

平成21年6月26日 現在

研究種目：基盤研究（B）	
研究期間：2007～2008	
課題番号：19310062	
研究課題名（和文）	低温稼働 SOFC 用ナノ構造化薄膜セリア系固体電解質の作成と評価
研究課題名（英文）	Fabrication and Characterization of nano-structured CeO ₂ thin film electrolytes for low temperature operation of SOFC
研究代表者	
森 利之（MORI TOSHIYUKI）	
独立行政法人物質・材料研究機構・燃料電池材料センター・副センター長	
研究者番号： 80343854	

研究成果の概要：

300-500℃の温度範囲において、高い酸化物イオン伝導度を持つ薄膜セリア系固体電解質材料開発手法を確立することを目的とし、薄膜セリア系固体電解質中のナノ構造の特徴が、伝導特性に与える影響を精査した。電極/固体電解質界面近傍には、アノードからのNiの拡散層が観察され、その領域内には、バルク固体中には認められなかったほどの、多量の酸素欠陥が秩序化した状態が観察され、あわせて多量のCe³⁺の発生が確認された。この秩序化した酸素欠陥層を制御することが重要であることを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	8,200,000	2,460,000	10,660,000
2008年度	7,500,000	2,250,000	9,750,000
年度			
年度			
年度			
総計	15,700,000	4,710,000	20,410,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学/環境技術・環境材料

キーワード：薄膜，低温稼働，燃料電池，界面構造，エコマテリアル

1. 研究開始当初の背景

家庭用燃料電池の普及が始まるなか、300～500℃という、使い易い温度においても、高い出力性能を示す薄膜固体電解質を用いた燃料電池の開発が活発に行われているが、薄膜化することにより、固体電解質の性能がバルク体より低下するなどの問題が残されていた。

従来の研究では、薄膜固体電解質中の粒界に、高抵抗の不純物が存在するなどの理由が考えられてきたが、近年、高純度に薄膜が作製できる状況になっても、いまだ、その問題は解決されず、薄膜固体電解質を用いた燃料電池の特性を十分に高めることが難しく、SOFC を用いた家庭用燃料電池デバイスの安

定性、信頼性、性能を十分に改善することが難しい状況にあった。

2. 研究の目的

上記の背景をふまえて、これまで提案者が行ってきた、セリア系バルク固体電解質中に、従来は、十分には、その存在が知られていなかった「X線回折試験の検出限界以下に埋められたマイクロドメイン構造が酸化物イオン伝導度を低下させる」という研究成果を進展させ、300-500℃の温度範囲において、高い酸化物イオン伝導度を持つ、薄膜セリア系固体電解質材料開発手法を提案することを目的とする。

3. 研究の方法

上記目的達成のために、薄膜セラ系固体電解質中のナノヘテロ構造を精密に解析し、そのナノ構造の特徴を、バルク固体との比較のうえで考察し、伝導機構を理論的に解析することを通して、ナノ組織・構造制御手法の提案を行うこととした。

薄膜の作製は、電気泳動法を用いて行い、アノード支持膜を作製し、アノードと固体電解質間のナノヘテロ界面構造と導電特性の相関性に関する考察を行った。

ナノ構造の解析では、バルク固体にはない基板と薄膜界面におけるナノ構造の変化と、そのナノ構造の変化が薄膜物性（導電率）に与える影響について精査することを通して、薄膜燃料電池用デバイスの性能向上に及ぼすナノ組織・構造の変化の影響を明らかにすることとした。

4. 研究成果

家庭用などの用途に期待される酸化物固体電解質形燃料電池用には、酸化物イオンが酸化物固体中を拡散できる最低温度が300°C程度であることと、家庭内で容易に扱える温度を考慮して、300~500°Cにおいても十分に高い導電特性を安定に示す薄膜デバイスの作製を行うことが求められている。

しかし、図1に示すように、ドーパドセラ系では、バルク体における導電率が最も高く、薄膜の厚みを薄くするに従い、その導電率が低下する傾向にあった。

燃料電池デバイスでは、厚みを薄くすることで、固体電解質の内部抵抗が減少することから、見かけの出力は、薄膜の厚みが薄いほうが、大きな出力を確認しやすいと考えられてきた。

図1の結果からも分かるように、燃料電池デバイスの出力を大きくする目的で、薄膜の厚みを薄くすると、一方では、薄膜デバイス中の固体電解質の導電率が低下してしまうという結果が得られている。

