

# Gd<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> (GDC) ナノ結晶分散前駆体を用いた Metal Organic Decomposition によるバリア層の形成

## Fabrication of Barrier Layer by Metal-Organic Decomposition Using GDC Nanocrystals Dispersed Precursor

吉田 美海<sup>\*1</sup>、神成 尚克<sup>\*1</sup>、佐藤 和好<sup>\*1,2</sup>

Mimi Yoshida<sup>\*1</sup>, Naokatsu Kannari<sup>\*1</sup>, Kazuyoshi Sato<sup>\*1,2</sup>

<sup>\*1</sup> 国立大学法人 群馬大学大学院 理工学府

Division of Materials & Environment, Graduate School of Science and Technology, Gunma University

<sup>\*2</sup> 問合せ責任者

Corresponding author: kazuyoshi-sato@gunma-u.ac.jp

**概要:** 本研究では、Gd<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> (Gadolinia-doped ceria: GDC) ナノ結晶を分散させた Metal Organic Deposition (MOD) 法を提案し、固体酸化物形燃料電池のイットリア安定化ジルコニア (Yttria-stabilized zirconia: YSZ) 電解質上に緻密な GDC バリア層の低温成膜を試みた。Ce<sup>3+</sup> および Gd<sup>3+</sup> を含むクエン酸錯体水溶液に、粒径約 4 nm の GDC ナノ結晶を分散させた MOD 溶液を調製し、これを YSZ 電解質上にスピンコートした後、1000~1200 °C で焼成することにより GDC バリア層を形成した。得られた GDC バリア層の膜厚は約 100 nm であり、焼成温度が 1100 °C 以上の場合に緻密な膜構造が確認された。GDC バリア層を導入していないセルでは、700 °C、0.7 V における出力密度が 0.09 W·cm<sup>-2</sup> と極めて低い値を示した。また、オーミック抵抗および電極反応抵抗がともに非常に大きく、La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub> カソード/YSZ 電解質界面に SrZrO<sub>3</sub> などの高抵抗相が形成され、カソード/電解質界面でのイオン伝導の低下や電荷移動の阻害、ならびにカソード組成の変化による触媒活性の低下を招いていることが示唆された。一方、GDC バリア層を形成したセルでは出力密度が大幅に向上し、特に 1100 °C でバリア層を形成したセルにおいて、1.84 W·cm<sup>-2</sup> に達した。さらに、600~800 °C の作動温度範囲において、物理蒸着法によりバリア層を形成したセルと同等の高い発電性能を示した。以上の結果から、GDC ナノ結晶分散 MOD 法は、比較的低温のプロセスで緻密な GDC バリア層を形成できる有望な手法であると結論づけられる。

**Abstract:** In this study, we propose a Metal Organic Deposition (MOD) method incorporating dispersed Gd<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> (Gadolinia-doped ceria, GDC) nanocrystals and investigate the low-temperature fabrication of a dense GDC barrier layer onto Yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolyte of solid oxide fuel cells. An MOD solution was prepared by dispersing GDC nanocrystals with an average particle size of approximately 4 nm into an aqueous citric acid complex solution containing Ce<sup>3+</sup> and Gd<sup>3+</sup> ions. The solution was spin-coated onto the YSZ electrolyte and subsequently sintered at temperatures ranging from 1000 to 1200 °C to form the GDC barrier layer. The resulting GDC barrier layer had a thickness of approximately 100 nm, and a dense film structure was confirmed when the sintering temperature was 1100 °C or higher. In the cell without the GDC barrier layer, the power density was extremely low, reaching only 0.09 W·cm<sup>-2</sup> at 700 °C and 0.7 V. In addition, both the ohmic resistance and the polarization resistance were very large, suggesting the formation of insulating phases such as SrZrO<sub>3</sub> at the La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub> cathode/YSZ electrolyte interface, which leads to reduced ionic conduction and hindered charge transfer at the cathode/electrolyte interface, as well as decreased catalytic activity due to changes in the cathode composition. These phases would prevent both oxide-ion conduction and the oxygen reduction reaction. In contrast, the introduction of the GDC barrier layer led to a substantial performance improvement. In particular, the cell with the barrier layer fabricated at 1100 °C exhibited the highest power density of 1.84 W·cm<sup>-2</sup>. Furthermore, in the operating temperature range of 600-800 °C, the cell with the GDC barrier layer prepared by the present

MOD method demonstrated power density comparable to that of cells with barrier layers fabricated by physical vapor deposition. These results indicate that the present method is a promising process for forming dense GDC barrier layers at relatively low temperatures.

