

## 高効率ジルコニア固体酸化物型燃料電池の開発 (II) —低温焼結スカンジウム安定化ジルコニア固体電解質—

### Development of Solid Oxide Fuel Cells Using Efficient Zirconia Electrolyte (II) —Low-Temperature Sinterable Scandia-Stabilized Zirconia Electrolyte—

平野正典\*, 織田隆之\*, 鵜飼健司\*\*, 水谷安伸\*\*

Masanori Hirano\*, Takayuki Oda\*, Kenji Ukai\*\*, and Yasunobu Mizutani\*\*

**Abstract** The effect of the addition of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  on sintering, microstructure, crystal phase transformation, electrical conductivity, mechanical strength, and performance as electrolyte of  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ -stabilized zirconia that was prepared using hydrolysis and homogeneous precipitation technique was investigated. By the addition of 1 mol%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , sintering temperature of 10 mol%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ -doped zirconia (10ScSZ) was lowered over  $300^\circ\text{C}$ , growth of zirconia grains was accelerated, and dense sintered bodies with cubic phase were fabricated at 1000 to  $1100^\circ\text{C}$ . Sufficient conductivity of 0.33 S/cm at  $1000^\circ\text{C}$  and 0.12 S/cm at  $800^\circ\text{C}$  for an electrolyte of solid oxide fuel cells (SOFC) was attained for 1 mol%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -10 mol%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ -codoped cubic zirconia (1Bi10ScSZ) sintered at  $1200^\circ\text{C}$ . A maximum power density of  $1.61 \text{ W/cm}^2$  was obtained at  $1000^\circ\text{C}$  using 1Bi10ScSZ as the electrolyte in SOFC.

#### 1. はじめに

$900\sim 1000^\circ\text{C}$  の高温で作動する固体酸化物型燃料電池 (SOFC) は、高価な白金などの電極触媒が不要で総合的なエネルギー変換効率が高く、燃料の選択肢が広いなどの特徴がある。この SOFC は、火力代替高効率商用発電を目標に開発が進められてきたが、最近ではより高効率、低環境負荷を特徴とする商用プラント化技術の開発や、小型のコージェネ・電気自動車への対応技術等の研究・開発が行われている。

SOFC に用いられる一般的な電解質は、酸化物イオン伝導体であるイットリア ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) 安定化ジルコニア (YSZ) である<sup>1)</sup>。一般に、ジルコニア固体電解質の酸素イオン伝導度は安定化剤として用いられた陽イオンの半径に依存している<sup>2)</sup>。 $\text{Y}^{3+}$ と比較すると、 $\text{Sc}^{3+}$ の半径は  $\text{Zr}^{4+}$  に近似しており、酸化スカンジウム (スカンジウム  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) を固溶したジルコニア (ScSZ) の酸素イオン伝導度は YSZ よりも高い<sup>2)</sup>。SOFC の電解質として ScSZ を使用した場合には、8mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  安定化ジルコニア並の発電効率を  $200^\circ\text{C}$  低い作動温度で得ることができる<sup>3-13)</sup>。8~12mol% の  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  を固溶したジルコニアは高い酸素イオン伝導度を示すものの、室温では菱面体晶が安定であるので、冷却過程 ( $600\sim 700^\circ\text{C}$ ) において立方晶から菱面体晶への相転移が生じる問題点がある<sup>6, 14-17)</sup>。また、その焼結は一般に  $1400\sim 1600^\circ\text{C}$  で行われているので、電解質と電極との同時

焼成を可能にするためには電解質材料の焼結温度の制御が必要である。一方では、機械的強度及び信頼性の点から、安定化剤を減らした高強度な正方晶系の 3mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  部分安定化ジルコニア (3Y-TZP) を電解質に使用する検討も行われている<sup>18)</sup>。しかしながら、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  系では正方晶系のジルコニアに関する報告は少なく、正方晶系に属する 7 mol% 以下の  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  を含む組成領域の焼結体の物性は  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  系と比較し、明らかでなかった。そこで 7 mol% 以下の  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  を含む焼結体を常圧焼結及び HIP 処理により調製し、その性質について調べ報告した<sup>19-24)</sup>。

