

2020年4月3日

報道関係各位

低い温度で作動する固体酸化燃料電池のための極薄電解質膜の開発
～100°C以下での物理吸着した水による表面プロトン伝導性～

東京理科大学
高エネルギー加速器研究機構
東北大学多元物質科学研究所

研究の要旨とポイント

- 面方位[111]に優先的に成長させた Sm-doped $\text{CeO}_{2-\delta}$ 薄膜において、100°C以下の低温域で、物理吸着した水による表面プロトン伝導性が生じることを明らかにしました。
- この特異な現象は、Sm-doped $\text{CeO}_{2-\delta}$ 薄膜の結晶格子や酸素欠陥を制御できたことに起因しており、これまでの固体酸化燃料電池の動作温度を低下させる極薄電解質膜への応用が期待されます。

東京理科大学理学部応用物理学科の樋口透准教授、物質・材料研究機構の土屋敬志主幹研究員、高エネルギー加速器研究機構（KEK）物質構造科学研究所の堀場弘司准教授、東北大学多元物質科学研究所の組頭広志教授らの研究グループは、酸素欠陥と結晶格子を制御した Sm-doped $\text{CeO}_{2-\delta}$ 薄膜（以下：SDC 薄膜）をスパッタ法により作製し、表面構造および特異なイオン伝導性を明らかにしました。

近年、クリーンで高効率な固体酸化燃料電池（以下：SOFC）に使われる、電解質・電極材料の研究が注目されています。しかしながら、SOFCは動作温度が高く用途が限定されているため、低い温度でイオン伝導性を有する固体電解質膜の開発が待望されています。

樋口准教授の研究グループでは、希土類を置換することで高い酸素イオン伝導性を有し、かつ酸素欠損の生成により電子伝導性を示すことが知られている CeO_2 （酸化セリウム、セリア）の研究を行っています。 CeO_2 においては、近年、表面吸着によるプロトンの伝導も示唆されています。つまり、「酸素イオン、電子、プロトン」の三種類のキャリア制御および伝導性が期待され、SOFCの電解質として利用できる材料の1つです。そこで、当研究グループは、 CeO_2 に対して同じ希土類金属である元素 Sm（サマリウム）を化学ドーピングさせた $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ 薄膜を作製し、プロトン伝導特性を実用水準まで引き上げることはできないかと考えました。

その結果、この新規の SDC 薄膜において、物理吸着した水分子による高い表面プロトン伝導性が、

100℃以下の低温域で生じることが証明されました。この薄膜は、SOFCの動作温度を低下させることができるため、SOFCの用途の拡大やコストの削減に繋がる材料となり得ます。また、SOFCは将来、原子力・火力発電に替わる発電システムになることが期待されます。

【研究の背景】

SOFCは、一般の電池の正極にあたる空気極と負極にあたる燃料極で電解質の膜を挟んだ、サンドウィッチ状の構造をしています。発電に関わる部分に液体が存在せず、全て固体で構成されているのが特徴です。燃料電池の中でも最も発電効率がよく、CO₂や電池廃液などを排出しないため、クリーンなエネルギー源として注目されている反面、動作温度が700～1,000℃程度と高いために用途が限られており、動作温度を低下させ得る電解質の開発が待たれています。

SOFCには大きく分けて「酸素イオン伝導型」と「プロトン伝導型」の2種類があります。発電原理は両者の間でやや異なっており、今回研究グループが対象とした「プロトン伝導型」では、まず燃料極に供給された水素が電子を放出して水素イオン（プロトン）となり、CeO₂（セリア）系の電解質を通して空気極へと移動します。次いで空気極で、プロトンと酸素の反応によってH₂Oが生成されます。一方「酸素イオン伝導型」では、空気極に供給された酸素が電子を受け取って酸化物イオンに変換され、酸化物イオンが燃料極側に向かって移動して、燃料極上で水素と反応して電子を放出し、H₂Oが生成されます。電子の放出とH₂Oの生成がいずれも燃料極側で起こる酸素イオン伝導型と比べて、プロトン伝導型では、プロトンが移動してくる空気極側で酸素利用率を低下させれば、効率的に起電力を高く保つことができ、結果として高出力密度かつ高燃料利用率での発電が可能となります。

樋口准教授の研究グループでは、中低温域で作動する電解質・電極材料の研究に長年取り組んできました。研究において開発されたSDC薄膜はプロトン伝導性を示しますが、プロトンの生成・伝導機構は分かっていませんでした。そこで、本研究ではSDC薄膜の表面欠陥や結晶格子を変化させることにより表面プロトン伝導性を改良し、この変化がプロトン伝導に与える効果（構造特性、電子構造、電気特性）を調べることを目的としました。

