

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 9 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010 ～ 2012

課題番号：22560681

研究課題名（和文）酸化セリウム多結晶体の個々の粒界性格と粒界物性との相関

研究課題名（英文）Correlation between grain-boundary character and electrical properties of cerium oxide ceramics

研究代表者

須田 聖一（SUDA SEIICHI）

静岡大学・工学部・教授

研究者番号：50226578

研究成果の概要（和文）：固体酸化物形燃料電池の低温用電解質として期待されているセリア系電解質の粒界物性を 4Probe SPM を用いてナノレベルで評価解析し、セリアの粒界性格と粒界物性との関係を明らかにすることを試みた。その結果、4probe SPM を用いることによって、単一粒界よるダブルショットキー障壁を直接的に計測することができた。このダブルショットキー障壁による粒界近傍における非オーミック性は、粒界によって異なることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Cerium oxide ceramics are a promising material as an electrolyte of intermediate temperature solid oxide fuel cell. However, cerium oxide brings about highly electronic conduction at high temperatures and the electronic conduction would be derived from grain boundaries. We then try to elucidate the correlation between electric properties at grain boundaries and grain-boundary character with 4 Probe SPM. 4 Probe SPM enabled us to estimate double Shottky barrier derived from a single grain boundary. The non-ohmic I-V profiles in the vicinity of grain boundaries would be varied according to grain boundary character.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012 年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：粒界特性

### 1. 研究開始当初の背景

近年盛んに論じられているエネルギー問題や環境問題の解決に向けた一つの方法として、再生可能なエネルギー、いわゆる新エネルギーの積極的利用が検討されてきて久しい。このような背景のもと、高い発電効率、優れた燃料多様性の観点から、固体酸化物形燃料電池(SOFC)は魅力的な発電システムである。

しかしながら、SOFC が本格的な実用化の

レベルに達するには、克服すべきあるいは改善すべき課題が残されている。そのひとつが内部抵抗および電極活性の改善である。発電システムのコスト削減およびシステム構成部材の長期安定性、さらに起動時間の短縮の観点から、SOFC を本格的な実用に供するためには従来の 1000℃から 650～800℃程度への低温作動化が重要である。この低温作動化は、SOFC 構成要素である電解質の内部抵抗の更なる低減、および燃料極、空気極の電極

活性の更なる向上が求められる。こうした要求に応えるために、多くの研究者によって高い導電率を有する新規固体電解質材料あるいは活性の高い電極に関する研究開発が精力的に進められている。

このような低温作動化に向けた要求に対する解決手段として電解質材料に注目すると、一般的に使用されているイットリア安定化ジルコニア (YSZ) では、導電率が低いために低温作動用 SOFC に適用することは容易ではない。従ってそれに替わって、より高い導電率を有するスカンジウム安定化ジルコニア (ScSZ) あるいはランタンガレート系電解質 (LSGM)、さらにセリア系電解質の利用が検討されている。特に、セリア系電解質は、ScSZ や LSGM と比較して十分な酸化物イオン導電性を示すことだけでなく、安価であるため低温作動 SOFC 用電解質として有力な候補材料となっている。しかし、セリア系電解質の場合では、還元雰囲気中で4価のセリウムが3価に還元され、その際に発現する電子伝導による開回路電圧 (OCV) の低下が生じるために、SOFC 用電解質としての利用が著しく制限されているのが現状である。従って、この問題を定量的に把握することはセリア系電解質を用いた SOFC の設計・開発に対して指針を与えるものと考えられる。

