

中温域で高い酸化物超イオン伝導性を示す a 軸配向 $\text{Ce}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ 薄膜の開発 Development of a -Axis-Oriented $\text{Ce}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ Thin Film with Oxide Superionic Conduction at Medium Temperature

樋口透^{1,*}, 田淵理久¹, 森實亮太¹

¹ 東京理科大学先進工学部物理工学科, 〒125-8585 東京都葛飾区新宿 6-3-1

Tohru HIGUCHI^{1,*}, Riku TABUCHI¹ and Ryota MORIZANE¹

¹Department of Applied Physics, Tokyo University of Science, 6-3-1 Nijjuku, Katsushika, Tokyo 125-8585, Japan

1 はじめに

現在の電力は主にウランを用いた原子力発電と、石油・天然ガスを燃料とする火力発電によって生成されている。火力発電は総発電量に占める割合が特に大きい、様々な政治的問題により、安定した石油の供給の確保は困難である。また、水力発電や太陽光発電はクリーンかつ再生可能エネルギーを利用しているものの、その出力は環境条件に左右されるため、安定した電力供給源になりえない。そのため、水素と酸素の電気化学反応によって発電する固体酸化物燃料電池 (SOFC) が、理論上 50% を超える高い発電効率を有するため、新たな発電システムとして必要とされている。

これまで、元素置換や材料組成の制御などを駆使し、セラミックスを母体として、200 ~ 550°C の中温域における YSZ および CeO_2 の酸化物イオン伝導性を向上させるための広範な研究が行われてきた。近年では、過剰な酸素を含む $\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{0.1}\text{LuO}_{4.05}\text{Cl}$ [1] および $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ [6] セラミックスが、中温域において優れた酸化物イオン伝導性 ($>10^{-2}$ S/cm) を示すことも報告された。これらの知見は、SOFC の動作温度低下や発電効率の向上に寄与するが、製造コストが高く、実用化のためには、製造が容易な電解質材料の需要は大きい。

本研究では、RF マグネトロンスパッタリング法を用いて、典型的な酸化物イオン伝導体である YSZ (100) 単結晶基板上に、厚さ約 20nm の 25%- Sm^{3+} ドープ CeO_2 ($\text{Ce}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$: SDC) 薄膜を作製した。元素ドープした CeO_2 および YSZ バルクセラミックスと薄膜は、いずれも比較的安価で製造が容易である。RF マグネトロンスパッタリングの成膜技術では、成膜後のポストアニーリングを必要とせず、基板上に大面積の薄膜作製が可能である。一般に、成膜直後の膜には、酸化物イオン伝導率に直接関係する多数の酸素空孔が含まれており、膜の厚さを約 20 nm 程度に薄くすることで、粒界抵抗の影響を抑制できる[3]。また、SDC と同様の結晶構造を持つ (100) 配向 YSZ 基板を使用することで、格子不整合が緩和され、イオン伝導経路を大きく短縮できる。本

報告書では、構造分析法として軟 X 線分光法と欠陥化学の解析を用い、SDC 薄膜中の酸素空孔の定量的分析の結果も示し、多量の酸素欠陥を持つ a 軸配向 SDC 薄膜が、中温域で高いイオン輸率と SOFC の実用水準の 10^{-2} S/cm を大きく超える酸化物超イオン伝導体の開発について報告する。

2 実験

SDC 薄膜は、RF マグネトロンスパッタリング装置により YSZ (100) 単結晶基板上に成膜した。成膜中は基板を 700°C に加熱し、組成の均一性を確保するために回転式基板ホルダーを用いた。成膜は、ベース圧力: 5.0×10^{-8} Torr、基板-ターゲット間距離: 45 mm、RF 電力: 30 W、Ar ガス流量: 3.6 sccm に制御し、成膜圧力を 3.8×10^{-3} Torr に固定して行った。成膜直後の SDC 薄膜は、面内方向の表面イオン伝導率を測定するため、スパッタリング法を用いて SDC 薄膜表面に Pt 櫛型電極を成膜した。結晶構造は X 線回折、電子構造は高エネルギー放射光施設 BL2A の X 線吸収分光(XAS)と光電子分光(PES)、イオン伝導度は交流インピーダンス装置により評価した。

