

# 層状結晶構造を示すビスマス系酸化物の空気極適合性

環境材料科学研究室 清水 知幸  
指導教員 佐藤 一則

## 【緒言】

1000°C 付近の高温で動作する SOFC はエネルギー変換効率が高いが、各構成材料の熱膨張率の不一致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。しかし、低温動作化は発電性能を左右する電子および酸化物イオン伝導性の低下を生じる。したがって、低温動作化の実現には SOFC 構成材料の電子・酸化物イオン伝導性（混合伝導性）の向上が重要である。

本研究では、新規空気極材料として層状結晶構造を持つビスマス系複合銅酸化物に着目した。この酸化物は BiO 二重層による酸化物イオン伝導と、CuO<sub>2</sub> 層による電子伝導が期待できる。数種あるビスマス系複合銅酸化物のうち、Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>CuO<sub>6+δ</sub> (Bi2201, Fig. 1) は Sr の La 置換による結晶相転移が混合伝導性をもたらし、La 置換量 X=1.0 において酸素濃淡電池起電力が最大となる知見が本研究室の過去の研究より得られている。そこで本研究では X=1.0 の Bi2201 において、SOFC を形成する際に重要となる電解質材料との化学的安定性について検討し、Bi2201 を空気極材料とした二端子電極の単セル試料の発電性能を評価した。

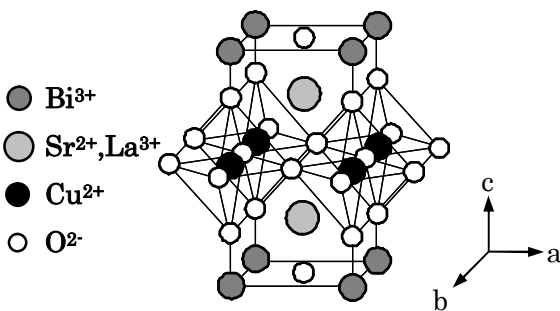
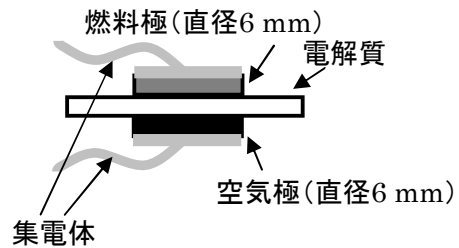


Fig. 1 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>CuO<sub>6+δ</sub> の結晶構造

## 【実験方法】

所定量の Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO 各試薬を秤量・混合し、800°C で 12 h 仮焼した。その後、一軸加圧成形にて直径 16 mm、厚さ 0.5 mm に成形し、880°C で 12 h の焼成を 2 回繰り返し作製したペレットを粉碎して Bi2201 粉末とした。この粉末を電解質材料粉末（8 mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-92 mol%ZrO<sub>2</sub> (YSZ) または Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> (SDC)) と混合して焼成し、粉末 X 線回折 (XRD) 測定から Bi2201 と電解質材料との化学的安定性を評価した。また、SDC を電解質、Bi2201 を空気極とした測定用セルを作製し、燃料に水素、酸化剤に酸素を用いて発電特性を評価した。さらに、SDC 電解質用空気極材料として一般的な Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> (SSC) を用いて同様に発電試験を行い、比較対象とした。作製したセルの概略図を Fig. 2 に示す。



燃料極: NiO/SDC

(NiO:SDC=60:40 mass%)

空気極: Bi<sub>2</sub>SrLaCuO<sub>6+δ</sub>

Sr<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> (SSC)

電解質: SDC

参照極: Au

Fig. 2 SOFC セルの概略図

## 【結果と考察】

焼成後試料の XRD 測定結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 (b)より、Bi2201 は 800°C 以上で YSZ と反応して分解し、SrZrO<sub>3</sub> (SZO) が生成した。(c), (d) では Bi2201 が分解したことで生成したとみられる Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や CuO、Bi2201 と YSZ が反応して生成したと思われる La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (LZO) や SZO のピークが確認された。ここで、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 729°C で α 相 (単斜晶) から δ 相 (CaF<sub>2</sub> 型面心立方晶) に変わり、高い酸化物イオン伝導性を示すようになる[1]。しかし CuO は絶縁体である[2]。パイロクロール型酸化物である LZO は、導電性を有するが YSZ と比べて酸化物イオン伝導性は低く、ペロブスカイト型酸化物である SZO はイオン伝導性を持つが、導電種はプロトンである[3]。さらに LZO も SZO も、ともに電気抵抗が大きい。Bi2201 と YSZ の反応