ここでは、10 mol%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  固溶ジルコニア固体電解質の焼結温度、結晶相、導電率に及ぼす  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  添加の影響<sup>25)</sup>、及び導電率の安定性、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を含有する 10 mol%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  固溶ジルコニア固体電解質の発電性能等<sup>26)</sup> をまとめる。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 試料の調製

$\text{ZrOCl}_2$  水溶液を  $100^\circ\text{C}$  で 168 時間加熱加水分解し生成した単斜晶水和ジルコニアゾルに対し、Bi 及び Sc の塩水溶液を加えた後、尿素の加水分解を用いて Bi 及び Sc 成分をジルコニアとともに沈殿物として添加後、水洗、分離、乾燥、 $600^\circ\text{C}$  1 時間仮焼、粉碎し、ジルコニア微粉末を調製した。10 mol%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  添加ジルコニア及びこれに Bi 成分を含有する微粉末は 49MPa で一軸加圧成形後、196MPa で CIP 成形し、 $900\sim 1400^\circ\text{C}$  で 1 時間大気中、電気炉にて焼結した。

\* 愛知工業大学 工学部 応用化学科 (豊田市)

\*\* 東邦ガス (株) 基盤技術研究部 (名古屋市)

## 2. 2 測定

得られた焼結体については, 密度 (アルキメデス法), 結晶相 (CuK $\alpha$ 線によるX線回折法, XRD), 室温での曲げ強度 (JIS-R1601 に準じた3点曲げ試験法) を測定した. 焼結体の微細組織は, 鏡面研磨後熱エッチングした試料を用いて走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した. 電気的特性として高温における導電率 (交流インピーダンス法) を測定した. また, 大気中1000°Cで2000時間まで保持し, 導電率の安定性を調べた. 発電試験には, 焼結した電解質板 (厚さ300 $\mu$ m) 上にアノード材料としてNiOをスクリーン印刷し, 所定温度で焼成し, またカソード材料としてLa<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub>と8YSZを重量比で8対2としたペーストをスクリーン印刷し, 1150°Cで焼成した試料を用いた. 発電試験は温度1000°Cにて行い, 燃料は3%加湿水素, 酸化剤には酸素を使用した.

## 3. 結果および考察

### 3. 1 スカンジア安定化ジルコニアの焼結及び結晶相に及ぼすBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加の影響

図1に, 10mol%のSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有する組成のジルコニア粉末成形体の焼結に及ぼす1mol% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加の影響を示す. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加しない場合 (10ScSZ) は, 高密度 (図1(a)) 及び見掛け気孔率 (図1(b)) の値から, 1300°Cでの焼結が必要である. 1mol%のBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加することにより (1Bi10ScSZ), 900~1000°Cにおいて急速に緻密化が進行し, 1000~1100°Cで見掛け気孔率がほぼ0%になり, 緻密化が完了することがわかる. これまでに易焼結性のジルコニア粉末を用いて, 7mol%以下のSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有する組成のジルコニアが1300°Cで緻密に焼結することを示したが<sup>20, 22</sup>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量が増えるにしたがい焼結性がやや低下する傾向が見られた. 1mol%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加により, 10mol%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>安定化ジルコニアの焼結温度を約200°C以上低下させることができた. これにより固体電解質と電極との同時焼成が可能になるものと考えられる.