セリア系電解質を用いた SOFC の発電特性では、作動温度が高い場合には電子伝導による OCV の低下が著しく、作動温度の低下とともに OCV が上昇するといった定性的な観点からは統一的な見解が得られている。ところが、定量的な OCV と作動温度との相関については未知の部分が多く、報告する研究者によって異なっているのが現状である。申請者は、このような現状のもとセリア系電解質中の粒界物性に注目するに至った。すなわち、一般的に用いられる SOFC 用電解質は多結晶材料であり必ず結晶粒界が多数存在する。研究分担者らのこれまでの研究によると、結晶粒界の特性は粒界の個性 (共通回転軸や回転角、粒界面方位によって決まる粒界性格) によって多様に変化することが分かっている。例えば、粒界偏析に及ぼす粒界性格の影響とその制御法に関する研究分担者らによる研究 (S. Tsurekawa, K. Okamoto, K. Kawahara and T. Watanabe, *J. Mater. Sci.*, **40** (2005), 895-901.) において、粒界偏析量は粒界性格に依存して異なっており、粒界偏析の影響が少ない多結晶材料を得るためには多結晶材料中の粒界性格分布が重要であることを示してきた。また、例えば金属材料では粒界酸化が粒界性格に依存することがよく知られている。したがって、セリア系電解質を SOFC に利用する際に問題となる電子リーク挙動も粒界と粒内で異なっており、さらに粒界性格によって異なっているものと考えられる。

このことが OCV と作動温度との相関が研究者によって異なる原因の一つであると考えられる。もし、セリア系電解質の個々の粒界抵抗を定量的に評価することが可能であれば、そこから得られる知見はセリア系電解質を SOFC に利用する際の設計・開発指針を示すことが可能となると期待される。また、粒界性格分布は集合組織を利用することで制御可能である (K. Kawahara et al. *Mater. Sci. Forum*, **475-479** (2005), 3871-3874.) ことが明らかになっているため、本研究から得られる知見を実際の多結晶材料へ適用することも可能である。

こうした背景のもと、一般財団法人ファインセラミックスセンターでは、ナノレベルでの界面の電気的物性評価を目的として4探針走査型プローブ顕微鏡 (4-Probe SPM) を開発導入した (図1)。これを活用することによって、上述のようなセリア多結晶材料中の個々の粒界物性を直接測定可能であると期待できる。そこで、4 Probe SPM を活用した上記検討を行うこととした。

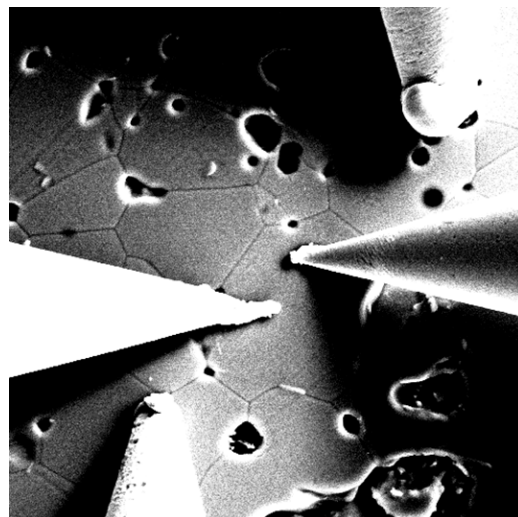


図1 4 Probe-SPM による導電性評価

## 2. 研究の目的

本研究では、セリア系電解質の粒界物性評価として、粒界抵抗を個々の粒界に対して直接的に測定する。これにより、セリア系電解質の粒界抵抗が雰囲気および個々の粒界性格によってどのように変化するかを定量的に明らかにする。あわせて、個々の粒界を FE-SEM 等を用いて解析することで粒界性格と粒界抵抗との相関についても検討を行う。

これにより、セリア系電解質の個々の粒界抵抗を定量的に評価し、セリア系電解質を SOFC に利用する際の設計・開発指針を示すことを目指す。

## 3. 研究の方法

上記の研究目的として、①直接測定に適し

たカチオン固溶セリア試料の作製を再現性よく作製するプロセスを構築し、②得られたセリア電解質について FE-SEM や AFM 等を用いて、多結晶体中の粒界の性格を明らかにする。さらに、③ファインセラミックスセンター所有の 4 Probe SPM をナノプローブとして、大気雰囲気中で熱処理したセリア系電解質の粒界物性を直接的に測定する。さらに、④還元雰囲気中で熱処理した試料についても同様な直接測定を試み、定量的な比較検討することとした。

