

プロトン伝導型燃料電池の特性向上を目的とした
固体電解質厚膜の「構造－機能」 相関評価
**Evaluation of Structure-Property Relationship of
Proton-Conducting Electrolyte Epitaxial Thick Films**

菅 大介^a, 小金澤 智之^b, 神田 良子^c, 島川 祐一^a
Daisuke Kan^a, Tomoyuki Koganezawa^b, Ryoko Kanda^c, Yuichi Shimakawa^a

^a京都大学化学研究所, ^b(公財)高輝度光科学研究センター, ^c住友電気工業株式会社
^aICR, Kyoto University, ^bJASRI, ^cSumitomo Electric Industries, Ltd.

プロトン伝導を示す固体電解質である Ba(Zr,Y)O₃ (BZY) のエピタキシャル膜をパルスレーザー堆積法で作製し、構造特性の評価を行った。斜入射放射光 X 線回折測定から、作製した BZY 膜は SrTiO₃ 基板に対してエピタキシャル成長していることを確認した。また BZY 層堆積時の酸素分圧を変化させた場合でも、不純物相が形成することなく BZY 層のエピタキシャル成長が進行することも明らかとなった。

キーワード： 固体電解質、Ba(Zr,Y)O₃、エピタキシャル薄膜

背景と研究目的：

固体電解質の示すプロトン伝導は、酸化物イオン伝導に比べてより低温で観測されることが知られている。そのため、プロトン伝導を示す固体を電解質としたプロトン伝導型燃料電池 (Proton-conducting Ceramic-electrolyte Fuel Cell; PCFC) は、固体酸化物型燃料電池よりもより低温で動作させることが可能であり、産学問わず大きな注目を集めている。しかしながら、試作された PCFC の出力電力などの特性はバルクにおける電極 (酸素極および水素極) 物質や固体電解質の特性から予想される理論値よりも大きく劣っており、良好な動作特性を示す PCFC の作製技術の開発は、燃料電池に関連した産業基盤技術における重要な課題となっている。

PCFC 特性を決定する要因の一つが、電池セル中の電解質のイオン伝導性を含めたセル全体のオーミック抵抗である。これまで報告されている PCFC セルのほとんどのオーミック抵抗は、バルク物質から期待される値よりも 2 から 10 倍程度大きいことが知られている[1]。この大きなオーミック抵抗の主な原因としては、固体電解質中のグレイン粒界での伝導性の低下や、電極/電解質の界面ラフネスを起源とする界面抵抗が考えられる。これらの問題は固体電解質の構造特性に由来するものであり、固体電解質の平坦性を向上させつつ電池セルを作製する事ができれば、PCFC セルの特性改善が期待できる。

これまで申請者らはパルスレーザー堆積法を用いて、プロトン伝導を示す固体電解質である Ba(Zr,Y)O₃ (BZY) のエピタキシャル厚膜の作製に取り組んできた。BZY 成長時の酸素分圧が低い (10mTorr 以下) 場合には、薄膜は平坦であり、一方で酸素分圧が高い (50 mTorr) の場合にはラフネスは増加することがわかってきた。そこで本課題では、異なる条件下で作製した BZY 膜に対して、斜入射放射光 X 線回折測定を適用することでその構造特性 (結晶性、配向、不純物相) を含めた評価を行い、薄膜作製時の雰囲気 BZY 厚膜の構造特性に与える影響を評価した。

実験：

薄膜試料には、パルスレーザー堆積法で(100)SrTiO₃ 基板上に作製した BZY エピタキシャル薄膜を用いた。薄膜成長は基板温度 600°C で行った。放射光 X 線回折測定は、BL19B2 で実施した。測定配置を図 1 に示す。入射 X 線のエネルギーは 15 keV とし、試料表面に対して 0.3 度の入射角度で入射した。試料からの回折強度の検出には、ピクセル二次元検出器 PILATUS300K を用いた。試料法線方向を回転軸とする φ 軸 0 から 360 度の間で回転させながらその間に PILATUS を連続

