

称号及び氏名 博士（工学） 向井 健人

学位授与の日付 平成 27 年 3 月 31 日

論文名 「パルスレーザー堆積(PLD)法を用いた固体酸化物形燃料電池(SOFC)の高性能化と高速作製の検討」

論文審査委員 主査 足立 元明 副査 津久井 茂樹
副査 綿野 哲
副査 井上 博史

論文要旨

近年、世界のエネルギー消費量の増加や地球温暖化問題の観点から、燃料電池を代表とした水素利用技術が注目されている。各種燃料電池の中でも、固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) は、最も高い発電効率が期待でき、低炭素社会を実現するデバイスとして注目されている。SOFC ユニットセルは燃料極、電解質、酸素極から構成され、約 700 ~ 900°C の高温で作動する。高温作動であるため、他の燃料電池では見られない多くの利点があるが、一方で、同時に①電池材料の選択幅が狭くなる、②熱負荷により耐久性が低下するなどの問題が生じる。そのため、500 ~ 650°C への低温作動化が強く求められており、低温でも高出力な SOFC の開発が望まれている。

この SOFC の低温作動化を実現するために、本研究ではパルスレーザー堆積法によるユニットセルの作製手法の開発を目指す。具体的には、PLD 法のメリットであるユニットセル作製時における①「高温焼結が不要で薄膜の連続積層が可能」な点を活かし、また、デメリットである②「成膜速度が遅い」点を改善することで、PLD 法の SOFC 作製プロセスへの適用可能性を探る。さらに、③「ナノ粒子合成が可能」な特徴を活かして、SOFC の高性能化（高出力化、熱耐久性向上）に繋げ、PLD 法が高性能 SOFC 作製のための有用なプロセスとなり得ることを示す。

第 1 章では、本研究の背景および本研究に関する既往の研究について報告した。

第 2 章「PLD 法単一プロセスによる低温作動型 SOFC の開発」では、PLD 法のユニットセル作製時における「高温焼結が不要で連続積層が可能」な点を活かし、非焼結・単一プロセスでの低温作動型 SOFC の開発を目指した。NiO-YSZ 燃料極を基板とし、電解質に YSZ と GDC、酸素極に GSCO を使用した。燃料極側に YSZ、酸素極側に GDC を配置した YSZ/GDC 二重電解質は酸化物イオン伝導率、化学的安定性に優れた電解質構造となる。PLD 法を用いて燃料極支持型 YSZ/GDC 二重電解質ユニットセルを作製し、このとき、YSZ、GDC、GSCO 薄膜の結晶化度および YSZ 薄膜の膜厚がユニットセルの出力に影響することがわかった。成膜条件として、YSZ および GDC 薄膜を、それぞれレーザー繰り返し周波数 20、10 Hz で成膜し、YSZ 薄膜の膜厚を 3.0 μm とすることで、測定温度 600°C において最大出力密度 400 mW cm^{-2} の実用可能な発電特性を示した。PLD 法と後焼結が必要な印刷法を組み合わせた既往の報告（測定温度 750°C において最大出力密度 438 mW cm^{-2} ）と比較して、ほぼ同様の出力が得られ、約 150°C の低温作動化が可能になり、さらに、市販されているエネファームの単セルよりも高い最大出力密度を示した。よって、

