに直接、固体電解質を作成することを研究した。

すなわち、原料の均一混合のために新規な有機金属原料を用いた化学気相析出法を開

発し、混合導電性の電極材料上にホモジニアス固体電解質を形成することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究は現有の CVD 技術を厚膜あるいはバルクセラミックスで作成されている技術分野に適用しようとするもので、以下の要件を満足する技術の開発をめざす。すなわち、 CeO_2 系酸化物伝導体中に、3 価イオンを均一に分散するための原料、気化方法の選択、実際のホモジニアス固体電解質堆積体の作製を検討する。さらに、大気圧 CVD を基礎とする高速バルク製膜技術の開発を行う。また、CVD 製膜技術の検討の段階ではち密な基板を用いるが、混合導電性電極の開発と緻密な CeO_2 系厚膜の製作も並行して行う。

(1) 減圧 CVD 法による Gd 添加 CeO_2 酸化物イオン伝導体の試作

現有の低圧プラズマ CVD 装置を用いて、新規の MOCVD 原料である $Ce(EtCp)_4 : (Ce(C_5H_4C_2H_5)_4)$ および $Gd(EtCp)_3 : (Gd(C_5H_4C_2H_5)_3)$ を用いた、CVD 法による Gd 添加 CeO_2 固体電解質厚膜の製膜条件を検討した。

(2) 大気圧 CVD 法バルク堆積装置の試作

高速堆積をめざして高速堆積が可能な新規の「化学気相法ホモジニアス固体電解質堆積装置」の試作を行う。

(3) 新規混合導電性電極開発

ランタンコバルト系あるいはランタンマンガン系ペロブスカイト、あるいは、 $Ni-NiO-CeO_2$ 系などの混合導電体電極を多孔質混合導電体の上に、同組成で緻密な混合導電体を厚膜成形し、焼結することで CVD 膜を形成可能な電極を兼ねた基板を作製する。

(4) 電池構成の実現と発電テスト

CVD 可能な混合導電電極上に、CVD 法により GDC 膜を形成し、実際に動作条件を変化しながら電気特性の検討を行う。

4. 研究成果

(1) 減圧 CVD 法による Gd 添加 CeO_2 酸化物イオン伝導体の製膜

ColdWall 型低圧プラズマ CVD 装置を用い、 $Ce(EtCp)_4$ 、および $Gd(EtCp)_3$ の新規原料の最適な製膜条件をみいだした (表 1)。この製膜条件を基本条件として、その後、基板や製膜速度等により、条件の最適化を行い、新規原料を使いこなすための条件検討に成功した。

製膜条件を検討するために、 SiO_2/Si 基板を始め幾つかの基板上に製膜した GDC 薄膜は何れも柱状 (図 1) で膜に対して垂直方向に酸化物イオンを伝導する事で、酸化物イオン

に対して高抵抗である粒界の影響を最低限にすることが出来ることが予想された。

表面を酸化した Si 基板の上に 300°C 程度の著しく低温で緻密な膜を結晶化させることに成功した。得られた電解質膜は、低温での結晶化のために残留有機物を含むため、700°C の低温でアニールした。この手順で、SiO₂/Si 基板および Pt/SiO₂/Si 基板上に製膜した GDC 薄膜の交流測定による面内および膜厚方向の YSZ 部の電気伝導度の温度依存性を測定したところ (図 2)、膜厚方向では粒界を含まず、膜厚も約 500nm と薄いため、酸化物イオン伝導は 180°C 付近まで測定可能であり、活性化エネルギーも面内方向に比べて小さな値であった。この温度は焼結体では実現されてなかった結果である。一方、面内方向の

表 1. 減圧 CVD 法による製膜条件の検討

	Ce(EtCp) ₃	Gd(EtCp) ₃
酸化圧力	6.7×10 ³ [Pa]	6.0~9.3×10 ³ [Pa]
酸化温度	135 [°C]	125 [°C]
キャリアガス流量	(Ce:Gd) (16:10), (10:3) [sccm]	
基板温度	350 [°C]	
製膜圧力	133 [Pa]	
酸素流量	10 [sccm]	
全 Ar 流量	40 [sccm]	

