高周波スパッタリング法による Ni-イットリア 安定化ジルコニアサーメット燃料極を用いた 薄膜固体酸化物燃料電池の特性*

掛山 智哉^{*1}・長田 昭義^{*1}

(受理2002年11月18日, 掲載決定2003年5月10日)

Property of Solid Oxide Fuel Cell Having a Thin YSZ Electrolyte Film
Grown on Porous Ni-YSZ Cermet Anode by RF Magnetron Sputtering*

Tomoya KAKEYAMA^{*1} and Akiyoshi NAGATA^{*1}

^{*1}Osaka Institute of Technology, Asahi-ku, Osaka 535-8585

(Received November 18, 2002, Accepted May 10, 2003)

Solid oxide fuel cell (SOFC) having a thin yttria stabilized zirconia (YSZ) electrolyte film was prepared on the anode electrode of a porous Ni-YSZ cermet substrate by the RF magnetron sputtering growth. The constitutional YSZ films were characterized based on dependence on the substrate temperature and sputtering time. A thin YSZ film grown at substrate temperature of 400°C indicated a crystal structure similar to the bulk electrolyte one by the diffusion growth in the film and conductivity of the film also increased with increasing substrate temperature. Terminal voltage at 1000°C of an SOFC having thin YSZ film with 9 decreased with operating time, because YSZ electrolyte was deformed to crystal structure with many pores by the thermal energy of the operating temperature.

1. はじめに

固体酸化物燃料電池 (SOFC) は、電解質に固体酸化物のイオン導電性セラミックス (安定化ジルコニア) を使用するために、その電気抵抗率が他の燃料電池に比べて大きい^{1,2)}。そのため SOFC の発電効率を向上させるには、電解質を薄膜化して抵抗損失を低減する必要がある。そこで本研究では、高周波マグネトロンスパッタリング法を用いて、10 μm 程度の膜厚をもちピンホールのない緻密で均質な平面型薄膜 SOFC の作製を目指している。これまで作製・評価してきた SOFC³⁻⁵⁾ では、燃料極としてニッケル (Ni) や酸化ニッケル (NiO) 基板を用いてきたが、固体電解質と基板との熱膨張率の差が大きく、しかも SOFC の作動温度が 900°C から 1000°C と

いうこともあって、室温と作動温度間の熱サイクルの中で境界に隙間が生じ密着性に欠けることが判明した。そこで、熱膨張率を緩和するために、燃料極に NiO とイットリア安定化ジルコニア (YSZ) を混合した Ni-YSZ サーメット基板を用いてスパッタ成長させた薄膜 SOFC の作製を行い、YSZ 電解質膜の成膜条件の最適化を目指した。本報告では、多孔性 Ni-YSZ サーメット基板を燃料極としてスパッタ成長させた単セルの微細・結晶構造および電気的特性について検討した。

2. 実験方法および評価方法

2.1 実験方法および成膜条件

スパッタ成長実験は基板とターゲットの距離を 65 mm とした平行平板型高周波 (RF: 13.56 MHz) マグネトロンスパッタリング装置³⁾で行った。ターゲットには、厚さ 5 mm で直径 69 mm の 8 mol% イットリアを固溶して安定化させたジルコニア (8 mol% YSZ) 焼結体 (フル

* 平成14年10月18日 第43回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 大阪工業大学工学部電気電子システム工学科 (〒535-8585 大阪市旭区大宮 5-16-1)

ウチ化学製)を用いた。燃料極を支持体とした基板には、酸化ニッケル (NiO) 粉末 (キンダ化学株式会社) と 8 mol% YSZ 粉末 (東ソー製) に蒸留水と結合剤にメチルセルロースを用いて、両材料がよく混ざり合った粉体になるまで自動乳鉢で混合粉碎して加圧形成し、1000°Cで焼結した厚さ1.0 mm で直径25 mm の多孔性 Ni-YSZ サーマット基板を作製・使用した。この基板をスパッタリング装置のアノード側に、ターゲットをカソード側に設置して成膜実験を行った。成膜条件としては、これまでの成膜条件³⁾を踏まえて、成膜電力は200 W, Ar ガス流量 (成膜圧力) は43 ccm (0.75 Pa) に設定した。