【研究結果の詳細】

本研究では、成膜に用いられた蛍石型酸化物多孔体であるCe_{0.9}Sm_{0.1}O_{2-δ}ターゲットは、固相反応法を用いて作製されました。薄膜はRFマグネトロンスパッタ法によりAl₂O₃（0001）基板上で作製され、成膜条件は基板温度を700℃、成膜圧力を8.0mTorr、RFパワーを50Wに固定しました。また、スパッタガスにはArガスを用いて成膜が行われました。RFマグネトロンスパッタリングシステムでは、成膜を真空中で行うことで強い膜が作製でき、組成を均一にするために回転する基板ホルダーが備わっています。SDC薄膜は500℃で1時間、湿潤雰囲気下（Ar : O₂ = 4 : 1、p（H₂O） = 2.3 kPa）で熱処理され、光電子分光法（PES）で得られたスペクトルから、酸素欠陥量を示唆するCe³⁺の価数が約20%と見積もられました。

膜厚を15nm～150nmにして作製した薄膜の構造特性を、X線回折（XRD）を用いて評価しました。また、KEK物質構造科学研究所 フォトンファクトリーのBL-2A（MUSASHI）の装置を用いたX線光電子分光法（XPS）やX線吸収分光法（XAS）にて電子構造計測を行い、電気特性の評価には交流インピーダンス法を用いました。

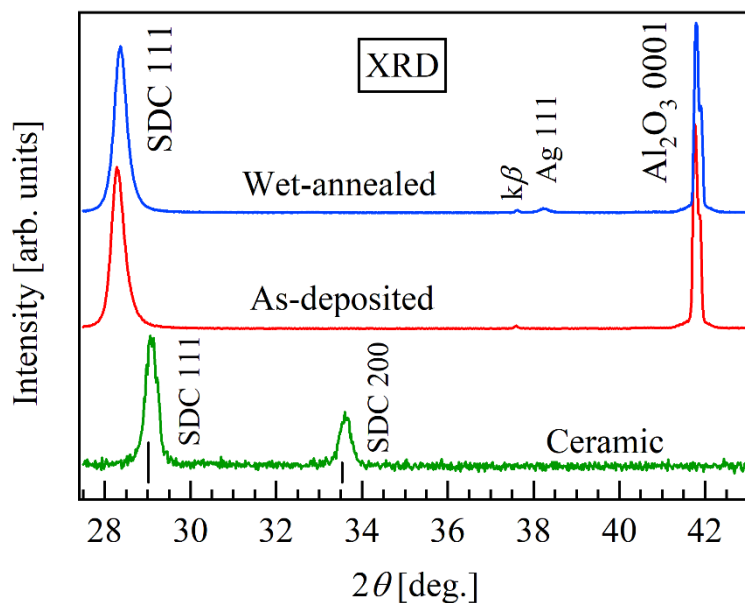


図1 XRDによる構造特性評価

図1は、 $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{2-8}$ セラミックと薄膜における XRD の回折パターンを表しています。作製後 (As-deposited) と湿潤雰囲気下での熱処理 (Wet-annealed) の両薄膜はいずれも (111) 配向を示していました。(111) 面の面間隔はバルクが $\sim 3.07\text{\AA}$ であったのに対し、薄膜は $\sim 3.15\text{\AA}$ に拡張しており、これは薄膜と基板との格子不整合に起因していると推察しました。この性質を利用し、SDC 薄膜 (111) の膜厚を調整することにより、膜質ではなく表面状態に起因したキャリア制御が期待できます。