#### 4. 研究成果

##### ①直接測定に適したカチオン固溶セリア試料の作製

SOFC の低温作動用電解質として期待されているガドリニウム固溶酸化セリウム (GDC) について、十分緻密で微細構造を再現性よく構築できるプロセスを検討した。焼成温度、昇温プロファイルや原材料粉末の粒度分布、MgO 等の焼結助剤などを詳細に検討した結果、空气中、1600°C で 50 時間焼成することによって、4Probe SPM による直接測定に適した、粒径 20~30 μm の緻密焼結体を再現性良く構築できることがわかった (図 2)。

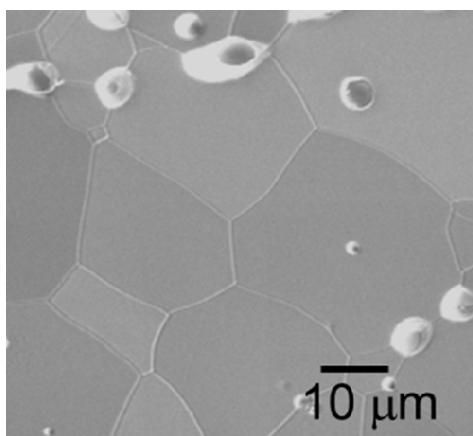


図 2 GDC の緻密焼結体の SEM 像

また、4Probe SPM を用いて、表面の導電性を評価するためには、粒界性格を反映したエッチング条件を見いだす必要がある。そこで、まず上記で得た焼結体を鏡面研磨するための研磨条件について検討した。その結果、GDC の緻密焼結体では、鏡面研磨の際に粒子の脱離が生じやすいため、研磨圧力を最適化することが重要であることがわかった。さらに、サーマルエッチング条件を最適化した結果、空气中、1400°C、1 時間の熱処理によって、粒内の表面粗さ 5~8 nm に対して、10~30 nm の粒界深さを有する GDC 焼結体試料を構築することができた (図 3)。特に、AFM で 2 面角を測定したところ同じサーマルエッチングを施したのにも係わらず粒界によって大きな違いがみられており、これら

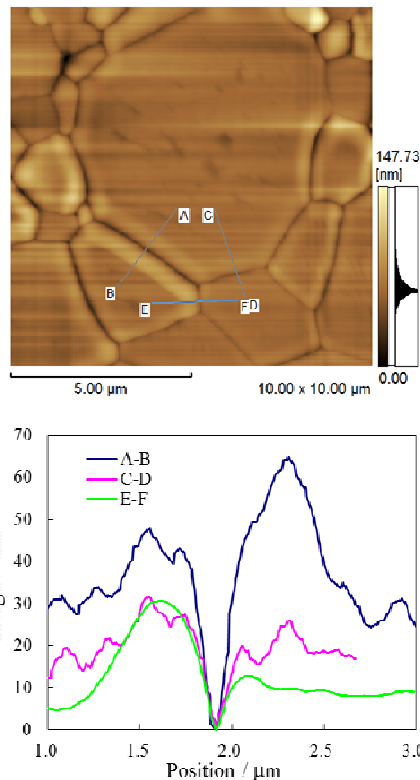


図 3 GDC 粒界の AFM 像

は粒界性格を反映していると思われる。

##### ②大気雰囲気中で熱処理した GDC の粒界物性の直接測定

まず、500~600°C の高温で粒界及び粒界の抵抗を評価できるように装置を改造した。特に、試料表面の温度を正確に評価するための方策を施した。例えば、試料表面近傍に熱電対を配置するだけでは誤差が大きく、放射温度計との併用が不可欠であることがわかった。また、各探針の先端形状によって測定精度が大きく変化することが分かった。すなわち、探針先端の曲率を小さくすると、位置分