生成物であるこれらの物質は、Bi2201 電極と YSZ 電解質の界面にて生成して導電率の低い層を電極/電解質界面に形成し、発電性能の低下をもたらすと考えられる。一方、Bi2201 と SDC とは熱処理後の XRD 測定において反応生成物のピークが確認されなかったことから、880°C、12 h では反応しないことを見出した。

この結果に基づき、SDC を電解質、Bi2201 を空気極とした二端子電極の単セル試料を製作し、その発電性能を Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub> (SSC) を空気極とする同形式の単セル試料との比較から評価した。Fig. 5 に 700°C での電流-電圧測定結果とその結果から算出した電力密度を示す。Fig. 5 より、700°C の最大電力密度  $P_{\max}$  は Bi2201、SSC でそれぞれ 57 mW・cm<sup>-2</sup>、102 mW・cm<sup>-2</sup> であり、Bi2201 は SSC の約 60% の出力を示した。Fig. 6 に 700°C でのインピーダンス測定結果を示し、Fig. 7 に各測定温度におけるインピーダンス測定より得られた分極抵抗  $R_p$  を基に作成したアレニウスプロットを示す。Fig. 6 のように、インピーダンス測定で得られたプロットは複数の円弧を描いたが、

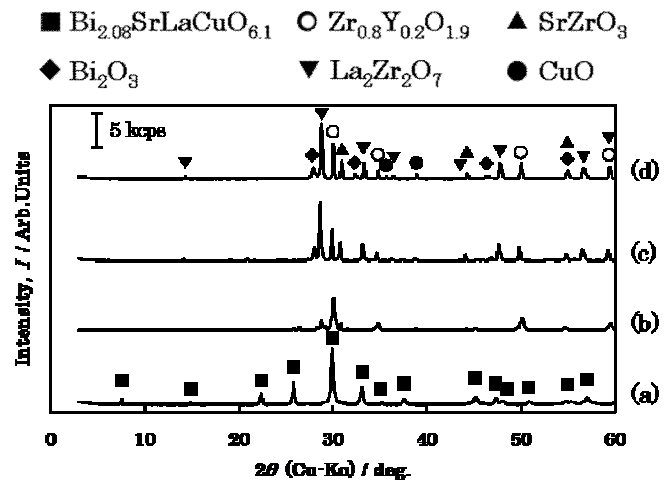


Fig. 3 Bi2201-YSZ 混合粉末の XRD 測定結果

- (a) Bi2201
- (b) Bi2201-YSZ (800°C, 12 h)
- (c) Bi2201-YSZ (850°C, 12 h)
- (d) Bi2201-YSZ (880°C, 12 h)

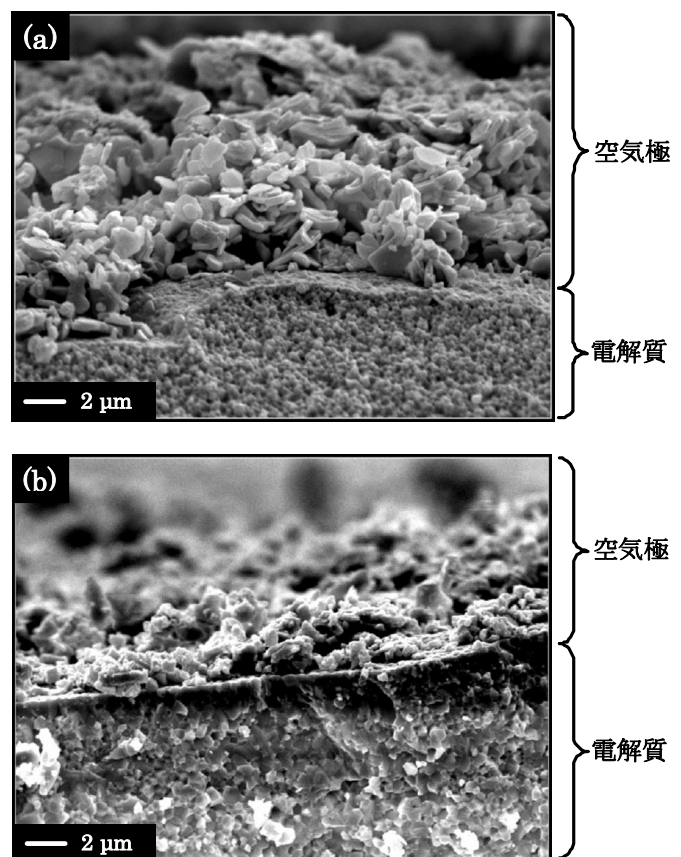


Fig. 4 SDC 電解質/空気極 断面 (SEM)

