

## 高効率ジルコニア固体電解質型燃料電池の開発 (I) —高性能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 (I) —High Performance Scandia-Stabilized Zirconia Electrolyte—

平野正典\*, 織田隆之\*, 渡邊慎治\*, 鶴飼健司\*\*, 水谷安伸\*\*  
M. Hirano\*, T. Oda\*, S. Watanabe\*, K. Ukai\*\*, and Y. Mizutani\*\*

**Abstract** Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (scandia)-doped cubic zirconia electrolyte with high electrical conductivity sintered at low temperature and scandia-doped tetragonal zirconia electrolyte having improved mechanical strength were developed. 1 mol% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 mol% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped zirconia with cubic structure sintered at 1200°C had sufficient conductivity of 0.33 S/cm at 1000°C and did not show cubic-rhombohedral phase transformation. Dense zirconia ceramics fabricated by sintering at 1300°C for 1 h in air followed by hot isostatic pressing (HIP) at 196 MPa at 1450°C for 1.5 h in an Ar gas atmosphere, which consisted of submicrometer-sized grains of tetragonal phases and were stabilized with 5 and 6 mol% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, exhibited high strength (1330 MPa and 1140 MPa, respectively) and good conductivity (0.15 S/cm and 0.18 S/cm at 1000°C, respectively).

#### 1. はじめに

固体酸化物型燃料電池 (SOFC) は、900~1000°C の高温で作動するために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を有する。従来、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。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開発が進められている。

SOFC では電解質に酸化物イオン伝導体であるイットリア (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 安定化ジルコニア (YSZ) が従来一般的に使用されている<sup>1)</sup>。ジルコニア固体電解質の酸素イオン伝導度は安定化剤である陽イオン半径に依存する<sup>2)</sup>。Sc<sup>3+</sup>の半径は Zr<sup>4+</sup>に近似しており、酸化スカンジウム (スカンジウム Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を固溶したジルコニア (ScSZ) は高い酸素イオン伝導度を示す<sup>2)</sup>。ScSZ を SOFC の電解質として使用した場合には、作動温度を 200°C 下げても 8mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 安定化ジルコニア並の発電効率が可能で<sup>3)</sup>、種々検討されてきた<sup>3-13)</sup>。しかしながら、8~12mol%の Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 (600~700°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 1400~1600°C で行われている。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低温焼結化が必要である。一方、一部の研究機関では機械的強度および信頼性を考慮して、安定化剤を減らした高強度な正方晶系の 3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 部分安定化ジルコニア (3Y-TZP) を電解質に使用している<sup>18)</sup>。これに対し、Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 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 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含む組成領域の焼結体の物性は Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 系に比較し、明らかでなかった。そこで 7 mol%以下の Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含む焼結体を調製し、その性質について調べ検討してきた<sup>19-24)</sup>。

本稿では、10 mol%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶ジルコニア固体電解質の焼結温度、結晶相、導電率におよぼす Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加の影響<sup>25)</sup>、および 7 mol%以下の Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含む正方晶系のジルコニア固体電解質の HIP 処理による高強度化について検討した結果<sup>23, 24)</sup>をまとめる。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 試料の調製

ZrOCl<sub>2</sub> 水溶液を 100°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、Bi および Sc の塩水溶液を加えた後、尿素の加水分解を用いて Bi および 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°C 1 時間仮焼、粉碎し、ジルコニア微粉末を調製した。10 mol%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加ジルコニアおよびこれに Bi 成分を加えた微粉末は 49MPa で一軸加圧成形後、196MPa で CIP 成形し、900~1400°C で 1 時間大気中にて焼結した。また 7 mol%以下の Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含むジルコ

\* 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)

ニア微粉末については 49MPa で一軸加压成形後, 196MPa で CIP 成形し, 1300°C で 1h 予備焼成した. 予備焼結体は, Ar ガスを媒体として, 196MPa で 1300°C および 1450°C にて 1.5 時間 熱間等方圧加工 (HIP) 処理した.

## 2. 2 測定

得られた焼結体については, 密度 (水中アルキメデス法), 結晶相 (CuK $\alpha$ 線による X 線回折法, XRD), 高温における導電率 (交流インピーダンス法), 室温での曲げ強度 (JIS-R1601 に準じた 3 点曲げ試験法), 破壊靱性値 (JIS-R1607 に準じた SEPB 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.

## 3. 結果および考察

### 3. 1 立方晶スカンジウム安定化ジルコニアの低温焼結および立方晶-菱面体晶相転移の抑制

図 1 に 1mol%Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10mol%Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-89mol%ZrO<sub>2</sub> 組成 (1Bi10ScSZ) のジルコニア微粉末の焼結挙動を示す. 1000~1100°C で見かけ気孔率がほぼ 0% になり, 十分に焼結していることがわかる. また 900~1000°C において急速に緻密化が進行している. これまでに易焼結性のジルコニア粉末を用いて, 7 mol% 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が 200°C 以上低下した. 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.