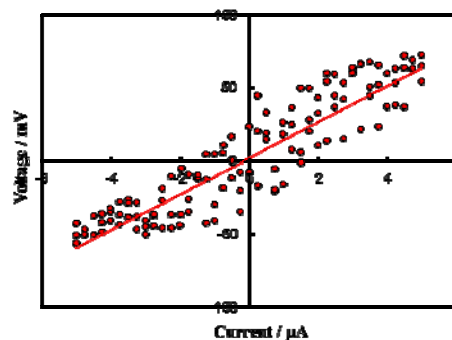


図 4 500°Cにおける GDC 粒内の I-V プロファイル

解能は高くなるが、GDC 表面の平滑性の影響を大きく受けるために電気的特性の S/N 比が著しく低下する。そのため、ナノプローバーとして評価するためには、探針先端の曲率を最適化する必要があることが分かった。これらの取り組みの後に、500°C で GDC の粒内の I-V 特性を調べた結果を図 4 に示す。以上のような最適化検討の結果、比較的良い直線性が得られた。端子間隔を様々に変えて電流と電圧との関係を検討したところ、ポアソン方程式により粒内抵抗を定量性良く見積もることができることが分かった。そこで、各温度での抵抗率をもとに、バルクの値との比較を行った。その結果を図 5 に示す。これより、

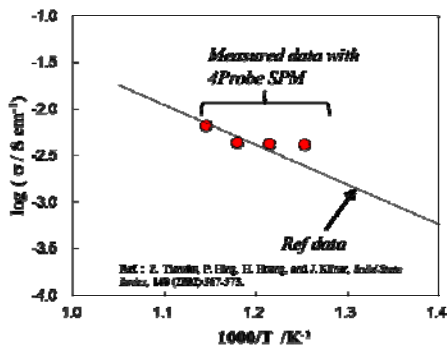


図 5 GDC 粒内導電率のアレニウスプロット

抵抗の温度依存性がほぼアレニウス式に従い、その活性化エネルギーはバルク体の文献値と近い値を示すことから、ナノプローバーを用いて測定した本測定値は十分定量的に評価でき、バルクの値と直接比較できることがわかった。

同様に、本測定を粒界へ展開することを試みた。様々な粒界を隔てるように各探針を配置し、4 探針法にて 360°C における I-V を測定した。その結果を図 6 に示す。電流が横切る方向に粒界を配置することによって、非オーミック性がみられた。この I-V プロファイル

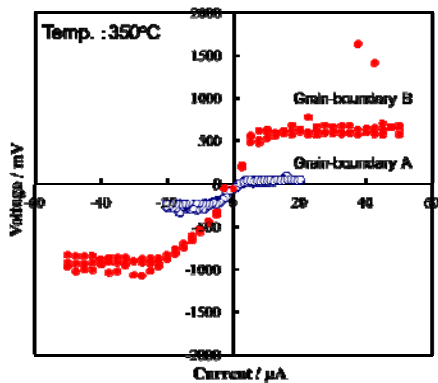


図 6 360°C における GDC 粒界の I-V プロファイル

は単一粒界の特性を反映していること、さらに、測定する粒界によって I-V 特性が大きく変化することがわかった。ただし残念ながら、これらの粒界特性と粒界の 2 面角との関係について、明瞭な関係を見いだすまでには至らなかった。

この非オーミック性発現の起源を明らかにするために、各探針を図 7 のように配置し、一定電流印加条件における I(+ )からの距離と電位との関係調べた。その結果を図 8 に示す。印加した電流密度にかかわらず、粒界近傍で電位の不連続領域が検出された。これは、ダブルショットキー障壁の存在を示唆しており、粒内とはことなる粒界由来の電気的物性を直接測定することができた。

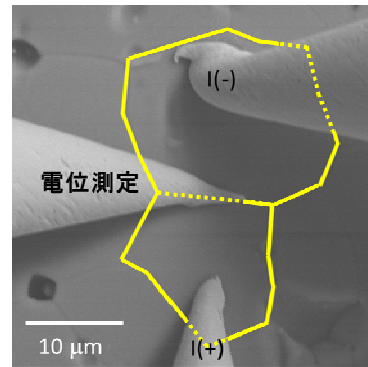


図 7 電位プロファイル測定の探針配置

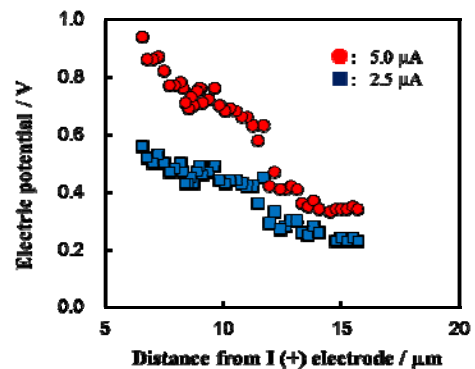


図 8 360°C における GDC 粒界近傍の電位分布プロファイル (1)

