

# 酸素欠陥を持つ $\text{Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ( $\text{M}=\text{Sm}, \text{Gd}$ ) 薄膜の中常温域の表面プロトン伝導性 Surface proton conduction of $\text{Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ( $\text{M}=\text{Sm}, \text{Gd}$ ) thin films with oxygen defects

樋口 透<sup>1,2</sup>, 野竹 剛<sup>2</sup><sup>1</sup> 東京理科大学先進工学部物理工学科、<sup>2</sup> 東京理科大学理学部応用物理学科

〒125-8585 東京都葛飾区新宿 6-3-1

Tohru TIGUCHI<sup>1,2\*</sup> and Go NOTAKE<sup>2</sup><sup>1,2</sup> Department of Applied Physics, Tokyo University of Science,  
6-3-1 Niijuku, Katsushika, Tokyo 125-8585, Japan

Fluorite-type  $\text{CeO}_{2-\delta}$  oxides are good solid electrolyte candidates for solid oxide fuel cells due to their high oxygen ion conductivity in high-temperature (HT) regions above 800 °C. In recent years, high proton conductivity was observed for porous and nanocrystalline  $\text{CeO}_{2-\delta}$  and Gd-doped  $\text{CeO}_{2-\delta}$  (GDC) below 100°C, including the room temperature region. In this study,  $\text{Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Sm}, \text{Gd}$ ) thin films were prepared by sputtering method, and their electronic structures and electrical properties in the medium to room temperature range were evaluated, revealing that they exhibit high proton conductivity with different conduction mechanisms depending on temperature range.

## 1 はじめに

蛍石型構造を持つ  $\text{CeO}_2$  バルクセラミックスは  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ などの希土類元素をドーピングすると、700°C 以上の高温域で高い酸素イオン伝導性を示すことから、固体酸化物形燃料電池(SOFC)の固体電解質候補として有望視されている[1]。近年、室温領域を含む 100°C以下で、多孔質およびナノ結晶の  $\text{CeO}_{2-\delta}$  や YSZ で高いプロトン伝導性が観測された[2]。この表面プロトン伝導性は、中高温度域の熱活性化によるプロトン伝導機構とは異なる現象である。これまで詳細なメカニズムは明らかにされていなかったが、このような伝導は、Grotthuss 機構によって表面に水分子が吸着することで生じると考えられている[3]。プロトンは吸着した水分子によって生成され、吸着した水分の層を通して伝導するため、プロトン伝導を高めるためには表面積が大きいことが重要である。実用的なデバイスと考えた場合、多孔質体やナノ結晶よりも薄膜の方が適している。プロトン伝導性を有する  $\text{CeO}_2$  薄膜は、電気二重層トランジスタやスマート型燃料電池などの電気化学デバイスに応用できる可能性がある。純物質やドーピングした  $\text{CeO}_2$  セラミックスや薄膜で表面プロトン伝導がすでに見つかっているが、そのプロトン伝導度は実用化には不十分である。

本研究では、多量の酸素欠陥を持つ  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  および  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  薄膜をスパッタ法により作製し、中常温域における表面の結晶構造・組成・電子構造およびイオン伝導性を検証した。

## 2 実験

成膜に用いる  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  および  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  ターゲットは固相反応法により作製した。薄膜は RF マグネトロンスパッタ法により  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  基板上に

作製した。膜厚を 10~200 nm に調整することで格子歪を制御した。

薄膜の結晶構造は X 線回折(XRD)、電子構造、組成は光電子分光法(PES)・X 線吸収分光法(XAS)・共鳴光電子分光法(RPES)を用いて評価した。イオン伝導度は交流インピーダンス法により測定し、欠陥化学の概念を用いて評価した。

## 3 結果および考察

Fig.1 は~26 nm の膜厚を持つ  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  および  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  薄膜における XRD 回折パターンを示す。薄膜はいずれも(111)配向を示し、ピーク強度・位置共に元素選択性はなく、(111)面の面間隔はバルクが 3.05~3.07 Åであったのに対し、薄膜は 3.15~3.20 Å でピークが低角側にシフトした。これは基板と膜の格子不整合および多量の酸素欠陥の生成により 111 面間隔が拡張したことを示唆する。

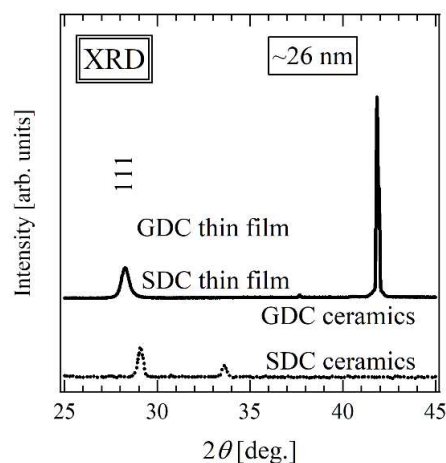


Fig. 1: XRD pattern of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  and  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  thin films.