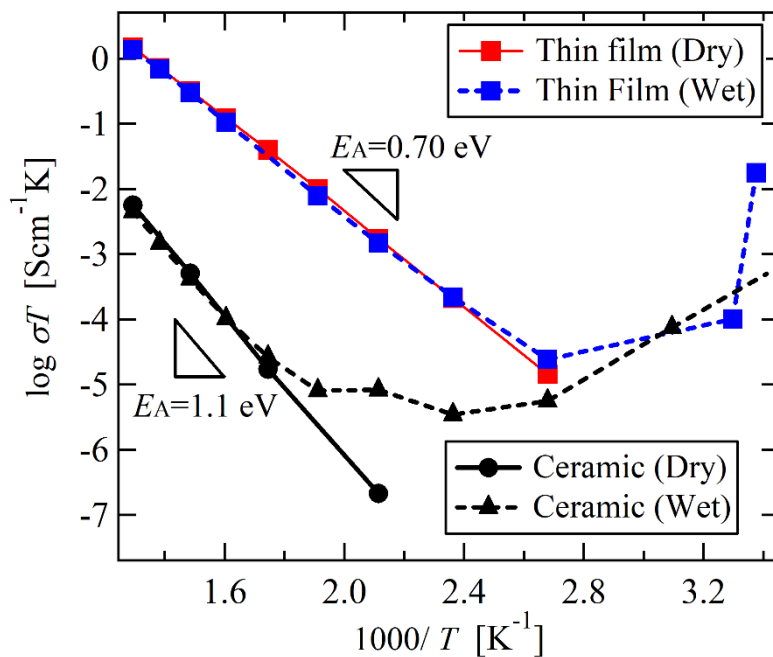


図2 伝導度のアレニウスプロット

図 2 は、 $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ バルク結晶と $\sim 15\text{nm}$ の膜厚を持つ薄膜の伝導度のアレニウスプロットを示しています。バルクの活性化エネルギー (E_a) が 1.1eV であったのに対し、薄膜では 0.70eV 程度まで減少しているため、伝導度も向上していることがわかります。表面の伝導度におけるこのような挙動は、薄膜化による酸素欠陥の増加および面内に縮小した歪によるものと考えられます。また、 $\sim 15\text{nm}$ の極薄膜では、 100°C 以下でプロトン伝導性が発現していました。このプロトン伝導性は表面現象に起因しており、膜厚制御によるキャリア選択の可能性を示唆しています。

SDC 薄膜の導電率は、その優先配向の性質からバルクセラミックの導電率よりも高く、粒界の影響を強く受けないのが特徴的です。また、 100°C 以上であれば酸素イオン伝導を示しますが、SDC 表面での欠陥状態により温度が 100°C 未満に下がれば、熱処理された SDC 薄膜のプロトン伝導性が増加します。

光電子分光法のスペクトルにより示される SDC 表面上の物理吸着水分子は、グロータス機構によるプロトン伝導経路として機能しています。グロータス機構とは、プロトン (H^+) が水素結合を介して順番にリレー形式で移動する機構のことです。また、酸素欠損のある SDC (111) 面は、水の解離とプロトンの生成を促進します。生成されたプロトンは物理吸着した水分子を介して伝導され、高いプロトン伝導性を実現しています。

以上の実験により、 $\sim 10^{-2}\text{S/cm}$ の高いプロトン伝導率が室温の高湿潤雰囲気下で達成されました。これは、優先的に[111]方向へ成長させた酸素空孔を持つ SDC 薄膜の特性によるものです。プロトン伝導性に特化する薄膜は、SOFC 開発に貢献するだけでなく、イオンの局所移動を利用した電気二重層トランジスタ (EDLT) など、ナノイオニクスデバイスの分野でも幅広く活用されることが期待されます。

※本研究は、日本学術振興会の科学研究費補助金 (No.16H02115) および、中核研究拠点形成のための文部科学省「元素戦略プロジェクト」の助成を受けて実施したものです。

【論文情報】

雑誌名： Nanoscale Research Letters 2020年2月17日 オンライン掲載
論文タイトル： Surface Proton Conduction of Sm-doped $\text{CeO}_{2-\delta}$ Thin Film preferentially grown on Al_2O_3 (0001)
著者： D. Nishioka, T. Tsuchiya, W. Namiki, M. Takayanagi, K. Kawamura, T. Fujita, R. Yukawa, K. Horiba, H. Kumigashira & T. Higuchi
DOI： [10.1186/s11671-020-3267-5](https://doi.org/10.1186/s11671-020-3267-5)

【発表者】

西岡大貴 東京理科大学大学院 理学研究科 応用物理学専攻 修士課程 2年 (筆頭著者)
土屋敬志 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点 主幹研究員
並木航 東京理科大学大学院 理学研究科 応用物理学専攻 博士後期課程 3年
高柳真 東京理科大学大学院 理学研究科 応用物理学専攻 博士後期課程 2年
川村欣也 東京理科大学大学院 理学研究科 応用物理学専攻 博士後期課程 3年 (当時)
藤田健史 東京理科大学大学院 理学研究科 応用物理学専攻 修士課程 2年
湯川龍 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 特任助教 (当時)
堀場弘司 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 准教授
組頭広志 東北大学 多元物質科学研究所 教授／高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 特別教授
樋口透 東京理科大学 理学部第一部 応用物理学科 准教授 (責任著者)

【研究に関する問い合わせ先】

東京理科大学 理学部第一部 応用物理学科 准教授
樋口 透 (ひぐち とおる)
E-mail : higuchi@rs.kagu.tus.ac.jp

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 准教授
堀場 弘司 (ほりば こうじ)
E-mail : horiba@post.kek.jp

東北大学 多元物質科学研究所 教授／高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 特別教授
組頭 広志 (くみがしら ひろし)
E-mail : kumigashira@tohoku.ac.jp

【報道・広報に関する問い合わせ先】

東京理科大学 広報部 (担当：清水)
TEL : 03-5228-8107 FAX : 03-3260-5823
E-mail : koho@admin.tus.ac.jp

大学共同利用機関法人 高エネルギー加速器研究機構 広報室
TEL : 029-879-6047 FAX : 029-879-6049
E-mail : press@kek.jp

東北大学 多元物質科学研究所 広報情報室
TEL : 022-217-5198
E-mail : press.tagen@grp.tohoku.ac.jp