3 結果および考察

図 1(a)は、固相反応法を用いて作製した SDC および無添加 CeO_2 セラミックスの XRD パターンを示す。いずれも単相の XRD パターンを示し、25%Sm 置換によるピーク位置のシフトは最小限であった。6 配位の Ce^{4+} イオンと Sm^{3+} イオンのイオン半径は、それぞれ約 0.87Å と 0.96Å である。SDC セラミックスが Ce^{4+} 価数状態のみを含む場合、XRD ピーク位置に大きな変化が見られるはずである。これらの XRD 結果は、 Ce^{4+} 価数状態と Ce^{3+} 価数状態 (イオン半径約 1.01Å) の両方からの寄与があることを示唆しており、 Ce^{3+} 価数状態のイオン半径は Sm^{3+} 価数状態のイオン半径に近い。

図 1(b)は、 Al_2O_3 (0001)基板および YSZ(100)基板上に作製した SDC 薄膜の XRD パターンを示す。YSZ (100) および Al_2O_3 (0001) 基板に対応する 2θ ピークは、それぞれ約 34.9° および約 42.0° で観測された。 Al_2O_3 (0001) 基板上の SDC 薄膜の XRD パターンは、

それぞれ約 28.4° および約 58.5° に 111 および 222 ピークを示した。対照的に、格子定数が約 $5.15 \text{ \AA}$ の YSZ (100) 基板上的 SDC 薄膜は、それぞれ約 32.8° および約 68.6° に 200 および 400 ピークが現れることからわかるように、強い a 軸配向を示した。SDC 薄膜のピーク位置は、図 1(a) に示すように、SDC セラミックスのピーク位置と一致する。ピーク位置から計算された SDC 薄膜の a 軸方向の格子定数は $5.46 \text{ \AA}$ であり、SDC セラミックスの格子定数と一致する。この配列は、スパッタ成膜中の還元反応によって生成される酸素空孔と Ce^{3+} イオンの存在に起因する。

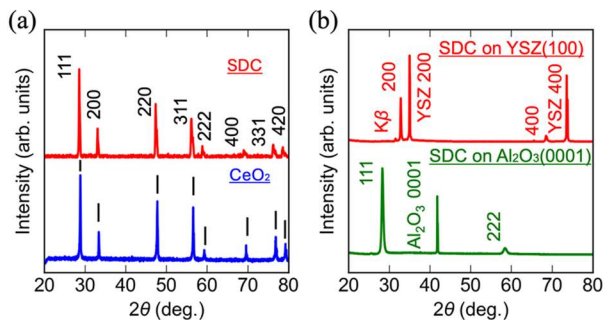
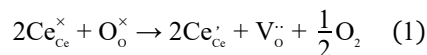


図 1 (a) SDC と CeO_2 バルクセラミックスの XRD パターン。(b) YSZ(100)および $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上に成膜された SDC 薄膜の XRD パターン。

図 2 (a) と (b) は、それぞれ成膜直後および湿式アニール処理後の SDC 膜の $\text{Sm } 3d_{5/2}$ および $\text{Ce } 3d_{5/2}$ XAS スペクトルを示す。 $\text{Sm } 3d_{5/2}$ および $\text{Ce } 3d_{5/2}$ XAS スペクトルは、 $\text{Sm } 3d_{5/2}$ および $\text{Ce } 3d_{5/2}$ の内殻準位の電子が選択則に従って、 $\text{Sm } 4f$ および $\text{Ce } 4f$ の空軌道へ遷移するため、 $\text{Sm } 4f_{5/2}$ および $\text{Ce } 4f_{5/2}$ の非占有状態を反映する。成膜直後および湿式アニール処理後の両方の膜の $\text{Sm } 3d_{5/2}$ -XAS スペクトルでは、スペクトル形状や位置に変化のない単一のピークが観察され、ドーパされた Sm イオンが Sm^{3+} であることが確認できた。成膜直後の膜と湿式アニール処理後の膜の両方の $\text{Ce } 3d_{5/2}$ -XAS スペクトルでは、フィッティングで示されるように、 Ce は Ce^{4+} と Ce^{3+} の混合原子価状態から構成されている。 Ce の原子価状態は、欠陥化学に基づく Kröger-Vink 表記法[3]を用いて、以下の式(1)で表すことができる。



