

# 固体酸化物形燃料電池への適用を目指したセラミックス材料の調製

新島聖治\*, 橋本典嗣\*, 山本佳嗣\*\*, 稲垣順一\*

## Preparation of Ceramics Materials Aimed at Applying to Solid Oxide Fuel Cells

Seiji NIIJIMA, Noritsugu HASHIMOTO, Yoshitsugu YAMAMOTO  
and Jun-ichi INAGAKI

Ceria-based ceramics have been expected as one of the most promising materials for low-temperature-operating solid oxide fuel cells (SOFC). In the present study,  $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-y}$  and  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$  ceramics were prepared by a conventional solid-state reaction. The mechanical and thermal properties of these ceramics were investigated and compared with that of 8 mol%  $Y_2O_3$  stabilized  $ZrO_2$  (YSZ), which has been used as a conventional solid electrolyte for high-temperature-operating SOFC.

Key words : Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), Ceria-based Ceramics,  $Y_2O_3$  Stabilized  $ZrO_2$  (YSZ), Bending Strength, Thermal Expansion Coefficient

### 1. はじめに

近年、地球環境への関心の高まりから、燃料電池が次世代の発電システムとして注目されている。燃料電池は、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するため、熱機関と比較して理論的に高効率の発電が期待でき、更に、排ガス、騒音、振動が非常に少なく、環境適応性に優れた発電システムである。

燃料電池は電解質の種類によっていくつかに分類されるが、中でも部材の全てをセラミックス材料で構成する固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) は、各種燃料電池の中で最も高い発電効率 (50 %以上) と燃料適応性があり、高い優位性を持つ<sup>1)</sup>。しかしながら、作動温度が 900~1000 °C と高温であるため、起動・停止に長時間を要することや、構成材料の耐久性、性能低下や高コスト等といった点で問題がある。そのため、600~800 °C 程度の低温で作動可能な SOFC

の開発が望まれており、国内外で活発な研究開発が行われている<sup>2-4)</sup>。そのような背景のもと、低温作動 SOFC 用電解質として注目を集めているのがジルコニアドープセリア ( $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-y}$ ) 及びガドリニアドープセリア ( $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ ) などのセリア ( $CeO_2$ ) 系固体電解質である<sup>5-7)</sup>。

本研究では、これらセリア系固体電解質を従来の固相反応法によって調製することを試み、その機械的及び熱的特性について評価を行った。また、従来の高温作動 SOFC 用電解質であるイットリア安定化ジルコニア (Yttria Stabilized Zirconia, YSZ) 固体電解質についても同様の方法で調製し、セリア系固体電解質との比較を行った。

