

層状結晶構造を示すビスマス系複合銅酸化物における混合伝導性

環境材料科学研究室

06528881 清水 幸太

指導教員 佐藤 一則

1. 緒言

固体酸化物燃料電池(SOFC)の空気極材料では気相中の酸素がイオン化するための電子を供給し、生成された酸化物イオンが燃料極に到達するために重要となる電子と酸化物イオンによる混合伝導が必要である。また、動作温度が 1000°C 付近では、各構成材料の熱膨張率の不適合による割れなどの耐久性の問題や、インターコネクタの材料選択の制約から目安として 800°C 以下での低温動作化が望まれている。低温動作化によって各構成材料の選択の幅は広がるが、電子伝導性および酸化物イオン伝導性の低下が生じる。したがって、空気極材料の電子・イオン伝導性の向上が重要となる。ペロブスカイト型構造をもつ (La,Sr)CoO₃ (LSC) は、一般的な空気極材料として使用されている (La,Sr)MnO₃ (LSM) よりも高い導電率を示すが、電解質材料との熱膨張率の不整合や YSZ (イットリア安定化ジルコニア) 電解質との反応性が高いなどの問題がある。LSC において、Co の Mn や Fe 置換によって YSZ との熱膨張率の整合を試みる研究も進められているが、Co 濃度の低下は導電率の低下を招く結果が示されている。したがって、異なる材料系の空気極が必要である。本研究では、層状結晶構造という特徴的な構造を持つビスマス系高温超伝導体 (ビスマス系複合銅酸化物) に着目した (Fig. 1)。

ビスマス系複合銅酸化物は、層間隔の広い BiO 二重層からなるブロック層と、八面体ペロブスカイト構造をもつ CuO₂ からなる超伝導層の積層構造を示す。

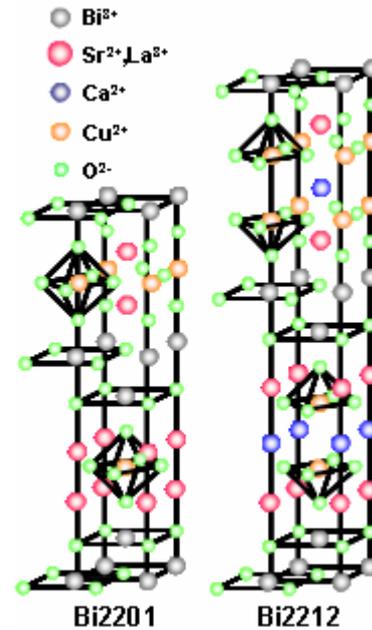


Fig. 1 ビスマス系複合銅酸化物の結晶構造
Bi₂O₃ を基礎とする化合物は、比較的低い温度領域で高い酸化物イオン伝導性を示す物質群であることが知られおり、ビスマス系複合銅酸化物において、600°C 以上の温度領域で Cu の価数が変化することなく酸素含有量が減少することから、BiO 二重層の過剰酸素が脱離し酸素空孔が生じる可能性があり、酸化物イオン伝導が期待できる。さらに、ペロブスカイト型構造を示す CuO₂ 層において、電子伝導性が期待できることから、比較的低い温度領域で酸化物イオンと電子による混合伝導性が期待できる[1,2]。

本研究では、Bi₂Sr_{2-x}La_xCuO_{6+δ} (Bi2201)、Bi₂Sr₂Sm_{1.5}Ce_{0.5}Cu₂O_{10+δ} (Bi2222)、Bi₂Sr₂YCu₂O_{8+δ} (Bi2212)、Nd_{1.32}Ce_{0.27}Sr_{0.41}CuO_{4-δ} からなる 3 種類のビスマス系複合銅酸化物と、高温超伝導体として最も基本となる層状構造を示す Ln_{2-x}A_xCuO₄ 複合銅酸化物 (Ln : 3 価の希土類イオン、A : 2 価のアルカリ

土類イオンまたは Ce^{4+} 、 Th^{4+}) について、SOFC 空気極として要求される混合伝導性の検討を行った。酸素濃淡電池による酸化物イオン伝導性の有無を検討することで混合伝導体として可能性の高い試料を選択し、さらに、直流四端子法による導電率測定から酸化物イオン伝導度を算出し、混合伝導性の検討を行うことを目的とした。