**Key Words** : Solid oxide fuel cells (SOFCs), Gadolinia-doped Ceria (GDC), Barrier layer, Metal Organic Deposition

## 1. はじめに

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) の電解質材料として、酸化物イオン伝導率および輸率に優れ、かつ機械的特性に優れたイットリア安定化ジルコニア (YSZ) が広く用いられている。一方、特に 600~700 °C の中低温域での運転条件下では、カソードにおける酸素還元反応 (oxygen reduction reaction: ORR) がセル性能を支配することが知られている。このため、セル性能向上の観点から、ORR 活性に優れた  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$  (LSC) や  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  (LSCF) などの、酸化物イオン-電子混合伝導性を有するペロブスカイト型酸化物がカソード材料として用いられている。しかしながら、これらのカソード材料は、電解質への焼付け工程や運転中に YSZ との界面に  $\text{SrZrO}_3$  などの高抵抗相を形成し、ORR や酸化物イオン伝導を阻害し、セル性能を大きく低下させる。そのため、高抵抗相の生成抑制を主目的として、カソード/電解質界面にガドリニアドープセリア (GDC) からなるバリア層を導入したセル設計が主流となっている。GDC バリア層には、元素拡散の抑制と高いイオン伝導性確保の観点から高い緻密性が要求される。GDC スラリーを基板上に塗布し焼成によってバリア層を形成する手法は、安価で簡便である一方、あらかじめ緻密化された YSZ 電解質上では面内の焼結収縮が制限されるため、緻密なバリア層の形成は極めて困難である。また、YSZ 電解質と GDC バリア層を同時に焼結する共焼結プロセスも報告されているが、両層を十分に緻密化するためには、一般的に 1300 °C 以上の高温が必要とされる<sup>1), 2)</sup>。しかし、1200 °C を超える温度域では YSZ 電解質と GDC バリア層との反応により  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  固溶体が生成し、やはりイオン伝導率の低下によるセル性能の劣化を引き起こす<sup>2), 3)</sup>。これに対し、化学気相蒸着法 (CVD) や物理気相蒸着法 (PVD) などのプロセスでは、比較的低温で緻密な GDC バリア層の形成できるもの<sup>4)</sup>、装置および原料が高価であることに加え、エネルギー消費が大きく、また、成膜速度が低いという課題がある。そのため、低コストで大量生産が求められる実用セルへの適用には不向きである。

これらのことから、低温で安価に、緻密な GDC バリア層を形成できる新たなプロセスの開発が強く求められてお

り、近年、液相法による GDC バリア層形成が注目されている。Lue らは、水熱法により 180 °C で緻密な GDC バリア層を得たことを報告している<sup>5)</sup>。しかし、バリア層として十分な機能を発現させるためには 36 時間に及ぶ長時間の水熱処理が必要であるほか、YSZ 電解質上に選択的に GDC 層を形成するためには、膜形成時にアノード層を保護する必要があるなど、依然として課題が多い。これに対し、Kim らは、従来のスラリーコーティング法において、市販の GDC 粒子を含むスラリー中に  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を溶解させることで、GDC 粒子の焼結を促進する手法を提案し、比較的緻密な GDC 膜の作製に成功している<sup>6)</sup>。しかしながら、膜の緻密化には依然として 1200 °C 以上の熱処理が不可欠であり、バリア層/電解質界面における  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  固溶体の生成が懸念される。

そこで我々は、金属酸化物の液相成膜法の一つである Metal Organic Deposition (MOD) 法に着目した。MOD 法は、有機金属錯体溶液を塗布・焼成することで酸化物薄膜を形成する手法であり、真空装置等の設備を必要としない。MOD 法の SOFC への応用例は少ないものの、例えば Hyad らは、プロピオン酸錯体を用いた MOD 法により、LSC カソード薄膜の低温作製を報告している<sup>7)</sup>。我々は彼らの報告を基に、 $\text{Gd}^{3+}$  および  $\text{Ce}^{3+}$  のクエン酸錯体水溶液を用いて予備実験を行ったが、図 1 に示すとおり、得られた GDC 膜は多孔質であり、さらに焼成時の不均一な収縮

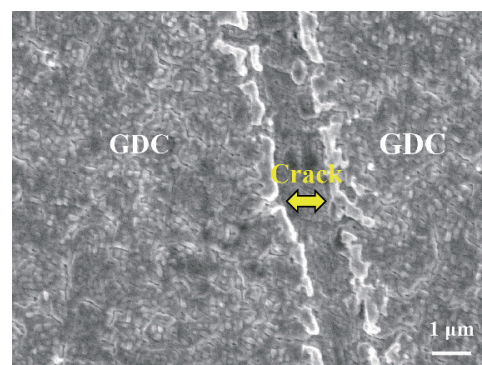


図 1 クエン酸錯体を用いた MOD 法で YSZ 電解質上に形成した GDC 膜の表面微構造

Fig. 1 Surface microstructure of a GDC film deposited on YSZ electrolyte prepared by the citrate-complex-based MOD method.

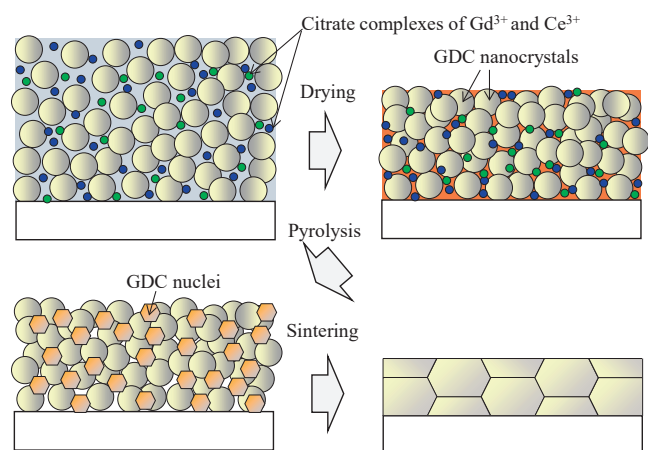


図2 GDCナノ結晶分散MOD法の膜形成過程の模式図  
Fig. 2 Schematic illustrations of film forming process through GDC nanocrystals dispersed-MOD method.

