傾斜機能化 CeO_2 -YSZ 系固体電解質材料の作製と電気特性評価

湯上 浩雄 内藤 均†

東北大学大学院工学研究科機械知能工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 62, No. 11 (1998), pp. 1038-1043
Special Issue on Recent Advances in Functionally Graded Materials

Fabrication and Characterization of Functionally Graded CeO_2 -YSZ Solid Electrolyte Materials

Hiroo Yugami and Hitoshi Naito

Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579

Functionally graded materials (FGM) have been studied for many kinds of materials in order to improve mechanical or thermal properties. We have applied the FGM concept to solid electrolyte materials in order to improve electrical properties as well as mechanical stability of solid oxide fuel cells (SOFC).

In this study, we have adopted yttria-stabilized zirconia (YSZ) as a base electrolyte material, because YSZ is the key material for SOFC. The matching is quite important in both chemical and mechanical properties between electrolyte and electrodes for the SOFC system. From this point of view, we have studied a single-component SOFC using electron-ion mixed conducting CeO_2 doped YSZ as the electrode material.

The aim of this work is improving the electrical and electrochemical properties as well as mechanical properties of the single-component SOFC by functionally graded CeO_2 concentration in the mixed conducting Ce-YSZ electrode.

The oxygen transport properties of FG electrolytes were studied by electrical impedance and SIMS measurements. We have found that the oxygen diffusion property at the electrode/electrolyte interface is improved in FG electrolytes. In addition, the over-potential of the FG electrode measured by current interrupt method shows low values compared with the non-FG electrodes.

(Received June 3, 1998; In Final Form July 22, 1998)

Keywords: functionally graded material, solid oxide fuel cell, solid electrolyte, thin film, oxygen diffusion, yttria stabilized zirconia

I. 緒 言

酸素イオン伝導体であるイットリア安定化ジルコニア (YSZ) などの固体電解質は、エネルギー変換システムなどへの応用が期待されている。その中で固体酸化物燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell; SOFC) は燃料の持つ化学エネルギーを直接電力に変換する事ができ、発電効率が高いので、将来の発電システムとして注目されている⁽¹⁾。

SOFC の動作原理は Fig. 1 に示す通りで動作温度は 1273 K 程度である。固体電解質内での電荷担体は酸化物イオンであるのに対し、外部回路での電荷担体は電子である。したがって電極としては電子導電性の高い多孔質材料が現在使われているが、その場合、電極反応は電解質/電極/気相の 3 相界面で起こる。また連続運転により 3 相界面における反応

面積の減少など電極劣化の問題がある。発電効率を向上させるには反応場を大きくし、構造的にも安定にすることが必要で、そのためには電極として電子-イオン混合導電性を有する材料を利用することが望ましい⁽²⁾。SOFC の電極として要求される条件をまとめると次のようになる；

- ① 高い電子導電性
- ② 高い酸素イオン導電性
- ③ 電解質、インターコネクタと化学的に安定
- ④ 電解質、インターコネクタと機械的特性(熱膨張率等)の適合
- ⑤ 高温、還元雰囲気または酸化雰囲気で安定

これらの観点から電極材料として YSZ をベースにした電子-イオン混合導電体を用いることが考えられており、電極/電解質一体型燃料電池なども提案されている⁽³⁾。しかしながら電子導電性を向上させるには YSZ に添加する Ti や Tb などの混合原子価イオンの濃度を高める必要がある。しかしこれによって結晶構造は保たれるが熱膨張率など機械的特性にお

† 現在：科学技術庁航空宇宙技術研究所 (Present address: National Aerospace Laboratory)

Fig. 1 Schematic illustration of Solid Oxide Fuel Cell (SOFC).

いて電解質との差が生じてしまう結果となった⁽⁴⁾.