2. 実験方法

以下に Bi2201 ディスクの作製条件を示す。他の複合銅酸化物も同様に作製した。 Bi_2O_3 、 $SrCO_3$ 、 La_2O_3 、 CuO を秤量・混合し、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、12 h 仮焼し、その後、一軸加圧成形にて $\phi 16\text{ mm}$ 、 $t = 0.5\text{ mm}$ 程度に成形し $880\text{ }^\circ\text{C}$ 、12 h 焼成を 2 回行い作製した。この作製ディスクを用いた酸素濃淡電池セルは、金ペーストをディスクに塗布、金線を埋め込み、 $850\text{ }^\circ\text{C}$ で焼成し、電極とした。起電力測定は $600\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $850\text{ }^\circ\text{C}$ の温度範囲でカソードガス： O_2 、 $200\text{ cm}^3/\text{min}$ 、アノードガス：Air、 $200\text{ cm}^3/\text{min}$ の条件で測定した。直流四端子法による導電率測定試料は、ディスクを $10 \times 5\text{ mm}$ に切断、金ペーストを用いて金線を取付、 $850\text{ }^\circ\text{C}$ で焼成した。酸素分圧を変化させ ($O_2\text{ Vol}\% : 100, 50, 20, 5$)、温度依存測定、雰囲気酸素分圧依存測定を行った。

3. 結果および考察

Bi2201、Bi2222、Bi2212、 $Nd_{1.32}Ce_{0.27}Sr_{0.41}CuO_{4-\delta}$ からなる複合銅酸化物の起電力測定結果より、Bi2201、Bi2222 について起電力を示した。この結果から、より高い起電力を示した

Bi2201 に着目した。Bi2201 において、La 置換量 X の最適化を行ったところ、X の増加に伴って、BiO 二重層に存在している過剰酸素量が増加し、結晶構造転移に寄与した可能性を示している (Fig. 2)。X=0.8 以上の正方晶の領域において酸素濃淡電池起電力を示し、さらに、X 増加に伴って起電力が上昇し、X=1.0 で最も高い起電力を示した (Fig. 3)。この結果は、ビスマス系複合銅酸化物の BiO 二重層とペロブスカイト CuO_2 層からなる特徴的な層状結晶構造において、Sr の La 置換によって過剰酸素量が変化し、結晶系と酸素空孔濃度に影響を与え、Bi2201