により、図中に矢印で示した、幅が約  $1 \mu\text{m}$  の粗大なクラックが形成された。このように、従来の MOD プロセスでは、前駆体溶液中の金属イオン濃度が低く、膜形成時の核生成密度が不足するため、欠陥のない緻密膜の形成が困難である。

本研究では、この課題を解決するため、クエン酸錯体水溶液中に GDC ナノ結晶を共存させた原料を用いるナノ結晶分散 MOD 法を提案する。図 2 に本手法による GDC バリア層形成過程の模式図を示す。本手法では、塗布膜中の GDC ナノ結晶が基板上に均一な粒子充填層を形成し、その間隙をクエン酸錯体が充填する。GDC ナノ結晶は、クエン酸錯体の熱分解によって新たに生成する GDC 相の核生成サイトとして機能し、粒子充填層内に均一な核生成を誘起する。これにより高密度充填が達成されるとともに、焼結時の均一収縮が実現される。さらに、ナノ結晶の高い焼結活性により、低温での緻密化および電解質との良好な界面接合が可能となる。

## 2. 実験方法

### 2.1 ハーフセルの作製

アノード還元時に Ni と YSZ の体積分率がそれぞれ 0.5 となるように、NiO 粉末 (Type-F、日興リカ社製) および YSZ 粉末 (TZ-8Y、東ソー社製) を秤量し、これを分散剤 (PEI、平均分子量 10,000、純正化学社製) およびエタノール溶媒とともに 12 時間ボールミル処理を行い、YSZ 粉末中の凝集体を解砕した。続いて、バインダーとしてポリビニルブチラール (PVB、BM-2、積水化学工業社製)、可塑剤としてフタル酸ジ-n-ブチル (DBP、関東化学社製) を添加し、22 時間ボールミル混合を行った。最後に、造

孔剤として PMMA (MX-300、綜研化学社製) を添加し、2 時間ボールミル混合してアノード支持層 (ASL) 作製のスラリーを調製した。得られたスラリーを減圧脱泡後、テープキャスト法によりキャリアフィルム上に塗布し、室温で 24 時間乾燥させた後、直径 25 mm に打ち抜いて ASL 成形体を得た。

続いて、Ni と YSZ との体積分率がそれぞれ 0.4 と 0.6 となるように ASL と同様の粉末、溶媒および有機添加剤を混合して調製したアノード機能層 (AFL) 用スラリーを ASL 成形体上にスピンドーティングして AFL を形成し、さらに、この AFL 上に YSZ スラリーをスピンドーティングして電解質層を形成した。得られた積層体を乾燥し、脱脂工程を経て、 $1350^\circ\text{C}$  で 2 時間焼成してハーフセルを得た。

### 2.2 GDC ( $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ ) バリア層の作製

硝酸セリウム (Ⅲ) 六水和物および硝酸ガドリニウム六水和物 (いずれも関東化学製) を、物質比が 0.8 : 0.2 となるように秤量し、超純水に溶解して硝酸塩水溶液を調製した。これに、水熱合成により得られた平均粒径約 4 nm の GDC ナノ結晶分散塩基性水溶液 (GDC 濃度:  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) を添加し<sup>8)</sup>、攪拌混合することで、GDC ナノ結晶表面に前駆体を析出させた。得られた懸濁液をろ過および洗浄した後、凍結乾燥することで GDC ナノ結晶複合前駆体を得た。次に、この複合前駆体をクエン酸水溶液に添加し、 $\text{Gd}^{3+}$  および  $\text{Ce}^{3+}$  のクエン酸錯体溶液中に GDC ナノ結晶が均一に分散した MOD 溶液を調製した。得られた MOD 溶液を、2.1 節で作製したハーフセルの YSZ 電解質上にスピンドーティング法により塗布し、乾燥後、 $1000^\circ\text{C}$ 、 $1100^\circ\text{C}$ 、および  $1200^\circ\text{C}$  でそれぞれ 2 時間焼成することで GDC バリア層を形成した。本手法により GDC バリア層を作製したセルを以下 MOD-GDC セルと称し、焼成温度に基づいて「MOD\_焼成温度」(例: MOD\_1000) と表記する。また、比較のため、GDC バリア層を形成していないセル (without GDC : W/O GDC) および、PVD 法により基板温度  $750^\circ\text{C}$  で厚さ  $0.7 \mu\text{m}$  の GDC バリア層を形成したセル (PVD-GDC) も併せて準備した。

### 2.3 カソードの作製

カソードの作製には、液相法により合成した LSC 粉末を用いた。LSC 粉末とポリエチレングリコール (PEG 200、和光純薬製) を乳鉢により混合してペーストを調製し、これを GDC バリア層上にスクリーン印刷法により、直径 6 mm、膜厚約  $10 \mu\text{m}$  となるよう塗布した。塗布後、 $850^\circ\text{C}$  で 2 時間焼成することでカソード層を形成した。続

いて、Ptペースト（TR-7907、田中貴金属工業製）をカソード上にスクリーン印刷法により塗布し、800℃で1時間焼成することで集電層を形成し、アノード支持型セルを得た。