### 2. 実験方法

#### 2. 1 試料調製

##### 2. 1. 1 プレス成形による試料調製

図 1 にプレス成形による試料調製のフローチャートを示す。

セリア系試料として、ジルコニアドープセリア

\* 窯業研究室材料開発グループ

\*\* 窯業研究室伊賀分室

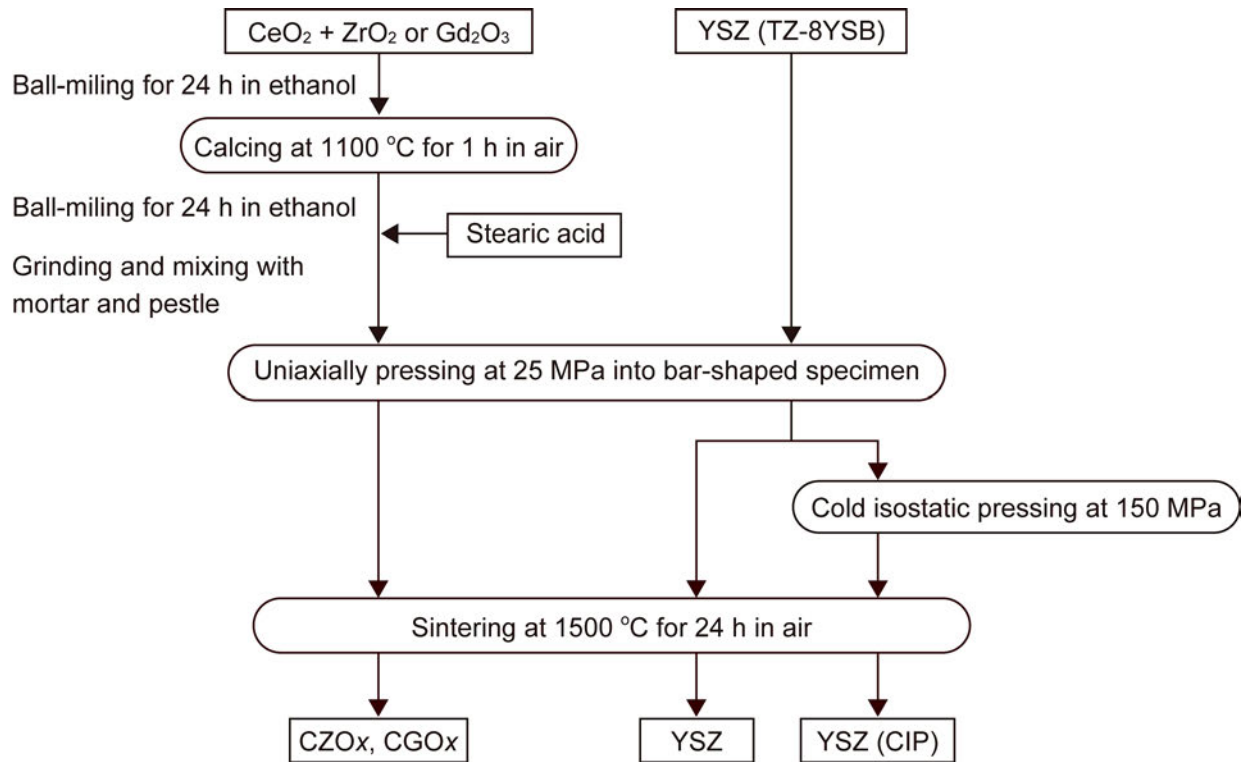


図 1 プレス成形による試料調製のフローチャート

$Ce_{1-x}Zr_xO_{2-y}$  (CZO<sub>x</sub>,  $x = 0-0.3$ ) 及びガドリニアドープセリア  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$  (CGO<sub>x</sub>,  $x = 0-0.3$ ) を調製した。所定量秤量したセリア (CeO<sub>2</sub>) とジルコニア (ZrO<sub>2</sub>) もしくはガドリニア (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) をプラスチック製ポットに入れ, 異なる大きさの ZrO<sub>2</sub> ボール (φ 10 mm, 5 mm) を用いて 24 時間エタノール中で湿式粉碎した。試料を乾燥させた後, 1100 °C で 1 時間仮焼し, さらに 24 時間エタノール中で湿式粉碎した。その後, 試料を 110 °C で乾燥させ, 5 mass% のバインダー (ステアリン酸) を添加・混合した後, プレス圧 25 MPa で一軸加圧することにより 80 mm × 10 mm × 3 mm の板状に成形した。得られた成形体を大気中 1500 °C (昇温速度 100 °C / h) で 24 時間焼成した。

次に, 市販の YSZ (8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, 東ソー製 TZ-8YSB) を用い, 同様の手順で板状焼結体を調製した。一方で, プレス成形後, 冷間等方静水圧加圧 (Cold Isostatic Pressing, CIP) を行い, 同様に焼成した試料も調製した。CIP 処理の圧力媒体は蒸留水とし, 条件は 150 MPa で 1 分間とした。

## 2. 1. 2 鋳込み成形による試料調製

図 2 に鋳込み成形による試料調製のフローチャートを示す。

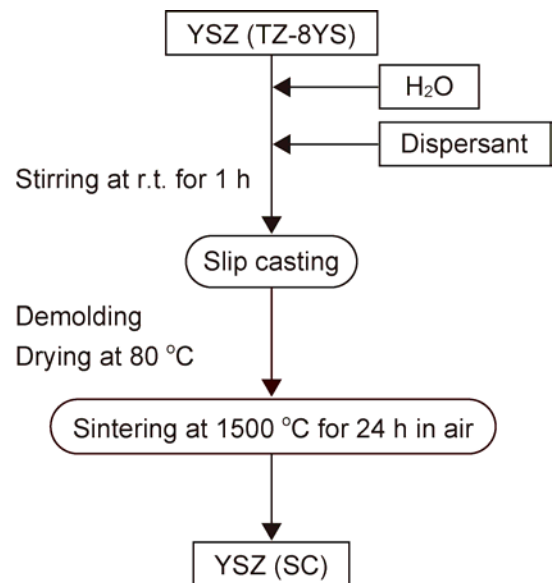


図 2 鋳込み成形による試料調製のフローチャート

市販の 8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (YSZ, 東ソー製 TZ-8YSB) 70 g に蒸留水 40 ml と分散剤 (東亜合成製 A-6114) を加え, 1 時間攪拌してスラリーを調製した。得られたスラリーを石膏型に流し込み, 30 分後に脱型し成形体を得た。得られた成形体を十分に乾燥させた後, 大気中 1500 °C (昇温速度 100 °C / h) で 24 時間焼成した。