使用基板: 面内方向 SiO₂(1μm)/Si(001) (α-Al₂O₃(0001))
膜厚方向 Pt(111)/Buffer/Si(001)

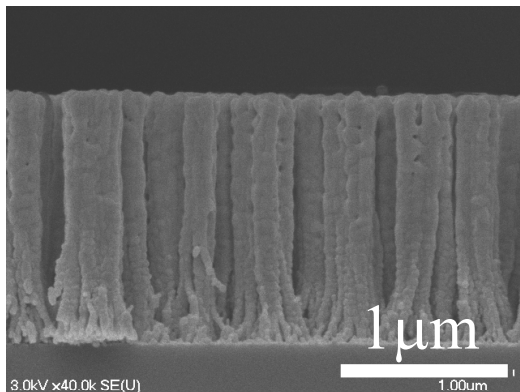


図 1. GDC/SiO₂/Si(001)の断面 FESEM 像

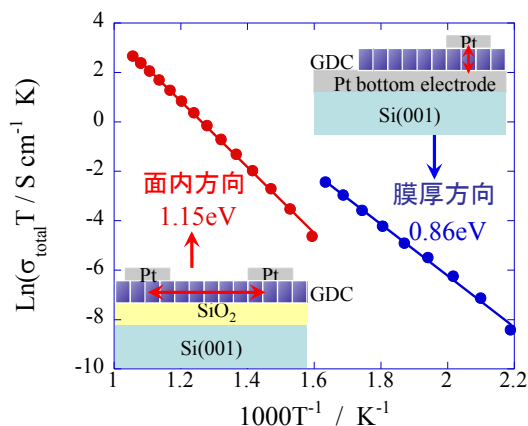


図 2. SiO₂/Si 基板および Pt/SiO₂/Si 基板上に製膜した GDC 薄膜の交流測定による面内および膜厚方向の電気伝導度の温度依存性

電気伝導を見ると、測定可能な最も低い温度は約 350°C であり、活性化エネルギーもバルクの報告値に比べてもやや大きい値であった。これは、バルクに比べても、柱状結晶のサイズが小さく、粒界の影響が強く出たものと考えられる。また、SiO₂/Si 基板上に製膜した GDC 薄膜の 600°C における面内電気伝導度の酸素分圧依存性 (図 3) をみると、酸素分圧に依存しない領域が観察され、製膜した GDC 薄膜のイオン輸率が 1 であることが確認された。製膜条件の最適化の一環として、SiO₂/Si 基板上に製膜した GDC 薄膜の製膜速度と基板温度が結晶配向性に与える影響を調べた結果 (図 4)、低製膜温度、低成長速度 (低原料供給速度) の条件で、GDC の自由配向面である (100) の 1 軸配向膜を得られる事を見いだした。また、この条件で作成した薄膜は緻密で粒界相の抵抗も低く、交流測定において、GDC の粒と粒界の抵抗の分離が出来ないことがわかり、得られた薄膜の優れた特長が分かった。

