

# 電解質材料の信頼性向上に関する研究

(産業技術総合研究所) ○野村勝裕、竹内友成、蔭山博之、宮崎義憲

## Study on the Improvement in Reliability of Electrolyte Materials for SOFC

○ K. Nomura, T. Takeuchi, H. Kageyama, and Y. Miyazaki  
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) - Kansai  
1-8-31, Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577, Japan

The recent research and development (R&D) activities on Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) at AIST-Kansai are reviewed. In order to develop more reliable electrolyte materials, the aging effects of their electrochemical properties have been investigated from a viewpoint of crystallography. To make clear the electrical conduction characteristics of component materials under SOFC operation conditions, a 'charge carrier map' has been studied; the map shows the predominant electric charge carrier as functions of oxygen partial pressure,  $P_{O_2}$ , hydrogen partial pressure,  $P_{H_2}$ , and temperature. The Spark-plasma sintering (SPS) method has been applied to the electrolyte and interconnector materials for SOFC as an advanced sintering process.

### 1. 緒言

固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell : SOFC) の早期導入及び用途拡大のための支援技術として、電池を構成するコンポーネント材料の信頼性向上及び高性能化技術が必要とされている。この様な状況の中、独立行政法人産業技術総合研究所-関西センター (旧工業技術院-大阪工業技術研究所) は、コンポーネント材料の信頼性向上に資するべく、平成 11 年度から 12 年度にかけてニューサンシャイン計画に参画し、SOFC のコンポーネント (電解質) の耐久性評価・解析手法として、導電率測定及び結晶構造解析 (X 線リートベルト解析、ラマン分光法) を検討し、これら手法を組み合わせ用いることが有効であることを見出した。また、コンポーネントの新規作製技術として通電焼結 (Spark-plasma sintering : SPS) 法を検討し、通常の電気炉を用いた場合に比べて数百℃低温で、かつ極めて短時間 (数分) で、電解質及びインターコネクタに適用可能な高強度、緻密焼結体を得られることを報告している。<sup>1,2)</sup> 平成 13 年度においては、セリア系電解質について導電特性の経時変化の検討を開始するとともに、コンポーネント材料の導電を支配する電荷担体を酸素分圧、水素分圧及び温度の関数として図示する手法として、電荷担体マップの作成について検討を行った。<sup>3)</sup> さらに、平成 14 年度からは「電解質材料の信頼性向上に関する研究」というテーマで研究を開始した。本講演では、平成 13 年度の研究成果を中心に報告する。

## 2. 導電特性の経時変化の研究

SOFCのキーコンポーネントの一つである電解質材料は、電池運転条件下において、準安定相から安定相への相変化等により導電特性が時間とともに変化し、その結果、発電特性の変化を引き起こす場合がある。我々は、高い信頼性を持つ生活密着型SOFCの開発に資するため、ジルコニア系、セリア系等の電解質材料について、種々の雰囲気下での導電特性劣化機構の解明を進めている。具体的には、導電率の経時変化測定、リートベルト法によるX線結晶構造解析、ラマン分光法による微細構造解析等を行い、結晶構造とイオン導電性の相関を詳細に検討している。

導電特性の経時変化の一例として、図1に $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$  (以下SDC) 焼結体の空气中、 $1000^\circ\text{C}$ での導電率の経時変化を示す。測定に用いた試料は、阿南化成(株)製SDC粉末を、通常の電気炉を用い、空气中、 $1600^\circ\text{C}$ で2時間焼成して得たもので、相対密度は96%である。保持開始から120時間までの間に、導電率は $0.285\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ から $0.276\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ まで僅かに(3.2%)低下したが、120時間以降1000時間まで、導電率の経時変化は見出されなかった。保持前後で、導電率のアレニウスプロットの傾きに変化は見出されなかった。測定前後のX線回折パターンにも変化は見出されなかった。これらのことから、空气中、 $1000^\circ\text{C}$ の条件下でSDC(立方晶: $Pm\bar{3}m$ )は熱力学的安定相であり、その結果、(保持開始直後の約100時間を除き)導電率の経時変化が見出されなかったと推定される。

