

## プロトン伝導性酸化物薄膜の高性能化とその燃料電池応用

研究代表者

内山 潔 鶴岡工業高等専門学校 電気電子工学科



### 1. 研究の背景と達成目標

#### ・電解質膜の低温高品位成膜

電解質膜の低温高品位成膜 SOFC は高い発電効率で知られているが、その高い作動温度のため車載用等への普及が遅れている。本提案の SOFC は Pd メッキした多孔質ステンレス基板を用いることで固体電解質を従来の数 100 の 1 まで薄膜化し、中温域 (400~600°C) での電解質抵抗を大幅に低減することで、この温度域で作動する SOFC を実現するものであるが、そのためには固体電解質そのものの高品位化が不可欠である。また、SOFC 構造を多孔質ステンレス基板上に形成しなければならないため基板の耐熱温度である 700°C 以下での成膜プロセスの構築が不可欠であり、ゾルゲル法等の化学的な手法ではその実現は難しい。そこで、酸化物の高品位成膜で実績のあるスパッタ装置を新規に導入し、SOFC に適した電解質膜の作製を行うものである。

#### ・薄膜電解質を用いた燃料電池の発電特性検証

上記で実現された高品位電解質膜を用いて実際に SOFC 構造を作製し、その中温域における発電特性を検証することで、本提案の SOFC 構造の有効性を実証するものである。当面の目標は中温域における発電の確認であるが、最終的には従来型 SOFC と同等以上 ( $>200\text{mW}/\text{cm}^2$ ) の出力特性を中温域で実現することを目標とした。

### 2. 主な研究成果と社会、学術へのインパクト

#### ・電解質膜の低温高品位成膜

RF マグネトロンスパッタ (以下、単にスパッタと記す) 装置の仕様策定を行い、装置作製及び導入を行った。(H25.3 導入完了)。その後、成膜条件の最適化を行い、本提案の SOFC の試作に要求されるプロセス温度 700°C 以下でのプロトン伝導性薄膜の高品位成膜に成功した。また、プロトン伝導性薄膜に水素中アニール処理を行うことにより、結晶の高品位化が促進されることを見出した。これにより 500°C という多孔質ステンレス基板の耐熱温度 (700°C) 以下の低温でも良好な結晶性を有する電解質膜を形成可能なことを見出した。

#### ・薄膜電解質を用いた燃料電池の発電特性検証

スパッタ法による成膜条件の最適化と並行して、東工大の舟窪浩教授の協力を仰ぎ、PLD (Pulsed Laser Deposition) 法により電解質膜の形成方法を検討し、Pd メッキした多孔質ステンレス基板上に SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) 構造を作製した。その結果、400~450°C の中温域で本 SOFC 構造による発電 ( $0.8\text{mW}/\text{cm}^2$  @400°C、 $1.5\text{mW}/\text{cm}^2$  @450°C) が初めて確認され、本提案の SOFC 構造の有効性を示すことができた。

### 3. 研究成果

図1にスパッタ法によるプロトン伝導性酸化物 ( $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ 、BCYO) 薄膜の成膜結果を表す (成膜条件: 0.1Pa、Ar ガス)。400°C 以上の成膜温度で結晶化が確認され、500°C 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°C 以下での成膜を達成することができた。

その他の条件についても同様に最適化を行った結果、成膜温度 500℃、ガス圧 0.1Pa とし、スパッタガス種が Ar のみの条件において最も結晶性の高い BCYO 薄膜を得られることがわかった。

しかし、スパッタ法による電解質膜の成膜速度は毎時約 100nm と遅いため、SOFC 構造の試作に必要な 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から、今回はスパッタ法による SOFC 構造の試作と発電特性の検証を見送り、PLD 法による SOFC 構造の試作を行った。その結果、400℃で 0.8mW/cm<sup>2</sup>、450℃で 1.5mW/cm<sup>2</sup> と中温域での発電が確認され、本提案の SOFC 構造が作動温度の低温化に有効であることを初めて実証した。

この発電の出力値は目標の約 1/100 と小さいが、今後セル構造の最適化やさらなる電解質膜の高品位化を行い、実用化レベルの高い発電特性の実現を目指していく予定である。

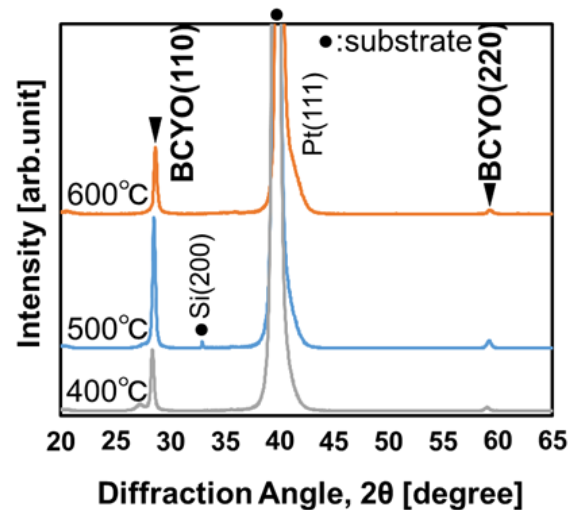


図1 各成膜温度で Si 基板上に成膜した BCYO 薄膜の XRD 回折図 (0.1Pa, Ar ガス)

#### 4. 今後の展開

本提案の SOFC 構造で初めて発電特性の検証に成功したが、その出力特性は目標の 1/100 と小さいものであった、これは固体電解質自体の伝導度がまだ十分高くないことが一因と考えられるが、その他に空気極として用いている酸化物電極 (La,Sr) (Co,Fe) O<sub>3</sub> (LSCF) を PLD 法により緻密に形成しているため、結果、酸素の供給が発電に追い付いていないことも原因と考えられる。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が、一般の SOFC に使われているスクリーン印刷法ではその形成に 1000℃以上の高温が必要のため、このままでは本 SOFC 構造に適用することができない。そのため今後は、電解質の伝導度の向上と並行して、700℃以下の低温でも形成可能な多孔質空気極の形成方法の開発を行っていく予定である。

また、研究を行っている山形県内にはスパッタ装置等の真空機器を製造・販売している企業が何社もあり、今後はそのような企業との連携も視野に入れながら、本 SOFC に最適な SOFC 構造と成膜方法を見出していく予定である。

#### 5. 発表実績

- 2012 応用物理学会 秋季学術講演会 (愛媛大学、松山市 2012.9) 1件  
プロトン伝導性酸化物薄膜の形成と燃料電池応用
- 2013 JSAP-MRS ジョイントシンポジウム (同志社大学、京田辺市 2013.9) 2件  
Crystallization of SZYO(Y-SrZrO<sub>3</sub>) Thin Films using Reduced Atmosphere  
Crystallization of Proton Conductive BaCeO<sub>3</sub> with Annealings in Reduced Atmospheres
- 第 57 回日本学術会議材料工学連合講演会 (京都テルサ、京都市 2013.11) 1件  
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
- 2014 応用物理学会 春季学術講演会 (青山学院大学、相模原市、2014.3) 1件  
Crystallization of Proton Conductive Oxide by RF magnetron sputtering