

## —小型固体電解質型燃料電池開発のための新素材の開発—

解禁日：平成22年9月20日AM2：00

独立行政法人物質・材料研究機構

### 要約

1. 独立行政法人 物質・材料研究機構（理事長：潮田資勝）国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点（拠点長：青野正和）の TRAVERSA Enrico グループリーダー、PERGOLESI Daniele、FABBRI Emiliana らの研究グループは、ローマ大学トルヴェルガータ校と共同で、結晶粒界のないイットリウム添加ジルコン酸バリウム ( $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-x}$ 、BZY) 薄膜の作製に成功した。この薄膜は  $350^\circ\text{C}$ におけるプロトン伝導率として、これまでに報告されている酸化物材料の中では、最も高い伝導率を達成した。さらに、得られた伝導率は、同温度領域にて安定な酸素イオン伝導体もつ最高性能の伝導率と比べ極めて大きい。
2. パルスレーザー堆積法を用い、結晶粒界のない高品質の BZY 薄膜を作製した。電気化学的測定の結果では、作動温度  $500^\circ\text{C}$ で伝導率  $0.11 \text{ S/cm}$  を実現し、また燃料電池の実用化に必要な最小伝導率である  $0.01 \text{ S/cm}$  については  $350^\circ\text{C}$ の低温でこれを実証した。この値は、これまで BZY において報告されているプロトン伝導率中で最大である（図1参照）。本研究は、 $300^\circ\text{C}$ を超える温度領域での優れた BZY バルク伝導率を初めて実験的に検証したものであり、今回用いた高配向結晶の BZY 薄膜では、ブロック効果を持つ結晶粒界が存在しないと予想される。
3. 固体酸化物燃料電池 (SOFC) は、環境に優しく、かつ、効率的にエネルギーを生産するデバイスである。BZY のような高温プロトン伝導体は、電荷輸送のための活性化エネルギーが低いために低温で高伝導率を実現できるという利点があり、従来 SOFC に用いられてきた酸素イオン伝導体（固体電解質）の代替材料として期待されている。さらに、高温プロトン伝導体を用いることにより、反応生成物である水は陰極側に生じるため、陽極側にある燃料が生成物により希釈されて反応効率が低下するのを防ぐことが出来る。SOFC を広く実用化するには、作動温度を  $700^\circ\text{C}$ 以下にする必要があり、小型電子機器（ノート型パソコン、携帯電話など）の携帯電源用小型 SOFC の開発には、 $450^\circ\text{C}$ 以下の作動温度が要求される。
4. BZY は、優れた化学安定性を有するにもかかわらず、これまでは有効利用されてこなかった。それは多結晶材料として焼結性が悪く、ブロック効果を持つ結晶粒界のためにプロトン伝導率が低かったことによる。そのため、本研究では、パルスレーザー堆積法を用いることにより、これらの問題を回避して、結晶粒界のない高配向の BZY 薄膜が得ることに成功し、これまでに開発された SOFC 用電解質の中で最高性能を有する固体電解質の1つであることを実証した。
5. SOFC は、燃料と空気を供給するもので充放電サイクルを必要とせず、またリチウムバッテリーよりもエネルギー密度が大きい。本研究の電解質の発見は、 $350^\circ\text{C}$ という低い温度で作動する燃料電池を可能にし、リチウムバッテリーに代わる小型 SOFC の開発に新たな展望を切り拓く可能性を持つ。
6. 本研究成果は、日本時間9月20日（月曜日）AM2:00（ロンドンの現地時間9月19日PM18:00）に、Nature 誌の姉妹誌である Nature Materials のオンライン版で発表される予定である。