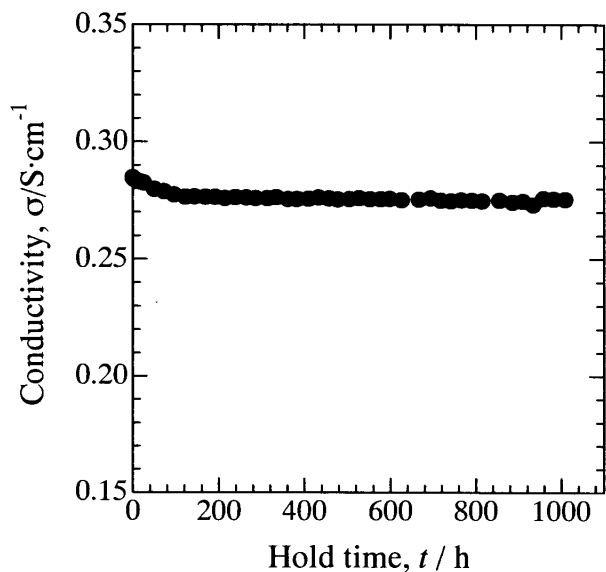


Fig. 1 Time dependence of conductivity for  $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{SmO}_{1.5})_{0.2}$  (SDC) at  $1000^\circ\text{C}$  in air.

## 3. 電荷担体マップの研究

SOFCを構成するコンポーネント材料は、一般に材料が置かれた温度及び雰囲気によって、導電を支配する電荷担体(酸化物イオン、水素イオン(プロトン)、正孔及び電子)が変化することが知られている。このことは、電池の運転条件によって、電解質材料ではイオン輸率が(また、電極材料ではイオン輸率の変化に伴い、電極反応機構が)変化し、その結果、電池の発電特性が変化することを意味する。よって、高い信頼性を持つ高性能なSOFCを開発するためには、コンポーネント材料について、電池運転条件下で、どの電荷担体がどの程度の割合で導電に関与するかを明らかにすることは極めて重要である。

これまでに、コンポーネント材料の全導電率の温度及び雰囲気依存性を検討し、導電を支配する電荷担体を明らかにし、それを酸素分圧及び水素分圧の関数としてグラフ化した報告例として、 $\text{Ca}(\text{Zr}_{0.9}\text{In}_{0.1})\text{O}_{3.8}$  ペロブスカイト化合物<sup>4)</sup>がある。我々は、この報告を参考に、 $(\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})\text{ScO}_{3.8}$  ペロブスカイト化合物(以下LSS)をモデル物質とし、電荷担体を酸素分圧、水素分圧及び温度の関数として表示する「電荷担体マップ」の作製を検討し

た。具体的には、種々の酸素分圧、水蒸気分圧及び重水蒸気分圧下、300~1000°Cの温度範囲で全導電率を測定し、得られたデータを欠陥平衡モデルに基づき解析し、各温度において導電を支配する電荷担体を酸素分圧及び水素分圧の関数として図示することを試みた。図2にLSSを含む、 $A^{3+}B^{3+}O_3$ 型ペロブスカイト化合物 $-(La_{0.9}Sr_{0.1})M^{III}O_{3-\delta}$ の( $M^{III} = Sc, In$ 及び $Lu$ )の加湿水素雰囲気での全導電率を示す。<sup>5)</sup> Sc化合物が600°Cで $4.2 \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ の高いプロトン導電率を示すことが分かる。この値は、これまでに報告されている $Ba(Ce_{0.95}Y_{0.05})O_{3-\delta}$ のそれ( $6.5 \times 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ )<sup>6)</sup>にほぼ匹敵する値である。図3に600~1000°Cの温度領域での、LSSの「電荷担体マップ」を示す。図中の点線は、各温度で各電荷担体の輸率が0.5となる境界を示す。また、黒丸は1000°Cでの燃料電池運転条件(空気及び $H_2(4\%H_2O)$ 加湿)を示す。この図から、LSSの大まかな導電特性として、高酸素分圧-高水素分圧下ではプロトンが、高酸素分圧-低水素分圧下では正孔が、低酸素分圧-低水素分圧下では酸化物イオンが導電を支配することが分かる。また、温度上昇とともにプロトン導電領域が高酸素分圧及び高水素分圧側にシフトすることが分かる。さらに、1000°Cの電池運転条件下では、LSSの電荷担体として、空気極側ではプロトン及び正孔が約50%ずつ、燃料極側ではプロトン及び酸化物イオンが約50%ずつ関与することが分かる。

