

# 層状ビスマス系酸化物粒子による固体酸化物燃料電池空気極の性能向上

環境材料科学研究室 河村裕紀

指導教員 佐藤一則

## 【目的】

現状の固体酸化物形燃料電池 (SOFC) において、必要な発電効率と動作寿命を同時に満たすには 800°C 程度あるいはそれ以下の動作温度が望ましい。SOFC 構成要素の空気極には一般に高い酸化物イオン・電子混合伝導性 (混合伝導) と空気から酸素をイオンとして固体電解質へ効率良く供給する能力が必要である。従来から用いられてきた  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (LSM) は必要な空気極性能を約 800°C 以上の温度では満たすことができるが、これ以下の SOFC 動作温度では電解質への酸素供給能力が低いために十分な空気極性能を示すことが困難である。したがって、約 800°C 以下でも優れた特性を示す空気極の開発が必要とされている。本研究室では新たな空気極物質として、酸化物イオン伝導性が高い BiO 層と、電子伝導性が期待できる八面体構造  $\text{CuO}_2$  層の 2 層からなる層状結晶構造酸化物  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  (Bi2201, Fig. 1) に着目し、その空気極特性を検討してきた。その結果、Bi2201 結晶格子中の  $\text{Sr}^{2+}$  サイトに対する  $\text{La}^{3+}$  の部分置換による結晶相転移が混合伝導性をもたらし、 $\text{La}^{3+}$  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ことを見出した。本研究では、 $X=1.0$  の Bi2201 (Bi2201(0.1)) 微細粒子を作製し、多孔性の LSM 空気極基質にこの Bi2201 微細粒子を分散した空気極について、空気極特性向上効果について検討を行った。

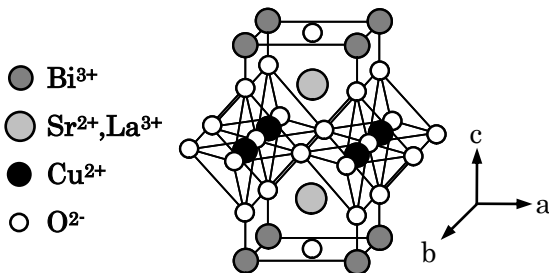


Fig. 1  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  の結晶構造

## 【実験方法】

厚さが約 0.5 mm の 8 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  (YSZ) ディスクを固体電解質として用いた。燃料極は Ni-YSZ サーマットを、空気極は LSM をそれぞれ YSZ ディスクの片面に焼き付けて作製した。アスピレーターによる減圧雰囲気下で LSM 空気極表面から Bi2201 (0.1) 粒子を懸濁したエタノールを滴下した。この測定用セルを用いて燃料に水素、酸化剤に酸素を用いて各温度における放電特性試験により発電特性を評価した。直流分極測定によりカソード過電圧測定を