## 2.4 セルの特性および微構造評価

作製したアノード支持型セルの電気化学特性は、交流インピーダンス分光法（electrochemical impedance spectroscopy: EIS）およびI-V測定により評価した。セルを測定装置にセットした後、乾燥空気を100 sccmで流通させながら800℃まで昇温し、30分間保持することでガラスシールを軟化させた。続いて、アノードガスを100 sccmの3%加湿水素に切り替え、30分間の還元処理を行った。還元処理後、開回路電圧（open circuit voltage: OCV）が1.07 V以上（理論値1.103 Vの97%以上）であり、十分にシールされていることを確認した後、セル温度を50℃刻みで低下させ、600～800℃の温度範囲において電気化学測定を行った。EIS測定はOCVおよび0.7 Vの条件下において、振幅10 mVの交流電圧を印加して実施した。I-V測定は、セル電圧がOCVから0.6 Vまでの範囲で行った。これらの測定には、周波数応答解析装置を備えたポテンショスタット（VersaSTAT 300、Princeton Applied Research製）を用いた。また、バリア層表面およびセル断面の微細構造を走査型電子顕微鏡（SEM-EDX、GeminiSEM 560、ZEISS）で観察した。

## 3. 結果と考察

図3にMOD原料溶液の外観を示す。溶液は、GDCナノ結晶に起因する黄色を呈している<sup>8)</sup>。溶液中に粒子の析出や沈殿は認められないことから、GDCナノ結晶は顕著な

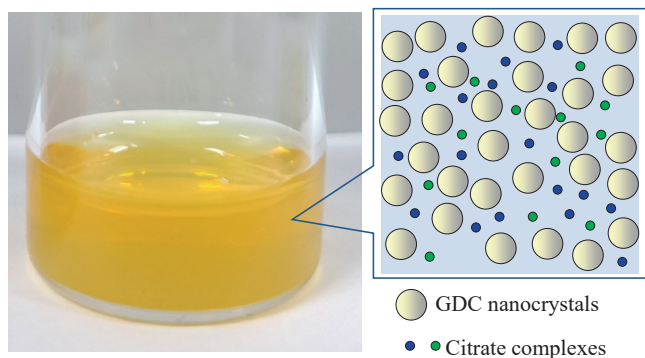


図3 GDCナノ結晶分散MOD原料溶液の外観と溶液内部のイメージ図

Fig. 3 Appearance of the GDC nanocrystals dispersed MOD precursor solution and a schematic illustration of the solution interior.

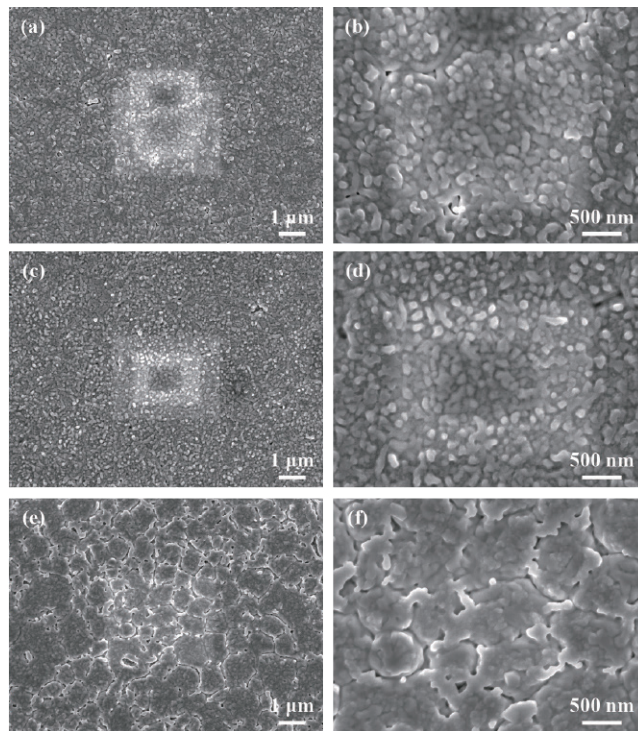


図4 1000 ((a), (b)), 1100 ((c), (d)) および1200 °C ((e), (f)) で焼成したMOD-GDCの表面構造

Fig. 4 Surface structure of MOD-GDC barrier layer sintered at 1000 ((a), (b)), 1100 ((c), (d)) and 1200 °C ((e), (f)).

凝集体を形成することなく、原料溶液中に安定して分散していると判断される。また、GDCナノ結晶の粒径は可視光波長のおよそ1/100程度と十分に小さいため、光散乱（ミー散乱）が抑制され、高い透明性を有している。以上の溶液外観の観察結果から、図3の模式図に示したとおり、GDCナノ結晶および $Ce^{3+}$ と $Gd^{3+}$ のクエン酸錯体は、原料溶液中に均一に分散して存在しているものと考えられる。

図4に本原料溶液をYSZ電解質上にスピコーティングし、種々の温度で焼成して作製したGDCバリア層の表面構造を示す。なお、図4(a)～(d)において白色に観察される領域は、電子線照射によって生じた損傷部位である。いずれの焼成温度においてもGDC膜中には、図1に示した従来のMOD法で作製した膜で見られたような粗大なクラックは認められなかった。この結果は、MOD溶液中にGDCナノ結晶を均一かつ高濃度に共存させることで、焼成時に生じる不均一な収縮が抑制されたことを強く示唆している。

MOD\_1000およびMOD\_1100では、粒径100～200 nm程度の微細かつ粒径分布の狭いGDCグレインが、電解質表面を均一に被覆している様子が観察された。一方、MOD-1200では、500～1 μmのクラスター状の構造が認