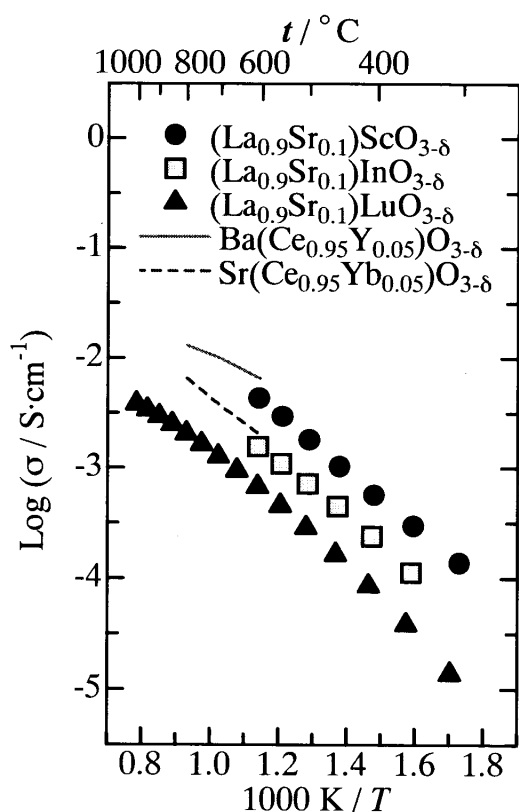


Fig. 2 Arrhenius plots of electrical conductivity,  $\sigma$ , for  $(La_{0.9}Sr_{0.1})M^{III}O_{3-\delta}$  ( $M^{III} = Sc, In, \text{ and } Lu$ ),  $Ba(Ce_{0.95}Y_{0.05})O_{3-\delta}$ <sup>6)</sup>, and  $Sr(Ce_{0.95}Yb_{0.05})O_{3-\delta}$ <sup>6)</sup> under wet  $H_2$  condition.

