

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年4月26日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656441

研究課題名（和文）中温域新規プロトン伝導性酸化ナノ薄膜の電気化学合成

研究課題名（英文）Electrochemical Synthesis of Proton-conducting Oxide Nanofilms for Intermediate-temperature Fuel Cells

研究代表者

幅崎 浩樹 (HABAZAKI HIROKI)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：50208568

研究成果の概要（和文）：本研究では、次世代型の高効率中温燃料電池の開発を目的として、それに必要となる新規のプロトン伝導性酸化膜を簡便なアノード酸化という電気化学プロセスにより合成した。合成した $ZrO_2-WO_3-SiO_2$ アモルファス酸化膜は、 $200^\circ C$ 程度で実用レベルのプロトン伝導性を示すことを明らかにし、さらにこの薄膜電解質はプロトン伝導率が膜厚を 300 nm 以下にすると、伝導率が一桁以上上昇するという興味ある現象を示した。

研究成果の概要（英文）：Nobel proton-conducting oxide thin films were fabricated by simple anodizing technique for possible application as an solid electrolyte for intermediate-temperature fuel cells. The amorphous $ZrO_2-WO_3-SiO_2$ films formed by anodizing revealed the proton conductivity sufficient for the fuel cell application at $\sim 200^\circ C$. In addition, the oxide films showed unique thickness-dependent conductivity with the conductivity highly enhanced by reducing the film thickness less than 300 nm.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|-------|-----------|---------|-----------|
| 交付決定額 | 2,900,000 | 870,000 | 3,770,000 |

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料加工・組織制御工学

キーワード：アノード酸化，固体電解質，プロトン伝導体，燃料電池

1. 研究開始当初の背景

中温域（ $150\sim 400^\circ C$ ）で作動する燃料電池が、低炭素社会実現に向けた高効率で低コストな燃料電池として期待されている。この開発の最大の課題は、中温域で実用的なイオン伝導性を示す安定な固体電解質の創製である。そのため、中温域で高いイオン伝導性を示す新しい材料の探索研究が国内外で精力

的に行われている。一方で、中温域で使える固体電解質として、その膜厚を従来のサブミリメートルからナノメートルオーダーまで低減することで、電解質の抵抗を実用レベルまで下げることが可能となる。しかしながら、後者の場合、電解質を薄膜化してもガスの透過しない緻密な薄膜を合成することが燃料

電池への応用に要求される。研究代表者らはこれまで電気化学プロセスであるアノード酸化法を用いて金属・合金表面に機能性酸化膜を形成する研究を精力的に行ってきた。その過程で、アノード酸化膜には水素種が含まれることを認知し、もし酸性酸化物をアノード酸化法によって合成すれば、新規なプロトン伝導体を合成できるのではという発想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、アノード酸化という簡便な電気化学手法を用いて、中温域で高いプロトン伝導性を示す酸化物薄膜の合成を目的とした。 ZrO_2-WO_3 は固体触媒分野でよく知られた高いブレンステッド酸性を示す酸化物である。そこでは本研究では、 ZrO_2-WO_3 系の酸化物薄膜をアノード酸化法により合成し、そのプロトン伝導性について評価を行った。

3. 研究の方法

研究開始当初に、 $Zr-W$ スパッタ合金をアノード酸化することで得られる ZrO_2-WO_3 アノード酸化皮膜が $200^\circ C$ 以下で高いプロトン伝導性を発現することを見出していたが、その耐熱性は低く、 $200^\circ C$ 以上の熱処理でプロトン伝導性は消失した。そこで、この耐熱性を改善する目的で、シリコンを添加した薄膜について検討することとした。具体的には、 $Zr-W-Si$ 合金をマグネトロンスパッタ法により作製し、これをリン酸水溶液中にて所定の電圧でアノード酸化を行った。このアノード酸化電圧を変えることにより様々な膜厚の酸化膜を得た。この酸化膜上に金電極を製膜し、様々な温度および雰囲気にてプロトン伝導率を評価するとともに、酸化膜について、TEM, RBS, GDOES などを用いてキャラクターゼーションを行い、構造・組成とプロトン伝導特性との関連性を明らかにする研究を