この問題を解消する方法として、YSZ に添加する材料の濃度を電極/電解質界面近傍では低く、電極/気相界面近傍では高くする傾斜機能化(FGM)が考えられる。これまで、燃料極における NiO-YSZ 系多孔質電極の傾斜機能化⁽⁵⁾や空気極として In₂O₃-ZrO₂ 系の傾斜機能化⁽⁶⁾について報告があるが、我々は YSZ と同様にホタル石型構造の混合導電体を用いて傾斜化を行うことで、さらに機械的、電気化学的に整合性がとれた電極ができると考えている。その概念図を Fig. 2 に示す。このように電気的に整合性のとれた電極が得られれば電池の内部抵抗を小さくする事が期待でき、FGM が SOFC の動作温度を低くするための有効な手段になりうると考えられる。本研究では YSZ に添加する材料として CeO₂ を取り上げ (Ce-YSZ), CeO₂ 濃度を変化させる。Ce-YSZ は、Ce イオンの価数変化 ($Ce^{4+} \leftrightarrow Ce^{3+}$) により低酸素分圧下で電子伝導性が現れ、かつ Ce 濃度が高くなるほど低酸素分圧下での電子伝導率が高くなる事が知られている⁽⁷⁾。したがって Fig. 2(b) に示すように Ce 濃度の傾斜化によりイオン輸率、電子輸率の傾斜化が行え、電気的特性を向上させ得ることが出来る。しかし、Fig. 3 に示すように、CeO₂ 濃度の増加に伴い熱膨張率が大きくなり、電解質として用いられる YSZ との差が大きくなるので、 $x=0.4$ と YSZ との間では熱履歴により割れや剥離が生じる可能性がある。したがって Ce 濃度を傾斜化することで熱応力緩和の観点からも FGM の有効性が期待できる。これらの電気的・熱的特性から、Ce-YSZ 系は電極一体型燃料電池における FGM 化による電気的特性の変化を研究するためのモデル材料として有効であると考えられる。

本研究では Ce-YSZ の傾斜機能薄膜をレーザーアブレーション法により作製し、その構造、電気的特性の評価を行い、FGM 化による電解質内部および電解質・電極界面でのイオン拡散に関する研究を行うことを目的としている。本論文で

(a)

(b)

Fig. 2 (a) Schematic illustration of FGM single component SOFC. (b) Schematic view of transference numbers in electrode.

Fig. 3 Thermal expansion of $\{(ZrO_2)_{1-x}(CeO_2)_x\}_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}$.

は、傾斜機能薄膜の構造解析、電気伝導特性の評価、および傾斜機能薄膜を電極として用いた場合の過電圧特性の評価を行った。

II. FGM 薄膜作製

薄膜はレーザアブレーション法により作製した。レーザアブレーション法は高い酸素分圧下での緻密膜の作製が可能であること、高融点物質でも比較的容易に薄膜化でき、さらにターゲット組成からのずれが少ない薄膜を作製できるという特徴を持つ。本研究では、光源として KrF エキシマレーザを用いた。MgO(100)単結晶基板および YSZ(100)単結晶基板を用い、基板温度 950 K、チャンバ内圧力(酸素分圧)1.3 Pa で成膜した。繰り返し周波数は 15 Hz で、レーザ光強度は約 5 J/shot であった。基板(固体電解質)である YSZ との整合性を考慮した混合導電性薄膜(電極)を作製するため、ターゲットは $\{(ZrO_2)_{1-x}(CeO_2)_x\}_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}$ で表されるような ZrO_2 濃度の高い組成の試料を用いた。焼結体の導電特性から⁽⁷⁾⁽⁸⁾、ターゲットとしてイオン輸率の高い $x=0.1$ と電子輸率の高い $x=0.4$ の 2 種類の組成の焼結体を用いた。作製した薄膜は $x=0.1$ と 0.4 の単一組成薄膜と傾斜機能薄膜 (FGM- m L, m は積層した膜の数) である。膜厚は約 $0.5 \mu m$ (レーザショット数 60,000, 0.08 nm/shot) である。傾斜機能薄膜は $x=0.1$ と 0.4 の単一組成の膜の間に中間組成の膜を積層している。中間組成膜は $x=0.1$ と 0.4 のターゲットを用いて $x=0.1$ のターゲットに n shot, $x=0.4$ に p shot のレーザ照射を行い、これを 1 サイクルとして r サイクル繰り返すことで作製した。 n, p, r の関係は $(n+p) \times r = 60000/m$ が成り立つようにしており、 n と p の割合を変える事で CeO_2 濃度を変化させている。中間層作製時の n および p の値は 100 又は 200 とし、中間層内での組成変調が生じないような条件で製作した。MgO 基板上に作成した $x=0.1$ および 0.4 の薄膜の組成を蛍光 X 線により分析した結果、それぞれ $\{(ZrO_2)_{0.88}(CeO_2)_{0.12}\}_{0.87}(Y_2O_3)_{0.13}$ および $\{(ZrO_2)_{0.59}(CeO_2)_{0.41}\}_{0.85}(Y_2O_3)_{0.15}$ となり、ターゲットよりイットリウム濃度が高くなっているが、Zr/Ce 比はほぼターゲットと同じであることが分かった。本研究では、Fig. 4(a)に示すように、傾斜機能薄膜は基板(固体電解質)から離れるに従い CeO_2 濃度が高くなるように成膜した。