2.2 特性評価の手順および方法

スパッタ成長時の基板温度依存性とその最適化を図るために、基板温度を室温 (RT), 200°C, 300°Cおよび400°Cの4条件で変化させて成膜を行った。ここで、RTとは成膜時に基板をヒータによって加熱していないことを意味しており、実際にはスパッタ粒子の衝突エネルギーのために基板温度は100°C~110°C程度となっている^{3,4)}。4条件でスパッタ成長させたYSZ膜の表面と破断面の微細構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) によって観察し、X線回折測定 (XRD) によって結晶構造を調べた。さらに、YSZ薄膜の膜厚方向 (イオン導電方向) の導電率を交流インピーダンス法によるコルコルプロットを基にして、SOFCの作動温度である900°Cから1000°Cの範囲において20°C間隔で測定した。単セル構造の模式図をFig. 1に示す。多孔性 Ni-YSZ サーマット基板を燃料極としてYSZ電解質膜をスパッタ成長させ、空気極にはPtペーストを塗布して単セルを作製した。発電特性は、単セルを電気炉によって1000°Cの作動温度に設定して、酸素と水素をそれぞれ空気極と燃料極に供給して発電させ、端子電圧 (開回路電圧, OCV) 特性および負荷 (V-I) 特性を一定時間観測して電池性能を評価した。

Fig. 1 Schematic diagram of an SOFC having thin YSZ electrolyte film grown on anode electrode of porous Ni-YSZ substrate using terminal voltage measurement.

3. 実験結果および議論

3.1 基板温度依存性

スパッタ YSZ 薄膜の表面および破断面の SEM 観察写真をそれぞれ Fig. 2 および Fig. 3 に示す。表面 SEM 観察では、基板温度を変化させても YSZ 薄膜には大きな微細構造の違いは見られず、膜表面が結晶成長した構造になっていた。一方、破断面 SEM 観察では、基板温

Fig. 2 Surface SEM micrographs of thin YSZ electrolyte film grown on porous Ni-YSZ substrate at substrate temperatures from RT to 400°C.

Fig. 3 Cross-sectional SEM micrographs of thin YSZ electrolyte film grown on porous Ni-YSZ substrate at substrate temperatures from RT to 400°C.

度が400℃のときに他の基板温度とは異なった破断面形状を示した。基板温度がRTから300℃までは柱状構造になっているのに対して、基板温度が400℃のときは緻密性が向上してバルク構造に近い結晶成長することが分かった。この柱状構造から緻密構造への結晶変化は基板を加熱しスパッタ成長させることで、スパッタ粒子の基板上での表面拡散が助長されたことによるものと考えられる。基板温度依存性におけるYSZ電解質薄膜のXRDパターン結果をFig. 4に示す。図中の黒丸の回折ピークは燃料極に用いたNi-YSZサーメット基板のNiの回折ピークである。また、基板のYSZに起因した回折ピークは電解質薄膜の回折ピークと同じ回折角において観測されたが、その強度はかなり小さかった。スパッタ成長させたYSZ電解質薄膜の主要な回折ピークは30度(111)、50度(311)、59度(200)付近に出現し、すべて立方晶の回折ピークとして観測された。その中で、50度と59度の回折ピーク強度には基板温度依存性は顕著な違いは確認できなかった。そこで、最も大きな回折ピーク強度が観測された30度(111)付近の回折ピークにおける基板温度依存性に着目した。基板温度が室温ではYSZ薄膜の立方晶のピーク強度が8211 cpsであったが、400℃ではピーク強度が9045 cpsと最も強く出現して、回折スペクトルの全半値幅も0.576 degと最も小さな値を示し、YSZ薄膜の結晶性が最も良くなっているものと考えられる。Fig. 5は、900℃から1000℃の作動温度範囲においてYSZ薄膜を用いた単セルの導電率の測定結果を示している。作動温度の増加とともに導電率が指数関数的に増加する傾向を示し、基板温度400℃の場合に導電率が一番高くなることが分かった。さらに、基板温度400℃の場合で作動温度1000℃におけるYSZ薄膜の導電率は約 2×10^{-3} S/cmを示し、1000℃でのバルク電解質の理論的導電率^{1,2)}と比べると約1/50の値であった。

Fig. 4 XRD patterns of thin YSZ electrolyte film grown on porous Ni-YSZ substrate at substrate temperatures from RT to 400°C.

3.2 成膜時間依存性

これらの成膜結果を踏まえて、最適な基板温度条件として400℃に設定して成膜時間を10時間および20時間の2条件でスパッタ成長させ、単セルの電池性能を調べた。Fig. 6は、1000℃の作動温度において無負荷で8時間測定した端子電圧の時間変化を示している。両方の成膜条件で作製した単セルの発電特性は、理論的な起電力^{1,2)}である0.915 Vよりは低い値を示し、作動時間の経過とともに端子電圧の低下が観測された。10時間成膜の単セルの発電特性(図中の10 h)は、発電開始後では端子電圧0.72 Vであったが8時間後では0.68 Vとなり、7

Fig. 5 Conductivity properties at temperature ranges from 900 to 1000°C of an SOFC using thin YSZ electrolyte film grown on porous Ni-YSZ substrate at substrate temperatures from RT to 400°C.