行った。

4. 研究成果

プロトン伝導酸化物薄膜の耐熱性

まず、プロトン伝導性アノード酸化 $ZrO_2-WO_3-SiO_2$ 膜の生成とその耐熱性について検討した。スパッタ法で作製した $Zr_{37}W_{47}Si_{16}$ 合金をアノード酸化して得られた $ZrO_2-WO_3-SiO_2$ 膜 (Fig.1) は多層構造をしており、外層の ZrO_2 膜と内層の $ZrO_2-WO_3-SiO_2$ 複合膜からなることを透過電子顕微鏡観察、グロー放電発光分光法およびラザフォード後方散乱分光法などにより明らかにした。

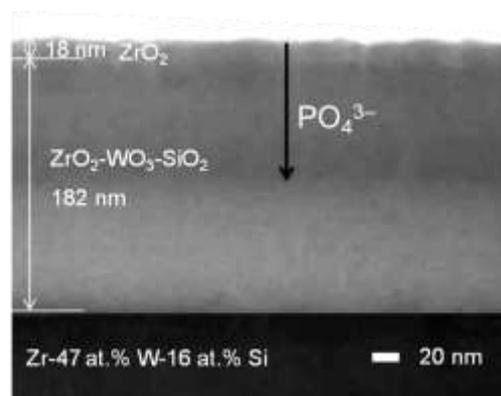


Fig. 1 合成したアノード酸化薄膜の TEM 像

また、酸化膜の電解質側約 50%の厚さには電解液由来のリン酸アニオンが封入されていることもわかった。このような多層構造の生成は、皮膜生成時の高電場下において各イオン種のイオン移動速度の観点から説明できる。また、 200 nm の厚さのこのアノード酸化膜は $200^\circ C$ 以上での活性化処理後プロトン伝導性を発現することを明らかにした。 SiO_2 を含まない ZrO_2-WO_3 アノード酸化膜は $200^\circ C$ を超える温度での予備熱処理でプロトン伝導性を消失してしまうが、 $ZrO_2-WO_3-SiO_2$ アノード酸化膜は $350^\circ C$ 熱処理でもプロトン伝導性を発現でき、 SiO_2 種の存在が耐熱性の改善に極めて有効であるこ

とを見出した。400°C熱処理でプロトン伝導性は消失するが、これは、アノード酸化膜から基材への酸化物イオンの拡散に伴うアノード酸化膜の組成変化により非プロトン伝導層の生成に起因することを示した。

プロトン伝導率の膜厚依存性

次に、 $ZrO_2-WO_3-SiO_2$ アノード酸化膜のプロトン伝導性に及ぼす膜厚の影響について詳細に検討した。このアノード酸化膜のプロトン伝導性は膜厚を 300 nm 以下にするとイオン伝導率が 1 桁以上増大するという特異な挙動を示すことを見出した(Fig. 2)。この伝導率の増大は特に 200–300 nm の範囲で顕著であった。

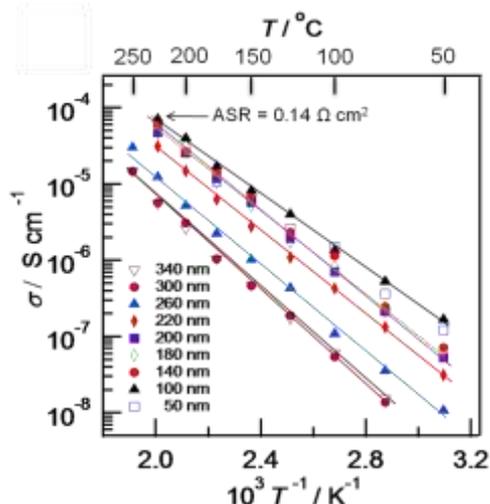


Fig. 2 $ZrO_2-WO_3-SiO_2$ 薄膜のプロトン伝導率の膜厚依存性

この特異な伝導率の膜厚依存性の要因を明らかにするために、外層の ZrO_2 層をフッ化物系電解液で溶解し、内層の $ZrO_2-WO_3-SiO_2$ 複合酸化物層のみのイオン伝導率を評価し、その結果から外層のイオン伝導率についても推定した。その結果、内層のイオン伝導率の膜厚依存性は小さく、伝導率の膜厚依存性は主に外層のプロトン伝導率の大きな膜厚依存性に起因することがわかった。アノード酸化膜中の水素量について、イオンビームア