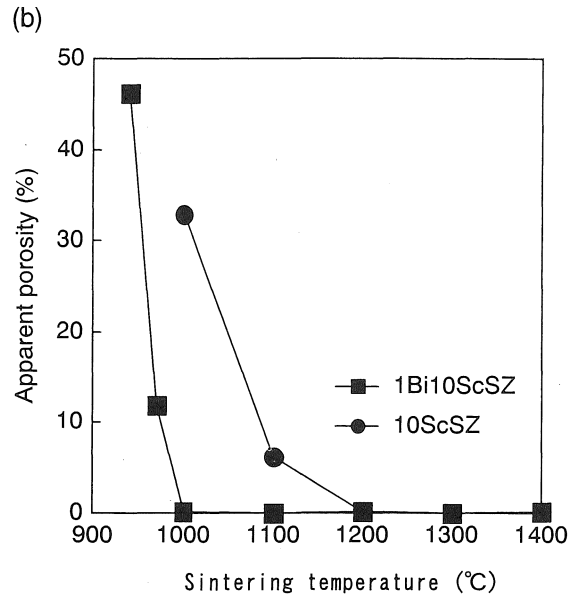
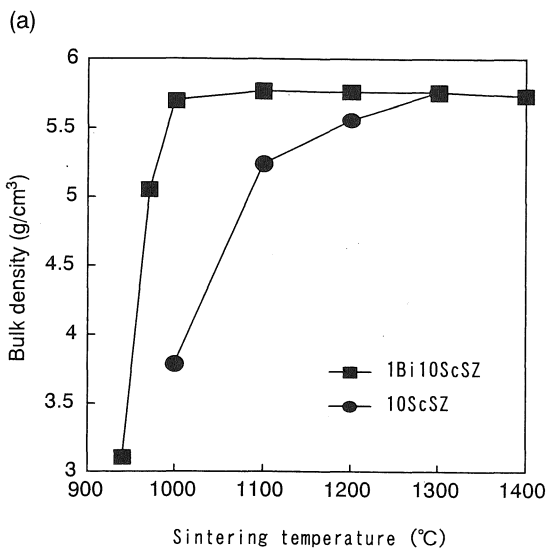


Fig. 1. (a) Bulk density and (b) apparent porosity for 1Bi10ScSZ and 10ScSZ sintered at 900 to 1400°C for 1 h.

図2に1000~1400°Cで焼結された1Bi10ScSZのX線回折パターンを示す. 1Bi10ScSZは, 1100, 1100°Cでは微量の単斜晶が共存するものの菱面体晶は見られず, 立方晶からなる焼結体であった. 1200°C以上ではほぼ立方晶単一相からなる焼結体が得られた.

図3は, 焼成温度1200°Cで得られた焼結体の結晶相に及ぼすBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量の影響を示す. 0.1mol%の添加では, 無添加の試料 (10ScSZ) とほとんど変化が無く菱面体晶である. 0.5mol%の添加の場合, わずかな立方晶を含む菱面体晶である. 1mol%の添加により, ほぼ完全に立方晶となることがわかった.

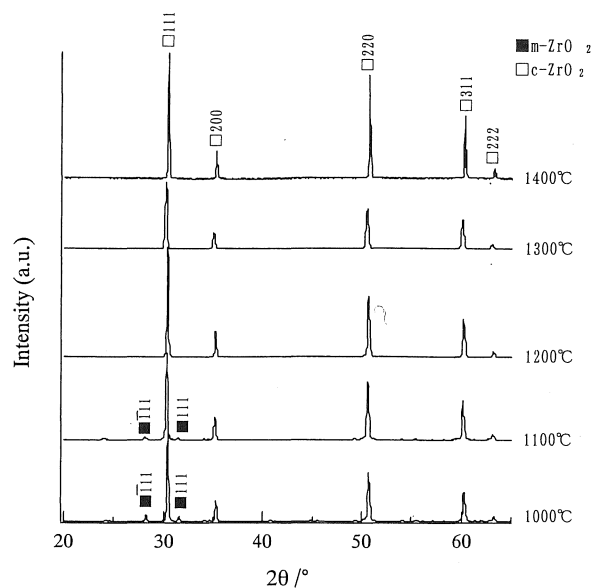


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of 1 mol% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 mol% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-codoped zirconia sintered at 1000 to 1400°C for 1 h.