- (a) SDC/Bi2201 断面 (880°C, 36 h)
- (b) SDC/SSC 断面 (950°C, 4 h)

本研究で用いたセル構成では、燃料極と空気極の両極の電極反応のインピーダンスが測定される。しかし、燃料極と空気極のインピーダンスを分離することは難しい。したがって、燃料極材料と製法は同一であることから、Bi2201 と SSC のインピーダンス測定結果の違いは空気極の違いによってもたらされたものと仮定した。高周波数での実軸上の交点を構成材料のオーミック抵抗  $R_s$  とし、高周波数での実軸との交点から低周波数での実軸との交点までを分極抵抗  $R_p$  とみなす。

オーミック抵抗  $R_s$  は構成材料の直流抵抗や材料間の接触抵抗に起因する抵抗である。Bi2201 の  $R_s$  が SSC よりも大きな値となった原因として電解質/電極間の接触抵抗が考えられる。接触抵抗は接触面積の低下や不純物の存在等で増大する。Fig. 4 に示した電解質/電極界面の二次電子像より、Bi2201 と SSC は粒子形状が異なることがわかった。この粒子形状の違いは結晶構造の違いによるものと考えられる。SSC はペロブスカイト型の結晶構造を持ち、結晶の成長は等方的である。それに対して Bi2201 は  $c$  軸方向が薄い平板状の層状結晶構造であるため配向性を示し[5]、結晶の成長は異方性であるために平板状の粒子が形成されたと考えられる。異方性の粒子成長は焼結の方向を限定し、焼結性を低くすると考えられる。この Bi2201 の平板状の粒子形状と低い焼結性は、SDC 電解質との密着性を低くしていると考えられる。Bi2201 は平板状の層状結晶構造を持つために粒子形状が球状でなく、焼結性が低いと考えられるため、SSC よりも SDC 電解質との接触面積が小さいと思われる。粒子形状と低い焼結性から Bi2201 は接触抵抗が大きく、そのため  $R_s$  が SSC よりも大きかったと考えられる。

次に分極抵抗  $R_p$  について考察する。Bi2201 の結晶構造は配向性を示し、酸化物イオン伝導は BiO 層で、電子伝導は  $\text{CuO}_2$  層で発現する。そのため、どちらの伝導経路も配向性に依存して異方性を示す。本研究で作製した Bi2201 空気極はバルク体であり、結晶構造の