作製した薄膜は X 線回折測定 (JEOL, JDX-3530) により構造解析を行った。線源は $CuK\alpha$ 線である。回折ピークが基板と重なるのを防ぐために MgO 基板上に作製した薄膜について測定した。その XRD パターンを Fig. 4(b)に示す。それぞれの層の厚さは同じである。また薄膜の膜厚は $0.5 \mu m$ 程度であるので、回折ピークは薄膜全体の情報を示していると考えられる。回折ピークは立方晶の 600 と指数付けでき、薄膜は (100) 面に強く配向して成膜していることを示している。

FGM-3L では、 $x=0.1$ および 0.4 に一致する回折ピークの他にその間に回折ピークが現れている。SIMS による深さ方向の元素濃度分析から、 $x=0.1$ と 0.4 の中間的な化学組成 ($x \approx 0.25$) を有する層が形成されていることが分かっており、

(a)

(b)

Fig. 4 (a) Schematic drawing of FGM film stacking. (b) XRD patterns of films deposited on MgO(100) substrate.

この中間の回折ピークは FGM により形成された中間的な組成を有する固溶体(層)によるものであると考えられる。積層数が増大するとともに、 $x=0.1$ および 0.4 に対応する回折ピークが互いに接近し、FGM-5L では、1 つのブロードなピークが観測されている。FGM-5L においても Ce 濃度は深さ方向で傾斜化されていることから、全体の組成が深さ方向で均一化されて一本の回折ピークになったのではないと考えられる。本実験では、全体の膜厚を一定にしているため積層数が増加するに従い各層の厚みが薄くなり、異なる組成の層間で互いに引っ張り又は圧縮応力を強く受けることが予想される。したがって、Fig. 4 において観測された FGM-5L のブロードなピークは、層間の内部応力により全体として平均的な格子定数を有する積層膜が形成されたことによると考えられる。

III. 傾斜機能薄膜の導電特性

Ce-YSZ 系混合導電体は温度、酸素分圧により電気伝導度に変化するので、電気伝導度の温度依存性、酸素分圧依存性を調べた。薄膜の面内方向の電気伝導度測定のために、MgO 基板上に櫛形 Pt 電極を付け、その上に薄膜を作製した。電気伝導度測定は交流インピーダンス法を用い、600~

1000 K の範囲での空気中における温度依存性、および 1000 K における酸素分圧依存性を調べた。酸素分圧は H_2 - CO_2 混合ガスを用い、ガスの混合比を変化させながら 2.1×10^4 (air)– 1×10^{-20} Pa の範囲で制御し、電気伝導度を測定した。

