

新規固体酸化物電解質薄膜を用いたマイクロ燃料電池に関する研究

著者	高橋 智一
号	54
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第4243号
URL	http://hdl.handle.net/10097/61637

氏名	たか はし とも かず 高 橋 智 一
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成22年 3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程) ナノメカニクス工学専攻
学位論文題目	新規固体酸化物電解質薄膜を用いたマイクロ燃料電池に関する研究
指導教員	東北大学教授 江刺 正喜
論文審査委員	主査 東北大学教授 江刺 正喜 東北大学教授 桑野 博喜 東北大学教授 湯上 浩雄 東北大学准教授 田中 秀治

論文内容要旨

ノートパソコン、デジタルビデオカメラなどの携帯機器は、今後も高機能化・多機能化し、それにともなって消費電力は増加すると考えられる。一方、リチウムイオン電池のエネルギー密度は理論限界に近づいており、代替電源として燃料電池が注目を集めている。これまで、直接メタノール型燃料電池(DMFC)、燃料改質器付固体高分子形燃料電池(PEFC)、水素貯蔵材料を用いるPEFC、固体酸化物型燃料電池(SOFC)などが、携帯機器への応用を目指して研究されてきた。

しかし、DMFC・PEFCは、小形のものでは出力密度が数 mW/cm^2 から数十 mW/cm^2 程度と低いため、必要な出力を得るのに大きな面積を必要とする。そのため、利用空間の限られた携帯機器では燃料搭載量が減ってしまう。結局、実質的なエネルギー密度が低く、つまり作動時間が短くなり、DMFC・PEFCは二次電池に対して優位性を発揮できていない。また、セルが大きくなることで、高価になるという問題もある。一方、SOFCはDMFC・PEFCより出力密度が1桁以上高いため、セルを大幅に小さくできる可能性がある。これによって、マイクロ燃料電池が抱える上述の問題を解決できると期待される。

従来のSOFCは作動温度が $800\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ と高いため、携帯機器に搭載するのは困難とされてきた。しかし、作動に高温が必要であるという問題点を解決できれば、SOFCを携帯機器向けの高出力密度燃料電池として利用する可能性が出てくる。SOFCは全て無機材料からできており、これらは薄膜堆積でき、MEMS加工技術としての相性がよい。SOFCの出力密度が上がれば、セルを小さくでき、ウェハ上にSOFCをバッチ加工する利点も出てくる。さらに、マイクロSOFCの電解質の堆積に様々な材料を堆積できるパルスレーザー堆積法(PLD)を用いることで、新規固体酸化物材料の効率的な探索が可能となる。

近年、マイクロSOFCの研究は増えているが、薄膜固体酸化物電解質を用いたSOFCの可能性について、原理実証デバイスの試作と評価とを含む基礎的な検討を行ったものがほとんどである。その中で、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ と比較的低温で、 $0.86\text{ W}/\text{cm}^2$ と非常に高い出力密度を実現できることは実証されているが、この温度にセルを加熱する方法、

そのときの熱収支、断熱方法については実際の検討例がない。

したがって、本研究では、マイクロ SOFC に局所加熱機能を付与し、自立的に運転するための方法を研究する。具体的には、局所加熱機構の設計、作製、および評価を行い、加工法を主とする実現法を明らかにするほか、実験データおよび理論計算からセルの局所加熱における熱収支を明らかにする。

本研究の局所加熱機構は、固体酸化物電解質の自立膜をマイクロヒータの埋め込まれた SiO₂ 薄膜で支持した構造となっている。薄膜の自立膜は断熱性が高く、熱容量は小さいので、加熱に必要な消費電力は低くすることができる。また、固体酸化物電解質薄膜はコルゲート構造が形成されており、熱応力や残留応力を緩和することができる。

本研究では、局所加熱機構とコルゲート構造の設計を行い、それを基にマイクロ SOFC の作製、評価を行った。マイクロヒータを用いてマイクロ SOFC を加熱すると、加熱部分の温度が 250 °C であるのに対して、マイクロ SOFC の基板の温度は 26 °C となり、高い断熱性が得られた。このときのマイクロヒータの消費電力は 21.5 mW (13.1 mA, 1.65 V) であった。理論計算では、マイクロヒータの消費電力が 20 mW のとき、マイクロヒータの温度は 180 °C、マイクロ SOFC の基板の温度は 30 °C であった。実験値と理論値との温度の差は、理論計算にバルクの値を用いたことによると考えられる。

コルゲート構造を有する自立膜を形成した。作製したコルゲートダイアフラムは角から薄膜が壊れており、角で応力集中が起きていると考えられる。コルゲートダイアフラムの応力集中を回避するためにはコルゲートダイアフラムの角を丸くする必要がある。本研究では、フッ硝酸を用いた Si の等方性エッチングを 2 回行うことで角を丸める方法を提案した。