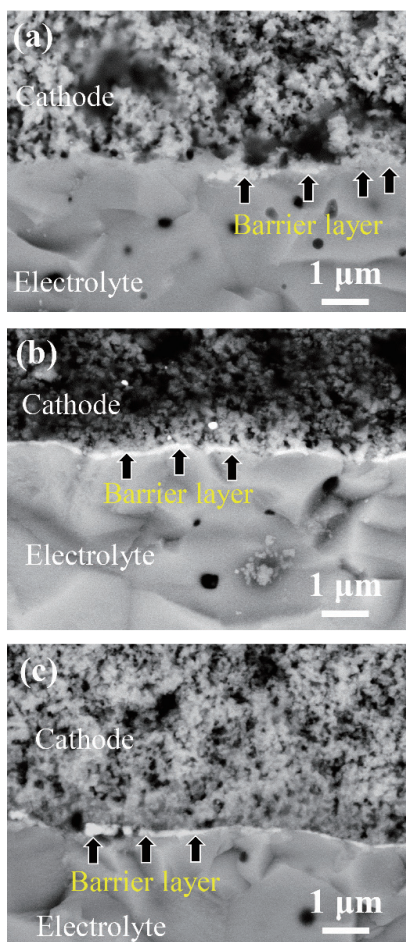


図5 (a)MOD\_1000、(b)MOD\_1100および(c)MOD\_1200の断面SEM像  
 Fig. 5 Cross-sectional SEM images of (a) MOD\_1000, (b) MOD\_1100 and (c) MOD\_1200.

められた。このサイズは基板として用いたYSZ電解質のグレインサイズと一致しており、YSZのグレインおよび粒界に起因する表面凹凸を反映しているものと考えられ、バリア層とYSZ電解質との界面接合がより強化されていることが示唆される。さらに、GDC粒子間の焼結も進行している様子が観察された。

図5に種々の焼成温度でバリア層を作製したMOD-GDCセルのカソード／バリア層／電解質界面の反射電子像を示す。MOD\_1000では、GDCバリア層の存在を示す白色のコントラストが、矢印で示した箇所に部分的に観察されるにとどまり、全体像を把握することは困難であるが、その形態は膜というより粒子状に見える。このことは、1000℃の焼成条件ではGDCバリア層の緻密化が不十分であることを示している。一方、MOD\_1100およびMOD\_1200では、カソードと電解質との間に、厚さ約100nmの緻密なGDCバリア層が形成されていることが確認された。また、図4および図5から明らかなように、

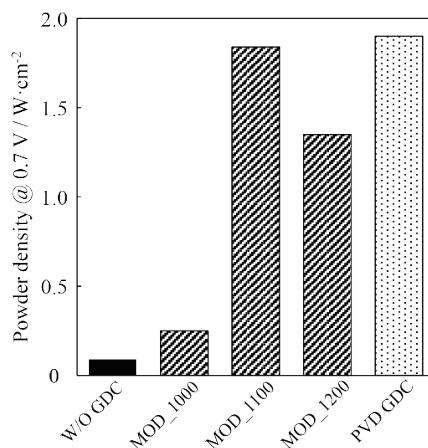


図6 700℃、0.7Vにおける各セルの出力密度  
 Fig. 6 Power density of each cell at 700℃ and 0.7V.

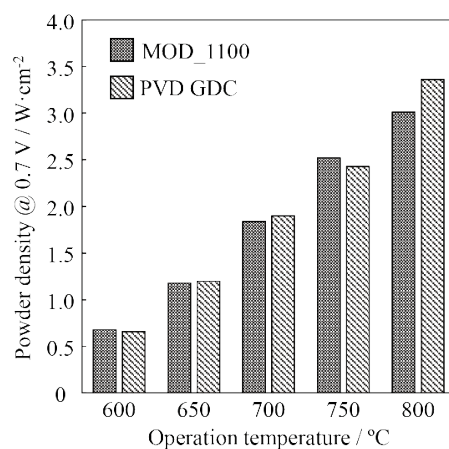


図7 MOD\_1100およびPVD-GDCセルの600～800℃、0.7Vにおける出力密度  
 Fig. 7 Power density of MOD\_1100 and PVD-GDC cells at 600-800℃ and 0.7V.

バリア層のグレインサイズと膜厚がほぼ同程度であることから、GDCバリア層は厚さ方向にほとんど粒界を持たない単粒子膜であると考えられる。

図6にGDCバリア層の有無および焼成温度が、運転温度700℃、セル電圧0.7V時の出力密度に及ぼす影響と、同条件下におけるW/O GDCセルおよびPVD-GDCセルとの特性比較を示す。MOD-GDCセルでは、いずれの焼成温度においてもW/O GDCセルに比べて出力密度が向上しており、本手法により形成されたGDCバリア層は、厚さ約100nmと薄いにもかかわらず、カソード焼成時にSrZrO<sub>3</sub>などの高抵抗相の生成を効果的に抑制するバリア層として機能していることが示唆される。バリア層の焼成温度の影響に注目すると、MOD\_1000では出力密度が0.25 W·cm<sup>-2</sup>に留まったのに対し、MOD\_1100では1.84 W·cm<sup>-2</sup>に達し、約7.4倍の大幅な性能向上が認められた。一方、MOD\_1200では出力密度が1.35 W·cm<sup>-2</sup>に