## 2. 2 試料のキャラクタリゼーション及び機械的と熱的特性の評価

構成相及びZrもしくはGdのセリアへの固溶を確認するために、X線回折測定(XRD, CuK $\alpha$ 線)を行った。また、試料の微細構造を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。さらに、吸水率(煮沸法)、嵩密度(アルキメデス法)及び真密度を測定することにより試料の緻密具合を評価した。

機械的特性の評価として、3点曲げ強度を測定した。JIS R 1601に準拠し、約65 mm $\times$ 約6 mm $\times$ 約2 mmの試験片を支点間距離40 mm、クロスヘッドスピード0.5 mm/sの条件で測定した。

熱的特性の評価として、試料の線熱膨張係数を測定した。温度範囲は室温から1000 $^{\circ}$ Cまで、昇温速度は5 $^{\circ}$ C/minとした。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 セリア系試料

図3にCZO0.3, CGO0.3及びCeO $_2$ のX線回折パターンを示す。それぞれCe $_{0.7}$ Zr $_{0.3}$ O $_{2-y}$ , Ce $_{0.7}$ Gd $_{0.3}$ O $_{2-y}$ 及びCeO $_2$ に帰属される単相の回折ピークが見られた。

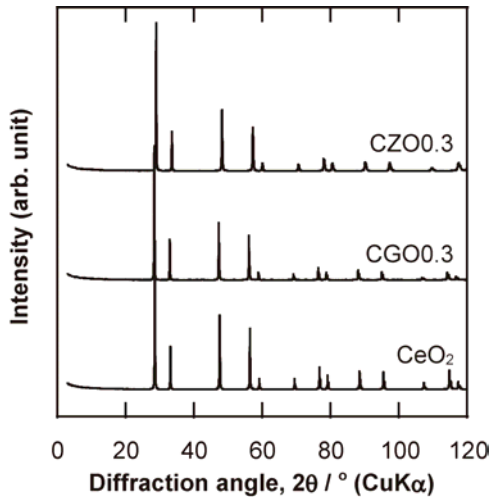


図3 CZO0.3, CGO0.3及びCeO $_2$ のXRDパターン

次に $2\theta = 28^{\circ}$ 付近のピーク位置の $x$ に伴う変化を図4に示す。CZO $_x$ については、 $x$ の増加に伴ってピーク位置は高角度側へシフトし、一方、CGO $_x$ については、低角度側へシフトした。この結果は、CeイオンよりもZrイオンのイオン半径が小さいこと、あるいはGdイオンのイオン半径が大きいことに起因し、どちらも線形的な変化で

あることから、本研究の組成範囲で固溶体が調製できていることが確認できた。

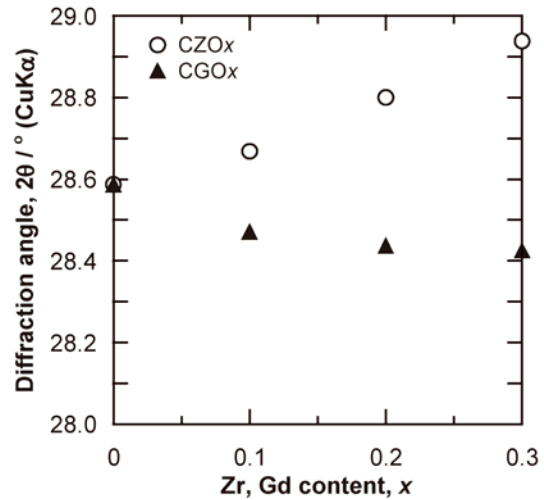


図4 回折角度とZr, Gd固溶量 $x$ の関係

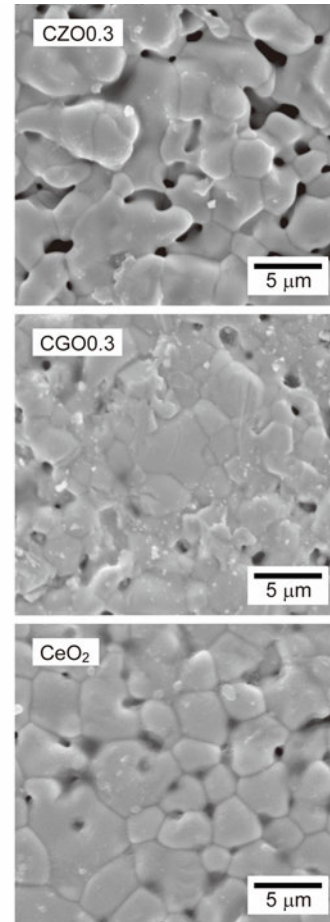


図5 CZO0.3, CGO0.3及びCeO $_2$ の表面SEM像

次にCZO0.3, CGO0.3及びCeO $_2$ の表面SEM像を図5に示す。また、本研究にて調製したセリア系試料の吸水率、曲げ強度及び800 $^{\circ}$ Cにおけ