ここで、 $\text{Ce}_{\text{ce}}^{\times}$ と $\text{Ce}_{\text{ce}}^{\cdot}$ はそれぞれ Ce^{4+} と Ce^{3+} に対応し、 $\text{O}_{\text{o}}^{\times}$ と $\text{V}_{\text{o}}^{\cdot}$ はそれぞれ酸素イオン (O^{2-}) と酸素空孔を表す。 $\text{Ce } 3d$ -XAS の結果より、成膜直後および湿式アニール後の SDC 膜の Ce^{3+} 含有量は、それぞれ 12.3% と 10.6% であった。湿式アニール後の Ce^{3+} 含有量の減少は、SDC 薄膜中の酸素が部分的に充填されたことを示す。

次に、Fig. 2(b) の Ce^{3+} と Ce^{4+} の価数の割合に基づいて、成膜直後の SDC 薄膜中の酸素空孔濃度の定量的な推定を行った。成膜直後の SDC 薄膜中の Ce^{3+} と

Ce^{4+} の価数比は、それぞれ 12.3% と 87.7% であった。欠陥平衡と各価数状態の比率を考慮すると、成膜直後の SDC 薄膜の欠陥平衡方程式は式(2)で表される。

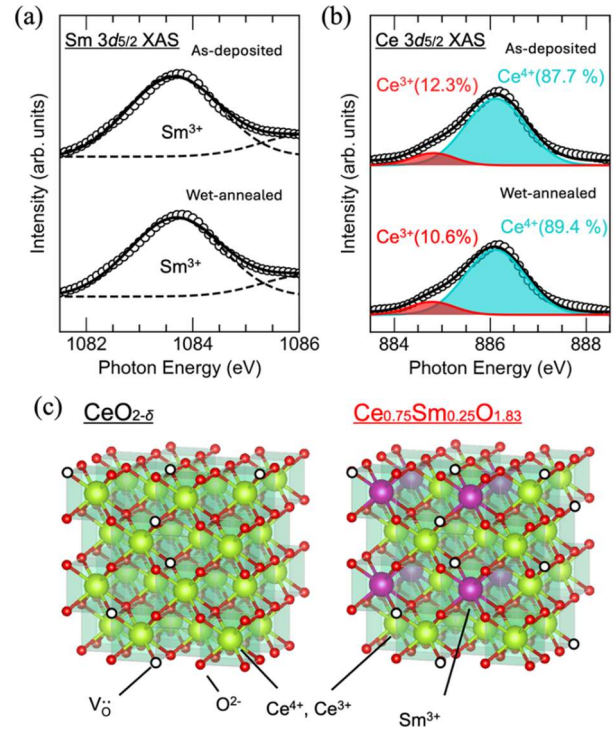
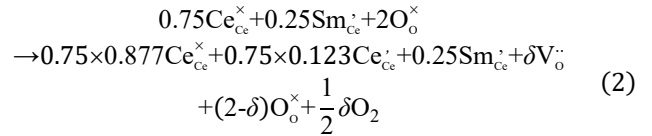


図 2 (a) 成膜直後および湿式アニール処理後の SDC 薄膜の $\text{Sm } 3d_{5/2}$ XAS スペクトル。(b) 成膜直後および湿式アニール処理後の SDC 薄膜の $\text{Ce } 3d_{5/2}$ XAS スペクトル。黒丸は XAS データ、各塗りつぶし部分は Ce^{3+} と Ce^{4+} 価数状態に対応する。実線は、 Ce^{3+} および Ce^{4+} の価数状態の合計である。(c) VESTA 346 [4] を用いて可視化した $\text{CeO}_{2-\delta}$ および SDC の結晶構造の 3 次元画像。

酸素空孔量(δ)は、式 (2) の右辺と左辺の各比の電気的中性を考慮することで、次のように推定できる。

$$\delta = \frac{1}{2} \times 0.34 = 0.17 \quad (3)$$

式 (3) より、成膜直後の SDC 薄膜の δ と酸素空孔率はそれぞれ 0.17 と 8.5% と推定された。湿式アニール処理後の SDC 薄膜では、これらの値はそれぞれ 0.16 と 8.5% であった。湿式アニール処理後の δ の変化がごくわずかであることから、SDC 薄膜は水和反応によってプロトンを導入していないことがわかる。SDC 薄膜中の酸素空孔量が多い (8.5%) のは、25% の Sm 置換とスパッタリング中の基板上での強い還元反応に起因すると考えられる[3]。

