18p-PA7-4

高プロトン伝導性を有する BaZrY-O スパッタリング薄膜

High Proton Conductivity in Sputtered BaZrY-O Thin Films

パナソニック　○西原 孝史，銭谷 勇磁，浅野 哲也，足立 秀明，伊藤 彰宏，
竹内 宏樹，バダル サイフッラー，南 炫貞，藤井 映志

Panasonic Corp.,　°Takashi Nishihara, Yuji Zenitani, Tetsuya Asano, Hideaki Adachi,
Akihiro Itou, Hiroki Takeuchi, Saifullah Badar, Hyunjeong Nam, Eiji Fujii

E-mail: nishihara.takashi@jp.panasonic.com

【はじめに】プロトン伝導性酸化物は、プロトンが他のイオン(酸素イオン等)に対して高い移動度を有するため、低温で動作する固体酸化物形燃料電池(SOFC)等を実現し得る材料として期待されている。その中でも $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$(BZY)は高いプロトン伝導性を有することが報告されている[1,2]が、その活性化エネルギー(E_a)が 0.5 eV 程度と高いため、そのプロトン伝導性は温度が低くなるとともに急激に低下してしまう。本研究では、BZY エピタキシャル薄膜を真空中でアニールすることにより、プロトン伝導度の活性化エネルギーが 0.04 eV と低く、且つ 100℃でのプロトン伝導度が 0.14 S/cm と非常に高い結果が得られたので報告する。

【実験方法】BZY 薄膜は、MgO(100)単結晶基板上に BZY ターゲットを用いて高周波(RF)マグネトロンスパッタ法によって成膜した。BZY 薄膜の結晶性は、成膜時の基板温度や圧力によって制御することができる。成膜後、BZY 薄膜を真空中(0.1 Pa)、1000℃でアニールを行い、その後 Ar:95%、H_2:5%の雰囲気中において、薄膜表面に対して平行な方向でのプロトン伝導度を評価した。

【結果と考察】成膜後の BZY 薄膜(x = 0.3)を X 線回折法で評価した結果、BZY 薄膜は MgO(100)基板上にエピタキシャル成長しており、a = 0.4221nm、c = 0.4278nm で正方晶に歪んでいることがわかった。なお、真空中でアニールした BZY 薄膜は、成膜直後に比べ格子定数が 0.1 - 0.2%程度小さくなっていた。また、成膜直後、及び真空中でアニールした BZY 薄膜(x = 0.3)の組成を電子線マイクロアナライザ(EPMA)で調べたところ、いずれの BZY 薄膜でも化学量論組成に比べ Ba が約 30%欠損していることがわかった。ここで、成膜直後、及び真空中でアニールした BZY 薄膜(x = 0.1)において、Ar:95%、H_2:5%の雰囲気中でプロトン伝導度を評価した結果を図 1 に示す。真空中でアニールした BZY 薄膜の 600℃でのプロトン伝導度は、成膜直後のものに比べ約 3 桁高く、活性化エネルギーも 0.04 eV と非常に低いことがわかった。エピタキシャル薄膜とすることで、キャリアであるプロトンの注入に対する障壁が非常に低くなり、このような高伝導のプロトン伝導性と低活性化エネルギーが実現されている可能性がある。

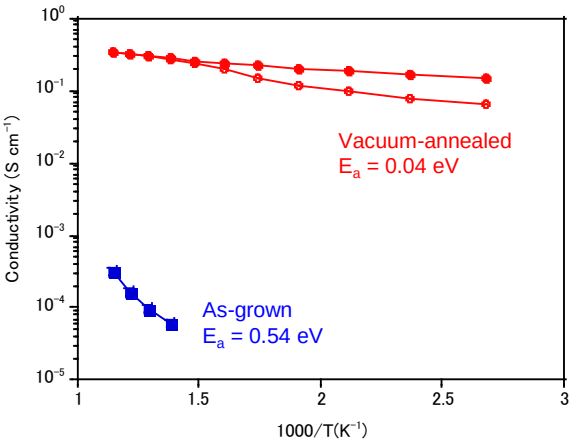

図 1 プロトン伝導度のアレニウスプロット
(Ar:95%、H_2:5%雰囲気)

【まとめ】BZY エピタキシャル薄膜を真空中でアニールすることにより、活性化エネルギーが低く(0.04 eV)、且つ 100℃での非常に高いプロトン伝導度(0.14 S/cm)を達成した。100℃以下で動作する SOFC 等の電気化学デバイスの実現に貢献する技術として有望と考えられる。

【参考文献】

[1] K. D. Kreuer, Annu. Rev. Mater. Res. **33** (2003) 333.
[2] D. Pergolesi *et al.*, Nature Mater. **9** (2010) 846.

© 2014 年　応用物理学会