作製した膜の面内方向(積層した膜に対して平行な方向)の空気中における電気伝導度の温度依存性を Fig. 5 に示す。電気伝導度は焼結体⁽⁷⁾⁽⁸⁾の場合と同様に Ce 濃度の増加に伴い減少している。 $x=0.1$ と 0.4 については焼結体とはほぼ同じ値を示している。また、FGM-3L, FGM-5L の傾斜機能薄膜は共に $x=0.1$ と $x=0.4$ の中間の値であり、また測定した温度領域ではほぼ同じ値を示した。活性化エネルギーはほぼ同じ値をとることが分かった。

作製した膜の面内方向の電気伝導度の酸素分圧依存性を Fig. 6 に示す。傾斜機能化薄膜や $x=0.4$ の薄膜は焼結体試料同様に低酸素分圧下で全電気伝導度が上昇しており、低酸素分圧下で混合伝導特性が得られていると考えられる。この

結果は以前に焼結体を用いて電気伝導度の酸素分圧依存性を測定した結果と同様の傾向を示している⁽⁷⁾⁽⁸⁾。FGM-3L と FGM-5L の電気伝導度は空気中での電気伝導度の温度依存性同様に $x=0.1$ と $x=0.4$ の電気伝導度の間の値をとっており、高酸素分圧領域ではほぼ一致している。FGM-5L は $x=0.1$ と $x=0.4$ の中間組成の試料に相当する特性を示すのに対し、低酸素分圧領域では FGM-3L はより高い電気伝導度を示している。FGM-3L は Ce 濃度の異なる 3 種類の膜が積層している状態に近いと考えられ、酸素分圧が高い領域では電気伝導度は酸素分圧に依存していないことから、この薄膜は酸素イオン伝導が支配的な高酸素分圧領域では Ce 濃度の低い層におけるイオン伝導が膜内において優勢になっていると考えられる。また電子伝導が生じる低酸素分圧領域では $x=0.4$ と同様の挙動を示すので、Ce 濃度の高い層における電子伝導が膜内で優勢になっていると考えられる。

以上のように混合導電体を傾斜機能化することにより、酸素イオン導電率を高くし、また低酸素分圧雰囲気において電子導電率も高く保つようにすることができ、電気的特性の観点からも高機能化が図られることが明らかになった。この結果から、組成の傾斜化の方法も連続的に細かく組成を変化させるよりも、ステップ状にそれぞれの単一組成の特性を保った状態で組成を変化させる方法が効果的であると考えられる。この温度でのこの系の全電気伝導度が最大となる時の酸素分圧は 10^{-15} Pa 程度で、これは燃料電池の燃料極の雰囲気等に等しい。

IV. 酸素イオン拡散特性

SOFC の電解質、電極材などの導電特性を評価するためには、固体内のイオンの拡散挙動を調べる必要がある。特に FGM 化された電極・電解質一体型 SOFC のイオンの拡散については電解質内、電極内等だけでなく、電極/電解質界面における拡散挙動を評価する必要がある。その評価法として同位体拡散試験がある。SOFC における拡散イオン種は酸素イオンであるので、酸素の同位体 ^{18}O を用いて拡散挙動を評価した。

厚さ $0.5 \mu\text{m}$ 程度の薄膜を YSZ 基板上に成膜し、薄膜/基板界面での同位体拡散挙動を評価した。拡散挙動は温度により変化し、その場観察できないので、事前に同位体交換実験を行った。同位体交換を行う炉には急速加熱、急冷が可能なランプ加熱炉を用いた。同位体交換実験は燃料雰囲気に近い酸素分圧 10^{-15} Pa、実験温度 973 K で行った。この酸素分圧を得るために使用したガスは H_2 - C^{18}O_2 の混合ガスで、 ^{16}O の混入を防ぐために、実験装置内部を一度真空にしてからガスを上記酸素分圧になるように混合比を計算して導入した。実験は試料を急速加熱し 5 min 間上記の条件で保持した後、急冷した。試料内の ^{16}O と ^{18}O の分布は二次イオン質量分析器(SIMS; CAMECA, IMS-5F)を用いて測定した。試料は還元雰囲気では酸素欠損を生じるので、作製したままの試料

Fig. 5 Temperature dependence of total electrical conductivity of $\{(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{CeO}_2)_x\}_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$ in air.

