

イオン-電子混合伝導体の異相界面接合の作製及び界面輸送現象の解析

47-136668 岩永 愛季 (指導教員: 大友順一郎 准教授)

Keywords: mixed electronic-ionic conductor, solid oxide fuel cell, p-n junction

1. 緒言 混合伝導体とは、電子導電性とイオン導電性を併せ持つ材料であり、分離膜^[1]、燃料電池のアノード材料^[2]、センサー^[3]等に用いられている。混合伝導体は多くの用途で用いられているが、粒界や界面等の局所的特性に関しては未だ不明な部分もあり、その点を明らかにすることは基礎・応用の観点から重要である。

また、混合伝導体にはホール伝導を示すものと電子伝導を示すものが存在する。それらの酸素ポテンシャル勾配下における特性を個々に検討した例は存在するが、混合伝導体の異相接合を作製し、酸素ポテンシャル勾配下での異相界面における輸送現象を詳細に検

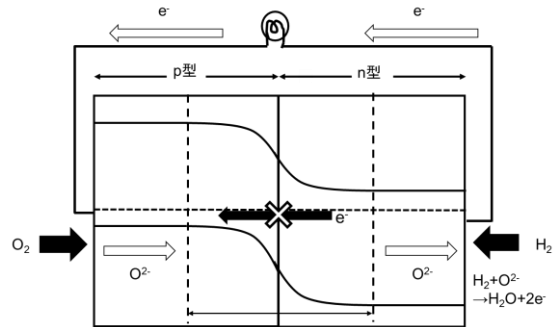


図1 異相接合において予想される輸送現象

討した例はこれまでにない。異相界面では内蔵電位が生じ、混合伝導体の輸送現象に影響を及ぼす可能性があり、混合伝導体に関して酸素ポテンシャル・起電力のプロファイルに関する知見を得る、また、燃料電池に代表される新しいエネルギー変換デバイスを作る観点から、異相接合に関して研究開発を行うことは重要である。

2. 研究目的 本研究では混合伝導体の異相界面作製と界面輸送現象の解析を目的とする。具体的には、単相の混合伝導体についてバルク・界面に関して局所的な知見を得ることと、酸素ポテンシャル勾配下における輸送現象を実験的・理論的に分析することを目指した。最終的には、混合伝導体の異相界面を作製し、異相接合における輸送現象の観測を行い、理論モデルと比較することで、実験的・理論的観点から混合伝導体の異相界面輸送現象の評価を行う

3. 研究方針

3.1 混合伝導体の評価 局所物性の評価に関しては走査型プローブ顕微鏡 (SPM) を用いて局所伝導度と表面電位の測定を行う。混合伝導体の輸送現象の評価は、起電力を実験的に観測するとともに、酸素ポテンシャル勾配下における輸送モデルを作成し、理論モデルと併せて検討することにより行う。

3.2. 異相接合作製及び起電力評価 異相接合の作製には材料の選定が重要である。本研究では、試料合成の容易さと試料の安定性を考慮して選定した。イオン-ホール伝導特性を有する材料として $\text{CaTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ (CTFO) と $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (CFO) を用い、イオン-ホール伝導特性を有する材料として SrTiO_3 (STO) を用いる。これらの代表的な物性値を表1に示す。異相接合の輸

表1 CTFO、STO、CFOの空气中800°Cにおける導電率と輸率

	導電率 S cm^{-1}	O^{2-} 輸率	多数キャリア
$\text{CaTi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ ^[4]	0.1	0.2	hole
SrTiO_3 ^[5]	0.001	2×10^{-4}	electron
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ^[6]	0.5	1.8×10^{-3}	hole

送現象は起電力を測定することにより検討する。また、酸素ポテンシャル勾配下における異相接合輸送モデルを作成し、そのモデルから求められる起電力に関して実験値との比較することで、異相接合界面における輸送現象の解析を行う。