ナリシスの一種である弾性反跳粒子検出法を用いて評価を行ったところ、水素種は皮膜外層部に多く存在し、その存在量はアノード酸化皮膜の生成電圧に依存する、すなわち、生成電圧が低く、膜厚が小さいほど水素量は多いことが明らかとなった。アノード酸化皮膜には水和水がある程度含まれているが、その脱水が高電圧までのアノード酸化の過程で進行することが明らかとなり、プロトン伝導性の膜厚依存性はこの脱水化と関連していると推定された。また、100 nm の膜厚のアノード酸化膜は燃料電池に必要とされる $0.2 \Omega \text{ cm}^2$ 以下の面積抵抗を 225°Cにおいて達成し、実用レベルのプロトン伝導性を有することが確認された。

プロトン伝導率の組成依存性

$ZrO_2-WO_3-SiO_2$ アノード酸化膜のプロトン伝導性および耐熱性について、その組成依存性について検討を行った。 $Zr_{58}W_{37}Si_5$, $Zr_{48}W_{37}Si_{15}$, $Zr_{38}W_{37}Si_{25}$, $Zr_{31}W_{55}Si_{14}$ 合金膜をマグネトロンスパッタ法により作製し、これをリン酸水溶液中においてアノード酸化することでプロトン伝導性膜を得た。プロトン伝導性が維持される最高熱処理温度は、シリコン含有量に大きく依存し、15 at%以上の高いシリコン含有量が 300°Cの熱処理でも高いプロトン伝導性の確保に必要であることが明らかとなった。また、いずれの組成においてもプロトン伝導率の膜厚依存性が見られ、膜厚を 100 nm 程度まで減少することでイオン伝導率は 1 桁以上増大した。また、プロトン伝導率はタングステン含有量にも依存し、タングステン含有量の増大により、プロトン伝導性が増大する傾向が見られた。

プロトン伝導性の雰囲気依存性

このプロトン伝導膜を燃料電池の電解質

に応用するには、酸化および還元雰囲気における安定性が求められる。ZrO₂-WO₃-SiO₂ アノード酸化膜の酸化および還元雰囲気におけるプロトン伝導性の評価を行った。このアノード酸化膜のプロトン伝導性は酸素や水蒸気の存在に影響されず、安定なイオン伝導性を示した。このことは、アノード酸化膜中に含まれるプロトンが伝導に関与していることを示しており、乾燥雰囲気でも安定なプロトン伝導性が確保されることは、加湿が必要な固体高分子電解質と異なり、実用上の大きな利点となる。一方、アノード酸化膜を水素雰囲気下、250°Cで処理すると、プロトン伝導率が一桁上昇するという興味深い現象を見出した。この活性化したアノード酸化膜を酸素雰囲気下に保つと、伝導率は元の値に戻り、ZrO₂-WO₃-SiO₂ アノード酸化膜は水素および酸素に反応して可逆的にイオン伝導率が変化することを明らかにした。

以上のように、本研究により中温域で優れたプロトン伝導性を示す緻密な酸化物薄膜をアノード酸化という簡便な手法で合成することができた。アノード酸化で得られたアモルファス酸化物薄膜は多層構造を有し、これに起因して特異なプロトン伝導率の膜厚依存性を示し、新しいイオニクス材料としても興味深い物質であることが示された。

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. Ye K, Aoki Y, Tsuji E, Nagata S, Habazaki H (2013) High Proton Conductivity in Anodic ZrO₂-WO₃-SiO₂ Nanofilms. ECS Transaction 印刷中
2. Ye K, Aoki Y, Tsuji E, Nagata S, Habazaki H (2012) Thickness dependence of proton conductivity of anodic ZrO₂-WO₃-SiO₂ nanofilms. J Power Sources 205:194-200.