(2) 大気圧 CVD 法バルク堆積装置の試作

高速堆積をめざして、新規に常圧化学気相法固体電解質堆積装置を試作した (図 5)。従来の常圧 CVD 装置は原料気化部と製膜部

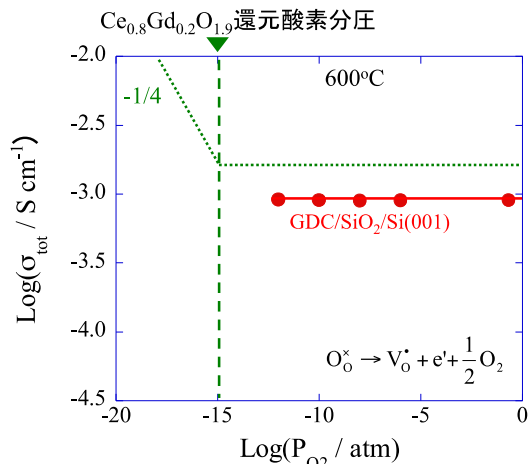


図 3. SiO₂/Si 基板上に製膜した GDC 薄膜の 600°C での面内電気伝導度の酸素分圧依存性

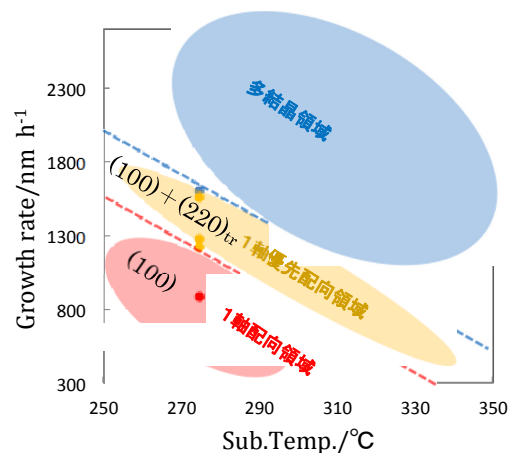


図 4. SiO₂/Si 基板上に製膜した GDC 薄膜の製膜速度と基板温度が結晶配向性に与える影響

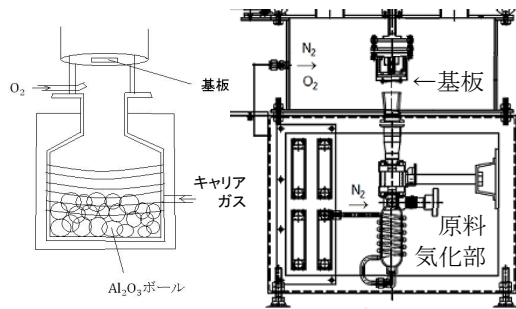


図 5. 原料気化部と製膜部を近接させ、コンパクトで高速製膜を可能とした常圧 CVD 装置が明確に分離されたものが多いが、試作装置はこれらを上下位置に配置し、その距離を近づけることで、気化した原料ガスが直接、基板上に輸送される構造を実現した。その結果、装置はコンパクトで、高速製膜が可能となり、将来、多孔質電極基板上に大面積の酸化物イオン導電体を形成する技術的な見通しが得られた。また、従来は原料を別々に気化し、気相中で混合することが多いが、今回は原料を熔融状態で混合固化させることで、気化時に混合状態とすることで、原料の均一分散性をより向上した。

(3) 混合導電性電極開発

CVD 法を用いて電解質を形成する場合、基板に相当する部分が必要となる。しかしながら、電池構成を考えたとき、基板は電極の役割を持つ多孔質の混合導電性を有する必要がある。かりに、多孔質電極上に直接 CVD を行くと、条件によっては CVI (Chemical Vapor Infiltration) が起きることから、電極内部の混合導電性を損なってしまう。従って、多孔質電極表面に、極く薄い混合導電性の緻密膜を作成する事を検討した。検討した電極はアノード電極：Ni-NiO/GDC と、カソード電極：LaCoO₃/GDC の混合導電性電極で、PMMA を混合して成形し、焼成時に取り除いて、多孔化を検討した。図 6 はカソード電極の多孔質混合導電体化にあたって、PMMA の添加量と、焼成温度によって、開気孔率とガス透過率がどのように変化するかを検討したもので、赤い点線で示した必要なガス透過率は確保できたものの、3点曲げ強度は必ずしも