行った。電子線マイクロアナライザーを用いて試験前後の空気極表面の 2 次電子像観察および Bi 元素と Mn 元素の面分析を行った。

## 【結果と考察】

放電特性試験による測定結果を以下に示す。いずれも昇温 (700 °C → 800 °C) 時のデータを用いた。

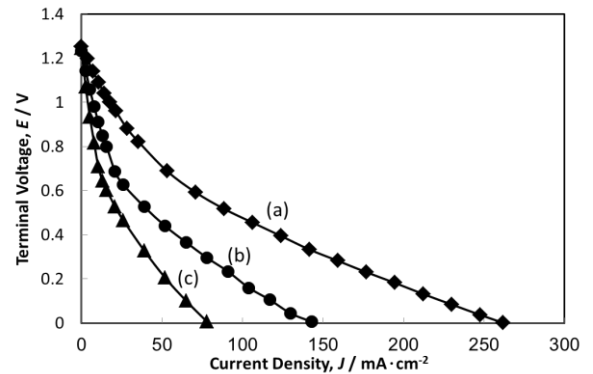


Fig. 2 空気極材料 LSM の温度依存における  $J$ - $V$  曲線比較

(a) 800 °C、(b) 750 °C、(c) 700 °C

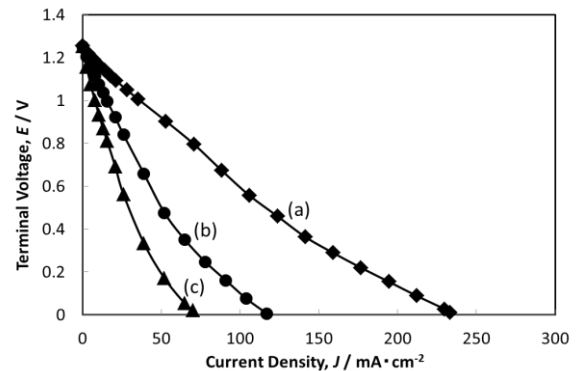


Fig. 3 空気極材料 LSM / Bi2201 の温度依存における  $J$ - $V$  曲線比較

(a) 800 °C、(b) 750 °C、(c) 700 °C

Fig. 2, Fig. 3 より、発生電流密度の比較を示す。空気極材料に LSM を用いたセルの方が Bi2201 (0.1) 粒子を分散したセルよりも最大電流密度の値がやや高くなっていた。比較的サイズの大きな Bi2201 (0.1) 粒子が LSM 空気極表面で空孔を部分的に閉塞したために、電解質と空気極との界面へ酸化剤である酸素ガスの移動が抑制されたためと考えられる。しかし、放電電流密度が低い範囲では Bi2201 (0.1) 粒子を分散したセルの電圧降下が緩やかなことから、Bi2201 粒子の空気極気孔内にお

ける分散状態が気相酸素に対する還元能力を向上させた可能性がある。

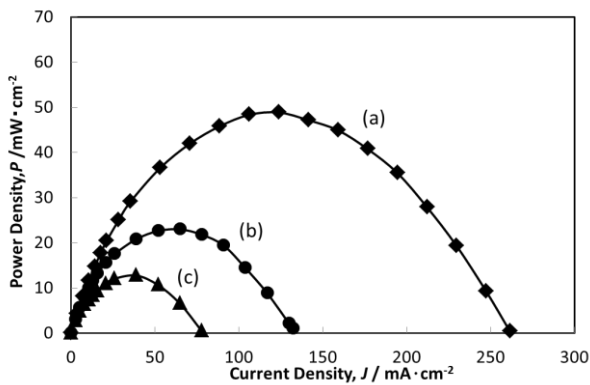


Fig. 4 空気極材料 LSM の温度依存における  $J-P$  曲線比較  
(a) 800 °C、(b) 750 °C、(c) 700 °C

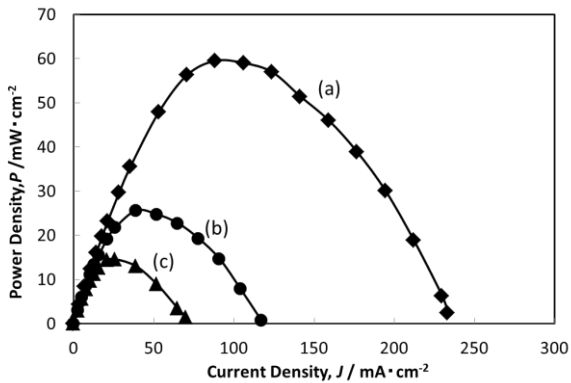


Fig. 5 空気極材料 LSM / Bi2201 の温度依存における  $J-P$  曲線比較  
(a) 800 °C、(b) 750 °C、(c) 700 °C

Fig. 4 および Fig. 5 に発生電力密度の比較を示す。測定温度によって若干の違いはあるが、Bi2201 (0.1) 粒子を分散したセルでは電力密度が低下した。

