

キレート焼成法により合成した $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{9.9}$ 膜の亀裂分析Crack analysis of $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{9.9}$ films deposited by chelate firing method長岡技科大(院)¹, 中部キレスト², ○王 宇¹, 小松 啓志¹, 中村 淳^{1,2}, 齋藤 秀俊¹Nagaoka Univ. Tech.¹, Chubu Chelest Co., Ltd.²○Yu Wang¹, Keiji Komatsu¹, Atsushi Nakamura^{1,2}, Hidetoshi Saitoh¹

E-mail: hts@nagaokaut.ac.jp

【緒言】ペロブスカイト型化合物 La-Sr-M-O_x ($M=\text{Mn, Fe}$ および Co) は、酸素分子に対する分解触媒活性が高く、酸素イオン伝導性も兼ね備えた物質である。そのため、固体酸化物型燃料電池の空気極触媒として注目されている¹⁾。本研究では、キレート焼成法により La-Sr-M-O_x 膜の合成を試みた。この方法はキレート金属錯体溶液を出発原料として、塗布法と大気焼成を組み合わせた薄膜合成法である²⁾。この方法に近いゾル-ゲル法において、膜の乾燥および焼成の際に膜内部で引張応力を発生するため、亀裂や剥離が発生することが知られており、これが膜の質を落とす原因となる³⁾。本研究では、キレート焼成法でイオン導電率が大きいことで知られるイットリア安定化ジルコニア(YSZ)基板上に $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{9.9}$ 膜を作製し、得られた膜の亀裂分析を行った。

【実験方法】La, Sr, Fe をそれぞれキレートした EDTA 金属錯体 La-EDTA, Sr-EDTA, Fe-EDTA を金属比[La]: [Sr]: [Fe]= 1:3:3、濃度 30 wt.% の水溶液に調製し、それを原料溶液とした。スピコーター (ACT-300D II:アクティブ製) を用いて回転中に原料溶液 0.3 ml を YSZ 多結晶基板 ($50 \times 50 \times 1 \text{ mm}^3$) 上に滴下し、回転速度を 3000 rpm で原料溶液を基板上に拡散させて塗布した。マッフル炉中で大気雰囲気下 850°C の温度で 1 時間本焼成を行い、焼成後室温まで自然冷却した。今回は本焼成 1 回、3 回と 5 回で積層を行い、試料を作製した。作製した各試料の結晶構造を X 線回折 (XRD) 法、膜の表面と断面形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) 法、膜厚は分光エリプソメトリー法で調査した。

【結果・考察】XRD の結果より、作製した試料から LaSrFeO_4 と $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{9.9}$ の 2 種類の結晶相を含有していた。Figure 1 に積層回数を変えて作製した膜の表面 SEM 像を示す。得られたすべての膜は多孔質だった。積層 1 回で作製した試料(a)では、多数の微細亀裂が確認された。一方、積層 3 回で作製した試料(b)では微細亀裂が確認されなかった。分光エリプソメトリー法から算出された膜の平均膜厚は積層回数の増加と共に 144、278、426 nm と増加した。積層 1 回で作製した膜の多数の亀裂は膜厚が薄いため、マッフル炉中での大気焼成時の膜に発生する引張応力が大きくなることで、亀裂が入りやすくなったと考えられる。

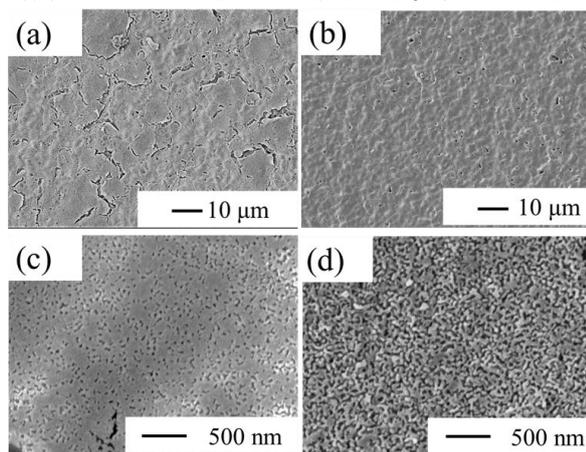


Fig.1 積層回数を変えて作製した膜の表面 SEM 像, (a) 1 回, (b) 3 回, (c) (a) の拡大像, (d) (b) の拡大像.

- 1) Y. Takeda: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metal. **46** (1999) 287292.
- 2) 王ら、第 77 回応用物理学会学術講演会, 13p-D62-11 (2016).
- 3) Y.G. Choi et al., Int. J. Hydrogen Energy, **38** (2013) 9867-9872.