MgO-ZrO₂ 固体電解質型燃料電池の特性評価

正員 岡山 英夫 (大阪工業大学)

正員 長田 昭義 (大阪工業大学)

正員 伊佐 弘 (大阪工業大学)

Properties of Solid Oxide Fuel Cell Using MgO-ZrO₂

Hideo Okayama, Member, Akiyoshi Nagata, Member,

Hiromu Isa, Member (Osaka Institute of Technology)

Solid oxide fuel cell(SOFC) using a magnesia stabilized zirconia(MSZ) is favoured for its properties of lower operating temperature and higher ionic conductivity than those of SOFC using the yttria stabilized zirconia(YSZ). In this paper, SOFC using MSZ is studied under the various conditions including the operating temperature and the quantity of the doped magnesium oxide(MgO). When SOFC using MSZ prepared by the sintering of mixture of 13mol%MgO and 87mol%ZrO₂ is operated at temperature regions of 880 to 1000°C, the cell efficiency drops with time in order to cause the phase transition in crystal structures of the solid oxide electrolyte. However, at operating temperatures from 800 to 860°C, the phase transition and the drop of the cell voltage were not observed. As a result, it was found that SOFC using MSZ is sufficient to operate at a temperature of 840~860°C.

キーワード: 固体電解質型燃料電池, マグネシア安定化ジルコニア, 酸素イオン導電性, 結晶構造

1. まえがき

燃料電池は、燃料のもっている化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換でき、高発電効率で低公害なエネルギー源として期待され、国、電力・ガス会社などの企業や大学などの研究機関が中心となって研究・開発が進められている^{(1)・(2)}。その燃料電池は、電解質の種類によってリン酸型(PAFC)、熔融炭酸塩型(MCFC)および固体電解質型(SOFC)に分類される。なかでも、SOFCはシステムの単純化と信頼性の向上が期待されるために、次世代の発電システムとして注目されている。

SOFCは固体のイオン導電体を電解質とし1000°Cの高温で作動する燃料電池である。その電解質には、高イオン導電性の耐高温材料が要求され、現在ジルコニア系の固体電解質が多くの研究機関で開発されている⁽²⁾。その多くは、酸化イットリウム(Y₂O₃)を添加物としたイットリア安定化ジルコニア(YSZ)を電解質材料として使用しているが、YSZ型SOFCの作動温度は1000°Cと高い。高温作動では、白金触媒を必要としなく小型化・高効率化が図れるという幾つかの利点をもっているが、電池構成材料の選択が極めて限定されるという欠点もある。特に、異種材料間での化学反応、相互拡

散によって絶縁物層ができないようにしなければならない。しかも、電池の起動・停止に長時間を要し、起動・停止を頻繁に繰り返すことは好ましくない⁽²⁾。そこで本研究では、1000°Cよりも低い作動温度で高発電特性が期待できる電解質材料として、イオン半径が、Y³⁺イオンよりも小さなMg²⁺イオンをもつ酸化マグネシウム(MgO)を添加したマグネシア安定化ジルコニア(MSZ)に注目した。MSZ電解質を種々の条件で作製⁽³⁾し、その電解質の結晶構造を調べ、MSZ型SOFCの低温度作動と高発電特性の評価について議論し、MSZ電解質がSOFC用として適当であるか否かを考察した。

2章では、MSZ固体電解質の作製条件、実験方法およびその結晶構造の評価手順について述べる。3章では、試作したMSZ型SOFCを、800~1000°Cの温度範囲で作動させ、発電特性の作動温度依存性および電解質の結晶構造との関連性について調べた結果を述べる。4章では、得られた結果をもとに議論し今後の課題について述べる。

2. MSZ型SOFCの作製と実験方法

表1に示すような、MgOを添加物としたMSZ固体電解質を作製し、MSZ型SOFCの発電特性および発

電前後における電解質の結晶構造の相転移について、X線回折(XRD)測定し、MSZ型SOFCの特性評価を行った。電池性能の指標を得るために、従来開発されているYSZ型SOFC(ZrO_2 に8mol%の Y_2O_3 を添加したYSZ固体電解質)の発電特性とも比較した。MSZ固体電解質の作製、発電特性の測定およびその結晶構造の評価手順を示す。

表1 試作したMSZ固体電解質と
MSZ型SOFCの作動温度条件

Table 1. Doped quantities of MgO and
operating temperatures of SOFC using MSZ.