4. 実験方法 CTFO 粉末、CFO 粉末は固相法により合成し、加圧成形し焼結することによりペレットを作製した。SPM 測定用試料は導電性基板の上に CFO 薄膜を成膜することにより作製した。p-n 接合を有する試料は、CTFO、CFO ペレット上に STO 粉末をターゲットとして薄膜を成膜し作製した。成膜には RF マグネトロンスパッタを用いている。成膜後、結晶化を促進するために熱処理を行った。試料のキャラクタリゼーションには X 線回折 (XRD) と走査型プローブ顕微鏡 (SEM) を用いた。電気化学測定を行うために電極として両面に Pt 薄膜をイオンコーターにより成膜後、Pt ペーストを塗布し熱処理を行った。表面電位はケルビンフォース顕微鏡 (KFM) を用い空気中で行った。局所伝導度は原子間力顕微鏡 (AFM) により、バイアス電圧 10 V での電流値をマッピングすることにより測定した。p-n 接合による内臓電位の有無を確認するためのサイクリックボルタンメトリー測定 (CV 測定) は空気中、300 °C~600 °Cで行った。また、起電力の測定は作用極側を加湿 3%水素、対局側を加湿 Air の二室で行った。二室のシールにはガラスシールを用いている。900 °Cにおける酸素分圧はそれぞれ、 2×10^{-18} atm、0.21 atmとなる。起電力の測定は 400 °C~900 °Cの間の 100°C刻で、ガルバナスタットを用いて -1×10^{-6} A~ 1×10^{-6} A の範囲で測定した。電気化学測定には Metrohm Autolab 社製のポテンショ/ガルバナスタット (PGSTAT128N) を用いた。

5. 酸素ポテンシャル勾配下における輸送モデル

モデルの作成には以下の式を用いた。

$$\frac{dE}{dx} = \frac{RT}{4F} \cdot \frac{\sigma_{O^{2-}}}{\sigma_{O^{2-}} + \sigma_{e0} p_{O_2}^{\frac{1}{4}} + \sigma_{h0} p_{O_2}^{\frac{1}{4}}} \frac{d \ln p_{O_2}}{dx} \quad (1)$$

$$J dx = \frac{RT}{16F^2} \frac{\sigma_{O^{2-}} \cdot (\sigma_e + \sigma_h)}{\sigma_{O^{2-}} + \sigma_e + \sigma_h} d \ln p_{O_2} \quad (2)$$

ここで、 E は起電力、 x はセルの厚さ、 $\sigma_{O^{2-}}$ は酸化物イオンの導電率、 σ_{e0} 、 σ_{h0} は 1 atm における電子とホールの導電率、 p_{O_2} は酸素分圧、 J は酸化物イオンのフラックス、 R は気体定数、 T は絶対温度、 F はファラデー定数である。モデルのパラメータに関しては既往報告と実験値から適切なものを選択した。

6. 実験結果及び考察

6.1 単相混合伝導体の評価 図 2 に CFO の局所電気化学測定結果と CFO の表面電位の測定結果を示す。画像は 200 nm x 200 nm である。直流測定と表面形状像を比較すると、結晶界面における電流値が低下しており、このことから、CFO では結晶バルクと比較して、結晶界面において電子伝導度が低

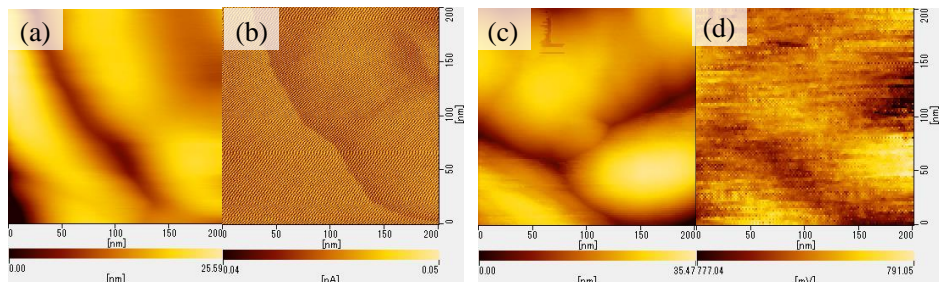


図 2 CFO の局所電気化学測定結果 (a) 表面形状像 (b)(a)に対応するバイアス10V における直流電流マッピング (c)表面形状像 (d)(c)に対応する表面電位像

くなっていることがわかる。表面電位像でも粒界とバルクの間には差が見られることから、粒界とバルクの間では局所的に組成が異なる可能性が示唆された。異相界面についても局所測定を試みたが、試料の形状から測定が困難であったため、起電力の測定を行うことにより、界面の特性を評価した。

まず、単相での起電力を評価した。図 3 に CTFO と CFO の起電力測定の結果と理論値との比較を示す。CTFO では 900°C で 300 mV 程度、CFO では 900°C で 1.6 mV 程度の起電力を観測した。