これまでに、1 mol%の  $Gd_2O_3$ <sup>6)</sup> や  $CeO_2$ <sup>3)</sup>、1~10wt%の  $Al_2O_3$ <sup>10)</sup> の添加による立方晶から菱面体晶への相転移防止効果が報告されている。しかし  $Bi_2O_3$  の添加による相転移防止効果については報告がない。 $Bi_2O_3$  の添加は、低温焼結に加えて、立方晶から菱面体晶への相転移防止にも有効であることがわかった。

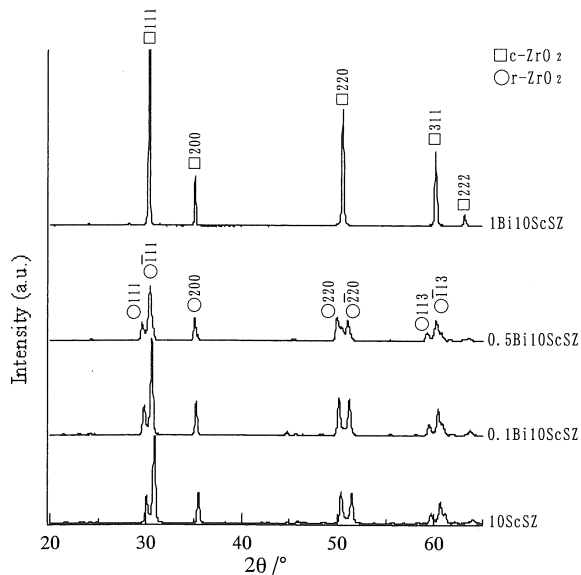
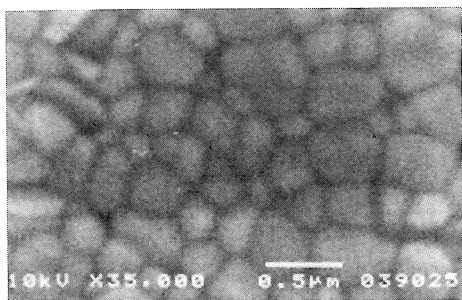


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of 10ScSZ and Bi10ScSZ doped with different amounts of  $Bi_2O_3$  sintered at 1200°C for 1 h.

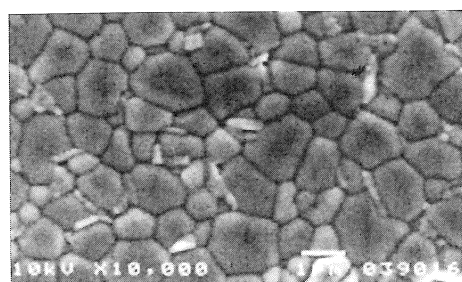
3. 2 スカンジア安定化ジルコニアの微構造に及ぼす  $Bi_2O_3$  添加の影響

図4に1Bi10ScSZ焼結体のSEM写真を示す。1000°Cにおける焼結体は、0.5μm以下の微細な粒子からなっている。1100°Cでは1μm以上に粒子が成長しており、少量の棒状の粒子の存在が見られた。1200°C、1300°Cと焼結温度が高くなるにつれて粒径は著しく増大した。また、粒界に形態の異なる小さな粒子の存在が確認された。

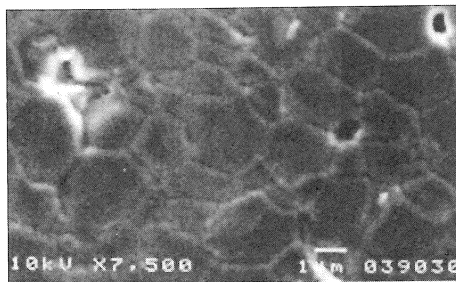
(a)



(b)



(c)



(d)

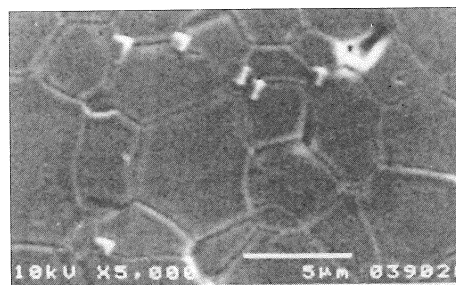


Fig. 4. SEM micrographs of the polished and thermally etched surfaces of 1Bi10ScSZ sintered at (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C, and (d) 1300°C for 1 h.