記号	試作固体電解質	作動温度(°C)
A	8mol% Y_2O_3 - ZrO_2 (YSZ)	1000
B	13mol%MgO- ZrO_2 (13MSZ)	1000
C	20mol%MgO- ZrO_2 (20MSZ)	1000
D	13mol%MgO- ZrO_2 (13MSZ)	900
E	20mol%MgO- ZrO_2 (20MSZ)	900
F	13mol%MgO- ZrO_2 (13MSZ)	800
G	20mol%MgO- ZrO_2 (20MSZ)	800

<2.1> MSZ型SOFCの作製法 ZrO_2 粉末とMgO粉末を乳鉢内で精製水と混合粉碎して、5mol%, 10mol%, 13mol%および20mol%のMgO- ZrO_2 粉体を得た。この粉体を円筒状金型で、1ton/cm²の圧力(加圧成形法)で円板状に成形し、電気炉内で1600°Cの温度で焼結させ、直径20mmφで厚さ1mmのMSZ固体電解質を作製した。焼結時間として、種々の条件下で行った結果⁽³⁾、本研究では昇温速度を1600°C/h、1600°Cで1時間恒温、降温(冷却)速度を22°C/h(7時間で室温まで冷却)とした。特に、電解質構造は冷却速度に強く依存するので、3章で述べるように、発電測定を行う前に電解質の結晶構造をXRD測定し、その相転移構造について議論する。電極は作製した電解質両面に銀-パラジウムペースト(Ag: Pd=3:7の混合ペースト)をシルクパターンで、有効電極面積1cm²の正形状にスキージ印刷した。電圧測定用リード線は電極上に白金線を1000°Cで焼き付け接合した。この時の昇温速度は500°C/hとし、1000°Cで20分間恒温して室温まで約2時間で自然冷却した。

<2.2> 実験方法 発電特性およびその作動温度依存性は、図1に示すように、電極とリード線を取付けた電解質を、電気炉内において2本のムライト管で上下から挟みつけ、上側の管から水素

を下側の管から酸素を200ml/minの流量に調節し、800~1000°Cの各作動温度条件で、8~80mA/cm²の範囲で定電流放電させてセル電圧特性を測定した。なお、電解質とムライト管の接続はパイレックスガラスでシールし、ガス漏れおよびセルでのガス圧力の低下を防いでいる。さらに、万一水素ガスが漏れても危険がないように、ガス導入管の外側を窒素ガスでバージを行った。

図1. SOFCの発電電圧測定装置の模式図
Fig.1. Schematic diagram of the power
generation system for SOFC.

<2.3> 結晶構造の評価法 電池性能の低下(主に、電解質の導電率低下)の原因として、電解質構造に相転移が生じ、抵抗損失の増加が予想されるので、各作動温度条件で発電特性を測定した後、電解質表面を研磨し、XRD測定によって発電特性の測定前の結晶構造の回折パターンと比較した。電解質の導電率は小さな摂動信号を用いた変調測定法の一つである交流インピーダンス法によって測定した。この測定法は、試料となる電解質に微小交流電圧を印加し、その時の電流波形との位相差と大きさの比(インピーダンスプロット)から試料の導電率を求める方法である。

3. MSZ型SOFCの発電特性と結晶構造

純粋な ZrO_2 は単斜晶と正方晶系との間の相転移には加熱と冷却の過程で著しいヒステリシス特性があり、その密度差によって約9%の体積変化を伴うことが実験で確認されている^{(2)・(3)}。これよ

り、ジルコニア系のSOFCは単斜晶を含まない立方晶あるいは正方晶構造の電解質が要求される。さらに、正方晶より立方晶構造の電解質が高導電率を有しているので、SOFC用電解質は立方晶構造が望ましい^{(2)・(3)}。

各作動温度条件下における発電測定を行う前に、表1に示した試作電解質の中で、どの作製条件がMSZ型SOFC用として適当であるか否かを検討するため、XRD測定によって電解質の結晶構造を調べた。その結果、8mol%Y₂O₃-ZrO₂(以下、YSZと呼ぶ)、13mol%MgO-ZrO₂(以下、13MSZと呼ぶ)および20mol%MgO-ZrO₂(以下、20MSZと呼ぶ)の電解質が共に立方晶構造を有していることが確認された⁽³⁾。なお、5mol%MgO-ZrO₂電解質は単斜晶および正方晶の2つの回折ピーク、特に単斜晶構造が支配的であり、10mol%MgO-ZrO₂電解質は単斜晶、正方晶および立方晶の3つの回折ピークが出現したので、これらの試料による発電特性は測定しなかった。