## 研究の背景

この数十年の間、大幅なコスト削減や寿命向上、さらに中間温度領域（350～600℃）での固体酸化物燃料電池（SOFC）に適した材料特定のために、さまざまな取り組みがなされてきた。セラミック電解質中のイオン伝導は熱活性化過程であるため、この温度領域における電解質の抵抗率の増大は伝導の大きな妨げになる。実用化されている SOFC の最新電解質にはイットリウム安定化ジルコニア（YSZ）があり、その伝導性は 1000℃で SOFC 作動を可能にする。電解質の抵抗は、電解質の厚さを薄くするか、または、中間温度領域において優れた電気伝導率を持つ材料に替えることで低減できる。SOFC に用いられる代表的な酸素イオン伝導体に対して、水素または水を含む雰囲気への暴露によってプロトン伝導性を示す化合物は、電荷輸送のため活性化エネルギーが低い。そのため、低温でより高い伝導率を可能にするという利点をもつ。この化合物を用いることにより、陰極側で水が反応生成するため、陽極側にある燃料が生成した水によって希釈され反応効率が低下することを回避できる。1980 年代初めの H. Iwahara の先駆的な取り組みにより、ペロブスカイト型酸化物構造を持つ高温プロトン伝導体（HTPC）の研究は飛躍的な進歩を遂げた。だがこの種の化合物において、イットリア添加ジルコン酸バリウム（ $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 、BZY）は、最近でこそ優れた化学安定性が見直され、注目を集めるようになったが、当初はその低いプロトン伝導率のために見向きもされなかった。なぜなら、BZY 焼結ペレットは焼結性が悪く、その伝導率は燃料電池の電解質として十分な出力を確保できなかったからである。さらに、粒径が比較的小さく、そのため結晶粒界の比率が大きい。結晶粒界はプロトン伝導性を阻害するため、総電気伝導率が低くなる（作動温度 500℃で総電気伝導率  $10^{-3}$  S/cm）。しかしながら BZY のバルクプロトン伝導率が非常に高いことは 10 年前に報告されている。この報告では、BZY 焼結ペレットについて、BZY バルク伝導率の寄与を結晶粒界の伝導率から分離するために電気化学インピーダンススペクトロスコピー（EIS）を用いた。測定温度は 200℃以下であり、中間温度領域作動 SOFC の作動温度領域の伝導率については、推定値のみの報告がされていたが、BZY のバルク伝導率は、700℃以下で最良の酸素イオン伝導体の伝導率を超えることが示唆されており、これらの報告は、BZY の焼結性向上の研究に拍車をかけた。

## 研究成果の内容

本研究は、中間温度作動型 SOFC の作動温度領域における、高配向化したイットリア添加ジルコン酸バリウム（ $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 、BZY）薄膜の過去最高のプロトン伝導特性を初めて報告するものである。これらの結果はパルスレーザー堆積（PLD）法により作製された、エピタキシャル配向を有し、比較的厚い、結晶粒界のない BZY 薄膜において実現できた。

PLD 法は、さまざまな材料を用いることができ、堆積膜の結晶構造や組織を多様に制御できる。PLD 法により、MgO 単結晶基板(100)面に上に厚さ約 1  $\mu\text{m}$  の BZY 薄膜を堆積させた。BZY 薄膜は MgO 基板上で (100)エピタキシャル成長する。XPS 分析により、この薄膜は正確な化学量論的組成を有することが明らかになった。

また、電気化学的測定により、MgO 基板上で成長した BZY 薄膜のプロトン伝導率は、同じ素材の焼結ペレットの伝導率に比べて約 2 桁高く、350℃で 0.01S/cm、650℃で  $5 \times 10^{-1}$  S/cm であった。この効果は、伝導性が悪い結晶粒界の大幅な削減と BZY 薄膜の緻密さによるものである。

MgO 基板上に高配向化した BZY 薄膜で測定された伝導率は、これまで BZY において報告された中で最大の値であるだけでなく、酸素イオン伝導体の伝導率と比べても、SOFC の中間温度作動領域において報告されている最高性能の伝導率よりも極めて大きな値を示すことが明らかになった。

## 波及効果と今後の開発

通常、燃料電池電解質として使用するには、伝導率 0.01 S/cm が必要とされる。本 BZY 薄膜では、伝導率 0.01 S/cm を作動温度 350°C の低温で得ることができた。この結果により、低温作動小型 SOFC の開発が期待される。この機器は単位体積当たりあるいは単位重量当たりのエネルギーが、リチウムバッテリーより大きいことが期待できるため、極めて魅力的な材料と考えられる。さらに、燃料と酸化剤の供給により連続作動が可能という利点があり、充放電サイクルを除くことが出来る。作動温度 350°C で優れた特性を有する電解質の開発は、携帯用電子機器（コンピュータ、携帯電話、mp3 リーダーなど）のような、低電力用途の携帯電源用マイクロ SOFC の実用化を促進すると考えられる。化学的安定性をもつ BZY は、極めて大きいプロトン伝導率を有し、ブロック効果を生じる結晶粒界を持たないため、これまでに開発された燃料電池用電解質の中で最高の性能を示すことが実証された。この BZY 薄膜の極めて大きなプロトン伝導率は、結晶粒界を最小化する結晶配向組織に依存するため、電解質の結晶組織を綿密に制御することが極めて重要である。

## 問い合わせ先：

独立行政法人 物質・材料研究機構

広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026 FAX: 029-859-2017

## 研究内容に関すること：

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

ナノグリーン分野ナノ燃料電池材料グループ

グループリーダー TRAVERSA Enrico (トラベルサ エンリコ)

E-mail: [TRAVERSA.Enrico@nims.go.jp](mailto:TRAVERSA.Enrico@nims.go.jp)

