

平成 22 年 5 月 10 日現在

研究種目：若手研究(B)  
研究期間：2008 ～ 2009  
課題番号：20760460  
研究課題名（和文） アモルファス酸化物ナノ膜におけるパーコレーションイオン伝導のサイズ効果  
研究課題名（英文） Size effect on percolative ion conductivity of amorphous metal oxide nanofilms  
研究代表者  
青木 芳尚 （ Aoki Yoshitaka ）  
北海道大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：50360475

研究成果の概要（和文）： $a\text{-M}_n\text{Si}_{1-n}\text{O}_x$  薄膜の膜厚が 100 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ル現象が発見された。 $a\text{-M}_n\text{Si}_{1-n}\text{O}_x$  は、低伝導マトリクスと高伝導パス（Brønsted 酸点： $-\text{O}-\text{Si}^{4+}-\text{O}-\text{M}^{m+}-\text{O}$ -ヘテロ結合）からなる不均一構造を有している。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。 $d$  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。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  $d^m$  に従い増加し、こうして  $\sigma$  のスケールリングが起こる。本研究の結果は、アモルファスイオン伝導体にはバルク平均値より高いコンダクタンスの微細構造（伝導パス）が存在することを示唆しており、 $a\text{-Al}_{0.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_x$  薄膜の場合、伝導パスは平均長約 20 nm のアルミノシリカ鎖であることが示された。本研究の結果は、アモルファス酸化物の分子組成などを変えることにより、さらに新しい伝導率増強効果が発見される可能性が示唆された。

研究成果の概要（英文）：Amorphous silicate nanofilms,  $a\text{-M}_{0.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_x$ , exhibit unique size-enhancement of the proton conductivity along thickness direction due to the presence of the zeolite-like, acid site network with the mesoscopically-sized length inside glass matrix. These films revealed the complex temperature- and humidity-dependency of proton conductivity by the existence of two kinds of protonic carriers: Brønsted acidic protons and Lewis acidic protons. The Brønsted acidic protons could be persistent in amorphous films at around 500°C, as checked by thermal desorption spectroscopy, so that the film exhibited the humidity-independent proton conductivity at temperatures above 300°C. Furthermore, the conductivity across the film  $\sigma$  increased in a power law by reduction of the film thickness  $d$  to less than 120 nm as  $\sigma \propto d^\tau$ , and it was saturated when the thickness become less than 40 nm. The observed scaling index  $\tau$  was 2.2 in agreement with the value of the theoretical index (2.3) of cluster size scaling in 3-dimensional percolation system. This conduction behavior is explicable by finite size-scaling of the highly-conductive pathway based on the interconnected Brønsted acid centers in the range of a few tens to hundreds nm.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野： 工学

科研費の分科・細目： 材料工学 / 構造・機能材料

キーワード： パーコレーション、プロトン伝導体、アモルファス酸化物、電解質膜、燃料電池

### 1. 研究開始当初の背景

自動車用燃料電池、水素分離膜など次世代固体電気化学デバイスの実現には、100-400°Cの中温領域で働く固体電解質膜が必要不可欠である。ポリマー電解質の場合、熱安定性のために動作温度は100°C以下に限定される。一方セラミックス（金属酸化物）電解質は非常に安定な材料であるが、伝導率が十分高くなる高温領域（>700°C）でのみ効率良く稼働する。従って中低温領域は、固体電解質材料の‘空白温度域’となっている。こうした背景により、中温セラミックス電解質膜は、材料科学における重要テーマの一つに掲げられている。

本研究の学術的重要性は、これまで困難とされてきた中低温作動型の酸化物電解質膜についての、画期的な材料設計方法を開発することである。

### 2. 研究の目的

黒石と白石が黒石:白石= $f:1-f$ の比で入っている袋があり、そこから石を一つずつ任意に取り出して、基盤の目の上に順番に並べたとする。基盤のサイズが無大の場合、基盤の端の一点からその対辺の点まで黒石が連続的につながる、つまり黒石のパーコレーションが起こるためには、 $f$ が浸透閾値  $P_c (=0.26)$  よりも大きくなければならない。しかしながら基盤のサイズが小さくなると、端から端までつながるために必要な黒石の繰り返し回数が減少し、その結果  $f$  が  $P_c$  より小さい場合でもパーコレーションが起こる。本研究の目的は、このサイズ効果を利用して、アモルファス金属酸化物ナノ膜におけるパーコレーションイオン伝導の制御を行い、**中低温領域(100-400°C)で実用的な伝導性と気密性をもつ**プロトン伝導性酸化物薄膜を創製することである。

