



青木 芳尚  
(北海道大学大学院工学研究科 物質化学専攻)

< 研究タイトル >

「アモルファス金属酸化物薄膜におけるプロトン伝導率スケーリング現象の発見」

< 研究概要 >

プロトンおよび酸素イオンを高速輸送する金属酸化物電解質膜は、燃料電池や水素ポンプデバイスなど水素エネルギー技術に必須の材料である。特に近年では、FC自動車や水素分離膜の実用化に向けて、100 - 400°Cの中温領域で高いプロトン輸送能を示すイオン伝導体、'中温プロトニクス材料'が重要となっている。しかしながら、一般的な金属酸化物電解質において十分高い伝導率を得るためには ( $\sigma > 10^{-2} \text{ S cm}^{-2}$ )、約 600°C 以上の高温であることが必須となる。従って 400°C 以下の中温領域は、固体電解質における 空白温度域 となっている。こうした背景により、中温領域で十分高いイオン伝導度を発現する新しい金属酸化物プロトン伝導体の開発が、材料科学における重要テーマの一つに掲げられている。

電解質薄膜の作動温度を低下するためには、薄膜化が欠かせない。アモルファス金属酸化物はその構造的特徴から粒子フリーな形態をとり、よって緻密電解質膜材料として適している。この観点から申請者は種々のアモルファス金属酸化物についてイオン伝導を検討した。その結果アモルファスシリケート薄膜の膜厚方向のプロトン伝導率が、膜厚の減少に伴いパワー則的に増加する、いわゆる伝導率サイズスケーリングが起こることを見出した。以下に詳細を述べる。

- 1) 様々な金属元素をドーピングしたアモルファスシリケートのナノ薄膜 ( $a\text{-M}_n\text{Si}_{1-n}\text{O}_x$ ) が、乾燥雰囲気下中温領域において非常に高いプロトン伝導を示すことを見出した。中でも  $M = \text{Al}, \text{Hf}$  のナノ薄膜 ( $< 100 \text{ nm}$ ) は、約 300°C で実用的な面積抵抗値 ( $s d > 0.2 \Omega \text{ cm}^2$ ) を示した。このドライプロトン伝導性

は、シリケート骨格上のBrønsted酸点に起因することをつきとめた。

- 2)  $a\text{-Al}_n\text{Si}_{1-n}\text{O}_x$  薄膜は、膜厚が150 nm以下に減少すると、プロトン伝導率がべき乗則で増加する、いわゆるサイズスケーリング現象を示すことを発見した。これにより膜厚が100nmから50nmへ約半減すると、 $a\text{-Al}_n\text{Si}_{1-n}\text{O}_x$  薄膜の伝導率は40倍に増加した。
- 3)  $a\text{-Al}_n\text{Si}_{1-n}\text{O}_x$  薄膜では、連続したBrønsted酸点 ( $-\text{O}-\text{Si}^{4+}-\text{O}-\text{Al}^{3+}-\text{O}-$ ヘテロ結合) からなる高伝導パスと、中性な低伝導シリカマトリクスが形成される。この高伝導パスのつながり、いわゆる'クラスター'がプロトンチャンネルとして働く。膜厚 $d$ が最大クラスターのサイズ $\zeta$ より大きい場合(バルク状態)伝導パスのパーコレーションは起こらない(図2(i))。  $d$ が $\zeta$ にほぼ等しくなると(臨界点)伝導パスのパーコレーションが起こり、 $\sigma$ は増加する(図2(ii))。更に $d$ が減少すると、より小さなクラスターもパーコレーションするため、その数 $N_p$ は $d^\mu$ に従い増加する(図2(iii))。その結果薄膜は伝導率のサイズスケーリングを示す。

$a\text{-M}_n\text{Si}_{1-n}\text{O}_x$  薄膜の伝導率スケーリングはドーパント原子 M に依存する。O 原子と四面体配位構造を形成する Al, Ga 原子の場合、薄膜は伝導率のサイズスケーリングを示すが、より高配位数の多面体を形成する Ti, Hf の場合、伝導率スケーリングは示さない。従ってプロトンチャンネルを成長させるには、 $\text{MO}_4$  四面体ネットワーク構造を保持することが必須である。この結果は、伝導方向の均一性が伝導パスのネットワークを形成する要因となっていることを示唆している。

この度の支部奨励賞の受賞を大変光栄に思います。固体のイオン伝導は19世紀から知られている現象であり、現在でも新しい固体電解質が発見されるとともに、クリーンエネルギーへの関心の高まりから全固体電池などへの本格的応用も始まっています。これからも固体のイオン伝導現象について基礎・応用の両観点から研究していきたいと考えています。最後に、本研究は北海道大学大学院工学研究科生物質化学専攻界面電子化学研究室で行われたものであり、幅崎浩樹教授をはじめ、ご協力・ご助言をいただいた先生方に厚く御礼申し上げます。また、これらの成果は、携わってきた学生各位の努力の賜物であり、彼らの熱意に敬意を評するとともに深謝いたします。