TEL: 029-860-4891

※対応は英語のみ

※8/29～10/2 まで海外出張中

## 日本語通訳

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

アウトリーチチーム

TEL: 029-860-4710 FAX: 029-860-4706

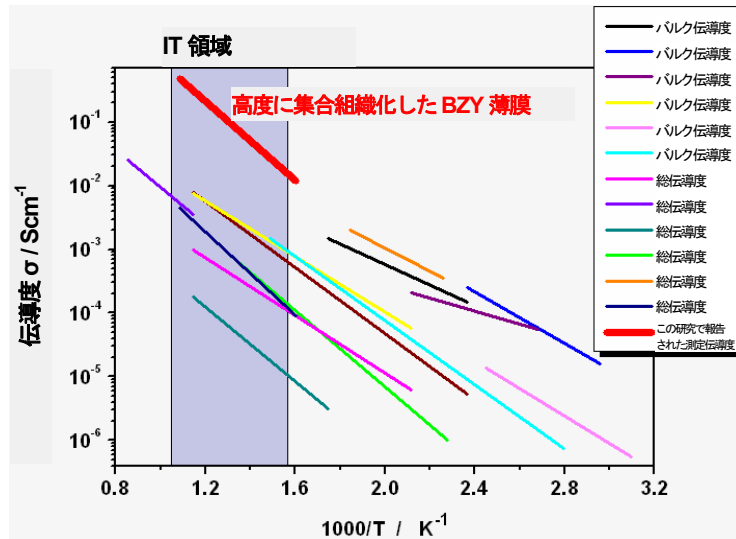


図 1: 湿質環境下において得られたBZY薄膜とBZY焼結ペレット(文献値)のプロトン伝導率：文献値はFabbri E., Pergolesi D., Traversa E., Chemical Society Reviews, 2010, DOI:10.1039/b902343gより引用

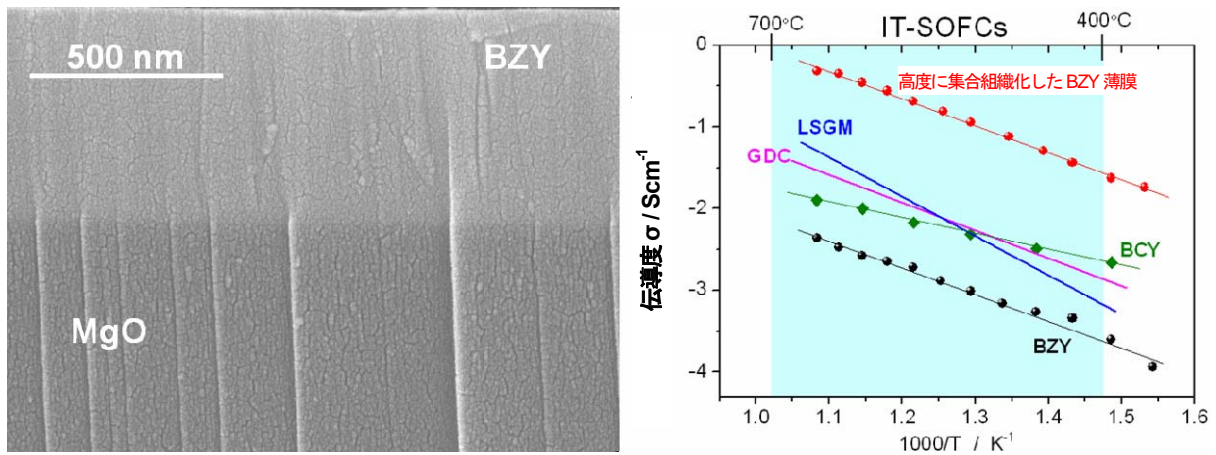


図 2: (100)配向 MgO 基板上的 BZY 薄膜の FE-SEM 断面写真 (左図) 及び中間温度領域での MgO 基板上に成長した BZY 薄膜の電気伝導率 (右図) : BZY 焼結ペレット及び  $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BCY)、最高性能を有する酸素イオン伝導体の  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  (LSGM)、 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9-\delta}$  (GDC)

## 【用語解説】

### 1) プロトン伝導率

水素原子から電子  $e^-$  が取れた水素イオン  $H^+$  がプロトンであり，その伝導率のこと

### 2) パルスレーザー堆積法

ターゲットとなる材料にレーザーをパルスで当ててプラズマを発生させ，放出された原子、分子あるいは微粒子を基板上に沈積させる薄膜作製技術

### 3) ブロック効果

電気伝導を遮り，プロトン伝導率を下げる効果

### 4) 電気化学インピーダンススペクトロスコピー

局所の電氣的抵抗率を測定すること。交流インピーダンスの実数部・虚数部の周波数応答を調べることで異なる部位の局所的な電気特性を算出できる