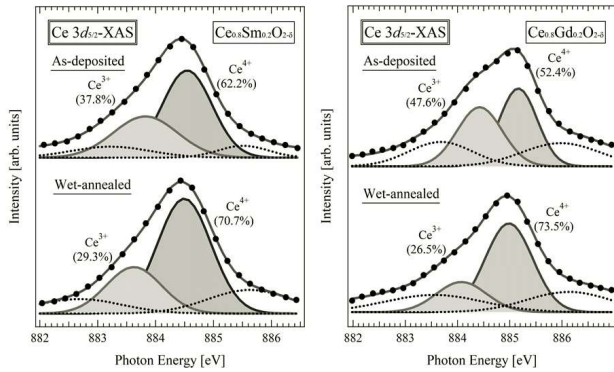


Fig. 2: Ce 3d→XAS spectra of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  and  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  thin films. Each valence state was estimated by Gaussian fitting.

Fig. 2は、 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ および  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 薄膜のCe 3d→4fエネルギー領域の XAS スペクトルである。As-deposited, wet-annealed 共に、スペクトル形状は非対称になっており、 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ の混合価数状態になっているのが確認できる。この  $\text{Ce}^{3+}$ 価数状態は、酸素欠陥の生成により生じた価数状態であり、酸素欠陥量に密接に関連している。As-deposited  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ の  $\text{Ce}^{3+}$ の価数割合は 37.8%, Wet-annealed で 29.3%に減少していることから、プロトン吸蔵による酸素欠陥量の減少を示唆している。 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 薄膜でも同様な傾向を示している。

Fig.3 は、500°C の水蒸気雰囲気中で 1 時間 Wet-anneal を施した 10~200 nm の膜厚を持つ  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ および  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 薄膜における伝導度のアレニウスプロットを示す。600~200°C の中温域においてはいずれも熱活性化型の電気特性を示し、活性化エネルギーは 0.89~0.95 eV であった。一方、200°C 以下の低温域においては 200~150°C でプロトン伝導性が発現し、特に 50~25°C の室温域では温度の低下と共に伝導度は向上している。

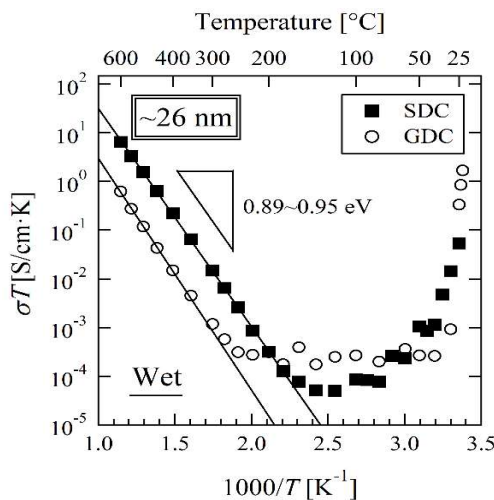


Fig. 3. Arrhenius plots of the conductivity of wet-annealed  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (SDC) and  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  (GDC) thin films.

また、O1s-PES による測定で  $\text{H}_2\text{O}$  と OH-ピークが観測されたことから、50°C 以下の常温域で伝導度上昇は、Grotthuss 機構による表面プロトン伝導性であると考えられる。

#### 4 まとめ

本研究では、中常温域で作動する SOFC デバイスへの応用を目的とした電解質膜の研究を行った。多量の酸素欠陥を持つ  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ および  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 薄膜を  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上にスパッタ法により作製し、(111)配向性と多量の酸素欠陥を有することを明らかにした。XAS 測定から、37~47%の酸素欠陥の生成が確認され、Wet-annealed によるプロトン吸蔵を直接的に明らかにできた。伝導度は、200°C 以上の中温域で熱活性化による酸素イオン伝導、50°C 以下では O-H 結合ピークと温度減少に伴う伝導度増加が観測されたことから、種々のモデルを検証した結果、常温域で Grotthuss 機構による表面プロトン伝導が生じていることを明らかにした。

#### 謝辞

本研究は、科研費基盤研究(C)の研究助成を受けて行われたものである。

#### 参考文献

- [1] K. Eguchi *et al.*, Solid State Ionics **52**, 165 (1992).
- [2] M. Shirpour *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys., **13**, 937, (2011).
- [3] B. Scherrer *et al.*, Adv. Funct. Mater., **23**, 1957 (2013).

#### 成果

1. G. Notake and T. Higuchi *et al.*, “Surface Proton Conduction below 100°C of  $\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.20}\text{O}_{2-\delta}$  Thin Film with Oxygen Vacancies”, Jpn. J. Appl. Phys. 61(2022) SD1017.
2. 野竹 剛, 小林 右京, 谷 実那美, 山田 真理子, 志賀 大亮, 組頭 広志, 樋口 透, “多量の酸素欠陥を持つ  $\text{Ce}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (M=Sm, Gd)薄膜の中常温域における表面プロトン伝導性”, 第 48 回 固体イオニクス討論会(仙台), 2022.12/6
3. Go Notake, Daiki Nishioka, Minami Tani, Ukyo Kobayashi, Hideaki Murasawa, Daisuke Shiga, Hiroshi Kumigashira, and Tohru Higuchi, “Surface Proton Conduction of  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$  Electrolyte Thin Films in Solid Oxide Fuel Cells Operating at Room Temperature”, 17th Asian Conference on Solid State Ionics (ACSSI-2020), Nagoya Institute of Technology, 2022.9/14.

\* higuchi@rs.tus.ac.jp