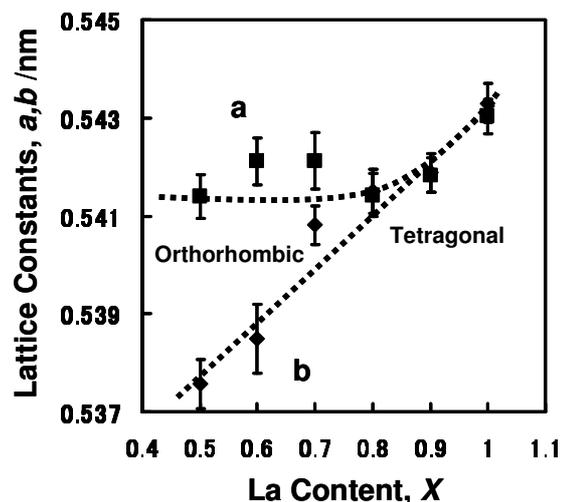


Fig. 2 La 置換量 X による結晶系の影響

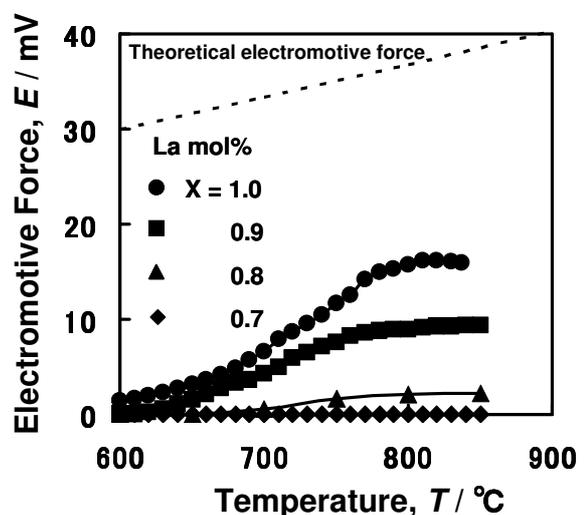


Fig. 3 La 置換量による酸素濃淡電池起電力

と類似の結晶構造である Aurivillius 相 (BiO シートとペロブスカイト型構造の積層構造) を示すイオン伝導体 $\text{Bi}_4\text{V}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{11}$ (M : Cu, Ti, Nb) と同様のメカニズムが酸化物イオン伝導の発現に寄与している可能性を示している [3]。

Bi2201 において、直流四端子法による導電率測定結果から、大気雰囲気では La 置換量 $X=0.5$ の斜方晶では金属的な

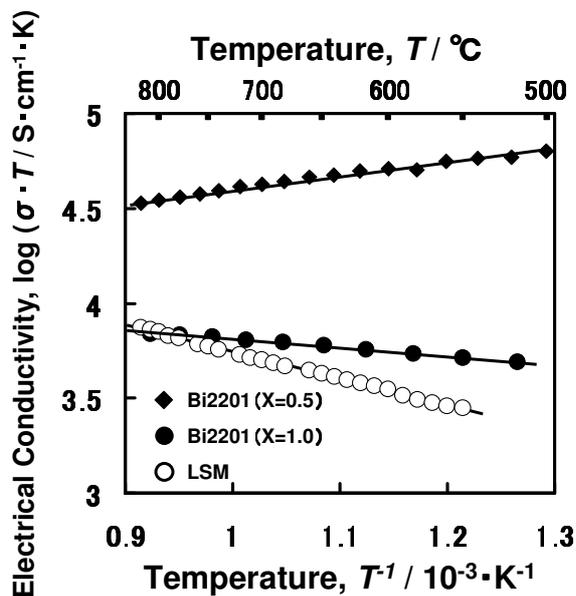


Fig. 4 La 置換 X による導電率の影響

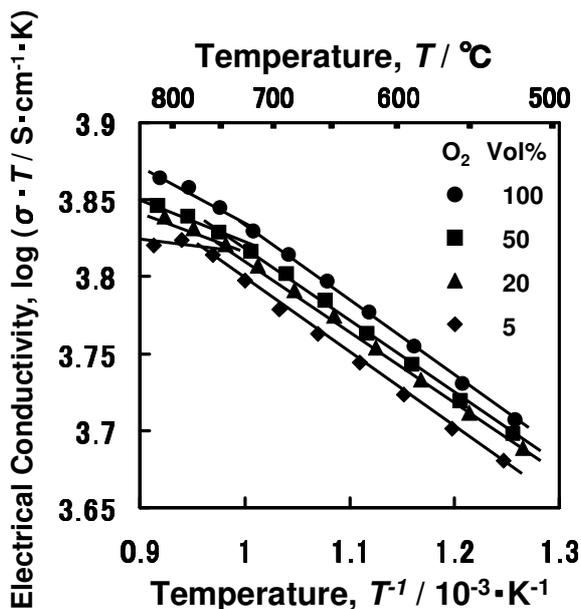


Fig. 5 導電率の雰囲気酸素分圧依存性

挙動を示し、 $X=1.0$ の正方晶では半導体的な挙動を示した。この結果から、Bi2201 における電子伝導のキャリア形成に影響する過剰酸素量と、結晶構造の転移に伴う酸化物イオン伝導の有無が混合伝導の温度依存性に深く関与していると考えられる。酸化物イオン伝導を示さない組成では、キャリア密度の低下と格子振動による散乱の影響で金属的な挙動を示し [4]、酸素濃淡電池起電力を示す組成では、高温領域で酸化物イオン輸率が上昇するため半導体的挙動を示す可能性を見出した (Fig. 4)。750°C 以下の温度領域では SOFC 空気極材料として広く使用されている LSM より高い導電率を示した。

