

## プロトン伝導性酸化物薄膜の伝導性評価

### Evaluation of Conductivity in Proton Conductive Oxide Thin Film

○佐藤 和史, 成澤 謙真, 内山 潔\*

鶴岡工業高等専門学校

○Takashi Sato, Kenshin Narisawa, and Kiyoshi Uchiyama\*

National Institute of Technology, Tsuruoka College

\*E-mail: uchiyama@tsuruoka-nct.ac.jp

#### 1. はじめに

固体酸化物形燃料電池(SOFC)の電解質に用いられている材料には SrZrO<sub>3</sub>系などがある。この SrZrO<sub>3</sub> はペロブスカイト構造を有した酸化物である。ペロブスカイト構造には A-site もしくは B-site をより価数の低いカチオンで置換することにより酸素欠損をつくり、プロトン伝導を発現するという特徴がある。ペロブスカイト型プロトン伝導体には B-site が Ce で構成されている材料があるが、炭酸ガスや CO<sub>2</sub> との反応性が高いため分解しやすくなることから化学安定性が低いとされている<sup>[1]</sup>。一方で、B-site が Zr で構成されている材料は Ce 系より伝導率が低い化学安定性は優れているとされている。本研究では化学的安定性や伝導率を考慮して SrZr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (SZYO) を対象として、イオン伝導性の評価を行った。

#### 2. 実験方法

T. Sato らが明らかにした結晶性が成長する条件<sup>[2]</sup>を参考に、RF マグネトロンスパッタ法を用いて、SrZrO<sub>3</sub> に Y を 20mol% 添加した SrZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (SZYO) ターゲットを Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si (Pt/Si) 基板上に成膜した。膜厚は約 720nm とした。成膜したサンプルに DC スパッタで Pt を上部電極として形成した。その後、ホットプレートを用いて基板温度を 300°C から 500°C まで 50°C ずつ変化させながら、周波数 100[Hz] から 5[MHz] の間で交流インピーダンス測定を行った後に、アレニウスプロットを作成することで活性化エネルギーを算出し、伝導性評価を行った。

#### 3. 実験結果及び考察

SZYO 薄膜の交流インピーダンス測定結果を Fig.1 に示す。高周波数側ではバルクインピーダンスに起因する半円が確認された一方で、低周波数側では粒界インピーダンスの半円も検出された。これらの成分を比べたところ、いずれの温度においてもバルク成分よりも粒界のインピーダンス成分のほうが大きくなっており、電解質抵抗の低減のためには、今後、重点的な粒界インピーダンスの低減を図っていく必要があるものと考えられる。

Fig.2 に測定したバルクインピーダンスをアレニウスプロットした結果を示す。活性化エネルギーは

350°C 以下で 0.21[eV]、350°C 以上で 0.91[eV] と、350°C を境に変化しており、イオン伝導メカニズムが 350°C 付近で変化しているものと考えられる。

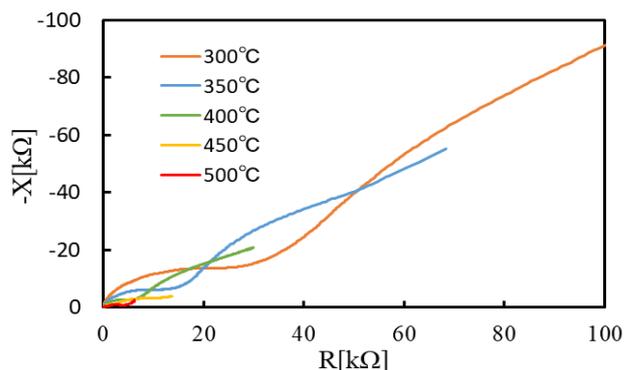


Fig.1 Impedance spectra of SZYO thin film heated at 300°C to 500°C

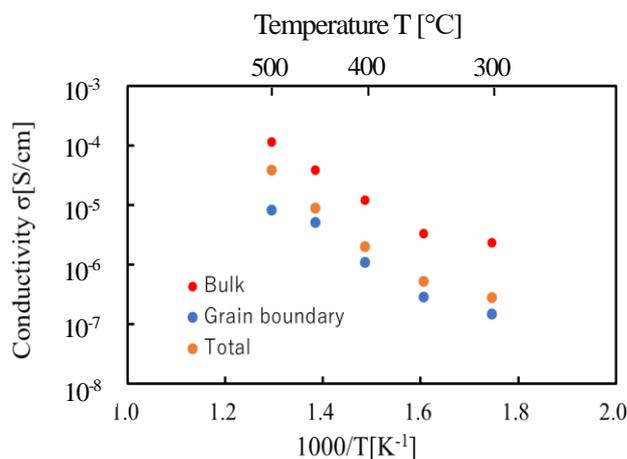


Fig.2 Temperature dependence of conductivity for SZYO thin film

#### 4. まとめ

今回成膜した SZYO 薄膜のバルク成分でのイオン伝導は、350°C 付近でプロトン伝導から異なった伝導メカニズムに変化していることが示唆された。今後は、湿潤雰囲気での評価を行う予定である。

#### 【謝辞】

本研究は、フジクラ財団および JST A-STEP の助成により行われた。

#### 【参考文献】

- [1] T. Yajima et al., Solid State Ionics, **47**, 271(1991).
- [2] T. Sato et al., Jpn. J. Appl. Phys. **55**, 10TA19 (2016).