

$\text{BaZr}_{0.91}\text{M}_{0.08}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{3-\alpha}$ (M=Dy, Gd, Y, Yb) プロトン導電体の 焼結性と電気伝導特性

Sinterability and electrical conductivity of proton conducting

$\text{BaZr}_{0.91}\text{M}_{0.08}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{3-\alpha}$ (M=Dy, Gd, Y, Yb)

名城大学, °田淵正義, 福長嗣人, 池邊由美子, 坂えり子

Meijo Univ., °Masanori Tabuchi, Tsuguto Fukunaga, Yumiko Ikebe, Eriko Ban

E-mail: ban@meijo-u.ac.jp

【はじめに】化石燃料から脱却し、クリーンなエネルギーを安定して供給することは喫緊の課題である。そのようなエネルギー源の候補の一つに水素があり、水素エネルギーシステムの構築が期待されている。このような背景から、プロトン導電性セラミックスは水素燃料電池の電解質として用いることが可能な材料として注目され、基礎物性から応用に至る広い範囲で研究がなされてきた。ペロブスカイト型構造 ABO_3 を有する BaZrO_3 や SrCeO_3 は、B サイトを低原子価カチオンで部分置換することにより酸素空孔を生じ、プロトン導電性を発現するが、ドーパントの種類とその添加量によって試料の電気伝導特性が大きく影響を受けることが知られている。中でも、 BaZrO_3 は機械的強度および化学的安定性に優れるが、ち密な焼結体を得ることが困難である。

本研究では、ドーパントとして Dy, Gd, Y および Yb と Co を共添加した $\text{BaZr}_{0.91}\text{M}_{0.08}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{3-\alpha}$ を作製し、ドーパントの種類が焼結性や電気伝導特性に及ぼす影響を検討した。

【実験】試料は通常の固相反応法を用いて作製した。組成が $\text{BaZr}_{0.91}\text{M}_{0.08}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{3-\alpha}$ (M=Dy, Gd, Y, Yb) となるよう試薬を秤量し、十分な粉碎・混合の後、大気中で 1200°C 、5 時間の仮焼成と 1600°C 、5 時間の本焼成を行った。熱処理後の試料は、X 線回折による結晶相の同定、SEM による微細構造の観察および密度測定より焼結性を評価した。また、電気伝導特性は試料の電極材部分に白金ペーストを焼き付け、複素インピーダンス法を用いて、湿潤 1%水素雰囲気中 $500\sim 900^\circ\text{C}$ の温度範囲において測定を行った。

【結果と考察】電気伝導率は粒内のバルク伝導率と粒子間の粒界抵抗も考慮した粒界伝導率を測定した。表 1 にドーパントの種類が異なる試料の 900°C における電気伝導率と密度を示す。Gd, Y を添加した試料のバルク伝導率は $1.3\times 10^{-2}\text{S cm}^{-1}$ と高い値であるが、Y 添加試料に比較して Gd 添加の試料では粒界伝導率が大きく低減している。また、Yb 添加を除く三種類の試料の密度は 5.5 g/cm^3 以上の値を示し、 BaZrO_3 の理論密度に対して約 90%以上の高い相対密度である。これらの微細構造を調べるために、SEM による観察を行った。図 1 に、試料の破断面写真を示す。(a)~(c) に示す Dy, Gd, Y 添加試料は、結晶粒が $2\sim 2.5\mu\text{m}$ に成長しているのに対し、(d) の Yb 添加試料では粒子サイズが小さく、空隙も多い様子が観察される。

これらの結果から、Y と Co 共添加試料にみられるように、焼結が進み結晶粒が成長することで緻密な焼結体となり、結晶粒界が減少したことから高い電気伝導率が導かれたものと思われる。

表 1 $\text{BaZr}_{0.91}\text{M}_{0.08}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{3-\alpha}$ の
電気伝導率と密度

M	電気伝導率 ($\times 10^{-3}\text{S cm}^{-1}$)		密度 (g/cm^3)
	バルク	粒界	
Dy	4.6	3.7	5.53
Gd	13.0	3.6	5.58
Y	13.0	11.5	6.13
Yb	2.7	2.2	4.78

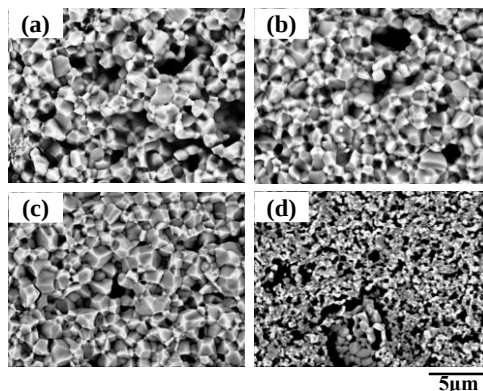


図 1 $\text{BaZr}_{0.91}\text{M}_{0.08}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{3-\alpha}$ の破断面
写真 (a) Dy (b) Gd (c) Y (d) Yb