PLD 法により非焼結で単一プロセスかつ低温作動可能な SOFC の作製に成功した。

第 3 章「PLD 法を用いた SOFC 用電解質の高速成膜化」では、PLD 法の低温作動型 SOFC 作製プロセスへのさらなる適用可能性を探るため、YSZ 電解質の成膜速度に着目した。PLD 成膜パラメータの 1 つであるレーザー繰り返し周波数[Hz]は、成膜速度のみならず薄膜の結晶性にも影響を及ぼし、ユニットセル性能に影響する。そこで、レーザー繰り返し周波数が、成膜速度や結晶性、酸化物イオン伝導率に与える影響について調べた。レーザー繰り返し周波数 10 ~ 50 Hz で YSZ 薄膜を作製したとき、どのレーザー繰り返し周波数で作製しても結晶化度の高い薄膜が得られた。これは、成膜時の基板温度 (727°C) が結晶化の促進に適していたためと考えられる。50 Hz で作製した YSZ 薄膜の酸化物イオン伝導率は、スパッタリング法で作製後焼結された YSZ 薄膜と同様の値を示し、さらに、このとき実用化に近い成膜速度 (86 nm min⁻¹ (5.2 μm h⁻¹)) が得られた。よって、PLD 法を用いて非焼結・高成膜速度で高い酸化物イオン伝導率を有する YSZ 薄膜の作製に成功した。また、10 ~ 50 Hz で作製した YSZ 薄膜について、酸化物イオン伝導率に影響する組成、格子定数 a 、歪度、カラム径、結晶子径、面角度 $\theta = 45^\circ (\pm 10^\circ)$ の割合を調べたところ、どの YSZ 薄膜においても各値に有意な差はみられず、同質の薄膜が得られたことがわかった。次に、基板温度 527、627°C で YSZ 薄膜を作製したとき、527°C において面角度 $\theta = 45^\circ (\pm 10^\circ)$ の割合が減少したことで、YSZ 薄膜の酸化物イオン伝導率は低下した。基板温度 627°C で YSZ 薄膜を作製しても、727°C で作製したときの酸化物イオン伝導率と大きく変化しないことから、より低温での合成が可能となった。

第 4 章「PLD 法を用いた GSCO 酸素極の律速過程の同定とナノ粒子修飾による性能の向上」では、PLD 法の「ナノ粒子が合成可能」な点を活かして、酸素極性能の向上を目指した。低温作動型 SOFC の酸素極材料として期待される Gd_{1-x}Sr_xCoO₃ (GSCO) について、電子伝導率や酸化物イオン伝導率などを調べた報告はあるが、GSCO の素過程を調べた研究はほとんど報告されていない。そこで、はじめに GSCO 酸素極の律速過程を同定した。GSCO の素過程には、【①酸素極中の酸化物イオン伝導】、【②酸素極-電解質間の酸化物イオンの界面伝導】、【③酸素極表面における表面反応 ($O_2 + 2e^- \rightarrow 2O^{2-}$)】の 3 つがある。表面に凹凸のある基板を使用して界面伝導面積を増加させたときの GSCO 薄膜の ASR (Area Specific Resistance) を調べたところ、ASR は減少した。よって、GSCO は【②酸素極-電解質間の酸化物イオンの界面伝導】が律速過程と示唆された。この結果を応用し、PLD 法を用いてナノ粒子を合成することで界面面積の制御を目指した。PLD 法により GDC ナノ粒子 (平均粒子径 ~ 100 nm) を作製し、GSCO 酸素極-GDC 電解質間に挿入した。このとき GSCO の ASR が低減したことから、ナノ粒子合成により界面伝導面積が増加することで、GSCO の律速過程の改善に繋がられた。PLD 法を活用することで、酸素極性能の向上が可能となり、PLD 法の SOFC 作製プロセスに対する有用性が示された。