やや低下したことから、MOD 法で作製した GDC バリア層の最適焼成温度は 1100 °C である。これは、Kim らによる市販粉末を用いた液相成膜法よりも 100 °C 低い<sup>6)</sup>。また、MOD\_1100 セルの出力密度は、PVD-GDC セルの  $1.90 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  とほぼ同等であった。

図 7 に MOD\_1100 および PVD-GDC セルの出力密度の温度依存性を示す。MOD\_1100 の電圧 0.7 V 時の出力密度は、600、650、700、750、800 °C でそれぞれ 0.68、1.18、1.84、2.52、3.01  $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  であった。一方、PVD-GDC セルでは同条件下で 0.66、1.20、1.90、2.43、3.36  $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  を示し、全ての温度において両セルの発電性能はほぼ同等であった。これらの結果から、本手法により PVD 法で得られる GDC バリア層と同等の機能を有するバリア層を、簡便に作製することに成功したと言える。

図 8 に GDC バリア層の有無および焼成温度が、700 °C、OCV 条件下でのオーミック抵抗 ( $R_{\text{ohm}}$ ) および分極抵抗 ( $R_p$ ) に与える影響を示す。W/O GDC セルでは、 $R_{\text{ohm}}$  および  $R_p$  ともに最も大きい。LSC と YSZ の粉末を混合し、750 °C 以上で熱処理すると  $\text{SrZrO}_3$  が生成することを予備

実験で確認している。このことから、W/O GDC セルでは、高抵抗相である  $\text{SrZrO}_3$  の生成により、カソード／電解質界面での酸化物イオン伝導のみならず、ORR も著しく阻害されていることがわかる<sup>4), 9)</sup>。これに対して、GDC バリア層を導入したセルでは、W/O GDC セルに比べて  $R_{\text{ohm}}$  および  $R_p$  が大幅に低減されており、高抵抗相の生成が効果的に抑制されていることが強く示唆される。MOD-GDC セルの  $R_{\text{ohm}}$  は焼成温度の上昇に伴いわずかに増加しており、バリア層／電解質界面で  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  固溶体がわずかに生成している可能性が示唆された。ただし、1100 °C 以下では PVD-GDC セルよりも  $R_{\text{ohm}}$  が低く抑えられており、これは MOD 法で作製した GDC バリア層の厚さが PVD 膜の約 1/7 と極めて薄いことに起因すると考えられる。

一方、 $R_p$  に関しては、MOD\_1000 で  $1.31 \Omega\cdot\text{cm}^2$  と大きく、低い出力密度の主な原因が高い電極反応抵抗であることが明らかとなった。MOD\_1100 では  $0.209 \Omega\cdot\text{cm}^2$  と MOD\_1000 に比べて約 85% 減少し、PVD-GDC セル ( $0.215 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ) とほぼ同等であった。このことから、MOD\_1100 セルの高い出力密度は、 $R_{\text{ohm}}$  と  $R_p$  の双方の低減に起因することが示された。これに対して、MOD\_1200 では  $R_p$  が  $0.265 \Omega\cdot\text{cm}^2$  にやや増加しており、出力密度の低下は  $R_{\text{ohm}}$  と  $R_p$  の双方の増加によるものであることがわかった。これらのいずれのセルもカソードの焼成温度は同じであるから、カソード内部の微構造に差異はないものと考えられ、バリア層の焼成温度による  $R_{\text{ohm}}$  と  $R_p$  の差異は、バリア層そのもの、あるいはカソード／バリア層の界面構造に起因するものと考えられる。

図 9 (a) に各セルの 700 °C、OCV 条件下での Bode 線図を示す。いずれのセルにおいても、約  $10^3 \text{ Hz}$  付近と  $10^1 \text{ Hz}$  付近に二つのピークが観察された。前者は GDC バリア層の有無や焼成温度に強く依存することから、主にカソード側の酸素還元反応 (ORR) に関連するプロセスを反映していると考えられる。一方、後者はセル間でほとんど差がなく、ここでは示さないが、カソードの材料組成にも依存しないことから、アノード側のプロセスに起因すると推定される。 $10^3 \text{ Hz}$  付近に現れる ORR に関連するプロセスとして、カソード表面および三相界面における電荷移動や、カソード内部あるいはカソード／電解質界面における酸化物イオン伝導が報告されている<sup>4), 9), 10)</sup>。

W/O GDC セルでは、 $10^3 \text{ Hz}$  付近にピークを持つプロセスの寄与が極めて大きく、 $\text{SrZrO}_3$  の生成によりカソード／電解質界面における電荷移動やイオン伝導が著しく阻害されているものと考えられる。また、図 8 に示したとおり、 $R_{\text{ohm}}$  も大きかったことから、 $\text{SrZrO}_3$  はカソード／電解