酸化物の輸率が 1 である純粋な電解質を用いた場合には理論上は 1.23 V の起電力が得られるが、混合伝導体は電子伝導を有するため起電力の低下が観測される。

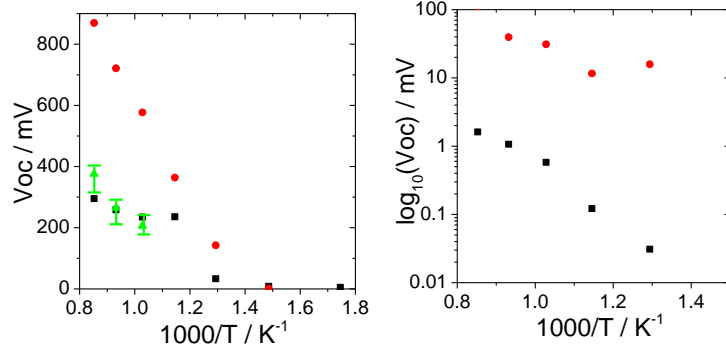


図 3 (左)CTFO の起電力 ■:実験値 ●:理論値(パラメータは酸素分圧 1 atm における物性から) ▲:理論値(パラメータは輸率のフィッティングから) (右)CFO の起電力 ■:実験値、●:理論値

CTFO の酸素勾配下における輸送モデルのパラメータに関しては、酸素分圧 1 atm における物性から算出した場合と、酸素分圧を変化させた際の輸率のプロファイル^[7]をフィッティングして算出した場合の二種類を用いた。後者が実験値とよく一致したことから、後者のパラメータが本モデルには適している。これは、起電力の算出には酸素ポテンシャル勾配を考慮したパラメータを使用する必要があることを示す。以上より、本モデルは実験値を良く再現しており、混合伝導体に適用できることを示唆する。CFO モデルに関しては輸率に関する詳細な既往報告がないためモデルの妥当性の評価に用いることはできないが、本モデルが混合伝導体に適用できると考え、実験値からモデルのパラメータの値を決定した。

6.2. p-n 接合作製及び起電力評価

図 3 に異相界面接合を作製したうえでの電気化学測定結果を示す。バイアス電圧 0 V を中心に左右で電流値の傾きが異なり、正のバイアスをかけたとき

には電流値が急峻に変化し、負のバイアスをかけたときには 0 V 付近で電流値の変化の割合が緩やかになっていることから p-n 接合が形成され、整流作用が起きていることがわかる。また、温度の上昇と共に電流値が増加していることから半導体的性質を示している。しかし、0 V 付近における負のバイアス変化に対して電流値がわずかながら単調に増加していることから漏れ電

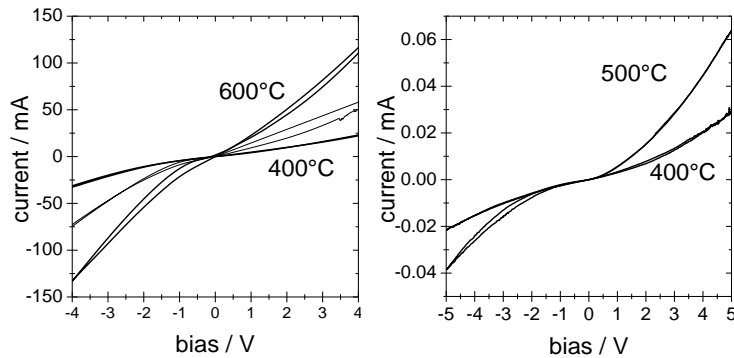


図 4 異相界面を持つ試料の cv 測定結果(左) CTFO ペレット/STO 薄膜 (右)CFO ペレット/STO 薄膜

流があると考えられる。これは、CTFO または CFO ペレットに STO 薄膜を成膜した際に一部成膜されていない部分が存在し、その部分で電子伝導がブロッキングされず、電流が観測してしまったと考えられる。また、400°C~600°C でも整流作用の兆候が見られたことから、より高温においても整流作用が観測される可能性がある。

次に、これらの試料を用いて起電力の測定を行った。図 5 に p-n 接合を形成した試料と単相試料の起電力測定結果を示す。CTFO/STO の系において 200 mV 程度の起電力の上昇を観測した。一方で CFO/STO の系では起電力の上昇は観測されなかった。CTFO/STO の系では p-n 接合の内蔵電位が影響を及ぼした可能性がある。これに関して、理論モデルを作成するこ

とにより検討した。モデルは異相界面を持つセルを図1のように4つの領域に分け、全体でのフラックス一定の境界条件を用いて、境界における酸素分圧を算出することにより作成した。異相界面近傍の伝導度はキャリア密度に依存するとし、キャリア密度はポアソンの式^[8]より算出した。理論モデルから作成した酸素分圧と起電力のプロファイルを図6に示す。図6から界面近傍で酸素分圧が急激に上昇することがわかる。これは、界面近傍の抵抗が大きくなるため、その他の領域で生じる酸化イオンフラックスと同量のフラックスを生じさせるためには駆動力である酸素分圧差が大きくなる必要があるためである。理論モデルから、