doi:10.1016/j.jpowsour.2012.01.083

3. Ye K, Aoki Y, Tsuji E, Nagata S, Habazaki H (2011) Improved thermal stability of efficient proton-conducting anodic zro₂-wo₃ nanofilms by incorporation of silicon species. J Electrochem Soc 158 (11):C385-C390. doi:10.1149/2.068111jes

[学会発表] (計 10 件)

1. 幅崎浩樹, 「機能性非平衡物質の創製と界面電気化学プロセスの解析」, 第80回電気化学会講演大会, 東北大学, 仙台 (2013) 受賞講演
2. Y. Aoki, H. Habazaki, T. Kunitake, “Finite size effect of proton conductivity of amorphous oxide thin film”, 2012 International Joint Symposium between HU & CNU on Advanced Material Science & Technology, 29-30 December, Hokkaido University, Sapporo (2012)
3. K. Ye, Y. Aoki, E. Tsuji, S. Nagata, H. Habazaki, “Enhanced Proton Conductivity by Hydrogenation in Anodic ZrO₂-WO₃-SiO₂ Nanofilms”, PRiME2012, 7-12 October 2012, Hilton Hawaiian Village & Hawaii Convention Center, Honolulu (2012) (米国)
4. A. Mozalev, H. Habazaki, M. Sakairi, J. Hubalek, “Formation-structure-properties of nanocomposite mixed oxide films prepared by porous-alumina-assisted anodizing of Zr-50at.%W alloy layers”, The 63rd Annual Meeting of International Society of Electrochemistry, 19-24 August, Clarion Congress Hotel, Plague (2012) (チェコ)
5. Ke Ye, Yoshitaka Aoki, Etsushi Tsuji, Shinji Nagata, Hiroki Habazaki, “Proton conductivity of anodic ZrO₂-WO₃-SiO₂ nanofilms”, The 13th Asian Conference on Solid State Ionics, 17-20th July, Tohoku University, Sendai (2012)
6. H. Habazaki, Y. Aoki, Y. Ke, D. Kowalski, “Efficient proton-conducting amorphous oxide nanofilms for intermediate-temperature fuel cells”, International Conference and Workshop on Nanostructured Ceramics and Other Nanomaterials 2012 (ICWNCN2012), 14-15 March, University of Delhi, Delhi (2012).

(インド) 招待講演

7. K. Ye, Y. Aoki, E. Tsuji, S. Nagata, H. Habazaki, "Improved Protonic Transport of Anodic ZrO₂-WO₃ Nanofilms by Silicon Addition into the Zr-W system", 5th GCOE International Symposium/1st International Symposium of Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, "Green and Sustainable Chemistry for Next Generation, 22-23 February, Hokkaido University, Sapporo (2012)
8. H. Habazaki, "Proton-conducting amorphous nanofilms at intermediate temperatures", Nagoya Univ.-Tsinghua Univ.-Toyota Motor Corp.-Hokkaido Univ.-Univ. Electron. Sci. Tech. China Joint Symposium –Materials Science and Nanotechnology for the 21st Century, 21-23 December, Univ. Electron. Sci. Tech. China, Chengdu (2011). (中国) 招待講演
9. K. Ye, 青木芳尚, 辻悦司, 永田晋二, 幅崎浩樹, "High proton conductivity of ZrO₂-WO₃-SiO₂ nanofilms prepared by anodizing technique", 第37回固体イオニクス学会, 12月7-9日, 鳥取白兔会館, 鳥取(2011)
10. 幅崎浩樹, 「プロトン伝導性アノード酸化皮膜」, 第28回ARS神戸コンファレンス, 11月10-11日, ホテル北野プラザ六甲荘, 神戸 (2011) 招待講演

[その他]

<http://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/elechem/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

幅崎 浩樹 (HABAZAKI HIROKI)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：50208568

(3) 連携研究者

青木 芳尚 (AOKI YOSHITAKA)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：50360475

辻 悦司 (TSUJI ETSUSHI)
北海道大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：80610443