Fig. 6 Time evolutions of the terminal voltage (OCV) of an SOFC generated at an operating temperature of 1000°C. An SOFC having thin YSZ electrolyte film was grown on anode electrode of porous Ni-YSZ substrate at sputtering times of 10 and 20 hours.

Fig. 7 V-I characteristics after operating times of 1 and 8 hours of an SOFC generated at an operating temperature of 1000°C.

時間の作動時間において0.04 Vの電圧低下を示した。20時間成膜の単セル（図中の20 h）では、発電開始後1時間では端子電圧が0.8 Vであったが、8時間後には0.73 Vまで低下し、電圧低下率は0.01 V/hrであった。成膜時間依存性においては、長時間スパッタ成長させた単セルの発電電圧は高くなることが分かった。このことは、長時間成膜することで電解質の膜厚が厚くなるとともに膜の緻密性が向上して発電時の酸素透過が防止できていることによる²⁾が、バルク電解質のような緻密な結晶構造までは至っていないことを意味している。小さな電圧低下を示した10時間成膜の単セルの作動温度1000°Cにおける負荷特性をFig. 7に示す。図中の最小二乗法による近似線の傾きから単セルの内部抵抗を算出すると、発電開始1時間後に18.4 Ωとなり8時間作動後には21.0 Ωとなり、V-I特性の減少に伴って内部抵抗が作動時間の経過とともに増加していることが分かった。つぎに、作動時間の経過とともに端子電圧の低下や発電特性の劣化現象が単セル構造のどの部分に起因しているかを調べるために、作動温度1000°Cで8時間発電させた単セルの破断面形状をSEM観察した。そのSEM写真をFig. 8に示す。単セルの作動前ではYSZ電解質膜はバルク構造に近い結晶構造（Fig. 3d）であったが、作動後にはYSZ電解質膜の破断面の上層部分（図中の破線で囲った部分）に気孔が多数点在しているのが観測された。十分に緻密でないYSZ電解質膜が作動温度1000°Cの熱エネルギーによって結晶成長して膜中に気孔層が生じたことで、酸化物イオンの移動経路が実質的に長く複雑化してセルの内部抵抗が増加して導電率の低下を招き、結果として単セルの端子電圧が低下して電池性能の劣化につながったものと考えられる。膜中に生じた気孔

Fig. 8 Cross-sectional SEM micrograph of thin YSZ electrolyte film after the measurement of V-I characteristics during 8 hours at an operating temperature of 1000°C.

層の形成過程を、YSZ電解質膜の微細・結晶構造と電気的特性との因果関係によって明確にする必要がある。

4. まとめ

燃料電池用固体電解質であるYSZ薄膜を、Ni-YSZサーメット基板を燃料極としてスパッタ成長させて発電用単セルを作製して、その微細・結晶構造および電気的特性を評価した結果、以下のことが明らかになった。

(1) 基板温度を400°Cとしてスパッタ成長させることで、YSZ電解質膜の結晶構造が緻密となり、導電率も高くなることが分かった。しかし、1000°Cにおける導電率は 2.0×10^{-2} S/cmであり、1000°Cでのバルク電解質の導電率に比べて約1/50の値であった。

(2) 成膜時間を10時間と20時間の2条件でスパッタ成長させた単セルの無負荷特性において、10時間成膜では端子電圧が0.73 V、20時間成膜では0.80 Vを示し、理論的な起電力0.915 Vより低い値となり、作動時間の経過とともに端子電圧の低下が観測された。

(3) また、10時間成膜の単セルの負荷特性において、V-I特性の減少に伴って内部抵抗が作動時間の経過とともに増加していくことが判明した。これは、作動温度1000°Cの熱エネルギーによって電解質膜が結晶成長して膜中に気孔層が形成されて、酸化物イオンの移動経路が長く複雑化してセルの内部抵抗が増加して導電率の低下を引き起こしたことに起因しているものと考えられる。

(4) 結果として、燃料極にNiやNiO基板からNi-YSZサーメット基板を用いることで、SOFCの微細・結晶構造および電気的特性を大幅に改善することができた。今後は、緻密なYSZ電解質の薄膜化を達成すると共に、作動温度以上でのアニール処理効果による微細・結晶構造および電気的特性を明確にして電池性能の更な

る向上を図る予定である。

〔文 献〕

- 1) 池田宏之助著：燃料電池のすべて，日本実業出版社，2001.
- 2) 電気学会編：燃料電池発電，コロナ社，1994.
- 3) 岡田，長田，岡山，伊佐：真空，Vol. 42, No. 3 (1999), pp. 151-154.
- 4) 出石，岡山，長田：真空，Vol. 45, No. 3 (2002), pp. 305-308.
- 5) A. Nagata and H. Okayama: Vacuum (Pergamon), Vol. 66, No. 3-4 (2002), pp. 523-529.