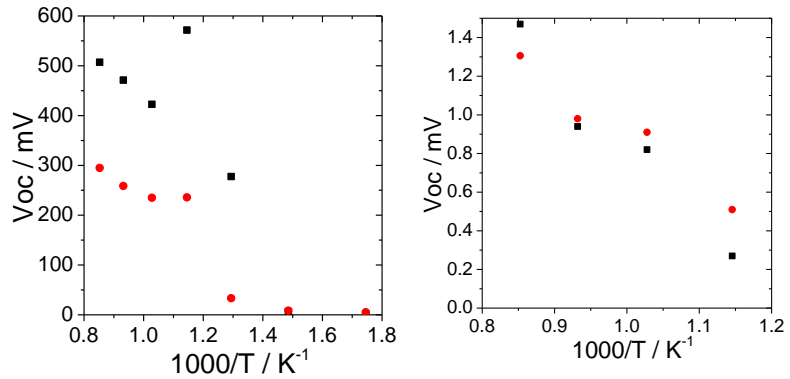


図5 異相界面を有する試料の起電力測定結果 (左) ■:CTFO ペレット/STO 薄膜、●:CTFO ペレット (右) ■:CFO ペレット/STO 薄膜、●:CFO ペレット

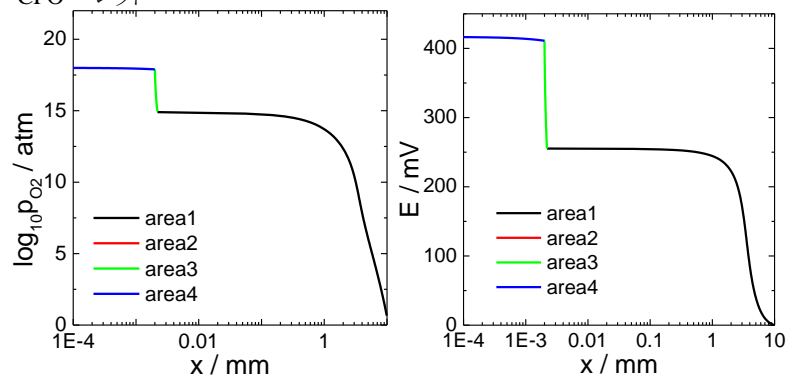


図6 CTFO/STO モデルにおける厚さ方向に対する酸素分圧と起電力のプロファイル (左)酸素分圧 (右)酸素分圧のプロファイル

CTFO/STO の系に関して p-n 接合の内蔵電位が起電力に影響を及ぼしていることが示された。一方で、上昇幅は実験値に比べモデルでは小さくなった。物性値が不明瞭であるため、設定したパラメータに問題があると考えられる。

CFO/STO の系で起電力の上昇が見られなかったのは、CFO と STO のバンド構造の関係から内蔵電位が小さく、p-n 接合界面におけるキャリア密度の減少量が不十分で空乏層内の伝導度が低くならなかったためだと考えられる。

また、温度の低下と共に起電力は下がっていくが、600°Cではその挙動から外れる。起電力の上昇幅は p 型混合伝導体、n 型混合伝導帯、界面近傍、それぞれの伝導度の相互作用で決まっており、それぞれの伝導度の温度に対する変化の幅が異なるために、600°Cで極大値をとる結果になったと考えられる。

7. 結言 CFO の局所電気化学特性の測定を行い、バルクと粒界において異なる物性を示すことがわかった。また、CTFO、CFO の起電力の測定を行い、CTFO に関しては理論モデルの結果と一致する結果となった。また、混合伝導体を用いた p-n 接合の形成を行った。p-n 接合が形成され、内蔵電位が大きいと思われる CTFO を用いて起電力の測定を行ったところ、単相の場合と比較して高い起電力を観測した。これは異相接合界面の内蔵電位により電子伝導を抑制できる可能性を示唆している。最適な材料の組み合わせを選択すれば更なる起電力の上昇が見込まれると考えられ、燃料電池の性能向上に寄与する可能性がある。

[参考文献]

- [1] H. Zhao et al. *Solid State Ionics* 180 (2009) 193–197 [2] H.Iwahara et al., *J. App. Electrochem.* **18** (1988) 173-177 [3] L.A. Dunyushkina et al. *Solid State Ionics* 116 (1999) 85-88 [4]S.Mulmi et al. *Solid State Ionics* 262 (2014) 274-278 [5]B.Meng et al. *Solid State Ionics* 258 (2014) 61-66 [6]V. V. Kharton et al., *Journal of the Electrochemical Society*, **155** (2008) 13-20 [7]L.A. Dunyushkina et al. *Solid State Ionics* 253 (2013) 169-174 [8]御子柴宣夫 「半導体の物理」(2011) 培風館