<3.1> 発電特性 表1に示したような、13MSZ、20MSZおよびYSZの燃料電池を1000、900および800℃の各作動温度で発電させ、9mA/cm²の定電流放電を行い、それぞれについてセル電圧を8時間測定した。その測定結果を図2(a),(b)に示す。図から分かるように、13MSZおよび20MSZ型SOFCの各作動温度における発電特性は、ほぼ同じような傾向を示した。ただ、13MSZ型SOFCの発電開始時におけるセル電圧が20MSZ型SOFCよりも大きな値を示した。

1000℃の作動温度における13MSZ(図中のB)および20MSZ型SOFC(図中のC)では、セル電圧が時間と共に急激に減少した。すなわち、セル電圧は発電開始後4時間で大きく低下し、その後時間的にほぼ直線的にゆっくり低下した。900℃の作動温度では、1000℃の場合と比較して電圧低下は著しく小さくなるが、時間的に多少低下する特性を示した。また、13MSZ型SOFCの電圧低下(図中のD)は、20MSZ型SOFC(図中のE)よりも小さかった。800℃の作動温度にすると、13MSZ型SOFC(図中のF)の発電特性は、20MSZ型SOFC(図中のG)と比較して、セル電圧は多少高くなるが、時間的に同じような特性であった。すなわち、両者共に8時間後も電圧の低下が見られず、時間的に一定な発電特性が得られた。ただ、セル電圧は900℃の場合と比べると多少低い値を示した。

MSZとYSZ型SOFCの発電特性を比較すると、13MSZ型SOFCでは900および800℃の作動温度において、20MSZ型SOFCでは900℃の作動温度において、YSZ型SOFCよりもセル電圧が高い値を示すことが分かった。しかも、20MSZ型SOFCを800℃で作動させて

も、YSZ型SOFCよりも発電開始時の電圧は多少低いものの、時間的にほぼ同じような発電特性が得られることも分かった。

図2. 種々の作動温度における13MSZ型SOFCと20MSZ型SOFCの発電特性。
Fig.2. Cell voltages of SOFC using (a)13MSZ and (b)20MSZ under various operating temperatures.

<3.2> 結晶構造 前節では、MSZ型SOFCの各作動温度による発電特性を検討し、YSZ型SOFCと比較した結果について述べた。その結果、1000℃と900℃の作動温度における13MSZと20MSZ型SOFCの発電特性が、800℃の作動温度の場合よりも、セル電圧の低下が大きいことが分かった。その原因として、発電中に電解質の結晶構造に相転移が生じ、その結果、導電率が低下したものと考えられる。そこで、各作動温度における発電特性を測定した直後に、MSZ電解質の結晶構造をXRD測定によって調べた。

図3および図4は、1000、900および800℃の各作動温度における13MSZおよび20MSZ型SOFCの回折パターンをそれぞれ示している。1000℃で作動させた13MSZ(図3(a))は単斜晶と正方晶の2つの回折ピークが出現した。その結果、発電前の立方晶構造が単斜晶と正方晶構造に相転移していることが分かった。900℃(図3(b))では、単斜晶、正方晶および立方晶の3つの回折ピークが現れているが、1000℃と比較して、単斜晶と正方晶の回折ピーク値は弱く、立方晶構造が支配的であった。800℃(図3(c))では、発電前と同じ立方晶構造のみの回折パターンを示した。結果として、13MSZを800℃で作動させても、発電前の立方晶構造に相転移がおこらず、マグネシア安定化ジルコニア(MSZ)の結晶構造を保持することが分かった。

一方、20MSZを1000℃で作動させた場合(図4(a))には、単斜晶と正方晶の2つの回折ピークが出現

した。その結果、発電前の立方晶構造が発電後に単斜晶と正方晶構造に相転移することが分かった。900℃(図4(b))では、単斜晶、正方晶および立方晶の3つの回折ピークが各散乱角に対して複数現れた。800℃(図4(c))では、単斜晶、正方晶および立方晶の3つの回折ピークが現れるが、900℃の場合と比較すると、単斜晶の回折ピークがかなり小さいことも分かった。

図3. (a)1000℃, (b)900℃, (c)800℃における13MSZ電解質のX線回折パターン
Fig.3. X-ray diffraction patterns of 13MSZ at operating temperatures of (a)1000℃, (b)900℃ and (c)800℃.