さらに、この不連続領域の幅を見積もった。図 8 と同様な電位プロファイル測定を双方向に電流を印加し、そのプロファイルと比較した。その結果を図 9 に示す。電流印加の方向によって不連続が発現する位置が異なっており、ダブルショットキー障壁が形成されていることがわかった。この印加方向による位置のずれが、すなわち本物性における粒界の幅に相当する。それを見積もったところ、本条件においては、940 nm となった。

以上のように、特異的に発現する粒界における物性の不連続領域、すなわち、物性における粒界の幅が、粒界性格によってどのよう



に変化するのかが明らかになれば、セリア系電解質を SOFC 電解質として用いるための材料設計に大いに役立つ。特に、セリア系材料では、粒界近傍におけるセリウムの還元が電子伝導発現の起点となっている可能性があるため、粒界における電気物性の制御は大きなカギとなる。そのため、さらに不純物元素の影響や、還元熱処理の影響などについても検討を試みた。

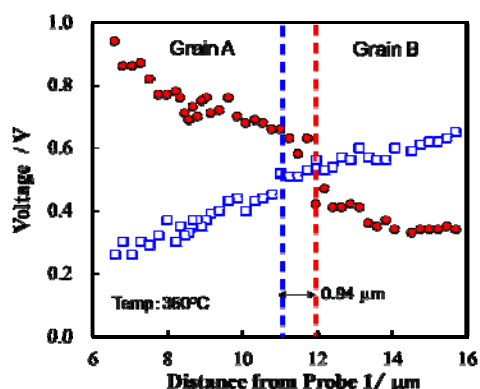


図9 360°Cにおける GDC 粒界近傍の電位分布プロファイル (2)

### ③アルゴン雰囲気熱処理した GDC の粒界物性の直接測定

例えば、概して還元熱処理を行うことによって、粒界近傍における非オーミック性が小さくなる傾向は見られた。しかし、再現性の良いデータを集積するまでには至らなかった。その理由としては、4Probe SPM の測定を高温高真空環境下で行っていることによる。還元雰囲気熱処理すると GDC 中に酸素欠損が生じるために、酸化物イオンの拡散は大きくなる。そのため、測定酸素分圧の影響を受けやすくなるために、特に 400°C 以上の温度では、経時的に特性が変化することがわかった。これにより、定量的な評価が困難となった。本装置では、微量の酸素を測定系に吹き付けることも可能であるが、これら微量のガス導入機構は、ガス導入による影響をダイナミックに評価するためであり、比較的高い酸素分圧に保持する目的ではないため、安定的に界面抵抗を得るまでには至らなかった。酸素ポンプなど、固体/固体の界面を構築しその間に適当な電位を印加するなどして、測定雰囲気制御に関する工夫が不可欠であることが分かった。

これらの測定条件をさらに検討することによって、今後、粒界抵抗の直接測定をさらに進めて行く予定である。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

・須田聖一、川原浩一、木下久美子、4Probe-SPM によるマイクロ物性評価に関する取り組み、燃料電池、査読無、10 巻、2010、104-107

[学会発表] (計 1 件)

・須田聖一、4 探針 SPM によるセラミック粒界物性計測の試み、第 16 回焼結研究会、2011 年 8 月 19 日、香川

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

須田 聖一 (SUDA SEIICHI)

(2010 年 4 月～2012 年 9 月)

一般財団法人ファインセラミックスセンター・主席研究員

(2012 年 10 月～2013 年 3 月)

静岡大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50226578

### (2)研究分担者

川原 浩一 (KAWAHARA KOICHI)

一般財団法人ファインセラミックスセンター・主任研究員

研究者番号：00302175

(2010 年 4 月～2012 年 3 月)

木下久美子 (KINOSHITA KUMIKO)

一般財団法人ファインセラミックスセンター：研究員

研究者番号：70552595