導電率の温度依存性に、図1のような膜圧依存性が生じると、出力を大きくするべく薄くすればするほど、導電率は低下し、出力も相対的に小さくなることから、従来の考え方にもとづく薄膜デバイスの作製では、大きな出力を生む、薄膜ドーパドセラ燃料電池デバイスの作製は難し状況にあった。

この理由を考察するために、アノードに電気泳動法により形成し、1400°Cの温度で、共焼結を行った。

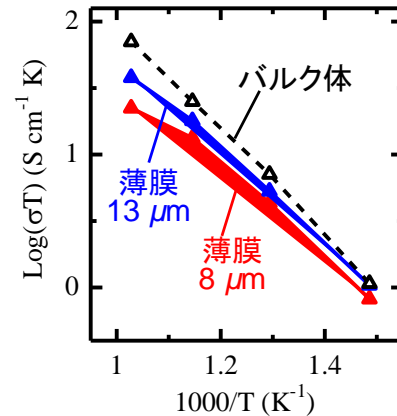


図1 アノード支持Smドーパドセラ薄膜の導電率とSmドーパドセラ焼結体との導電率の比較 (Smドーパ量は、20%)、薄膜はNi-CeO₂

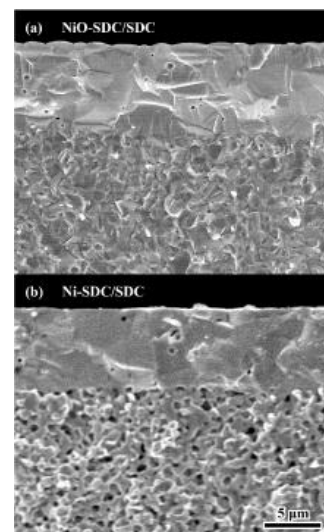


図2 NiO-CeO₂アノード支持Smドーパドセラ膜とNi-CeO_xアノード支持Smドーパドセラ膜断面のSEM像の比較

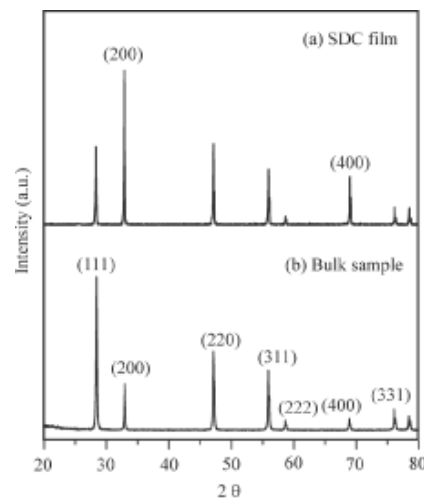


図3 粉末及び薄膜X線回折試験による結晶相の同定

その結果、図2に示すような緻密膜の作製を行い、水素還元処理を施すことで、図2bにあるような多孔質Ni-CeO_xアノード上に、緻密なSmドープセリア膜を、きれいな電極/電解質界面をもつ、燃料電池用デバイスとして作製できたことを、SEM観察により確認した。

粉末及び薄膜X線回折試験の結果から、こうして得られた薄膜試料は、主として、ホタル石型構造を有するセリア相からなるようにみえることも分かった。(図3参照)

図2及び図3の結果からのみでは、どうして導電率が低下するのかを考察することが難しいことから、電極/電解質界面のより詳細

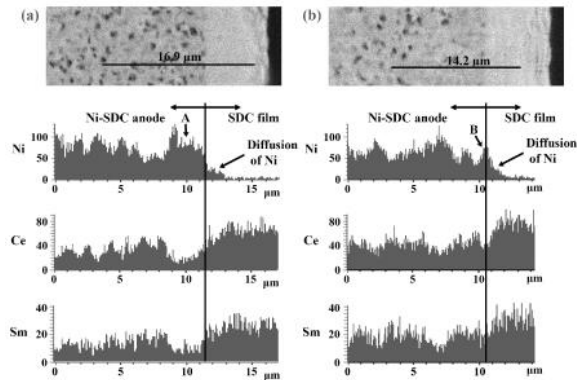


図4 SEM-EDSを用いた、電極/電解質界面の元素分析(a)及び(b)は、観察している箇所が異なる)