＜3.3＞ 発電電圧の作動温度依存性 3.1節において、13MSZおよび20MSZ型SOFCを800℃の作動温度で、9mA/cm²の定電流放電を8時間行っても、セル電圧はほぼ一定値を示し時間的にほとんど電圧低下がないことを述べた。しかし、3.2節で述べたXRD測定の結果より、20MSZ型SOFCが発電中に結晶構造の相転移を引き起こすことが確認された。そこで、結晶構造の相転移が起こらなかった13MSZ型SOFCを、800～900℃の作動温度範囲において、同じ電流密度で定電流放電を行い、どの程度安定に作動するかどうかを調べた。

図5は、800～900℃の温度範囲で、20℃ずつ変

化させた時の発電特性を示している。880℃(図中のe)では、900℃(図中のf)の場合程ではないが、8時間発電後にわずかな電圧低下が見られるが、最も高いセル電圧を示した。しかし、880℃で作動させた後の結晶構造をXRD測定によって調べた結果、900℃で作動させた場合と同じような回折パターン結果が得られ、電解質の結晶構造が相転

図4. (a)1000℃, (b)900℃, (c)800℃における20MSZ電解質のX線回折パターン
Fig.4. X-ray diffraction patterns of 20MSZ at operating temperatures of (a)1000℃, (b)900℃ and (c)800℃.

移していることが分かった。800～820℃(図中のa,b)では、セル電圧の低下が見られなかったが、他の作動温度に比べてその値は低く、しかも時間的な変動が大きかった。その結果、13MSZ型SOFCの発電特性が最も安定しているのは、840～860℃(図中のc,d)で作動させた場合であることが分かった。しかも、800～860℃で作動させた後の結晶構造にも相変移が見られなかった。

図6は、8時間の発電特性において最も安定した発電特性が得られた13MSZ型SOFCを、860℃の温度で9mA/cm²の定電流放電を100時間行った時のセル電圧特性を示している。約10時間で電圧が最大0.85Vとなり、その後、多少電圧の変動が見られ

るものの、時間と共に直線的に減少する特性であった。100時間後のセル電圧は約0.63Vであり、この作動時間中での電圧低下率は25%/100hであった。

図5. 800~900°Cの温度範囲で作動させた13MSZ型SOFCの発電特性。

Fig.5. Cell voltages of SOFC using 13MSZ at operating temperatures of 800~900°C.

図7は、13MSZの導電率を交流インピーダンス法で測定しインピーダンスプロットして、その曲線から導電率を求めて、各作動温度に対してアレニウスプロットしたものである。

図6. 860°Cで100時間作動させた13MSZ型SOFCの発電特性

Fig.6. Cell voltage of SOFC using 13MSZ operated during 100 hours at 860°C.

13MSZの導電率は、800~900°Cの温度範囲で作動させたとき、0.01~0.03S/cmの値であった。さらに、これらの作動温度範囲では、作動温度が高くなるにつれて、導電率は直線的に増加する傾向を示した。この直線の傾きから活性化エネルギーを求めたところ、1.09eVという値が得られた。結果として、13MSZの導電率は、従来開発されてい

図7. 作動温度 $1/T$ に対する13MSZ型SOFCの導電率(アレニウスプロット)

Fig.7. Conductivity of SOFC using 13MSZ as a function of operating temperature.

るYSZの導電率(1000°Cで約0.1S/cm)よりも約1桁程度低い値であった。これは、一つには電解質作製に用いた一軸加圧成形法では、MSZの厚み(1mm)を薄くできず抵抗が大きくなったためと考えられる⁽²⁾。さらに、この成形法では、半径方向の圧力成形が不十分であるため、焼成時に電解質の粒成長に不均一が生じ、結晶構造に緻密性が欠けたことによると思われる⁽⁴⁾。しかも、13mol%のMgOを添加した電解質では、焼成温度が1400°C以上で立方晶系に相転移して、1400~1240°Cの降温過程で立方晶の分解が速くなることが、MgO-ZrO₂系相平衡図⁽⁵⁾からも予想される。したがって、焼成時の降温速度が立方晶構造の保持に対して非常に重要となる。今回の降温速度(227°C/h)が電解質の結晶構造の相転移、言い換えると導電率低下の要因として考えられる。結果として、これらの主要因によって、MSZ電解質の抵抗が従来のYSZ電解質よりも大きくなったものと思われる。

図8. 860°Cで作動させた13MSZ型SOFCの電流-電圧および電流-電力特性

Fig.8. Current versus voltage and current versus power of SOFC using 13MSZ at 860°C.