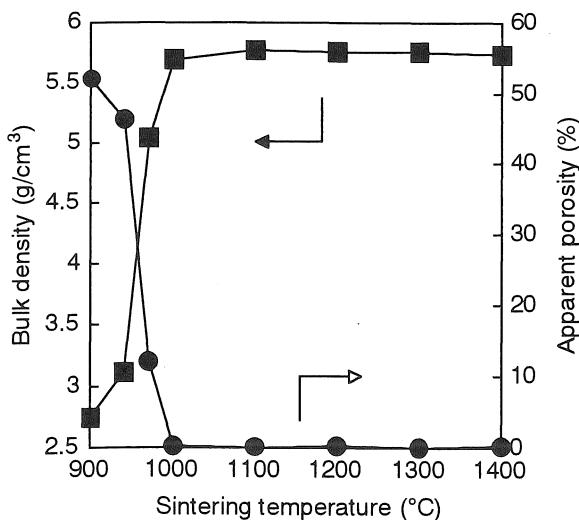


Fig. 1. Bulk density and apparent porosity of 1 mol% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 mol% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped zirconia sintered at 900 to 1400°C for 1 h.

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が, 菱面体晶は見られず, 立方晶からなる焼結体である. 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. これまでに, 1 mol% の Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>6)</sup> や CeO<sub>2</sub><sup>3)</sup>, 1~10wt% の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加による相転移防止効果については報告がない. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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.

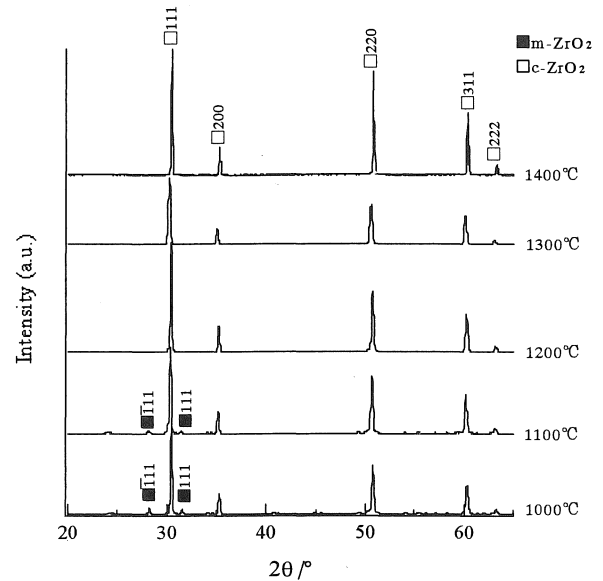


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of 1 mol% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 mol% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped zirconia sintered at 1000 to 1400°C for 1 h.

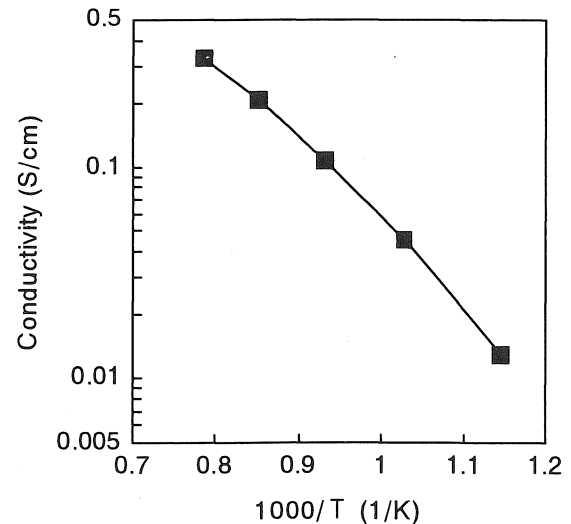


Fig. 3. Electrical conductivity of 1 mol% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10 mol% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped zirconia sintered at 1200°C for 1 h.