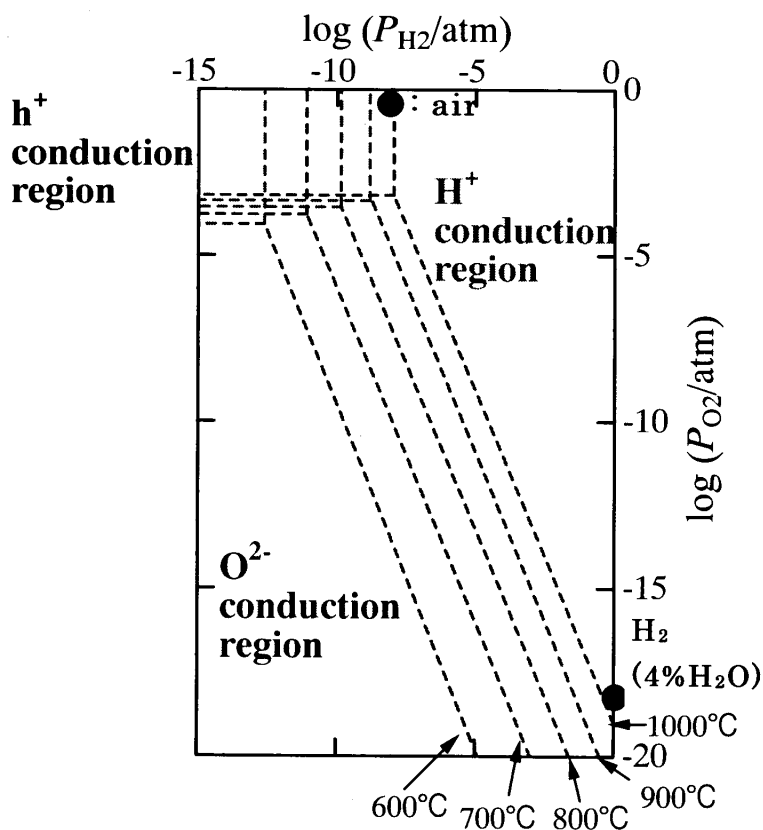


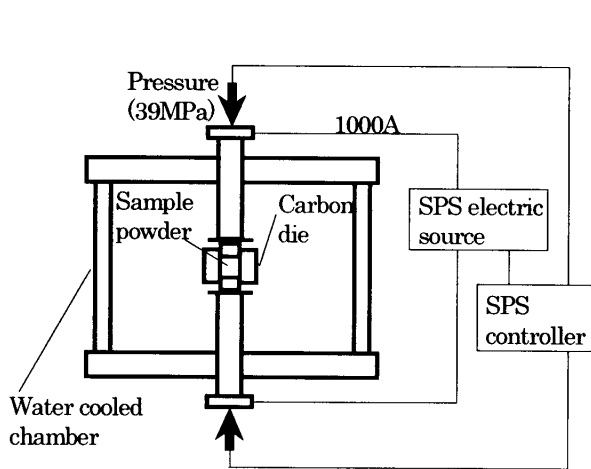
Fig. 3 'Charge carrier map' for  $(La_{0.9}Sr_{0.1})ScO_{3-\delta}$  perovskite compound (LSS) as functions of oxygen partial pressure,  $P_{O_2}$ , hydrogen partial pressure,  $P_{H_2}$ , and temperature.

#### 4. SPS 法によるコンポーネント作製技術の研究

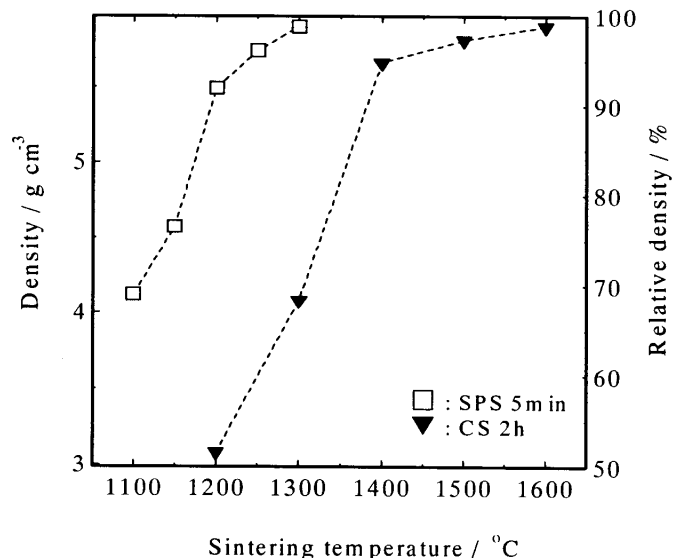
我々は、高強度・緻密焼結体の新規作製技術として SPS 法に着目し、これを SOFC の電解質、インターコネクタ等のコンポーネント作製に適用することを試みてきた。<sup>1,2)</sup>