表 1 セリア系試料の物性

Sample	Water absorptivity / %	Bending strength / MPa	Thermal expansion coefficient @ 800 °C / $10^{-6}K^{-1}$
CeO <sub>2</sub>	1.15	31.77	11.66
CZO0.1	6.61	25.15	12.85
CZO0.2	6.39	28.37	13.18
CZO0.3	2.82	74.89	12.41
CGO0.1	5.72	18.99	11.78
CGO0.2	5.50	20.74	11.33
CGO0.3	1.57	68.62	11.92

る線熱膨張係数を表 1 に示す。各試料とも無数の小さな孔の存在が確認でき、緻密化がまだ十分でないことが分かる。このことは、表 1 及び図 6 に示す吸水率の結果からも分かる。吸水率は、CZO<sub>x</sub>、CGO<sub>x</sub> 共に  $x = 0.1$  のとき大きくなるものの、Zr もしくは Gd の固溶量が増加するにつれて小さくなった。さらに、嵩密度と真密度より求めた相対密度も同様の傾向を示した。これらのことから、更なる緻密化を目指すには焼成条件や原料の粉碎条件等の最適化が必要であると思われる。

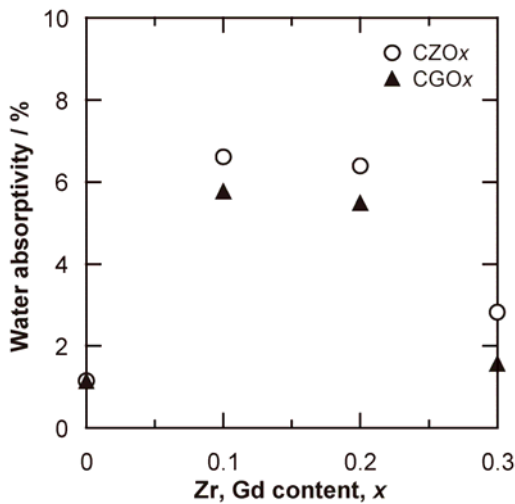


図 6 吸水率と Zr, Gd 固溶量  $x$  の関係

CZO<sub>x</sub> 及び CGO<sub>x</sub> の曲げ強度の Zr, Gd 固溶量依存性を図 7 に示す。一般的に、従来の固体電解質である YSZ の曲げ強度は数百 MPa であり、表 1 から分かるように、本研究のセリア系試料はそれに比べると一桁小さい値となった。この理由として、緻密化が不十分であることが考えられる。