導電率の雰囲気酸素分圧依存性では、酸素濃度の低下に伴って導電率の低下が見られた (Fig. 5)。これは、Bi2201 においてキャリア形成の要因は過剰酸素であり、雰囲気酸素濃度が低下することによって、より過剰酸素が脱離しやすい環境になったためキャリア濃度の低下が進行し電子伝導性が低下したためだと考えられる。

一方、封着材として使用したパイレックスガラスの主成分である SiO_2 との反応物として生成される $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ 系化合物の影響で酸化物イオン伝導が発現した可能性も示唆されるが [5]、 SiO_2 の混入が無視できる状態での導電率測定において、Bi2201 が半導体的挙動を示し、さらに、主成分がアルミナの耐熱無機接着剤を封着材として使用した場合においても濃淡電池起電力が見られたことから (Fig. 6)、酸化物イオンによる混合伝導の可能性を示唆している。

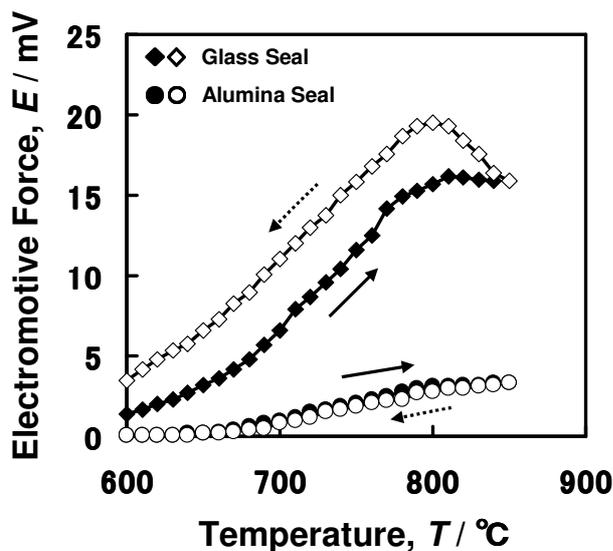


Fig. 6 封着材による起電力の影響

4. 結論

Bi2201、Bi2222、Bi2212、 $\text{Nd}_{1.32}\text{Ce}_{0.27}\text{Sr}_{0.41}\text{CuO}_{4-\delta}$ からなる複合銅酸化物の起電力測定結果より、Bi2201、Bi2222 について起電力を示した。この結果から、より高い起電力を示した Bi2201 に着目した。Bi2201 において、La 置換量 X の最適化を行ったところ、X 増加に伴って、BiO 二重層に挿入されている過剰酸素量が増加し、結果的に結晶構造の転移に寄与したことを示している。X=0.8 以上の正方晶の領域において酸素濃淡電池起電力を示し、さらに、X 増加に伴って起電力が上昇し、X=1.0 で最も高い酸素濃淡電池起電力を示した。この結果は、ビスマス系複合銅酸化物の BiO 二重層とペロブスカイト CuO_2 層からなる特徴的な層状結晶構造において、Sr の La 置換によって過剰酸素量に変化し、結晶系と酸素空孔濃度に影響を与え、酸化物イオン伝導の発現に寄与していると考えられる。さらに、Bi2201 と同様の層状結晶構造を示す Bi2212 と、層状結晶

構造を示すが BiO 二重層をもたない $\text{Nd}_{1.32}\text{Ce}_{0.27}\text{Sr}_{0.41}\text{CuO}_{4-\delta}$ において、酸素濃淡電池起電力が見られなかったことから、添加元素のイオン半径が結晶構造の安定性に影響を与え、BiO 二重層が酸化物イオン伝導の発現に影響している可能性を示した。

【参考文献】

- [1]立木 昌、藤田敏三, "高温超伝導の科学", 裳華房, (1999).
- [2]K. Kurusu, H. Takami and K. Shintomi, *Analyst*, **114**, (1989), 1341-1343
- [3]J. B. Goodenough, A. Manthiram, P. Paranthaman, and Y. S. Zhen, *Solid State Ionics*, **52**, (1992), 105-109.
- [4]F. Tietz, I. Arul Raj, W. Jungen, and D. Stover, *Acta Mater.*, **49**, (2001), 803-810.
- [5]H. Arikawa, H. Nishiguchi, T. Ishihara, and Y. Takita, *Solid State Ionics*, **136-137**, (2000), 31-37.