的に露光し、広い逆格子空間にわたって回折強度の検出した。

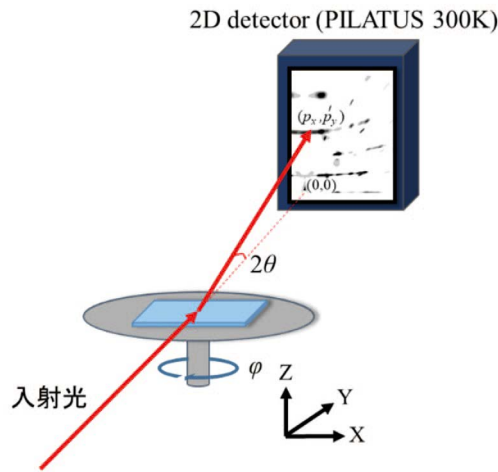


図1: 測定配置

結果および考察：

放射光 X 線回折測定には、酸素分圧は 10 および 50 mTorr の下で作製した BZY エピタキシャル薄膜 (膜厚 100 nm) を用いた。図 2 に示すように、実験室系の X 線 $2\theta/\theta$ 回折測定からはどちらの酸素分圧で作製した薄膜層からも (002) 反射が観測され、BZY 層のエピタキシャル成長が確認できた。また酸素分圧が 10 mTorr 下で作製した薄膜では、明瞭なラウエ振動が観測され作製した薄膜が平坦性を有していることも確認できるが、一方で、 $2\theta \sim 45^\circ$ 付近に余分な回折ピークも観測された。また酸素分圧が 50 mTorr の場合には、ラウエ振動も消失し平坦性が失われていることも分った。しかしながら、余分な回折ピークも観測されなかった。もし、余分なピークが不純物相に由来するのであれば、薄膜特性にも大きな影響を与えると考えられる。しかしながら、実験室系での X 線回折測定では不純物相の同定は困難であった。そこで、放射光 X 線回折測定によって BZY 薄膜の構造評価および余分なピークの起源を同定を行った。

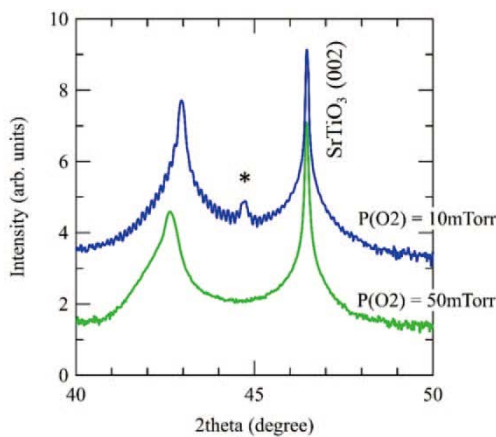


図2: Ba(Zr,Y)O₃ エピタキシャル厚膜の X 線 $2\theta/\theta$ 回折パターン。(青)酸素分圧 10mTorr 下で、(緑)50mTorr 下で製膜。基板は(001)SrTiO₃を使用。*で示したピークは不純物に由来したピーク。

図 3 に示すのは、酸素分圧が 10 mTorr 下で作製した BZY 薄膜 (膜厚 100 nm) の斜入射放射光 X 線回折パターンである。このパターンは、 ϕ に対して回折強度を積分して得られたものである。図からわかるように、得られた回折強度はスポット状であり BZY 薄膜層は基板に対してエピタキシャル成長していることが確認できる。また観測された全てのスポットは BZY 薄膜と SrTiO₃ 基板からの反射として帰属でき、不純物等に由来する回折強度は見られなかった。実験室系の X 線

回折測定で余分な反射強度が観測された薄膜試料であっても、放射光 X 線回折からは不純物相に由来する回折強度は見られなかった。これらの結果は、BZY 薄膜は酸素分圧に依らず、不純物相の形成はなくエピタキシャル成長していることを意味している。現在、実験室系の X 線回折でのみ余分なピークが見られた原因を調査中である。今後は高温領域での伝導度測定も含めて作製条件が薄膜特性に与える影響を明らかにし、薄膜作製条件の最適化を行う予定である。

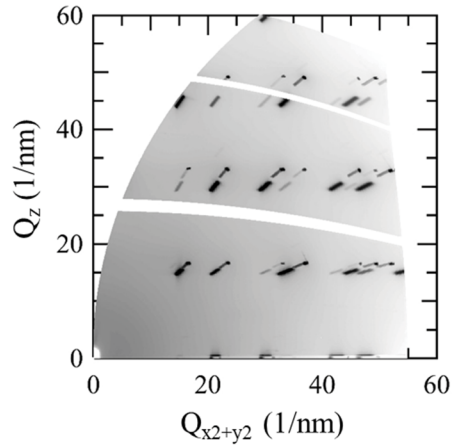


図3: 酸素分圧10mTorrで作製した Ba(Zr,Y)O₃エピタキシャル厚膜の斜入射放射光X線回折パターン.

参考文献：

- [1] 例えば S. Choi et al., Nature Energy 3, 202 (2018).