な微細構造観察を行うこととした。図4には、図2(b)において示したアノード支持膜の界面希部におけるNi元素の拡散挙動を示す。この図から、サブミクロン程度から1ミクロン程度の幅で、アノード側から固体電解質側へNiが拡散している様子がうかがわれる。

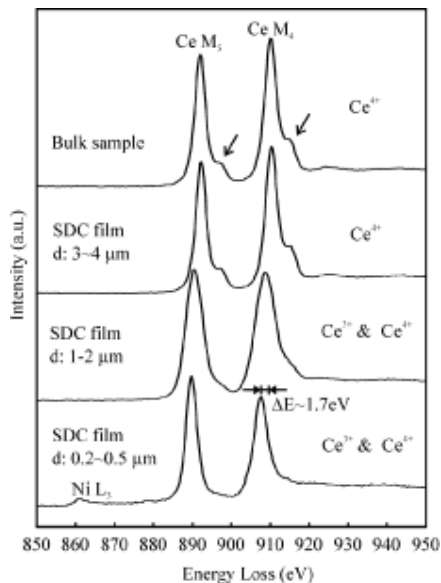


図5 EELSを用いた界面近傍のCe元素分析結果

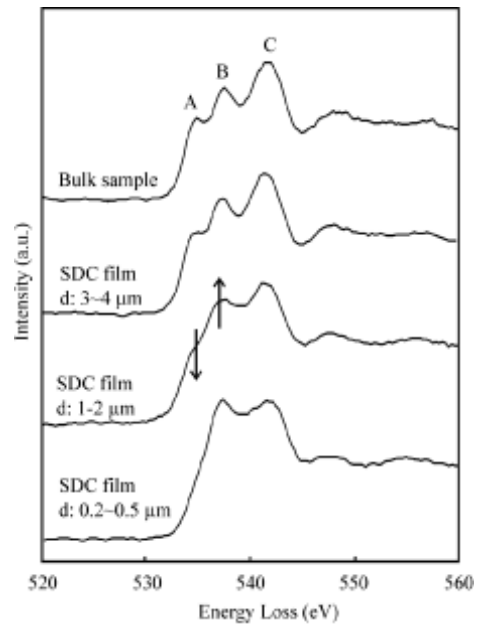


図6 EELSを用いた酸素の元素分析結果

この界面近傍の様子を、より詳細に解析する目的で、TEM-EELSを用いて、同じ試料の界面近傍を精査した結果を図5及び図6に示す。

CeのM吸収端スペクトルからCe³⁺とCe⁴⁺の双方が界面近傍(界面から1ミクロン程度はなれた箇所)に観察され、界面から遠い部分、すなわち図中では、界面から3ミクロン以上離れた領域においては、主としてCe⁴⁺が観察された。界面から3ミクロン以上はなれた箇所から観察された結果は、バルク試料から得られた観察結果とほぼ同じであったことから、界面近傍で、Niが拡散した領域では、Ce³⁺が明瞭に観察され、Niの拡散と、薄膜固体電解質内におけるCeの価数変化が対応していることが分かった。

一方、図6から分かるように、酸素k吸収端スペクトルの観察結果からは、界面から1ないし2ミクロン以上はなれた箇所では、バルク試料と同じ、格子酸素の状態が観察されていることが分かる。

図6において、Aのピークは、酸素欠陥の秩序化度合いが大きいほど、その強度も高まると言われているピークである。このことは、Niがアノードから薄膜固体電解質内、1~2ミクロン程度の深さで拡散すると、その周囲のCeは3価が安定化し、あわせて、セリア内の酸素欠陥の秩序化も、著しく高まる結果になることが分かった。

従来は、ほんの僅かNi元素が拡散することで、界面近傍で抵抗が高まるという考えを、詳細な解析により、界面が高抵抗化する理由を明確に示したものであり、今後の薄膜固体電解質を用いた燃料電池デバイス作製設計のうえで、極めて重要な情報を与えるものである。