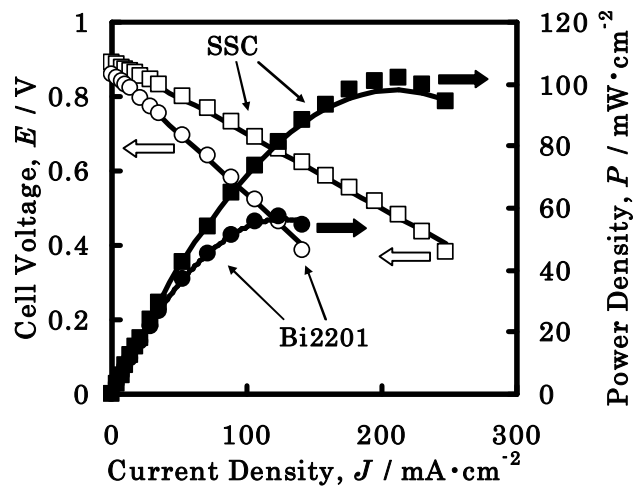


Fig. 5 700°Cにおける発電試験結果

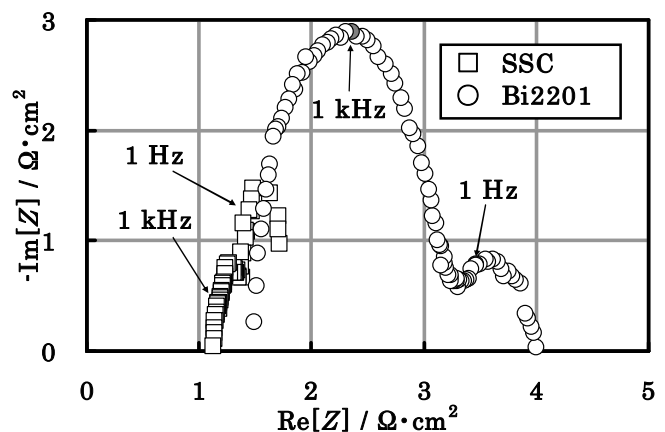


Fig. 6 700°Cにおけるインピーダンス測定結果

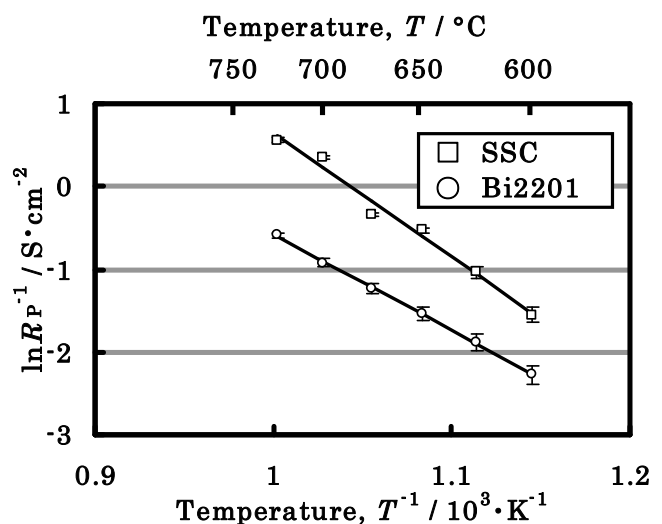


Fig. 7 分極抵抗  $R_p$  のアレニウスプロット

配向が揃っていないため、導電経路が限定され、その結果  $R_p$  が増大した可能性がある。

Fig. 7 に示したアレニウスプロットにおいて、活性化エネルギー  $E_a$  は Bi2201 が  $96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、SSC が  $124 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  であった。活性化エネルギーの相違は電極反応メカニズムが異なる可能性を示唆する。電極反応メカニズムの相違の要因として酸化物イオン伝導および電子伝導の混合伝導メカニズムの相違が考えられる。Bi2201 の層状結晶構造において、酸化物イオン伝導は BiO 層で発現し、電子伝導はペロブスカイト型  $\text{CuO}_2$  層で発現する。したがって、Bi2201 において酸化物イオン伝導と電子伝導の 2 種類の伝導過程は異なる場所で発現している。一方、Fig. 8 に示したように、SSC はペロブスカイト型結晶構造を有しており、酸化物イオン伝導と電子伝導が同一の結晶構造内で発現する。1 つの格子内で 2 種類の伝導が同時に発生することで、イオン伝導と電子伝導が互いに競合する可能性がある。この伝導機構の違いが Bi2201 と SSC の空気極反応に影響を与えたと思われる。

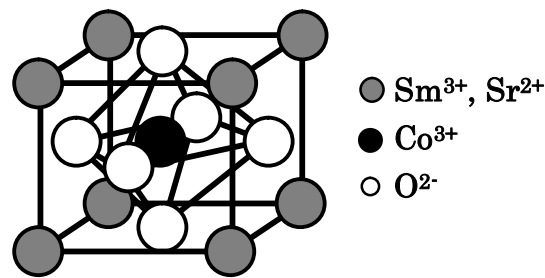


Fig. 8  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  (SSC) の結晶構造

### 【結論】

- $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+6}$  (Bi2201) は  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  (SDC) 電解質と化学的に安定であった。
- Bi2201 は空気極の従来材料である  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  (SSC) と同条件で空気極性能を比較した場合、 $700^\circ\text{C}$  で SSC の 60% 程度の最大電力密度を示した。
- SSC が格子内で混合伝導を発現するのに対し Bi2201 は BiO 層と CuO 層の異なる層で混合伝導を発現し、その伝導メカニズムの相違が空気極反応に影響を及ぼす可能性を見出した。

### 【参考文献】

- [1] H. A. Harwig, and A. G. Gerards, *J. Solid State Chem.*, **26**, pp. 265 (1978).
- [2] 久保 亮五, 長倉 三郎, 井口 洋夫, 江沢 洋 編, 「岩波 理化学辞典 第 4 版」, 岩波書店, pp. 499-500 (1987).
- [3] 田川 博章, 「固体酸化物燃料電池と地球環境」, アグネ承風社, pp. 168-170 (1998).
- [4] 立木 昌, 藤田 敏三, 「高温超伝導の科学」, 裳華房, pp. 44-48, pp. 368-374 (1999).