図5に、焼成温度に対する1Bi10ScSZ焼結体の粒径の変化を10ScSZと比較して示した。1200°C焼結体の粒径は2μm以上に達した。また、1400°Cでは著しい粒成長を示した。

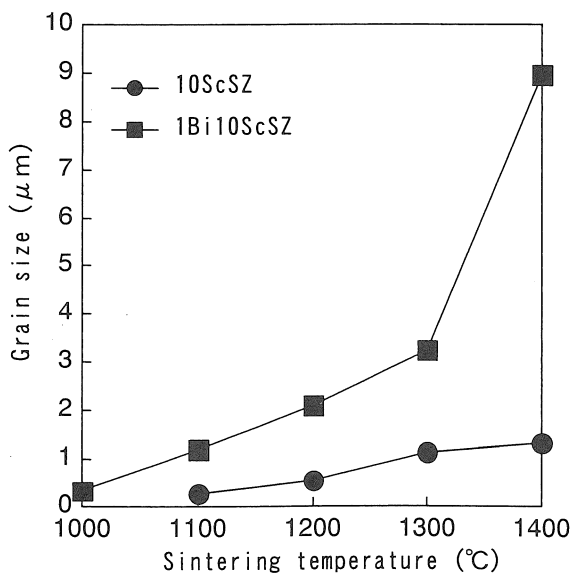


Fig. 5. Variation in measured grain size from thermally etched surface of 10ScSZ and 1Bi10ScSZ with sintering temperature.

3. 3 スカンジア安定化ジルコニアの導電率に及ぼす  $Bi_2O_3$  添加の影響

図6に1Bi10ScSZの導電率の温度依存性を示す。1000°Cにおける導電率は、1050°C焼結体では0.197S/cm、1200°C

焼結体では 0.330S/cm の値が得られた. 1200°C 焼結体 (1Bi10ScSZ) の導電率は, 菱面体晶への相転移を抑制するために 1wt%の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加し 1400°C で焼結された 11mol%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 安定化ジルコニア (11ScSZ1A) の導電率 0.280S/cm<sup>3</sup> よりも高い値を示しており, 良好な電気的特性を持つことがわかった.

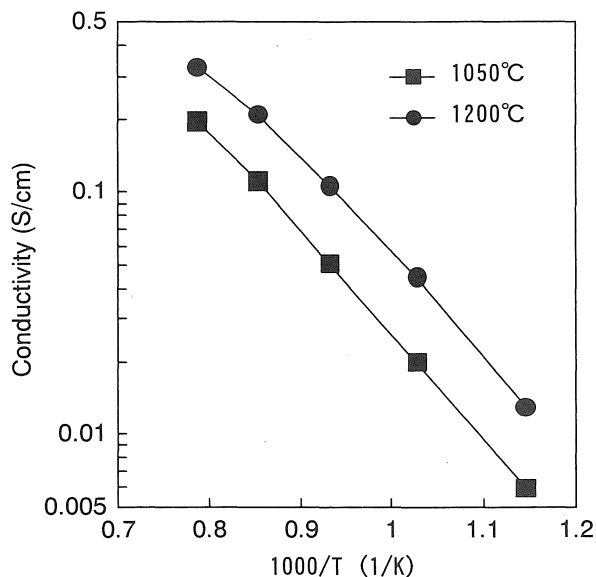


Fig. 6. Electrical conductivity of 1Bi10ScSZ sintered at 1050°C for 1 h and 1200°C for 1 h.

図7に 1000°C における導電率の長期安定性について試験した結果を示す. 1050°C 焼成サンプルでは, 初期値から 15%程度の導電率の低下が見られるが, 1200°C 焼成サンプルでは, 初期値から 6%程度の導電率の低下であり, それ以降はほぼ安定している. 1200°C 焼成サンプルの電解質材料としての安定性は良好と考えられる.

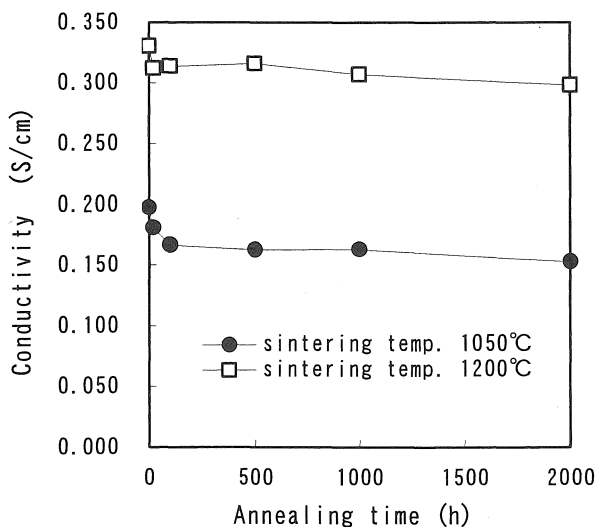


Fig. 7. Electrical conductivity change of 1Bi10ScSZ sintered at 1050°C for 1 h and 1200°C for 1 h on annealing at 1000°C in air.