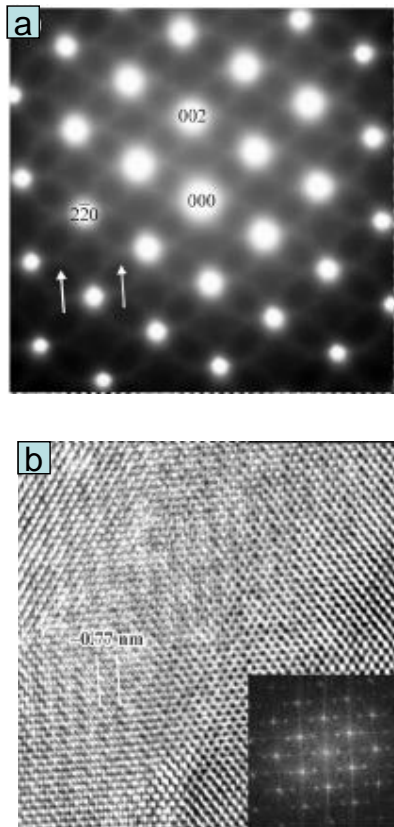


図7 薄膜固体電解質界面近傍における制限視野電子回折図 (a) と高分解能電子顕微鏡観察結果 (b)

図7には、電極/電解質界面領域における制限視野電子回折図と高分解能TEM観察結果を示す。電子回折図の背景には、ナノレベルでマトリックスとは異なる組成・構造を有する領域があることを示す散漫散乱が明確に認められ、高分解能TEM像 (図7 (b)) には、セリアとは異なる面間隔を有する領域が広域にわたり観察されえていた。

これらのことは、いかに、電極/電解質界面のナノレベルにおける組織・構造の制御が重要であることを物語るものである。

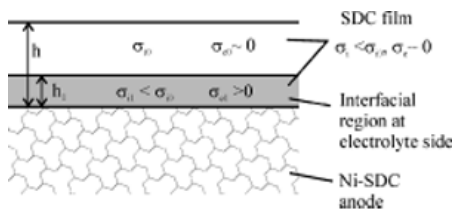


図8 アノード支持ドーパドセリア薄膜中の導電挙動の違いの模式図

図2から図7までのマイクロアナリシスの結果をもとに、ドーパドセリア薄膜固体電解質の微細構造と導電特性の関係を模式的に示したものが図8である。アノードから固体電

解質側に、Niが拡散することで、固体電解質内に、ヘテロ界面層が形成され、このヘテロ界面層内は、酸素欠陥が秩序化し、セリアとは異なる組織や構造を有するマイクロドメインが多数存在し、酸化物イオンの拡散を著しく低下させることが分かった。

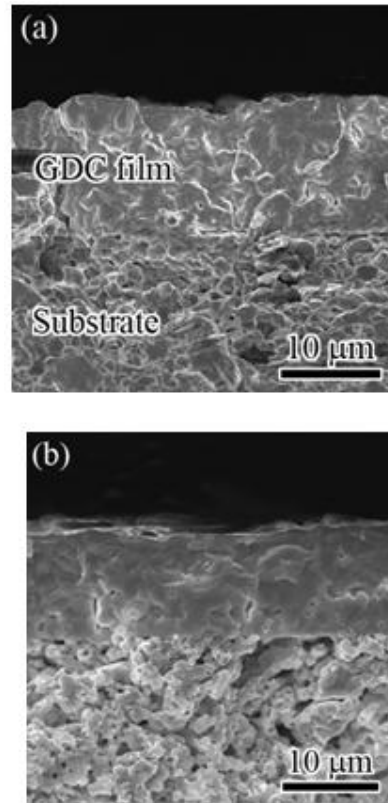


図9 アノード支持Gdドーパドセリア薄膜の断面のSEM像 (a) 還元処理前、(b) 還元処理後

次にドーパントをSmからGdに変えて作製したGdドーパドセリア薄膜の微細構造の特徴について、検討した結果を図9に示す。図9に示した薄膜断面の組織は、先に示した図2と類似しており、緻密であり、かつ電極と電解質界面はよく、整合した組織を有することが分かる。

このGdドーパドセリア薄膜は、Smドーパドセリア薄膜よりも、共焼結温度が低く、1200℃付近の温度で、図9に見られるような緻密膜の形成が可能であった。

このことは、アノード層からのNiの拡散量が、先にSmドーパドセリア薄膜に比して、小さいことを意味している。SEM-EDSを用いた、薄膜断面の元素分析結果においても、Ni元素の拡散量は、少なく、Smドーパドセリア薄膜に比して、ヘテロ界面層の大きさは小さくなることが予想された。