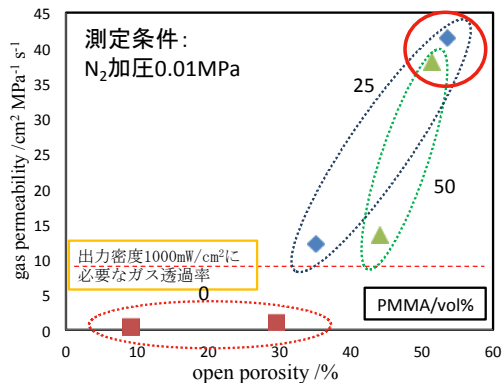


図 6. PMMA 粒子を添加して多孔体化した LaSrCoO₃+GDC 混合導電性電極の開気孔率とガス透過率

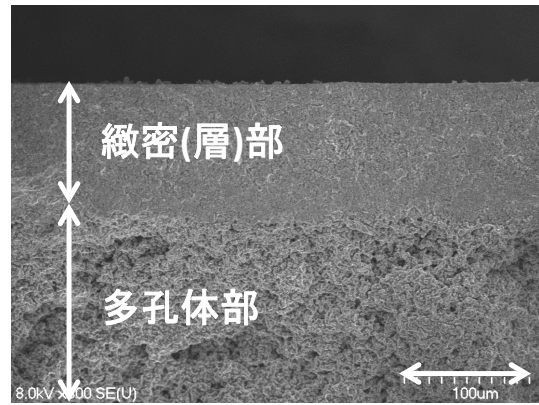


図 7. PMMA 粒子を添加して多孔体化した LaSrCoO₃+GDC 混合導電性電極の多孔体部と、緻密部の界面

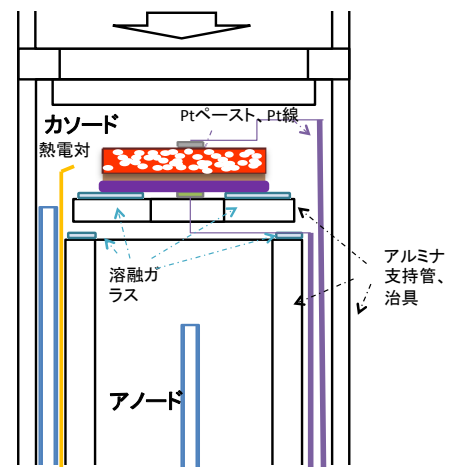


図 8. カソード多孔質電極上に形成した緻密部に GDC を製膜したセルの発電試験セル構造

しも高くないことから、電極に関しては、今後も継続して検討する予定である。

図 7 は断面 SEM による、多孔体電極部と緻密部の界面付近で、良好な界面微構造が得られている。しかしながら、緻密部の膜厚が厚く、改良の余地がある。同様な結果が Ni-NiO/GDC 系混合導電性 (アノード電極) についても得られており、今後は微構造制御をした多孔体組織の形成等について、検討していく予定である。

(4) 電池構成の実現と発電テスト

カソード多孔質電極上に緻密部を形成し、曾たの上に減圧 CVD 法で GDC 薄膜を形成したセルの発電試験セル構造を図 8 に示す。作成した薄膜型の燃料電池構造で、H₂-O₂ 系原料ガスによる発電試験を行った。図 9 は緻密部を有するカソード多孔質電極上に形成した GDC 発電セルの I-V 特性と出力密度で、開回路電圧 OCV は理論値の約 41%であった。今回の発電テストは、予備的なもので、幾つかの問題点があらかじめ分かっていた。すなわち、CVD ガスが多孔質電極に侵入しないための緻密部の膜厚が厚く、せつかくの CVD の膜厚が薄いメリットが相殺している。セル構造

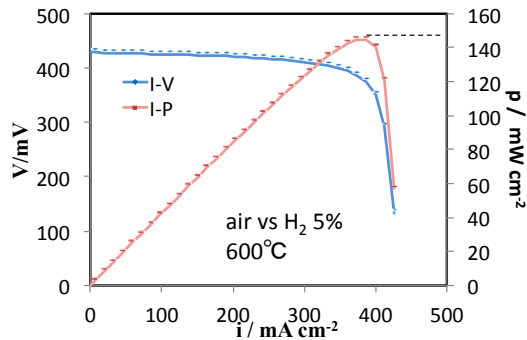


図9. 緻密部を有するカソード多孔質電極上に形成したGDC発電セルのI-V特性と出力密度が複雑なため、ガスのクロストークが観察され、発電効率が落ちていた。

発電実験は、まだ不十分であるが、CVD法によるGDC薄膜の形成は今後の燃料電池電解質板の開発の指針を与えるものと考えており、今回あきらかになった幾つかの課題をクリアにすることで、超小型の電池ユニットなどの可能性があると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