### 3.4 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有スカンジウム安定化ジルコニア固体電解質の発電性能

図8に 1200°C 焼結体 (1Bi10ScSZ) を電解質板に使用した自立膜式セルの発電特性を示す. 燃料に 3%加湿水素, 酸化剤には酸素を使用したときの開放起電力は 1083mV の値が得られ, 理論起電力の値 1110mV よりわずかに低い値となった. 試作した電池の最高出力密度は 1.6W/cm<sup>2</sup> と, 導電率がほぼ同等の電解質 11ScSZ1A の 2 W/cm<sup>2</sup> と比較しやや低い値となった. これは, 燃料極の焼成温度を下げる目的で Ni 電極を使用したため, 従来のサーメット電極と比較し気孔率が低く, また粒成長のために十分な性能が得られなかったものと考えられる. しかしながら, 電池の試作により, 本電解質の有効性および可能性が明らかになった.

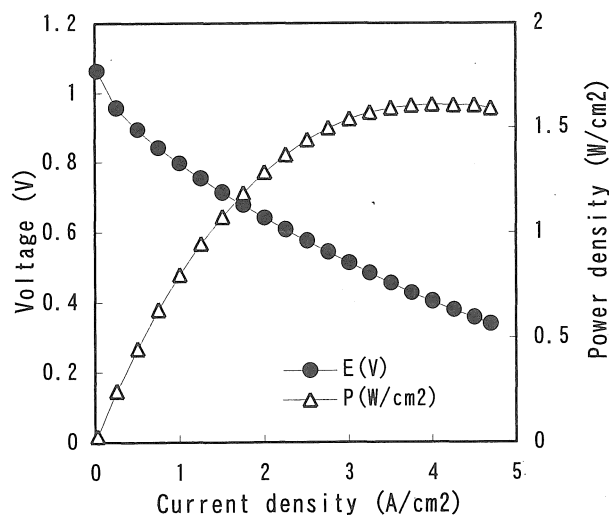


Fig. 8. The characteristics of I-V and power density of 1Bi10ScSZ sintered at 1200°C for 1 h.

### 4. おわりに

スカンジウム安定化ジルコニアの焼結, 微構造, 結晶相, 導電率に及ぼす Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加の影響について調べた. その結果, 1 mol%の Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加は, 10 mol%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶ジルコニア固体電解質の立方晶から菱面体晶への相転移の防止, 及び 1000~1200°C における低温焼結に有効であり, しかも 10 mol%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶ジルコニアの導電率にほとんど影響を及ぼさず, 10 mol%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶ジルコニアの高い導電率を保持できることを見いだした. 本技術は, SOFC の空気極, 燃料極と固体電解質との同時焼成を可能にする技術として有効であると考えられる.

本研究の一部は, 本学総合技術研究所平成 13~14 年度プロジェクト研究の助成金により行われた. ここに感謝の意を表す.