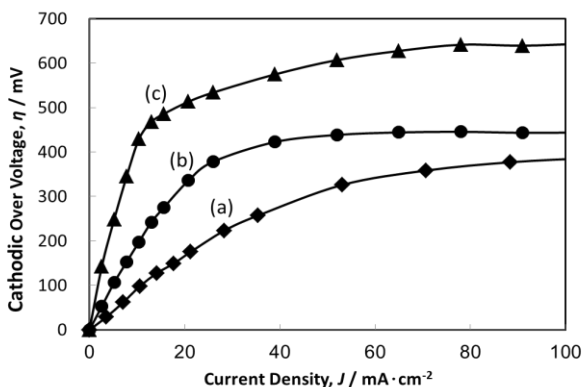


Fig. 6 空気極材料 LSM の温度依存における過電圧比較  
(a) 800 °C、(b) 750 °C、(c) 700 °C

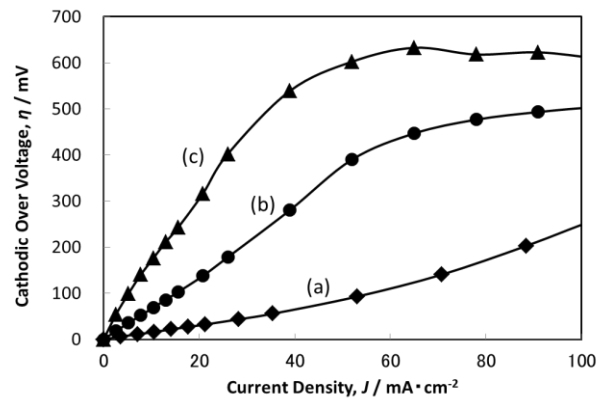


Fig. 7 空気極材料 LSM / Bi2201 の温度依存における過電圧比較  
(a) 800 °C、(b) 750 °C、(c) 700 °C

Fig. 6 および Fig. 7 に空気極過電圧の比較結果を示す。Bi2201 (0.1) 粒子を分散したセルでは、低電流密度における活性化過電圧が低く、Fig. 2 および Fig. 3 に示した電圧降下結果と一致した。この結果は、空気極における反応過電圧が Bi2201 (0.1) 粒子の分散効果により低下したことを示している。

以上の結果は LSM 空気極基質の気孔内表面に分散固定した Bi2201 (0.1) 粒子が気相酸素に対する還元能力を高めたためと考えられる。

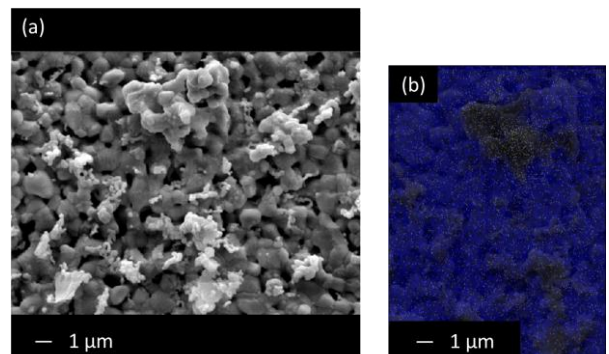


Fig. 8 (a) 空気極材料 LSM / Bi2201 の表面の SEM 画像と  
(b) 面分析による Bi 元素と Mn 元素の分布

**【結論】**

Bi2201 (0.1) 微細粒子を多孔性 LSM 空気極の内部気孔表面に分散処理した測定セルに対して、700°Cから 800°Cの温度範囲における燃料電池性能を検討し、以下の結果を得た。

- セルの放電特性では、LSM 単独空気極を用いたセルが Bi2201 (0.1) 微細粒子を LSM 空気極に分散処理した測定セルよりもやや高い発電性能を示した。
- Bi2201 (0.1) 粒子を分散処理した LSM 空気極を用いた測定セルは LSM 単独空気極を用いたセルよりも低い空気極（アノード）活性化過電圧を示した。
- 用いた空気極表面に対する 2 次電子像観察結果および Bi 元素と Mn 元素の面分析結果から、Bi2201 (0.1) 粒子の存在状態が測定セルの発電特性に影響を与えることを示した。