

格子歪がPr₂NiO₄系酸化物の酸化物イオンおよび電子伝導に与える影響に関する研究

兵頭, 潤次

<https://hdl.handle.net/2324/1441197>

出版情報：九州大学, 2013, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）



論文要旨

区 分	甲	氏 名	兵 頭 潤 次
論文題名	格子歪が Pr_2NiO_4 系酸化物の酸化物イオンおよび電子伝導に与える影響に関する研究		

論文内容の要旨

近年、地球温暖化や、石油や石炭など資源の不足により、エネルギー価格の向上が問題となっており、これらの問題を解決する手段として、高効率エネルギー変換技術が注目されている。中でも、高いエネルギー変換効率を有することから固体酸化物形燃料電池(SOFC)が注目されている。SOFC は酸化物イオン伝導性セラミックスを使用した電気化学デバイスであり、性能向上のためには電池の内部抵抗を低減する必要がある。そのため、高いイオン伝導性を示す材料が要求され、世界中で検討が行われている。

イオン伝導性材料開発において、近年、イオン伝導体のナノサイズ化に伴うイオン伝導度の向上が注目され、新たな材料探索の方法として注目されている。イオン伝導度の向上の一つの要因として、結晶格子の歪がイオン移動度の向上に寄与していると指摘された。そこで本論文では、酸化物イオン伝導性セラミックスのイオン伝導性の変化を格子歪に着目し格子歪がイオン伝導性および電子伝導性に与える影響を検討した。

第一章では、これまでに報告されているイオン伝導体と近年報告されているナノサイズ効果についてまとめ、現在の研究状況を示すとともに本研究の位置づけを明確にした。

第二章では、高い酸素透過速度を示す Pr_2NiO_4 において、Ni サイトを部分置換した際に導入された格子歪が与えるイオン伝導性と電子伝導性への影響を検討している。過去の知見から、 Pr_2NiO_4 の Ni サイトを Cu と Ga で部分置換すると酸素透過速度が著しく向上することが知られている。また、 Pr_2NiO_4 に Cu を添加するとヤーン・テラー歪に起因し BO_6 ユニットが c 軸方向に引張り方向に歪むことが、また、Ga を添加すると GaO_7 ユニットの形成し、a-b 軸方向に引張り歪が導入されることが分かっている。これらの格子歪がイオン移動度に与える影響を検討するため、酸素の自己拡散係数の測定と、ホール効果を用いて電子移動度の測定を行い、酸素透過速度の向上する機構を明らかにするとともに、電子伝導性への格子歪の影響を検討した。その結果、Cu の添加はイオン移動度およびホール移動度両方の向上に寄与することが示された。また、Ga の添加はイオン移動度に影響を与えず、a-b 軸方向への引張り歪はホール移動度が低下することが分かった。以上のことから、従来の研究で観測された Cu と Ga を添加した Pr_2NiO_4 における高い酸素透過速度は、Cu によって酸素イオンの移動度が向上したことで、Ga 添加によってキャリアである格子間酸素濃度が向上したことに起因するものであることが示された。

第三章では、第二章で検討した PNCG に機械的な歪を導入した際のイオン伝導性と電子伝導性を検討した。歪の導入には熱膨張係数の差を利用した熱応力による方法を検討した。試料中に Au を分散し、引張り歪を

導入した PNCG を用いた。Au を分散したところ PNCG の伝導度は向上し 2mol% 添加時に最大となった。ホール効果を用いてこの向上する機構を検討したところ、ホール濃度の向上が伝導度の向上に寄与していることがわかった。また、イオン伝導度を検討したところ、酸素透過速度が 2mol% 添加時に 2 倍に向上した。この向上を酸素イオン移動度と酸素イオンキャリアー濃度に着目して検討したところ、キャリアー濃度と移動度のいずれにおいても向上が観測され、格子歪がイオン伝導性に与える影響が明らかになった。欠陥化学によって与えられる反応式から予想されるホール生成機構を考えると、イオンキャリアー濃度の向上はホールの生成と同義であり、ホール効果の結果を支持することが示された。また、引張り歪は表面酸素交換反応の向上にも寄与することが示された。この向上する原因を明らかにするために、低エネルギーイオン散乱法で試料最表面の組成を検討したところ、応力が印加された PNCG の最表面では Pr サイトと Ni サイトの比が 2:1 と化学両論比に近い値を示しカチオンの定比組成が安定化された。また、酸素量について着目すると、酸素量は定比組成より少なくなっており、試料表面に酸素欠損サイトの生成することを明らかにした。以上から、試料表面における酸素欠損サイトの生成が表面交換反応の向上に寄与することが示唆された。

第四章では、バルク試料で高い酸化物イオン伝導性を示す $\text{Pr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Ga}_{0.05}\text{O}_{4+\delta}$ (PNCG) と $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) を MgO 基板上に積層膜化し、ナノサイズ化に伴う格子歪の導入と伝導性の検討を行った。その結果、PNCG より格子のわずかに小さい SDC を薄膜化することで引張り歪が SDC に導入されることが分かった。歪は SDC の膜厚を小さくするほど大きくなり、また伝導度が向上することが分かった。この向上した伝導度が電子伝導に起因するか、イオン伝導に起因するか検討するため Hebb-Wagner 分極法と同位体拡散法を用いて検討した。Hebb-Wagner 法で算出されたイオン伝導度は SDC, PNCG それぞれのバルク体よりも高い値を示した。一方、同位体拡散法から算出された面内方向のイオン伝導度はバルク体の値と一致し、酸素イオン伝導の向上は観測されなかった。ラマン分光法で検討したところ、膜内の応力は均一ではなく局所的に歪んでおり、 ^{18}O による拡散実験から、酸素イオンは歪んでいる部分を優先的に拡散することが分かった。そこで、積層膜に観測される伝導度の向上は局所歪と密接に関係していることが分かった。PNCG/SDC 積層膜では、酸素イオンの拡散性は引張り歪が導入されていた SDC 層で高くなることが分かった。

第五章では、第二章、第三章及び第四章を総括し、今後の展望を示した。