## 参考文献

- 1) S. P. S. Badwal and J. Drennan, *J. Mater. Sci.* **22** (1987) 3231.
- 2) D. W. Stricker and W. G. Carlson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48** (1965) 286.
- 3) K. Ukai, Y. Mizutani, M. Kawai, and Y. Nakamura, Proc. of 3<sup>rd</sup> Int. Fuell Cell Conf., Nagoya, Japan, 1999, pp.441-444.
- 4) O. Yamamoto, T. Kawahara, Y. Takeda, N. Imanishi and Y. Sakaki, Science and Technology of Zirconia V, Edited by S. P. S. Badwal, M. J. Bannister, and R. H. Hannink, Technomic, Lancaster, PA, U.S.A., 1993, pp.733-41.
- 5) O. Yamamoto, Y. Arati, Y. Takeda, N. Imanishi, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, *Solid State Ionics*, **79** (1995) 137.
- 6) T. Ishii, T. Iwata, and Y. Tajima, *Solid State Ionics*, **57** (1992) 153.
- 7) S. P. S. Badwal, *J. Mater. Sci.*, **22** (1987) 4125.
- 8) S. P. S. Badwal and J. Drennan, *Solid State Ionics*, **53-56** (1992) 769.
- 9) Y. Mizutani, M. Tamura, M. Kawai, and O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, **72** (1994) 271.
- 10) Y. Mizutani, M. Tamura, M. Kawai, K. Nomura, Y. Nakamura, and O. Yamamoto, Proc. of 4<sup>th</sup> Int. Symp. on SOFC (SOFC IV), Yokohama, Japan, 1995 (Ed. by M. Dokiya et al., Electrochem. Soc. Proc. Vol. 95-1, Electrochem. Soc. Inc., 1995) pp. 301-309.
- 11) Y. Mizutani, M. Kawai, K. Nomura, Y. Nakamura, and O. Yamamoto, Proc. of 5<sup>th</sup> Int. Symp. on SOFC (SOFC V), Pennington, NJ, U.S.A., 1997 (Ed. by S. C. Singhal et al., Electrochem. Soc. Proc. Vol. 97-40, Electrochem. Soc. Inc., 1997) pp. 196.
- 12) K. Nomura, Y. Mizutani, M. Kawai, and Y. Nakamura, and O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, **132** (2000) 235.
- 13) Y. Mizutani, M. Kawai, K. Nomura, and Y. Nakamura, Proc. of 6<sup>th</sup> Int. Symp. on SOFC (SOFC VI), Honolulu, Hawaii, U.S.A., 1999 (Ed. by S. C. Singhal and M. Dokiya, Electrochem. Soc. Proc. Vol. 99-19, Electrochem. Soc. Inc., 1999) pp.185-192.
- 14) L. Lefevre, *Ann. Chim.*, **8**, (1963) 117.
- 15) F. M. Spiridonov, L. N. Popova, R. Y. Popilskii, *J. Solid State Chem.*, **2**, (1970) 430.
- 16) R. Ruh, H. J. Garrett, R. F. Domagala, and V. A. Patel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** (1977) 399.
- 17) F. K. Moghadam, T. Yamashita, R. Sinclair, and D. A. Stevenson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (1983) 213.
- 18) S. Murakami, Y. Akiyama, N. Ishida, T. Yasuo, T. Saito and N. Furukawa, Proc. 2nd Int. Symp. SOFCs, Edited by F. Gross, P. Zegers, S. C. Singhal and O. Yamamoto, EUR addendum 1991, Commission of the European Communities, Luxembourg, 1991, pp. 59-95.
- 19) M. Hirano and E. Kato, *J. Ceram. Soc. Japan*, **105** (1997) 37.
- 20) M. Hirano, S. Watanabe, E. Kato, Y. Mizutani, M. Kawai, and Y. Nakamura, *Solid State Ionics*, **111** (1998) 161.
- 21) M. Hirano and E. Kato, *J. Mater. Sci.* **34** (1999) 1399.
- 22) M. Hirano, S. Watanabe, E. Kato, Y. Mizutani, M. Kawai, and Y. Nakamura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (1999) 2861.
- 23) M. Hirano, M. Inagaki, Y. Mizutani, K. Nomura, M. Kawai, and Y. Nakamura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** (2000) 2619.
- 24) M. Hirano, M. Inagaki, Y. Mizutani, K. Nomura, M. Kawai, and Y. Nakamura, *Solid State Ionics*, **133** (2000) 1.
- 25) M. Hirano, T. Oda, K. Ukai, and, Y. Mizutani, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** (2002) 1336.
- 26) M. Hirano, T. Oda, K. Ukai, and, Y. Mizutani, *Solid State Ionics*, **158** (2003) 215.

(受理 平成 15 年 4 月 30 日)