図 4 に SPS 装置の概略を示す。SPS 試料の作製方法は以下の通りである。黒鉛製ダイスに試料粉末を入れ、真空中、39MPa で加圧した状態で約 1000A の直流パルスを通電する。通電により、試料は約 170°C/分の昇温速度で目標温度まで加熱される。目標温度で数分間保持した後、通電を止め、圧力を解除し、室温まで放冷する。得られた試料のカーボンによる汚染を取り除くため、空气中でアニールし、目的とする焼結体を得る。

SPS 法を 8mol% イットリア安定化ジルコニア (8YSZ) に適用した例を以下に示す。出発原料粉末 (東ソー (株) TZ-8YS、平均粒径 0.1 $\mu$ m) を 1100~1300°C、5 分間焼結を行い、その後、空气中、900°C で 2 時間アニールした (SPS 焼結体)。比較検討のため、同粉末を 1200~1600°C、2 時間、通常の電気炉で焼結した (CS 焼結体)。図 5 に、得られた焼結体の密度を焼結温度の関数として示す。SPS 試料は 1300°C、5 分の焼結で高密度化 (5.9g $\cdot$ cm<sup>-3</sup>、理論密度の 99%) しており、同等の密度は CS 試料では 1600°C、2 時間の焼結が必要であった。すなわち、SPS 法を用いることにより焼結温度を見かけ上 300°C 低下させることが出来た。また、SPS 焼結体の 3 点曲げ強度は室温で約 400MPa と、CS 焼結体の値 (約 250MPa) より高く、これは SPS 焼結体の微細組織によるものと考えられる。空气中、1000°C での導電率は 0.19S $\cdot$ cm<sup>-1</sup> と、従来の報告値 (約 0.1S $\cdot$ cm<sup>-1</sup>) と同程度であった。これらの実験結果から、SPS 法は導電率を低下させることなく、機械的強度を向上させた電解質を作製するのに有効な方法であることが分かる。



**Fig. 4 Schematic presentation of the Spark Plasma Sintering (SPS) system.**



**Fig. 5 Sample densities of 8mol% yttria stabilized zirconia (8YSZ) as a function of sintering temperature (□: Spark-plasma sintering (SPS), ▼: conventional sintering (CS)).**

## 5. まとめ

SOFC を構成するコンポーネント材料（特に電解質材料）の信頼性向上に資するため、平成 13 年度に実施した「導電特性の経時変化の研究」、「電荷担体マップの研究」及び「SPS 法によるコンポーネント作製技術の研究」の成果を中心に報告した。平成 14 年度においては、これまでの知見を踏まえて更なるデータの蓄積を図る所存である。具体的には、 $ZrO_2$  系、 $CeO_2$  系等のホタル石型構造を持つ化合物について、酸化及び還元雰囲気における導電特性の経時変化の検討を行うとともに、電荷担体マップの作成を予定している。また、ホームページ (<http://unit.aist.go.jp/greenlife/ii/iiiindex.html>) 等を通して、これまでに蓄積したデータ等の積極的な情報発信に努めたい。

## 謝 辞

本講演内容の一部は、経済産業省からの委託を受け「固体酸化物形燃料電池－コンポーネントの耐久性に関する研究」として平成 13 年度に実施されたものである。関係各位に感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) T. Takeuchi et al., *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 3979 (2000).
- 2) 竹内 他、第 10 回 S O F C 研究発表会講演要旨集、p.109、2001.12 (東京).
- 3) 産業技術総合研究所、平成 13 年度 NEDO 「高温形燃料電池発電技術」研究開発成果報告会講演要旨集、p.特 S-1、2002. 3 (東京).
- 4) N. Kurita et al., *J. Electrochem Soc.*, **142**, 1552 (1995).
- 5) 野村 他、第 27 回固体イオニクス討論会講演要旨集、p.222、2001.11 (東京).
- 6) T. Hibino et al., *Solid State Ionics*, **57**, 224 (1992).