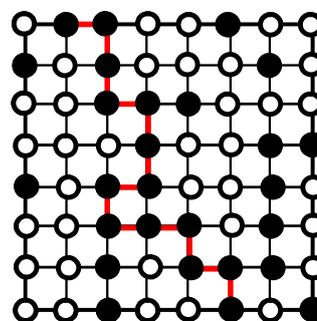


図1 任意に並べた黒石のパーコレーション

### 3. 研究の方法

多層スピんキャスト法により  $H^+$ 伝導性金属酸化物の薄膜を合成する。金属アルコキシドの希薄溶液を電極基板(ITO, 貴金属など)上にスピんキャストし、続いて赤外線照射または熱風照射により金属アルコキシド層を加水分解して、金属酸化物の超薄膜(数 nm 厚)を形成した。冷却後、再び前駆体溶液をスピんキャスト・加水分解し、新たな超薄膜を積層させた。以上の過程を繰り返すことによって、酸化物薄膜を分子層厚み精度で Layer-by-layer 形成した。

イオン伝導体薄膜上に Pt, Ni, Au, Pd, ITO 等の金属電極を蒸着して metal/film/metal スタックを形成し、膜垂直方向のイオン伝導率を AC インピーダンス法により測定した。膜厚を変えてこの測定を行い、伝導率の膜厚依存性を調べた。これにより、組成の違いによる伝導率膜厚依存性を明らかにした。

パーコレーションモデルに基づき、伝導率の数値シミュレーションを行った。不均一イオン伝導体は、高伝導率ドメインと低伝導率ドメインによって構成される。この構造に対する計算モデルとして、低抵抗  $R_l$  と高抵抗

$R_h$ からなる単純立方格子型の電気的ネットワーク、ランダム抵抗ネットワーク (RNN) を考える (図2)。ここで、 $R_l$ の密度を  $F_l$ 、また  $R_l$  および  $R_h$  の長さは等しく  $\lambda$  とした。z 軸方向を膜厚方向として  $M \times M \times L$  の RNN を組み、 $L$  を変化させたときのネットワーク伝導率  $\sigma$  を計算した。以上の数値シミュレーションを基に、実験値と最もよくフィットするパラメータ値  $R_l$ ,  $R_h$ ,  $\lambda$ ,  $F_l$  を求める。数値計算は自作の C 言語プログラムを用い、ワークステーション以上の上位マシンで行う。この解析により、伝導パスのコンダクタンス  $1/R_l$ 、単位長  $\lambda$  および密度  $F_l$  を決定する。

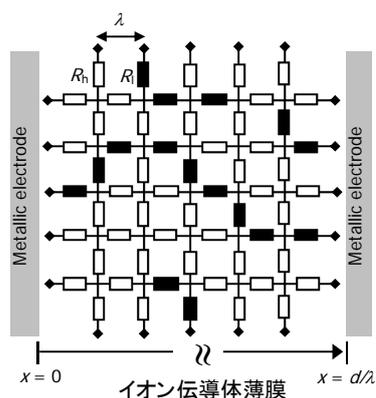


図2 イオン伝導体薄膜に対するRNNモデルの2次元模式図。

#### 4. 研究成果

$\alpha\text{-M}_{0.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_x$  薄膜 (M=Al, Ta, Ga, Ti 等) が乾燥雰囲気中、高いプロトン伝導性を示すことを見出した。それらはM元素の種類によって、伝導率膜厚依存性が大きく異なっていることが確認された。M=Al, Ga, Ta の場合、伝導率は膜厚をメソサイズ領域まで減少させると、膜厚の減少に伴い伝導率が指数関数的に増加する、いわゆるサイズスケール現象を示した。一方、M=Hf, Ti, La の薄膜では、伝導率は膜厚によらず一定となった。M=Al, Ga および Ta の薄膜は、低伝導マトリクスと高伝導パス (Bronsted 酸点:  $-\text{O}-\text{Si}^{4+}-\text{O}-\text{M}^{m+}-\text{O}-$ ヘテロ結合) からなる不均一構造を有している。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。 $d$  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。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  $d^3$  に従って増加し、こうして  $\sigma$  のスケールリングが起こる。本研究の結果は、アモルファスイオン伝導体