Fig. 6 Oxygen partial pressure dependence of total electrical conductivity of $\{(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{CeO}_2)_x\}_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$.

を用いて同位体交換実験を行うと、同位体拡散の他に化学拡散を伴い正確に拡散特性を評価することはできない。したがって、今回は拡散実験を行う前に実験条件と同じ温度、酸素分圧の ^{16}O 雰囲気中で熱処理をして化学拡散の影響を取り除いて実験を行った。

試料作製時に含まれている酸素は ^{16}O が主で ^{18}O は天然存在比程度存在するので、同位体交換実験後の試料内の ^{18}O 量は酸素全体に対する ^{18}O の割合として評価した。

FGM-3L および $x=0.4$ の膜を付けた試料中における ^{18}O の分布をそれぞれ Fig. 7(a), (b)に示す。薄膜と基板との界面を分かりやすくするために Ce の濃度も図中に示している。YSZ の方が酸素イオン導電率が高いので酸素の拡散が速いことが分かる。FGM-3L と $x=0.4$ の薄膜を比較すると FGM-3L の方が深さ方向に対して ^{18}O の分布が緩やかに変化しており、拡散速度が速いことが分かる。また薄膜/YSZ 基板界面において、 $x=0.4$ の方は ^{18}O の分布が不連続に変化しているのに対し、FGM-3L は連続的に変化している。これは FGM-3L では界面においても拡散係数が連続的に変化していることを示しており、電極/電解質界面における酸素イオン拡散がよりスムーズになり、FGM 化による界面における過電圧の低下が期待される。

また FGM-3L と $x=0.4$ の表面での ^{18}O 濃度を比較すると

Fig. 7 Depth profile of ^{18}O ratio in film and YSZ substrate after heat treated at 973 K and $P_{\text{O}_2}=10^{-15}$ Pa (hold 5 min).

FGM-3L の方が高く、表面反応速度も向上していることが分かる。Crank の表面交換反応速度を考慮した拡散の式⁽⁹⁾を用いて薄膜の平均同位体拡散係数(表面から基板界面まで)を求めると、973 K で 1×10^{-15} Pa の雰囲気中でアニールした場合、 $7.94 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ($x=0.4$) および $3.48 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (FGM-3L) となり、FGM-3L は $x=0.4$ より 4 倍程度拡散係数が大きくなることが分かった。また FGM-3L と $x=0.4$ の表面での ^{18}O 濃度を比較すると FGM-3L の方が高く、表面反応速度も向上していることが今回の結果からも得られた。FGM-3L においても膜の最表面は $x=0.4$ と同じ組成であるのに表面反応速度が向上しているのは固体内部での拡散速度の向上によると考えられる。以上の結果より傾斜機能化により電極/電解質界面での酸素イオンの拡散、表面反応も向上させることが可能であることが分かった。

V. 電極過電圧特性

作製した傾斜機能薄膜の燃料電池電極としての性能を評価するため、カレントインタラプタ法により電極過電圧の測定を行った。セルを作製し直流電流を印加し、リレーを用いて瞬時に回路を遮断した際の電圧の緩和過程をセルの IR 損失と過電圧とに分けて評価した。電解質、電極および電極/電

Fig. 8 Schematic drawing of experimental apparatus for current-interrupt measurements.

Fig. 9 Over potential of FGM-3L and $x=0.4$ electrode at 973 K in reduced condition.