図2(c)は、X線および中性子回折からの電子密度や散乱長密度などの結晶構造および体積データの三次元可視化および調査のために開発されたソフトウェアVESTA 3 [4]を使用して生成されたCeO₂およびSDCの結晶構造の三次元画像を示す。最近、私たちのグループは、スパッタリング中の強い還元反応により、図2(c)の左パネルの白い円で示されているように、YSZ基板上のa軸配向CeO_{2-δ}薄膜は $\delta \approx 0.14$ であることを報告した[5]。図2(c)の右パネルに示すように、Ceサイトの25%をSmイオンで置換するとCeイオンとSmイオンの両方の周りに大きな酸素空孔が生成されている。

図3(a)は、YSZ(100)基板上に成膜したSDC薄膜の全電気伝導率(σ)のアレニウスプロットを示しており、乾燥雰囲気と $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2.3 \text{ kPa}$ の湿潤雰囲気中で測定した結果である。伝導率は湿潤蒸気雰囲気中で測定したが、SDC薄膜の伝導率にわずかな差しか見られなかった。この結果は、YSZ(100)基板上のSDC薄膜において、伝導キャリアはプロトンではなく酸化物イオンであることを示唆している。これは、雰囲気中の水蒸気がSDC薄膜中にプロトン空孔を導入しなかったためと考えられる。

図3(b)は、YSZ(100)基板上に成膜したSDC薄膜の伝導率を、300℃の乾燥雰囲気中で測定した結果、酸素分圧 P_{O_2} の関数として示したものである。酸素空孔を有する非化学量論的セリウム酸化物では、イオン伝導に加えてわずかな電子伝導が生じるため P_{O_2} の増加に伴って導電率が低下し、傾き(Δ)は $-1/4 \sim -1/6$ の範囲となる。一方、電子伝導を伴わない酸化物イオン伝導体の導電率は P_{O_2} に依存せず、 Δ は約0となる。これらの結果に基づき、YSZ(100)基板上のSDC薄膜は、300℃における傾きが $\Delta \approx -0.06$ であることから、イオン伝導体である。

図3(c)は、YSZ(100)基板上のSDC薄膜表面の電極に0.5Vの一定直流バイアスを印加した際に測定された、時間依存性直流分極電流を示す。直流分極電流は、電子キャリアの寄与を直接反映する。電子伝導率(σ_e)とイオン輸率(t_i)は、固体電解質の性能を評価するために使用される2つの重要なパラメータである。電解質に直流電圧を印加すると、最初は高い電流値が観測され、電解質膜内の誘電分極により急速に減衰する。直流分極測定から推定されるこの低い σ_e は、YSZ(100)基板上のSDC薄膜がほぼ電気絶縁体であり、SOFC電解質としての電子キャリアの寄与が完全に抑制されていることを示している。したがって、 t_i は以下の式(4)を使用して評価できる。

$$t_i = 1 - \frac{I_s}{I_t} \quad (4)$$

ここで、 I_s と I_t はそれぞれ定常電流と全電流である。300、400、500℃で計算された t_i の値は、それぞれ

0.96、0.97、0.92であった(図3(d))。これらの高い t_i の値は、YSZ(100)基板上のSDC薄膜の伝導キャリアが電子ではなく酸化物イオンであることを示している。