- ① Tadashi Shiota, Hiroki Ito, Naoki Wakiya, Jeffrey Cross, Osamu Sakurai, Kazuo Shinozaki, Effect of step edges on the growth of Pt thin films on oxide single-crystal substrates, J. Ceram. Soc. Jpn, 査読有, 121, 2013, 278-282
DOI: 10.2109/jcersj2.121.278

〔学会発表〕(計9件)

- ① 永原和聡, 海老澤琢, 浜崎純一, 塩田忠, 脇谷尚樹, 櫻井修, 篠崎和夫, YSZ 酸素センサーの低温駆動を目指した(La,Sr)(Co,Ni)O₃ 薄膜電極の電気特性評価, 日本セラミックス協会 2013 年年会, 2013.3.17-19, 東京工業大学(東京)
- ② 井藤洋輝, 塩田忠, 脇谷尚樹, 櫻井修, 篠崎和夫, PLD法により各種酸化物ステップ基板上に製膜したPt薄膜の成長機構, 日本セラミックス協会 2013 年年会, 2013.3.17-19, 東京工業大学(東京)
- ③ 門馬征史, 三田健介, 大島直也, 田中宏樹, 塩田忠, Cross Jeffrey, 櫻井修, 篠崎和夫, 脇谷尚樹, CVD法による多孔質混合誘電性基板上へのGd添加CeO₂電解質薄膜合成とその特性, 日本セラミックス協会エレクトロセラミックス研究討論会, 2012.10.26-27, 東京工業大学(東京)
- ④ 永原和聡, 海老澤琢, 塩田忠, 櫻井修, 篠崎和夫, 脇谷尚樹, YSZ 薄膜酸素センサー上に形成した(La,Sr)(Co,Ni)O₃ 電極の低温動作特性評価, 日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 2012.8.8-9, 静岡大学(浜松)
- ⑤ 井藤洋輝, 塩田忠, 櫻井修, 篠崎和夫,

脇谷尚樹, 酸化物単結晶基板上のPt薄膜成長に及ぼすステップエッジの影響, 日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 2012.8.8-9, 静岡大学(浜松)

- ⑥ Kazuto Nagahara, Taku Ebisawa, Tadashi Shiota, Naoki Wakiya, Jeffrey S Cross, Osamu Sakurai and Kazuo Shinozaki, Electrical and catalytic properties of mixed conductive (La,Sr)(Co,Ni)O₃ thin-film prepared by pulsed laser deposition, 6th International Conference on the Science and Technology for the Advanced Ceramics, 2012.6.26-28, Mielparque Yokohama (Yokohama)
- ⑦ Hiroki Ito, Tadashi Shiota, Naoki Wakiya, Jeffrey S. Cross, Osamu Sakurai and Kazuo Shinozaki, Growth process of Pt thin Films on stepped surface of oxide single crystals, 6th International Conference on the Science and Technology for the Advanced Ceramics, 2012.6.26-28, Mielparque Yokohama (Yokohama)
- ⑧ 田中宏樹, Jeffrey Cross, 塩田忠, 篠崎和夫, 櫻井修, 木口賢紀, 脇谷尚樹, 東慎太郎, CVD法によるGd₂O₃添加CeO₂電解質薄膜の低温製膜とその電気特性, 日本セラミックス協会 2012 年年会講演予稿集, 2012.3.20, 京都大学(京都)
- ⑨ 門馬征史, 田中宏樹, 早乙女遼一, 木口賢紀, 脇谷尚樹, Cross Jeffrey, 櫻井修, 篠崎和夫, CVD法によるGd添加CeO₂電解質薄膜形成用Ni-電解質混合導電基板の作製と特性, 日本セラミックス協会関東支部研究発表会, 2012.8.8-9, 静岡大学(浜松)

6. 研究組織

(1)研究代表者

篠崎 和夫 (Shinozaki Kazuo)
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 00196388

(2)研究分担者

櫻井 修 (Osamu Sakurai)
東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 20108195
塩田 忠 (Tadashi Shiota)
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号: 40343165

(3)連携研究者

脇谷 尚樹(WAKIYA NAOKI)
静岡大学・工学部・教授
研究者番号:40251623
木口 賢紀(KIGUCHI TAKANORI)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号:70311660