図10には、アノード支持Gdドーパドセリア薄膜固体電解質の界面近傍から、固体電解質方向へ向かい、EELSにより酸素k吸収端の

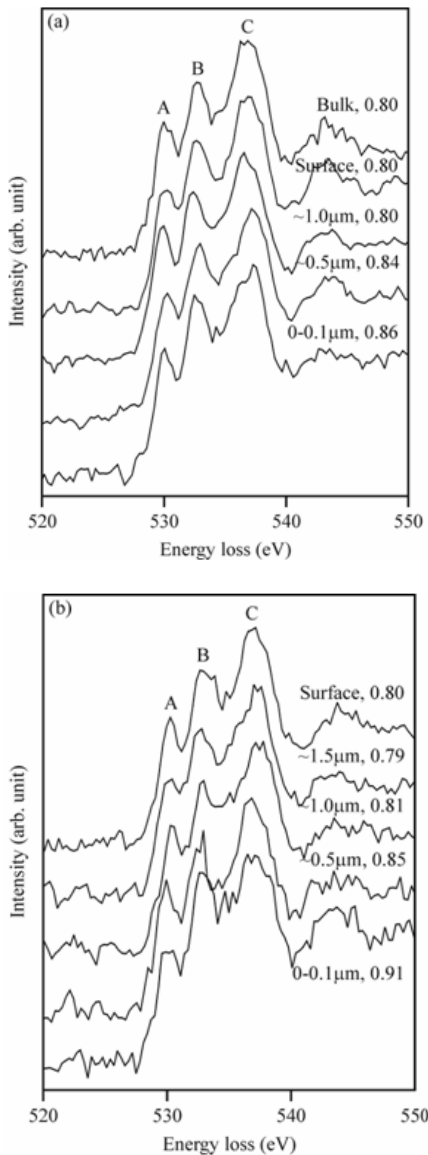


図10

ピークの変化の様子を調査した結果を示す。(a)は、還元処理前、(b)はアノードを活性化するために還元処理を行った後の結果である。両者を比較して分かることは、ヘテロ界面近傍から固体電解質内部にかけて、ピークAとピークBには変化は見られず、ほぼ類似の結果を示していることが分かる。これは、アノードからのNiの拡散によるヘテロ界面形成の影響が、このGdドープセリアでは少ないことと良く対応する結果である。

しかし、依然として大きな酸素欠陥の秩序化の度合いがみてとれる。

このことから、Ni元素の固体電解質内への拡散を抑制しただけでは、電極/電解質界面の間に生成する高抵抗なヘテロ界面を、完全に消し去ることはできず、NiO-CeO_x電極に代わる、より酸素欠陥の秩序化の度合いの少ない界面を形成することが可能な、高性能電極の

提案が必要であることが示唆された。

以上の結果から、従来、アノードからのNi元素の固体電解質側への拡散が、固体電解質膜内へ与える影響が、十分には解明されてこいかなかったが、本研究により、電極/電解質界面で、なにが起こっているのか？どうして、薄膜の導電特性は、バルク体のそれよりも低いものになるのかについての理由が明らかになった。

また、これまで言われてきたように、アノードからのNi元素の固体電解質内部への拡散を抑制するだけでは、電極/電解質界面近傍に生じる高抵抗なヘテロ界面層をなくすことはできず、新たに高性能でありかつ、セリア系固体電解質と、ナノレベルで、組織や構造の整合性のよい電極材料を用いて、燃料電池用ヘテロ界面の作製を行うことが、今後の薄膜燃料電池の開発には、必要不可欠であることが、本研究により、初めて明らかになった。

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 10 件)

- ① Ou D R, Mori T, Ye F, Miyayama M, Nakayama S, Zou J, Auchterlonie G, and Drennan J, Microstructural characteristics of samarium-doped ceria (SDC) electrolyte film supported by Ni-SDC cermet anode, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol.156(7), B825-B830(2009).
- ② Yan M, Mori T, Zou J, Ye F, Ou D R, and Drennan J, TEM and XPS analysis of Ca_xCe_{1-x}O_{2-y} (x = 0.05 - 0.5) as electrolyte materials for solid oxide fuel cells, *Acta Materialia*, 57, pp.722-731(2009). 査読有
- ③ Ye F, Mori T, Ou D R, Zou J, and Drennan J, Compositional and valence state in inhomogeneities in Ce_{1-x}Tb_xO_{2-δ} (0.1 ≤ x ≤ 0.70), *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 33, pp.1073-1076(2009). 査読有
- ④ Yan M, Mori T, Ye F, Ou D R, Zou J, and Drennan J, Effects of dopant concentration and calcination temperature on the microstructure of Ca-doped ceria nanopowders, *Journal of the European Ceramic Society*, 28, pp.2709-2716(2008). 査読有
- ⑤ Suga H, Mori T, Ye F, Ou D R, Nishimura T, Drennan J, and Kobayashi H, Conducting properties of M_{0.25}Ce_{0.75}O_{1.875}