にはバルク平均値より高いコンダクタンスの微細構造 (伝導パス) が存在することを示唆しており、 $\alpha\text{-Al}_{0.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_x$  薄膜の場合、伝導パスは平均長約 20 nm のアルミノシリカ鎖であることが示された。

更にアモルファスリン酸ジルコニウム  $\alpha\text{-ZrP}_3\text{O}_x$  薄膜は、このサイズスケール理論から予想される値よりも、はるかに大きな伝導率上昇を示した (図3)。膜厚が 60 nm から 50 nm 以下になると、伝導率が 200 倍に急増することがわかった。この挙動は未知のパーコレーション的イオン伝導現象であり、その詳細解明は今後の課題である。本研究の結果は、アモルファス酸化物の分子組成などを変えることにより、さらに新しい伝導率増強効果が発見される可能性が示唆された。

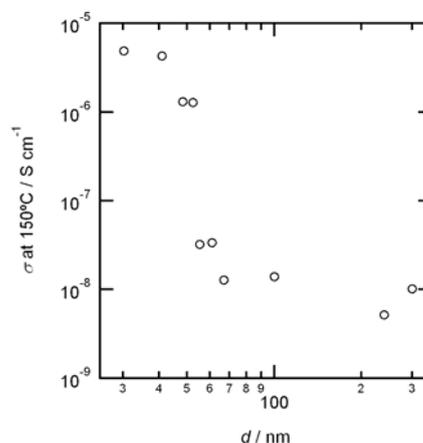


図3  $\alpha\text{-ZrP}_3\text{O}_x$  薄膜の 150°C におけるプロトン伝導率の膜厚依存性。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

1. Y. Aoki, H. Habazaki and T. Kunitake, "Ion-conducting, sub-100 nm-thick film of amorphous hafnium silicate" Solid State Ionics, Vol. 115, No. 3-4, pp. 115-121 (2010).
2. Y. Aoki, H. Habazaki and T. Kunitake, "Size-scaling of proton conductivity in amorphous aluminosilicate acid thin film" Journal of the American Chemical Society, Vol. 131, No. 40, pp. 14399-14406 (2009).
3. D. Kowalski, Y. Aoki and H. Habazaki, "High proton conductivity in anodic  $\text{ZrO}_2\text{-WO}_3$  nanofilms" Angewandte Chemie International Edition, Vol. 48, No. 41, pp. 7582-7585 (2009).
4. Y. Aoki, H. Habazaki and T. Kunitake, "Thickness dependence of proton conductivity of amorphous aluminosilicate nanofilm"

〔学会発表〕(計 9 件)

1. 青木芳尚、幅崎浩樹： 「アモルファスシリケート薄膜における伝導率スケーリング挙動」、電気化学会第 77 回大会、富山、2009 年 3 月.
2. 小川幸太、青木芳尚、幅崎浩樹、山口周： 「アモルファスリン酸ジルコニウム薄膜のプロトン伝導挙動」、電気化学会第 77 回大会、富山、2009 年 3 月.
3. 青木芳尚、幅崎浩樹： 「アモルファスシリケート  $M_{0.1}Si_{0.9}O_x$  薄膜における伝導率サイズスケーリングの添加元素 M 依存性」、第 35 回固体イオニクス討論会、大坂、2009 年 12 月.
4. Y. Aoki, H. Habazaki and T. Kunitake  
“Power-law scaling of proton conductivity of amorphous silicate thin films” 17th International Symposium on Solid State Ionics, Toronto, Jul. 2009.(keynote)

〔その他〕

ホームページ等

<http://labs.eng.hokudai.ac.jp/laboelectchem/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

青木 芳尚 (Aoki Yoshitaka)

北海道大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：50360475