解質界面においては抵抗の他に容量成分をもつ。電解質にも容量成分は存在するが、他に比べ小さいためこの測定では無視することができるので、電極および界面における過電圧をこの手法により評価した。

実験装置の概略を Fig. 8 に示す。電解質には YSZ (8 mol% Y₂O₃) 単結晶基板を用い、作動電極として FGM-3L の傾斜機能薄膜および比較のために $x=0.4$ の単一組成薄膜を成膜した。また、対極および参照極として白金ペーストを用い、作動電極の裏面に焼き付けた。作動極には白金のメッシュを押し付けて集電した。雰囲気は空気中 ($P_{O_2}=2.1 \times 10^4$ Pa) と燃料極雰囲気の種類で、973~1188 K の範囲で測定した。雰囲気は電気伝導度測定と同様に H₂-CO₂ ガスで制御した。直流電流はセル内で燃料電池動作時の酸素イオンの流れの方向と同じになるようにした。

実験結果の一例として、973 K における燃料極雰囲気での過電圧を FGM-3L と $x=0.4$ について比較した結果を Fig. 9 に示す。この結果から、傾斜組成を持つ FGM-3L の方が過電圧を小さく抑えることができることが分かった。これは、電解質との界面から気相界面に向けてイオン輸率、電子輸率を傾斜化しているので、界面での酸素イオン拡散の緩和がスムーズに行われているためと考えられ、酸素イオン拡散特性の結果と共に、傾斜化により電気的特性の向上が図られることが明らかになった。

VI. 結 言

電極/電解質一体型 SOFC 材料における電気的特性の FGM 化による変化を研究するためのモデル物質として、ZrO₂-CeO₂-Y₂O₃ 系混合導電性材料を取り上げ、その傾斜機能薄膜をレーザアブレーション法により作製し、構造解析、導電特性の評価を行い、傾斜機能化による電気化学的特性の評価を行った。その結果、傾斜機能化の概念が SOFC 材料における機械的・熱的安定性の向上のみならず電気的特性の向上にも寄与することが明らかとなった。

現在、YSZ 電解質を中心に電極やインターコネクターなどの SOFC 材料の最適化が行われているが、傾斜機能化の概念をより広範囲により積極的に固体電解質材料研究に導入することにより、これまでは利用できなかった新しい材料の組み合わせが可能となることが期待される。

本研究の一部は文部省科学研究費補助金重点領域研究「傾斜機能材料の物理・化学」(課題番号 09229210) により行われた。

本研究を遂行するに際し、同位体交換によるイオン拡散の実験で SIMS の測定にご協力いただきました工業技術院物質工学工業技術研究所、酒井夏子氏、横川晴美氏に感謝いたします。

文 献

- (1) 例えば、高橋武彦：燃料電池 第2版、共立出版、(1994)。
田川博章：固体酸化物燃料電池と地球環境、アグネ承風社、(1998)。
- (2) M. P. Van Dijk, K. J. De Vries and A. J. Burggraaf: Solid State Ionics, **16**(1985), 211.
- (3) W. L. Worrell, P. Han, Y. Uchimoto and P. K. Davies: Proc. of 4th Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, Eds. by M. Dokiya et al., The Electrochemical Society, Inc., New Jersey, (1995), 50.
- (4) 内藤 均, 湯上浩雄, 嵐 治夫: 第22回固体イオニクス討論会講演要旨集, (1996), 17.
- (5) 永田雅克, 岩澤 力, 清野諤子, 小野幹幸: 傾斜機能材料論文集 (FGM '95), 物末踏科学技術協会, (1995), 177.
- (6) Sasaki and L. J. Gauckler: Proc. of 3rd Int. Symp. on Functional Gradient Materials, Presses Polytech Univ., Romandes, Lausanne, Switzerland, (1995), 651.
- (7) B. Cales and J. F. Baumard: Rev. Int. hautes Temper. Refract., **17**(1980), 137.
- (8) H. Arashi, M. Nakata and H. Naito: Solid State Ionics, **76**(1995), 315.
- (9) J. Crank: The Mathematics of Diffusion, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford., (1975).