(M=Dy, Gd) sintered specimen fabricated by the combined process of pulsed electric current sintering and fast sintering, Transactions of the Materials Research Society of Japan, 33, pp.1085-1088(2008).
査読有

- ⑥ Ye F, Mori T, Ou D R, Zou J, and Drennan J, Growth of Nano-sized Domains during Sintering Process and their Effect on the Ionic Conductivity of Ytterbium-Doped Ceria, Proceedings of the 10th International Conference of the European Ceramic Society, pp.723-727(2008). 査読無し
- ⑦ Mori T, Buchanan R, Ou D R, Ye F, Suga H, and Drennan J, Influence of nano-structural feature of $M_{0.25}Ce_{0.75}O_{1.875}$ (M=Gd, Yb, Y) solid electrolytes on their electronic properties, Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol.32, pp.943-946(2007). 査読有
- ⑧ Suga H, Mori T, Ye F, Ou D R, Buchanan R, Nishimura T, Drennan J, and Kobayashi H, Sintering behavior of $M_{0.25}Ce_{0.75}O_{1.875}$ (M=Dy, Gd) ceramics fabricated using pulsed electric current sintering method, Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol.32, pp.947-950(2007). 査読有
- ⑨ Mori T, Drennan J, Ou D R, and Ye F, Design of micro-structure at atom level in Dy doped CeO_2 solid electrolytes for fuel cell applications, Materials Science Forum, 539-543, pp.1437-1442(2007). 査読有
- ⑩ Buchanan R, Mori T, and Ye F, Investigation of the effect of microstructure on the conductivity of Sm_2O_3 - and Y_2O_3 -doped $BaCeO_3$ in various atmospheres, Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol.32, pp.959-962(2007). 査読有り

[学会発表] (計 4 件)

- ① Ye F, Mori T, Ou D R, Miyayama M, Nakayama S, Zou J, Drennan J
Effect of Ni Diffusion on the Microstructure of Gadolinium-Doped Ceria (GDC) Electrolyte Film Supported by Ni-GDC Cermet Anode
The IUMRS International Conference in Asia, 2008 (IUMRS-ICA 2008) 名古屋国際会議場,名古屋 2008/12/09~2008/12/13
- ② 森利之(招待講演)
燃料電池の現状と将来, 第19回溶接技術講演会, 中央電気クラブ 215号室,大阪

2008/12/04

- ③ Yan M, Mori T, Ye F, Ou D R, Zou J, Drennan J,
Grain growth behavior and conductivity property of Ca doped CeO_2 ,
The 24th Japan-Korea International Seminar on Ceramics, Shizuoka Institute of Science and Technology, Japan, 2007/11/20~2007/11/22.
- ④ Mori T(Invited), Ou D R, Ye F, Yan M, Zou J, and Drennan J,
Design of nano-structured doped ceria solid electrolytes for fuel cell application,
Advanced in Functional Nanomaterials 2007, Holiday Inn surfers Paradise, Gold Coast, Brisbane, Australia, 2007/11/11-2007/11/13.

[その他]

the American Institute of Physics と the American Physical Society が共同で運営している Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology の May issue

<http://www.vjnano.org>

に主要発表論文番号 1、“Microstructural Characteristics of SDC Electrolyte Film Supported by Ni--SDC Cermet Anode”が、注目論文として再掲載されました。American Institute of Physics と American Physical Society から、注目研究として、選定されたことは、本研究の内容が、国際的にも、高い評価を受けているといえます。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森 利之 (MORI TOSHIYUKI)

独立行政法人物質・材料研究機構・燃料電池材料センター・副センター長

研究者番号：80343854

(2) 研究分担者

Fei Ye (FEI YE)

独立行政法人物質・材料研究機構・燃料電池材料センター・研究員

研究者番号：10450298

Ming Yan (MING YAN)

独立行政法人物質・材料研究機構・燃料電池材料センター・NIMS ポスドク研究員

研究者番号：70465970

(3) 連携研究者

なし