第 5 章「PLD 法を用いたナノ粒子修飾によるユニットセルの出力密度と熱サイクル耐性の向上」では、第 4 章の結果を応用し、PLD 法を用いてナノ粒子を修飾することで SOFC の高性能化を目指した。PLD 法を用いて LSC 酸素極ナノ粒子 (平均粒子径 50 nm) を合成し、ユニットセル (NiO-YSZ 基板/YSZ/GDC/LSCF 酸素極) 中の LSCF 酸素極-GDC 電解質間に挿入した。ユニットセルの作製には PLD 法に加え、主な SOFC 作製プロセスである液相法を合わせて使用している。そして、両成膜プロセスの適合性についても評価した。ナノ粒子堆積により、酸素極-電解質間の反応場である二相、三相界面が増加することで、出力密度は大きく向上した。特に 600°C の低温でその効果は大きく、LSC ナノ粒子を堆積していないユニットセルと比較して、最大出力密度は約 1.8 倍向上した。また、熱サイクル耐性の試験において、LSC ナノ粒子を堆積していない場合は、1 サイクルで LSCF 薄膜の剥離が確認されたが、LSC ナノ粒子を堆積することで 50 サイクル後も剥離は見られず実用的な長寿命を示すことがわかった。これは、酸素極-電解質間の接触面積が増加したためと考えられる。PLD 法を用いたナノ粒子合成により、ユニットセルの出力密度と熱サイクル耐性を同時に向上させることに成功した。また、PLD 法と液相法の併用により、高出力な SOFC ユニットセルを作製できたことから、両成膜プロセスの適合性が示され、PLD 法の SOFC 作製プロセスに対する有用性を示すことができた。

第6章では、本研究で得られた成果について総括した。

審査結果の要旨

本論文は、固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の高性能化 (高出力、高熱耐久性) を実現する成膜プロセスとして、パルスレーザー堆積 (PLD) 法に着目し、PLD 法が高性能 SOFC 作製のための1つの実用プロセスとなる可能性を示すことを目的として、非焼結・単一プロセスによるセル作製や、成膜速度の改善、ナノ粒子作製による SOFC の高性能化を実験により行ったものであり、以下の成果を得ている。

1) PLD 法における成膜条件を最適化することで、非焼結・単一プロセスにより、測定温度 600°C において最大出力密度 400 mW cm^{-2} の実用可能な発電特性を有する YSZ/GDC 二重電解質セルの作製に成功した。焼結を伴う複数プロセスで作製された既往の報告と比較して約 150°C の低温作動化を達成し、さらに、市販されているエネファームの単セルよりも高い最大出力密度が得られた。

2) YSZ 電解質薄膜を、基板温度 727°C、レーザー繰り返し周波数 50 Hz で作製することで、 86 nm min^{-1} の実用化に近い成膜速度が得られた。このとき基板温度が結晶化の促進に適していたことから、結晶化度は高く、酸化物イオン伝導率はスパッタリング法で作製後焼結された YSZ 薄膜と同様の値を示し、非焼結・高成膜速度で高い酸化物イオン伝導率を有する YSZ 薄膜の作製に成功した。10 ~ 50 Hz で作製した YSZ 薄膜の組成、格子定数 a 、歪度、カラム径、結晶子径、面角度 $\theta = 45^\circ (\pm 10^\circ)$ の割合をそれぞれ調べたところ、どの YSZ 薄膜においても各値に有意な差はみられず、同質の薄膜が得られたことがわかった。

3) GSCO 酸素極の素過程を調べ、「酸素極—電解質間の酸素イオンの界面伝導」が律速過程であることがわかった。そして、GSCO 酸素極—GDC 電解質間に PLD 法を用いて GDC ナノ粒子 (平均粒子径 ~ 100 nm) を合成することで、界面伝導面積の制御し、律速過程を改善することで ASR の低減に成功した。

4) PLD 法を用いて LSC 酸素極ナノ粒子 (平均粒子径 50 nm) の合成に成功するとともに、ユニットセル (NiO-YSZ 燃料極基板/YSZ 電解質薄膜/GDC 電解質薄膜/LSCF 酸素極薄膜) 中の多孔質 LSCF—緻密 GDC 間に LSC ナノ粒子を挿入することで、酸素極—電解質間の二相、三相界面および接触面積が増加させ、セル出力密度および熱サイクル耐性を大幅に向上させることに成功した。

以上の結果は SOFC 作製技術における、セル性能の向上および成膜プロセスの進歩に貢献すること大である。また、申請者が自立して研究活動を行うに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士 (工学) の学位を授与することを適当と認める。