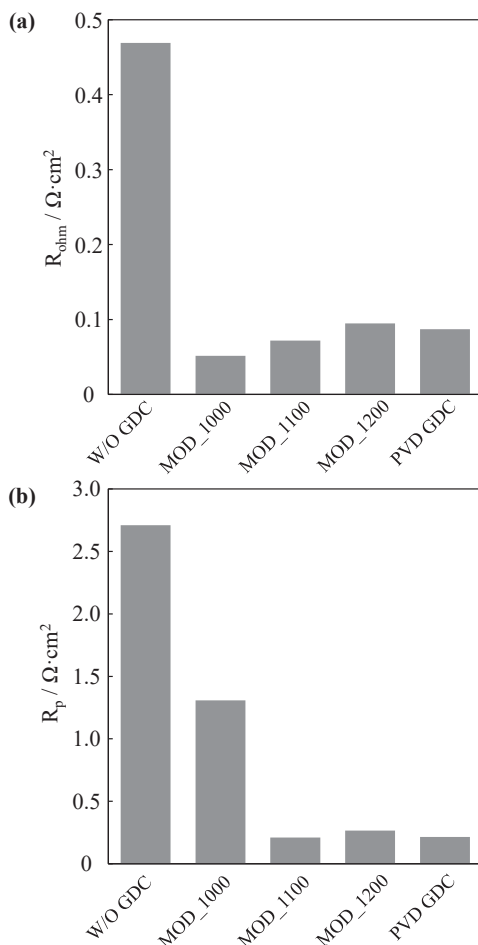


図 8 各セルの 700 °C、OCV における (a)  $R_{\text{ohm}}$  および (b)  $R_p$   
Fig. 8 (a)  $R_{\text{ohm}}$  and (b)  $R_p$  of each cell at 700 °C and OCV.

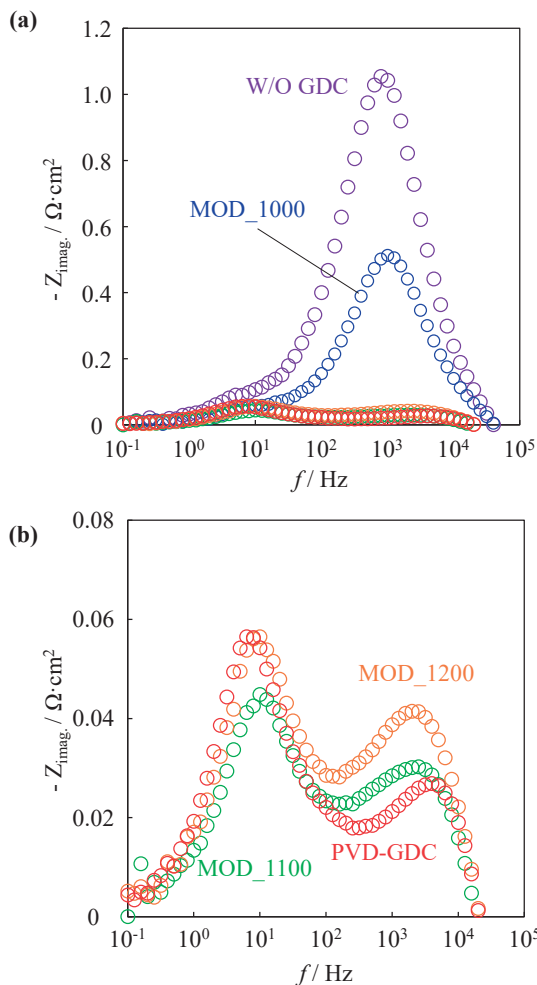


図9 (a)全セル、ならびに(b)MOD\_1100、MOD\_1200およびPVD-GDCセル700 °C、OCVにおけるBode線図  
 Fig. 9 Bode diagrams of (a) each cell, and (b) MOD\_1100, MOD\_1200 and PVD-GDC cells at 700 °C and OCV.

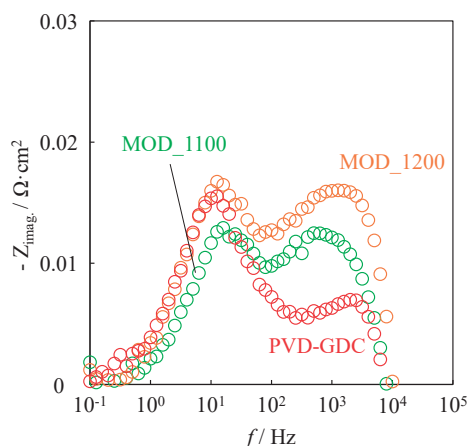


図10 MOD\_1100、MOD\_1200およびPVD-GDCセルの700 °C、0.7 VにおけるBode線図  
 Fig.10 Bode diagrams of MOD\_1100, MOD\_1200 and PVD-GDC cells at 700 °C and 0.7 V.

質界面に広く生成していることが示唆される。MOD\_1000では、W/O GDCと同様に $10^3$  Hz付近にピークを持つプロセスの寄与が顕著であるが、図8で示したように $R_{ohm}$ は小さいことから、高抵抗相の生成は少ないと考えられる。しかし、図5から明らかとなっており、バリア層は緻密膜というよりむしろ粒子状であったことから、カソードとバリア層との接触面積が小さいため反応場密度が低く、また、界面のイオン伝導も阻害されたため、 $R_p$ が大きくなったと解釈される。一方、MOD\_1100、MOD\_1200およびPVD-GDCセルでは、W/O GDCやMOD\_1000に比べて $10^3$  Hz付近の寄与が顕著に減少しており、良好なカソード/バリア層界面接合の達成により反応場が高密度に形成され、また、界面のイオン伝導も改善されていることが示唆される。