### 3. 2 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有立方晶スカンジウム安定化ジルコニアの導電率

図 3 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。なお SEM 観察の結果、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の添加により、1200°C 焼結体の粒径は 2 $\mu\text{m}$  以上に達した。菱面体晶への相転移を抑制するために 1wt% の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を添加し 1400°C で焼結された 11mol% $\text{Sc}_2\text{O}_3$  安定化ジルコニア (11ScSZ1A) の 0.280S/cm の値<sup>3)</sup> と 1200°C 焼結体 (1Bi10ScSZ) はほぼ同等の値を示しており、良好な電気特性を示すことがわかった。さらに発電特性などを含め詳細な調査・検討が必要であるが、本材料は、SOFC の電解質として求められる電気特性を十分満足しているのではないかと考えられる。

### 3.3 スカンジア固溶正方晶ジルコニア HIP 処理体の微構造と性質

正方晶系のジルコニアに対する HIP 処理の効果は、例えば  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  系  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$  系およびこれらに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含有する系において報告されている<sup>26-33)</sup>。本実験において、1300°C および 1450°C で HIP 処理された 3~7 mol% の  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  を含むジルコニア焼結体は理論密度に達した。焼結体の主結晶相は X 線回折結果より正方晶であり、7 mol% の  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  を含む焼結体 (7ScSZ) は微量の立方晶も含んでいた。3mol% の  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  を含む焼結体 (3ScSZ) は極めてわずかの単斜晶を含んでいたが、5mol% 以上の  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  を含む焼結体では単斜晶は観察されなかった。

HIP 処理された焼結体の SEM による微構造観察結果より、 $\text{Sc}_2\text{O}_3$  含有量と焼結体の結晶粒径の関係を図 4 に示す。1450°C で HIP 処理された 7 mol% の  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  を含むジルコニア焼結体を除いて粒径は 1 $\mu\text{m}$  以下であった。1300°C HIP 処理体は 0.5 $\mu\text{m}$  以下の微細な粒子からなっていた。 $\text{Sc}_2\text{O}_3$  含有量が増えると粒径およびそのばらつきも増大し、大きな粒子と小さな粒子が混在する焼結体組織となった。

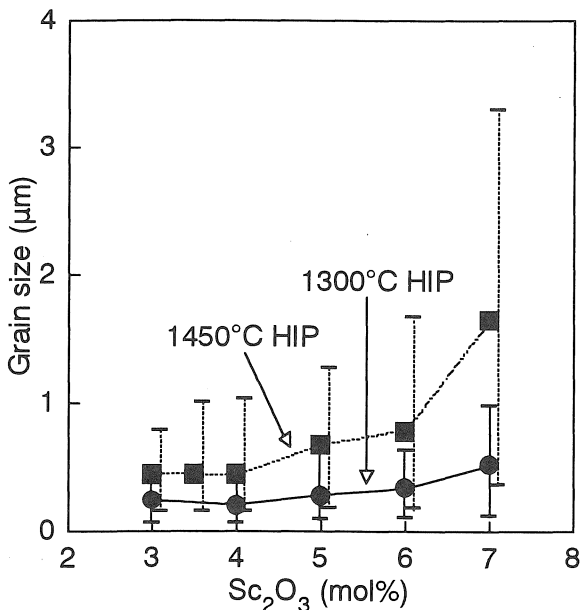


Fig. 4. Variation in measured grain size for thermally etched surface of  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ -doped zirconia polycrystals HIPed at 1300°C and 1450°C with the  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  content.

図 5 に 3~7 mol% の  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  を含むジルコニア HIP 処理体の破壊靱性値 (臨界応力拡大係数  $K_{Ic}$ ) を示す。3~4 mol% の  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  を含む HIP 焼結体では 5.6~5.9 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  であり、3mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$  正方晶ジルコニア (3YTZP) の 4.6 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ <sup>9)</sup> よりも高い値を示した。

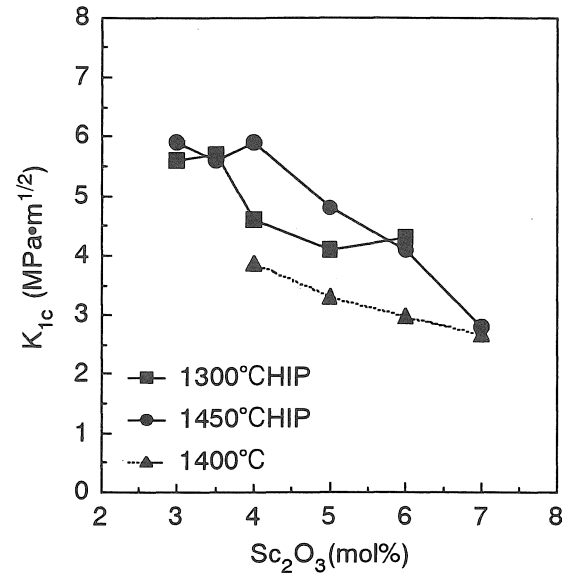


Fig. 5. Fracture toughness of  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ -doped zirconia polycrystals sintered at 1400°C, and HIPed at 1300°C and 1450°C versus  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  content.