図8は、13MSZおよび8YSZ型SOFCを、860および1000℃で作動させ、8~80mA/cm²の範囲で定電流放電を行った時の電流密度に対するセル電圧および電力特性を示している。MSZ型SOFCの最大電力密度は14.4mW/cm²であるのに対して、YSZ型SOFCの最大電力密度は18mW/cm²であった。しかも、電流密度26mA/cm²を境にして、低電流側ではMSZ型SOFCが電力が高く、高電流側ではYSZ型SOFCが電力が高いことが分かった。これは、MSZ型SOFCを高電流密度放電を行うにつれて、電解質の抵抗分極に伴った電圧損失が増加することに起因していると思われる。

4. むすび

ジルコニア系の固体電解質を用いた燃料電池(SOFC)の低温度作動で高発電特性を研究目的として、その電解質材料にマグネシア安定化ジルコニア(MSZ)を用い、種々の作製条件での電解質の結晶構造を調べた。次いで、1000℃以下の作動温度におけるMSZ型SOFCの発電特性の評価を行った結果、以下のことが明らかになった。

(1)MgOの添加量が10mol%以下のMgO-ZrO₂電解質は単斜晶構造を含みSOFC用電解質として適さない。20mol%MgO-ZrO₂電解質を800~1000℃で作動させると、発電前の立方晶構造が単斜晶と正方晶構造に相転移し発電特性が著しく低下する。

(2)13mol%MgO-ZrO₂電解質を880~1000℃で作動させると、立方晶構造が単斜晶と正方晶構造に相転移する。しかし、800~860℃では相転移することなく、840~860℃の作動温度において最も安定した発電特性(25%/100hの電圧低下率)が得られた。その時の導電率は0.01~0.03S/cmで、導電の活性化エネルギーは1.09eVであった。

(3)8~80mA/cm²の定電流放電の結果、低電流密度ではMSZ型SOFCが、高電流密度ではYSZ型SOFCが、高い電力を示すことが分かった。これは、MSZ型SOFCを高電流密度放電を行うにつれて、電解質の抵抗分極が増加することに起因している。

(4)以上の結果、MSZ型SOFCが840~860℃の低い温度で作動することが確認できた。しかし、高発電特性を得るには、MSZの導電率を約1桁程度高くする必要がある。言い換えると、電解質作製に用いた加圧成形法および焼成過程における微構造を明らかにし、しかも電解質の厚みを薄くし抵抗分極を極力小さくする必要がある。その改善法として、現在スラリー成形法⁽⁶⁾、およびプラズマプロセスを用いた薄膜固体電解質の作製^{(7)・(8)}も同時に進めている。今後、これらの実験結果を比較しMSZ電解質がSOFC用として適当であるか否かを検討する。(平成7年7月21日受付,同8年4月4日再受付)

文 献

- (1)吉澤四郎編:“燃料電池と電力貯蔵システム” 講談社サイエンティフィク(1985)
- (2)電気学会 燃料電池運転性調査専門委員会編:“燃料電池発電”, コロナ社(1994)
- (3)川端,岡山,長田,伊佐:“MgO-ZrO₂固体電解質型燃料電池の特性評価(II)”, 電気関係学会関西支部連合大会講演論文集, p.G223(1994)
- (4)日本化学会編:“機能性セラミックスの設計”, pp.42-48, 学会出版センター(1982)
- (5)宗宮重行/監修:“セラミックスの変態強化”, pp.62-64, 内田老鶴圃(1992)
- (6)島本,岡山,長田,伊佐:“スラリー法による固体電解質型燃料電池の特性評価”, 電気学会全国大会 講演論文集, 2-38(1996)
- (7)岡山,小西,久保,長田,伊佐:“高周波スパッタリング法による燃料電池用薄膜固体電解質の作製”, 真空, Vol.38, No.9, p.834(1995)
- (8)岡山,久保,長田,伊佐:“マイクロ波プラズマによる薄膜ジルコニアの気相合成”, 電気学会論文誌A, Vol.116-A, No.4, pp.380-381(1996)

岡山 英夫(正員) 1937年9月3日生まれ。

62年3月大阪工業大学工学部電気工学科卒業。同年同大学助手, 72年同講師, 現在に至る。薄膜燃料電池の作製に関する研究に従事。電気学会, 日本真空協会, 電気化学協会。

長田 昭義(正員) 1952年1月19日生まれ。

80年3月名古屋大学大学院博士課程修了。83年広島大学助手, 91年大阪工業大学助教授。理学博士。プラズマ工学に関する研究に従事。日本物理学会, プラズマ・核融合学会, 日本真空協会, 電気学会。

伊佐 弘(正員) 1943年1月16日生まれ。

68年3月京都大学大学院修士課程修了。同年京都大学助手, 82年大阪工業大学講師, 84年同助教授, 89年同教授。工学博士。電力, 高電圧工学に関する研究に従事。放電研究グループ, 電気設備学会, 電気化学協会, IEEE会員。