熱収支の理論計算を行い、自立運転の可能性について議論を行った。マイクロ SOFC の作動温度を 500 °C、供給するガスの湿度を 3% とすると、理論起電力は 1.15 V となる。ここで、起電力が 0.9 V、電流が 800 mA/cm² とすると、出力密度は 0.72 W/cm² となる。さらに、電解質膜の大きさを 1 cm² とすると、得られる出力は 0.72 W となる。ここで、局所加熱機構を用いて 1 cm² の電解質膜を 500 °C に加熱するのに必要な電力を計算すると、0.28 W となった。マイクロ SOFC から得られる出力がマイクロヒータで消費する電力よりも大きいため、自立運転の可能性はある。

また、これまでの研究の多くは、固体酸化物電解質として YSZ を使っていた。YSZ は最も代表的な固体酸化物電解質で実績があるが、より低温で動作するものも研究されている。本研究では、マイクロ SOFC の動作温度の低減と低温での高出力密度化の可能性を探るため、GDC と BZY の利用を考える。特に後者はプロトン伝導性であり、マイクロ SOFC システムを考えたとき、システム単純化の利点がある。これらの新規固体酸化物電解質は主に焼結体の形で SOFC に用いられており、電解質を自立膜にしてマイクロ SOFC を作製した研究例は少ない。本研究では、GDC および BZY を PLD で堆積し、膜応力とその制御法、微細加工法、微細加工を経て得た自立膜のイオン伝導性や強度について、両材料を比較しつつ、明らかにする。まず、PLD で堆積した GDC および BZY

膜の残留応力は、堆積中の酸素分圧を制御することで制御できる。酸素分圧 100 mTorr で堆積すると、GDC は 120 MPa、BZY は 40 MPa と弱い圧縮応力の膜を Si 基板上に形成することができた。次に、堆積した GDC および BZY 膜のエッチング耐性を調べると、GDC および BZY は、TMAH と XeF_2 にはエッチングされなかったが、BHF にはエッチングされた。したがって、GDC および BZY は、TMAH と XeF_2 のエッチングストップ層として用いることができる。本研究では、Si 基板をエッチングして GDC および BZY の自立膜を形成する方法として、TMAH で数十 μm の Si を残してエッチングしたあと、残した Si を XeF_2 でエッチングする方法を提案した。

微細加工を用いて形成した GDC および BZY の自立膜のイオン導電率を測定した。GDC 自立膜のイオン導電率は、バルクの GDC のイオン導電率よりも低かった。しかし、400 °C 以下の低温で、GDC 自立膜はバルクの YSZ よりも高いイオン導電率を示しており、低温でマイクロ SOFC が作動する可能性を示した。また、GDC 自立膜は、高出力 SOFC 実現のための面積抵抗率の典型的な目標値である $0.15 \Omega\text{cm}^2$ を達成した。しかし、BZY 膜のイオン導電率は、触媒電極同士が電氣的短絡していたため、測定できなかった。

また、GDC および BZY を用いたマイクロヒータ付きマイクロ SOFC の作製を行った。作製した GDC を用いたマイクロ SOFC は、GDC 自立膜は容易に壊れたが、BZY を用いたマイクロ SOFC は発電試験を行うことができた。しかし、マイクロヒータを用いて、セルを 500 °C に加熱しても、開回路電圧は得られなかった。また、発電試験後、BZY 膜は壊れてしまった。

GDC および BZY の自立膜はどちらも壊れやすいため、押し込み試験を行って GDC および BZY 膜の機械的強度について調べた。GDC 膜の押し込み試験を行うと、圧痕の角からクラックは生じておらず GDC 膜が多孔質に堆積されていることがわかった。GDC 膜が多孔質に堆積されたため、機械的強度が低下したと考えられる。また、GDC 膜が多孔質に堆積されたのは、GDC 膜の応力制御のために高い酸素分圧で堆積を行ったためと考えられる。

また、BZY 膜に形成したアノード、カソード電極が短絡したのは、BZY のピンホールが原因であった。BZY のピンホールは、BZY 膜中のデブリが剥離してできると考えられる。BZY 膜のデブリを減らすには、PLD の光源を YAG レーザではなくエキシマレーザに変えることが有用である。また、ALD (atomic layer deposition) 法は原理的に一層ずつ堆積できるので、電解質を緻密に形成できるため有用である。また、ALD を用いると、高いアスペクト比のコルゲートダイアフラムを形成でき、より高い応力を緩和することができる。