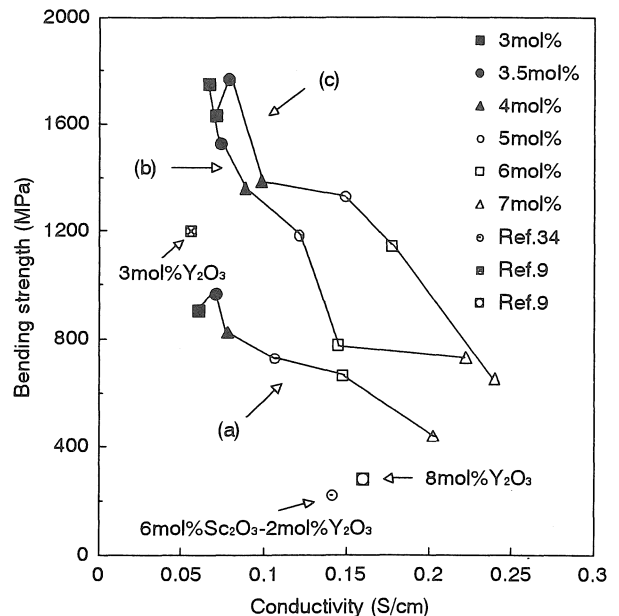


Fig. 6. Relationship between bending strength and electrical conductivity at 1000°C for  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ -doped zirconia polycrystals (a) sintered at 1300°C, (b) HIPed at 1300°C and (c) HIPed at 1450°C, and some of reported data on zirconia ceramics prepared by sintering under normal pressure<sup>9)</sup> and by HIP<sup>34)</sup> (electrical conductivity in ref. 34 is the value measured at 900°C).

図6に3~7 mol%の $\text{Sc}_2\text{O}_3$ を含むジルコニアのHIP処理体の導電率と3点曲げ強度の関係を示す。1300°Cおよび1450°CのHIP処理により機械的強度が格段に向上している。HIP処理体は常圧焼結体の約2倍近い高強度を示し、5mol%以下の $\text{Sc}_2\text{O}_3$ を含む焼結体においてHIP処理による強度の向上が著しい。6, 7mol%の $\text{Sc}_2\text{O}_3$ を含むジルコニアHIP処理体は強度に加え導電率も8 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ 安定化ジルコニア(8YSZ)よりも高い値を示し、自立膜式平板型セルの電解質として検討に値する特性を有することが明らかとなった。しかしながら8YSZと同様に1000°Cにおける導電率の長期安定性(経時変化)など検討すべき課題もある。

#### 4. おわりに

1 mol%の $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の添加は、10 mol% $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 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、および1000~1200°Cの低温焼結に有効であり、しかも $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 固溶ジルコニアの導電率にほとんど影響をおよぼさず、10 mol% $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 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。この技術は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。また、HIP処理により、7 mol%以下の $\text{Sc}_2\text{O}_3$ を含む正方晶系のジルコニア固体電解質の著しい高強度化が達成されることを確認した。同時に3~7 mol%の $\text{Sc}_2\text{O}_3$ を含む正方晶系のジルコニア焼結体の物性が明らかとなった。この組成領域の焼結体は、極めて高強度でしかも3Y-TZPよりも一段と高い導電率(8YSZ同等以上)を持つので、組成を選択すれば自立膜式平板型セルの固体電解質の厚さをより一層薄くすることが可能で、高効率な固体電解質となりうると考えられる。

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る。

#### 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 Intern. 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.*, in press.
- 26) K. Tsukuma and M. Shimada, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64** (1985) 310.
- 27) M. Hirano and H. Inada, *J. Ceram. Soc. Japan*, **99** (1991) 23.
- 28) K. Tsukuma, K. Ueda, and M. Shimada, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (1985) C4.
- 29) K. Tsukuma, K. Ueda, K. Matsushita, and M. Shimada, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (1985) C56.
- 30) M. Hirano, T. Matsuyama, H. Inada, I. Suzuki, H. Yoshida, and M. Machida, *J. Ceram. Soc. Japan*, **99** (1991) 191.
- 31) M. Hirano, T. Matsuyama, H. Inada, I. Suzuki, H. Yoshida, and M. Machida, *J. Ceram. Soc. Japan*, **99** (1991) 395.
- 32) M. Hirano and H. Inada, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (1991) 606.
- 33) M. Hirano and H. Inada, *J. Mater. Sci.*, **27** (1992) 3511.
- 34) M. Shimada and H. Takizawa, "High Ionic Conductivity and High Fracture Strength of Ytria-and Scandia-Doped Cubic Zirconia/Alumina Composites," pp. 2599-2604 in Ceramics: Charting the Future, Edited by P. Vincenzini, Techna Srl, 1995.

(受理 平成14年4月10日)