一例として、CZO0.3 の線熱膨張曲線を図 8 に示す。線熱膨張曲線には、相転移などによる特異

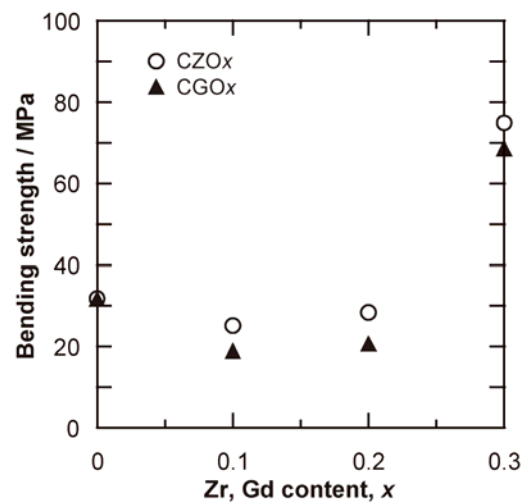


図 7 曲げ強度と Zr, Gd 固溶量  $x$  の関係

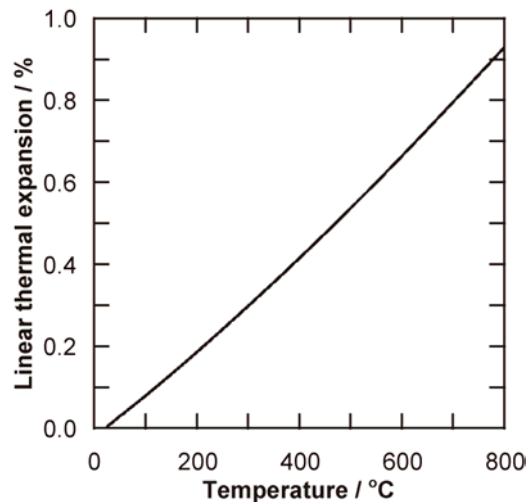


図 8 CZO0.3 の線熱膨張曲線

的な膨張は見られなかった。また、全ての CZO<sub>x</sub> 及び CGO<sub>x</sub> についても異常膨張は認められなかった。表 1 に示すように、800 °C における線熱膨張係数は CZO 系で  $12 \sim 13 \times 10^{-6} K^{-1}$  程度、CGO 系で  $11 \sim 12 \times 10^{-6} K^{-1}$  程度で大きい値であった。

表 2 様々な方法で調整した YSZ の物性

Sample	Water absorptivity / %	Bending strength / MPa	Thermal expansion coefficient @ 800 °C / 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
YSZ	0.17	160.86	9.96
YSZ(CIP)	0.06	209.04	9.43
YSZ(SC)	0.08	181.74	10.31

### 3. 2 イットリア安定化ジルコニア

図 9 に一例として、プレス成形により得られた YSZ の表面 SEM 像を示す。前述のセリア系試料と比較して、孔の少ない緻密な焼結体であることが確認できた。

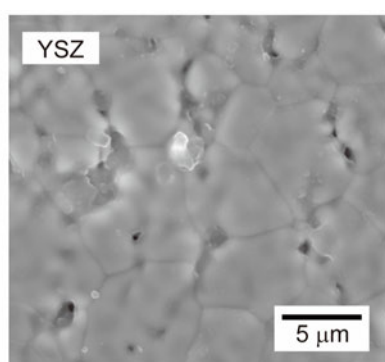


図 9 プレス成形により得られた YSZ の表面 SEM 像

表 2 に様々な方法で調製した YSZ の吸水率、曲げ強度及び 800 °C における線熱膨張係数を示す。吸水率は 0.17 % 以下であった。また、プレス成形した試料を CIP 処理することにより焼結性が向上すること、簡便な鑄込み成形を用いても緻密な焼結体を得られることも確認できた。一方、プレス成形により得られた試料の吸水率が他のものよりも若干大きかったのは、予め原料に添加されているバインダーによる影響であると考えられる。

次に、YSZ の曲げ強度は、前述のセリア系試料と比較して数倍の大きさであった。また、YSZ の線熱膨張は、セリア系試料と同様に相転移などによる異常膨張はなく、800 °C における線熱膨張係数は、9~10×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> 程度であった。

### 4. まとめ

ジルコニアドーパセリア (Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub>)、ガドリニアドーパセリア (Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub>) 及びイットリア安定化ジルコニア (YSZ) の焼結体の調製を行い、その機械的及び熱的特性を測定した。

Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub> と Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub> は、緻密な焼結体を得られず、焼成条件や原料の粉碎条件等の最適化が必要である。YSZ は、簡便な鑄込み成形を用いてもプレス成形と遜色のない焼結体を得ることができた。今後、セリア系試料については、緻密な焼結体を調製し、固体電解質としての性能も評価する必要がある。

### 参考文献

- 1) Feng-Yun Wang, et al. : “Study on Gd and Mg co-doped ceria electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells”, Catal. Today, 97, p189-194 (2004)
- 2) F.M.B. Marques, et al. : “Electrical Properties of Ceria-Doped Yttria”, J. Am. Ceram. Soc., 74[3], p598-605 (1991)
- 3) S. Dikmen, et al. : “Hydrothermal synthesis and properties of Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> solid solutions”, Solid State Ionics, 126, p89-95 (1999)
- 4) K. Kobayashi, et al. : “Supported Zr(Sc)O<sub>2</sub> SOFCs for reduced temperature prepared by electrophoretic deposition”, Solid State Ionics, 152-153, p591-596 (2002)
- 5) N. Izu, et al. : “Resistive Oxygen Gas Sensors Using Ceria-Zirconia Thick Films”, J. Ceram. Soc. Japan, Supplement 112-1, PacRim5 Special Issue, pS535-S539 (2004)
- 6) B.C.H. Steele : “Appraisal of Ce<sub>1-y</sub>Gd<sub>y</sub>O<sub>2-y/2</sub> electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C”, Solid State Ionics, 129, p95-110 (2000)
- 7) Z. Tianshu, et al. : “Ionic conductivity in the CeO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system (0.05≤Gd/Ce≤0.4) prepared by oxalate coprecipitation”, Solid State Ionics, 148, p567-573 (2002)