本研究では、MEMS 技術を用いたマイクロ SOFC の設計、作製、評価を行った。また、作製した局所加熱機構が高い断熱性をもつことを示した。また、作製した固体酸化物電解質の自立膜のイオン導電率は、400 °C 以下でバルクの YSZ よりも高く、マイクロ SOFC の低温動作の可能性を示した。固体酸化物電解質の堆積法の問題とその解決法を示し、新規固体酸化物電解質を用いた自立運転可能なマイクロ SOFC の可能性を示した。

論文審査結果の要旨

携帯機器に用いられるリチウムイオン電池のエネルギー密度は理論限界に近づいており、代替電源の候補の一つとしてマイクロ燃料電池が期待されている。その中で、固体酸化物燃料電池 (SOFC) は高い出力密度が得られるが、一般的に動作温度が 800~1000 °C と高く、携帯機器に搭載することは困難とされてきた。しかし、最近、非常に薄い固体酸化物電解質を用いることで、比較的低温 (400 °C 程度) でも高い出力密度を実現できることが実証されている。また、SOFC は全て無機材料からできており、これらは薄膜堆積できるので、MEMS (micro electro mechanical systems) 加工技術との相性がよい。SOFC の出力密度が上がれば、セルを小さくでき、ウェハ上にマイクロ SOFC をバッチ加工する利点も出てくる。これまでにマイクロ SOFC の研究がいくつか報告されているものの、出力を得るにはデバイス全体を加熱する必要があり、自立運転は達成されていない。自立運転には、マイクロ SOFC 動作温度を下げつつ反応部を断熱し、局所加熱する必要がある。

本論文は、中低温で高いイオン伝導性を示す新規固体酸化物電解質膜を用いたマイクロ SOFC に局所加熱機能を付与し、これを自立的に運転させることを目指して、電解質膜の堆積法や微細加工法を開発した上で、デバイスの設計、試作、評価、および実験結果の理論的考察を行った結果をまとめたものであり、全編 8 章からなる。

第 1 章は序論であり、関連技術の紹介の後に、本論文で提案するマイクロ SOFC が提案されている。

第 2 章では、SOFC の発電原理、構成材料について説明されている。特に、動作温度を下げるために本研究で採用された 2 種類の新規固体酸化物電解質：Gd 添加 CeO₂ (GDC) と Y 添加 BaZrO₃ (BZY) について述べられている。

第 3 章では、提案するマイクロ SOFC の構造と設計が述べられている。固体酸化物電解質の極薄自立膜の応力を緩和するコルゲート構造の設計、および自立運転に必要な局所加熱構造の熱設計が行われ、具体的な試作デバイスの設計が示されている。

第 4 章では、マイクロ SOFC の構成部材である固体酸化物電解質と多孔質触媒電極の成膜・加工法について主に述べられている。固体酸化物電解質膜は PLD (pulse laser deposition) 法によって堆積され、堆積雰囲気中の O₂ 分圧を変化させることで、その応力を制御する方法が開発されている。また、PLD によって成膜された GDC と BZY のエッチング耐性などが調査されている。多孔質触媒電極は、堆積雰囲気圧を制御して直流スパッタ法によって成膜されている。このように、MEMS 技術によってマイクロ SOFC を作製するのに必要な基本的な知見が得られている。

第 5 章では、第 3 章と第 4 章とで得た結果に基づいて、マイクロ SOFC の試作を行った結果がまとめられている。試作の工程で行うアルカリウェットエッチングで用いる新規耐アルカリレジストの有効な利用法についても述べられている。試作の結果、マイクロ SOFC を完成させた成果に加え、明らかにされた課題の解決法が示されている。

第 6 章では、第 5 章で試作したマイクロ SOFC の評価結果について述べられている。発電実験が実施された他、自立固体酸化物電解質膜のイオン導電性や強度について、GDC と BZY とを比較しつつ明らかにされている。

第 7 章は考察の章である。試作したマイクロ SOFC の評価結果と理論計算とから、マイクロ SOFC の自立運転の可能性が考察されている。また、新規固体酸化物電解質を用いたマイクロ SOFC の可能性と問題点について、実験結果に基づいて考察が展開されており、問題点の解決法も提案されている。

第 8 章は結論である。

以上、本論文は、新規固体酸化物電解質を用いたマイクロ SOFC を実現するため、GDC と BZY の極薄自立膜の形成法、自立運転のための局所加熱機構、マイクロ SOFC の加工技術などを開発し、実際にマイクロ SOFC を設計、試作、および評価し、一連の結果に基づいて可能性と課題とを明らかにして有用な成果を得たものであり、ナノメカニクスとエネルギー工学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。