

Zr を添加した $\text{BaCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ プロトン導電体の電気伝導特性Electrical conductivity of proton conducting $\text{BaCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ doped with Zr

名城大学 ○福長 嗣人, 土方 将貴, 池邊 由美子, 坂 えり子

Meijo Univ., ○Tsguto Fukunaga, Masaki Hijikata, Yumiko Ikebe, Eriko Ban

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

【はじめに】固体酸化物型燃料電池の電解質材料としてプロトン導電体を用いる場合、その材料に求められる特性として、高い電気伝導特性と広い作動温度で長時間の化学的安定性が不可欠である。Y を添加した BaCeO_3 (BCO) は水素を含む湿潤雰囲気下で高い電気伝導特性を示し、焼結も比較的容易であるが、化学的安定性に乏しく電解質材料として改善すべき課題が残っている。一方、 BaZrO_3 (BZO) は BCO に比較して化学的安定性に優れるが、電気伝導特性に劣り、緻密な焼結体を得ることが困難である。本研究では、BCO と BZO を混合することによって、それぞれの良好な特性を併せ持つ材料の作製を試みた。BCO を母体に Ce と Zr の割合を系統的に変化させた $\text{BaCe}_{0.95-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ を作製し、試料の x 値及び焼結条件が電気伝導特性や微細構造に与える影響を調べた。また、 CO_2 雰囲気下における化学的安定性について検討したので報告する。

【実験方法】試料の Ce と Zr の割合を系統的に変化させ、組成が $\text{BaCe}_{0.95-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ になるよう試薬を秤量した。遊星型ボールミルを用いた十分な粉碎混合の後、大気中 1200°C で仮焼成を行った。母材粉末はバルク形状に加圧成型し、CIP 処理をした後、大気中 $1500 - 1600^\circ\text{C}$ 、5 時間の本焼成を行った。本焼成後の試料は、XRD による結晶相の同定、密度測定、SEM による破断面観察から焼結性の評価を行った。また、導電率は湿潤 1% 水素雰囲気中、 $500 - 900^\circ\text{C}$ の温度範囲で、交流インピーダンス法によって測定した。化学的安定性の評価は、100% CO_2 雰囲気中でアニールを行い、電気伝導特性および反応生成物などから検討した。

【結果と考察】いずれの試料も本焼成後は仮焼後の母材粉末の粒子サイズから粒成長が見られた。図 1 に 1550°C で焼結した試料の SEM 画像を示す。x=0 の試料は結晶粒子のサイズが約 $3 \sim 4 \mu\text{m}$ であるのに対し、x=0.4 の試料は粒子サイズが約 $1.5 \sim 2 \mu\text{m}$ と小さく、Zr の有無によって、粒子サイズが異なることが確認できる。 1550°C で焼結した x=0 試料の電気伝導率は、測定温度 900°C において、 $1.43 \times 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$ であり、作製した試料の中で最も高い値を示した。これらの試料の化学的安定性を評価するために CO_2 雰囲気中でアニールを行った。その結果、x=0 の試料はアニール時間の増大に伴って導電率が低下したが、x=0.4 試料では 5h のアニール後も導電率に顕著な低減は見られなかった。図 2 にアニール前後の XRD パターンを示す。このパターンから x=0 試料では、0.5h の短時間アニール後、 BaCeO_3 のピークが消失し、 BaCO_3 と CeO_2 の回折ピークが検出される。一方、x=0.4 試料では本焼成後の結晶相がアニール後も維持され、 CO_2 との反応により分解或いは生成される新たな結晶相は検出されていない。

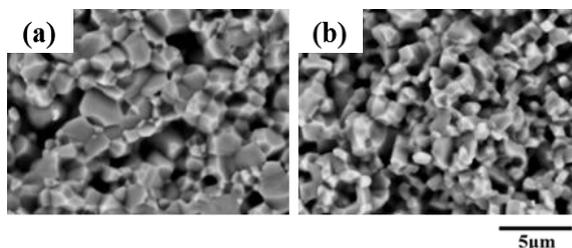


図 1 $\text{BaCe}_{0.95-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ プロトン導電体の破断面 SEM 画像 (a) x=0 (b) x=0.4

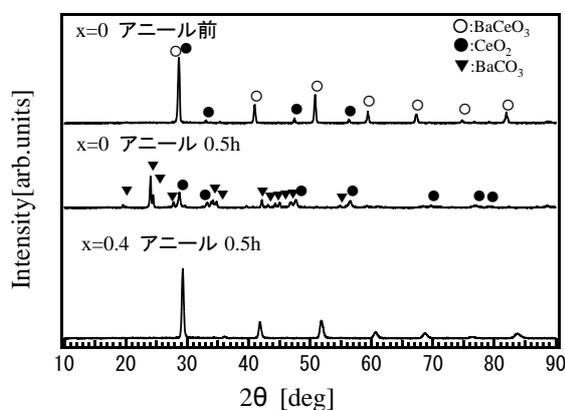


図 2 $\text{BaCe}_{0.95-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ プロトン導電体の XRD パターン