MOD\_1100、MOD\_1200およびPVD-GDCセルのBode線図を詳細に比較するため、図9(a)に示した各セルのデータからこれらのセルのデータを抽出し、図9(b)に示す。図9(b)より、 $10^3$  Hz付近にピークを有するプロセスの寄与の大きさは、MOD\_1200、MOD\_1100、PVD-GDCセルの順に大きくなっており、この傾向はバリア層の焼成温度の順序と一致している。したがって、バリア層の焼成温度の違いにより反応場密度やバリア層/電解質界面における $CeO_2$ - $ZrO_2$ 固溶体の生成量が変化している可能性が示唆される。もし、これらのセルにおいて $10^3$  Hz付近のプロセスがいずれか一方の要因に支配される場合、OCV条件および分極下条件のいずれにおいても、セル間における当該プロセスの寄与の差はほとんど変化しないと考えられる。一方で、セルごとに支配因子が異なる場合には、その寄与の差異が顕著に表れることが予想される。

図10に各セルの700 °C、0.7 V条件下でのBode線図を示す。分極により各プロセスの寄与は全体的に減少するものの、約 $10^1$  Hz付近に現れるピークのセル間での差異は図9と同様に小さかった。一方、図9で認められた $10^3$  Hz付近の高周波領域の寄与の差は分極条件下でより顕著となり、特にPVD-GDCセルとMOD-GDCセル間で差が拡大した。このことは、GDCバリア層の焼成温度の上昇に伴う $CeO_2$ - $ZrO_2$ 固溶体の生成が、 $R_{ohm}$ だけでなく $R_p$ にも影響を及ぼしている可能性を示唆している。このことは、言い換えれば、緻密なバリア層の形成温度を低減できれば、界面抵抗のさらなる低減が可能となり、出力密度の一層の向上が期待できることを示している。

## 4. まとめ

本研究では、GDCナノ結晶を分散させた原料溶液を用いる改良MOD法を提案し、液相法による高品質なGDC

バリア層の作製を試みた。その結果、従来の液相法に比べ、より低温で緻密な GDC バリア層の形成に成功した。最適条件で作製したバリア層を有するセルは、PVD 法でバリア層を形成したセルと同等の出力特性を示し、 $R_{ohm}$  および  $R_p$  も同程度であったことから、本手法により簡便に高品質 GDC バリア層の形成が可能であることが実証された。一方、さらなるセル性能向上のためには、緻密バリア層形成温度の低減が重要な課題である。また、今後は長期運転時における特性の劣化挙動の評価も進める必要がある。

#### 謝辞

本研究の一部は JSPS 科研費基盤研究 (B) 24K01177 の支援により行われたものである。また、微細構造観察は、群馬大学コアファシリティ総合センター (CoMTeCC) の走査型電子顕微鏡を用いて行った。

#### 参考文献

- 1) A. Hauch, K. Brodersen, M. Chen, M. B. Mogensen: Ni/YSZ electrodes structures optimized for increased electrolysis performance and durability, *Solid State Ionics*, **293**, 27-36 (2016)
- 2) A. Tsoga, A. Gupta, A. Naoumidis, P. Nikolopoulos, Gadolinia-doped ceria and yttria stabilized zirconia interfaces: regarding their application for SOFC technology, *Acta Mater.*, **48**, 4709-4714 (2000)
- 3) X. -D. Zhou, B. Scarfino, H. U. Anderson: Electrical conductivity and stability of Gd-doped ceria/Y-doped zirconia ceramics and thin films, *Solid State Ionics*, **175**, 19-22 (2004)
- 4) Y. Wang, C. Jia, Z. Lyu, M. Han, J. Wu, Z. Sun, F. Iguchi, K. Yashiro, T. Kawada: Performance and stability analysis of SOFC containing thin and dense gadolinium-doped ceria interlayer sintered at low temperature, *J. Materiomics*, **8**, 347-357 (2022)
- 5) Q. Lyu, H. Zhao, J. He, Y. Wang, Y. Xiang, H. Qu, Q. Zhang, Y. Sun, T. Zhu: An in situ hydrothermally self-crystallized dense ceria-based barrier layer for solid oxide fuel cells, *J. Mater. Chem. A*, **12**, 9778-9786 (2024)
- 6) S. J. Kim, M. Choi, Y. T. Megra, H. S. Yoo, J. Lee, J. W. Suk, W. Lee: Precursor-driven facile densification of  $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-\delta}$  interlayer for high-performance solid oxide fuel cells, *Int. J. Energy Res.*, **46**, 17511-17520 (2022)
- 7) J. Hyad, L. Dieterle, U. Guntow, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée: Nanoscaled  $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$  as intermediate temperature solid oxide fuel cell cathode: Microstructure and electrochemical performance, *J. Power Sources*, **196**, 7263-7270 (2011)
- 8) K. Sato, M. Arai, J. C. Valmalette, H. Abe: Surface capping-assisted hydrothermal growth of gadolinium-doped  $CeO_2$  nanocrystals dispersible in aqueous solution, *Langmuir*, **30**, 12049-12056 (2014)
- 9) M. Riegraf, F. Han, N. Sata, R. Costa: Intercalation of Thin-Film Gd-Doped Ceria Barrier Layers in Electrolyte-Supported Solid Oxide Cells: Physicochemical Aspects, *ACS Appl. Mater. Interface*, **13**, 37239-37251 (2021)
- 10) I. Yang, S. Kim, C. Kim, H. Lee, H. Yoon, T. Song, U. Paik: Interface engineering of yttrium stabilized zirconia/gadolinium doped ceria bi-layer electrolyte solid oxide fuel cell for boosting electrochemical performance, *J. Power Sources*, **435**, 226776 (2019)