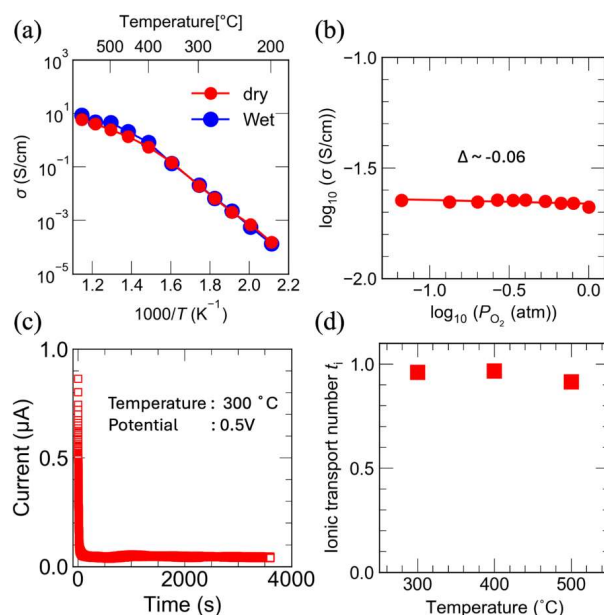


図4 (a) 乾燥雰囲気および湿潤雰囲気におけるa軸配向したSDC薄膜の電気伝導率(σ)のアレニウスプロット。(b) 300℃、乾燥雰囲気下での σ の P_{O_2} 依存性。記号 Δ は、 P_{O_2} 領域における $\log \sigma$ と $\log P_{\text{O}_2}$ の傾きである。(c) 300℃、乾燥Arガス雰囲気中で測定したD.C分極電流の時間依存性。(d) (c)から推定したイオン輸率(t_i)の温度依存性。

4 まとめ

本研究では、RFマグネトロンスパッタリング法を用いて作製したYSZ(100)基板上のa軸配向SDC薄膜の構造・酸素欠陥および酸化物イオン伝導性を明らかにした。成膜直後のSDC薄膜は、Ce⁴⁺とCe³⁺の混合原子価状態を示した。Ce 3d5/2 XASスペクトルを用いて推定したCe原子価比から欠陥量を分析したところ、成膜直後のSDC薄膜が全酸素サイトに対して8.5%の酸素欠陥濃度を有し、化学組成がCe_{0.75}Sm_{0.25}O_{1.83}になっていることを明らかにした。YSZ(100)基板上のa軸配向したSDC薄膜は、Al₂O₃(0001)基板上の(111)配向したSDC薄膜またはSDCセラミックよりも著しく高いイオン伝導率を示した。SDC薄膜のMT領域におけるイオン伝導率は湿式アニーリング後も安定しており、伝導キャリアが酸化物イオンであることを示している。DC分極測定では、イオン輸送数0.96が得られた。ガス雰囲気に依存しないa軸配向したSDC薄膜の高い酸化物イオン伝導率は、その高い化学的安定性とb-c面に沿った多数の酸素空孔の優先的な形成によるものと推測される。これらの知見は、高い化学的安定性を有するa軸配向SDC薄膜が、MT領域で 10^{-2}

S/cm を超える酸化物超イオン伝導率を有する実用的な SOFC の革新的な酸化物電解質材料として有望であることを示唆している。

謝辞

本研究は東北大学多元物質科学研究所の組頭広志教授、志賀大亮助教との共同研究である。

参考文献

- [1] M. Yashima, T. Tsujiguchi, Y. Sakuda, Y. Yasui, Y. Zhou, K. Fujii, S. Torii, T. Kamiyama, and S. J. Skinner, Nat. Commun. **12**, 556 (2021).
- [2] N. Ueno, H. Yaguchi, K. Fujii, and M. Yashima, J. Am. Chem. Soc. **146**, 11235 (2024).
- [3] R. Morizane, R. Tabuchi, D. Shiga, H. Kumigashira and T. Higuchi, J. Phys. Soc. Jpn. **95**, 014706 (2026).
- [4] K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272 (2011).
- [5] M. Tani, G. Notake, T. Kadowaki, M. Yamada, and T. Higuchi, Jpn. J. Appl. Phys. **63**, 02SP88 (2024).

成果

- 1. R. Morizane, M. Tsunoda, T. Yabuki, K. Yamaguchi, D. Shiga, H. Kumigashira and T. Higuchi, Jpn. J. Appl. Phys. **65**, 03SP15 (2026).
- 2. R. Morizane, R. Tabuchi, D. Shiga, H. Kumigashira and T. Higuchi, J. Phys. Soc. Jpn. **95**, 014706 (2026).
[2026 年 2 月に日本物理学会の JPS Hot Topics に掲載。2026 年 1 月に JPSJ の Paper of Editors' Choice に選出。]

* higuchi@rs.tus.ac.jp