

超高圧電子顕微鏡による固体酸化物形燃料電池反応のその場観察

樋口 公孝

分析・物質技術支援室 表面分析・形態観察技術グループ

1. 背景・目的

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) は燃料と空気の化学エネルギーを電気エネルギーに直接変換する燃料電池の一種であり、近年高効率化に向けた研究が盛んに実施されている。SOFC の性能に大きく影響する現象としてアノードおよびカソードの電極・電解質・気相の接点である三相界面近傍における過電圧効果が挙げられる (図 1)。この現象に関する観察例として、伝導イオンである酸素イオンの三相界面近傍における分布を酸素雰囲気下で通電したのちに急冷した試料を用いて二次イオン質量分析(SIMS)により電極-電解質をライン上に測定した報告[1]や集束イオンビーム走査型電子顕微鏡 (FIB-SEM) により電極の 3 次元構造を取得したのち計算により電極内の電気化学ポテンシャル分布を導出した報告[2]はあるが、これらは実反応を起こしながら観察・分析する「その場観察」では無い。本現象をより詳細に把握するためには実反応中の様子を高い空間分解能を有する透過型電子顕微鏡(TEM)において直接観察することが求められる。しかし、SOFC 反応を実施するにはガスの導入・試料加熱・試料への電圧印加が必要であり、TEM 内の限られた空間でそれらを実現するためには複雑な機構が必要であることから、これまで報告例は無い。そこで我々は試料加熱及び電圧印加が可能な試料ホルダーを開発し、ガスを導入できる環境制御型 TEM を用いることで、電子顕微鏡下での SOFC 反応の直接観察を試みた。

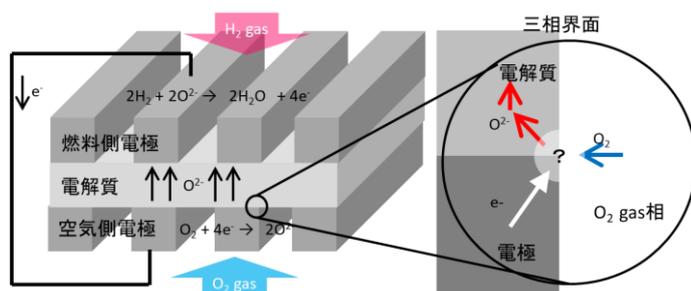


図 1 反応中の SOFC の模式図

2. ガス環境制御型電子顕微鏡

観察には名古屋大学 未来材料・システム研究所 超高圧電子顕微鏡施設の反応科学超高圧走査透過電子顕微鏡(日本電子 JEM-1000K RS)を用いた。この顕微鏡はチャンバー方式のガス導入機構を有しており、試料ホルダーを覆うように挿入したガスチャンバー内側のガスノズルからガスを導入することで、試料周辺を目的のガス圧力に調節することが可能である[3]。また、超高圧 TEM は通常の TEM に比べ、試料室の空間が広いという特徴があり、これにより試料ホルダーに加熱や電圧印加の機構を組み込む際の設計の自由度が高い。以上の点より、本研究には当該顕微鏡を選定した。

3. 試料ホルダー機構

本研究用に専用の試料ホルダー機構を開発した。試料ホルダー機構はホルダー本体とカセットユニット部からなる (図 2)。ホルダー本体は電極端子を試料加熱用に 2 つ、電圧印加用に 1 つ有している。カセットユニット部はヒーター一部と電圧印加部が絶縁体を介して一体化した構造とした。試料はヒーター部に取り付けることで加熱でき、また電圧印加部から金ワイヤーを介することで試料に電圧を印加できる。カセットユニットの素材は検討の結果、加熱時に安定性の高い NiCr を採用した。本カセットユニットは一式で取り外し可能であり、このため加工装置と TEM

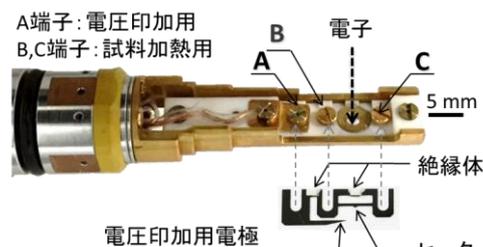


図 2 試料ホルダーとカセットユニット

間を円滑に移動することが可能である。

4. 試料加工

試料はパルスレーザーデポジション法 (PLD 法) により Pt 上に YSZ(イットリア安定化ジルコニア)/Pt/Au の順に蒸着し作製した。SOFC としては YSZ 層が電解質、両側の Pt 層が電極となる。

試料加工については TEM 用の試料は電子線を透過させるために観察部を 100nm 程度まで薄く加工することが一般的である。加えて本研究では試料をヒーターに取り付け且つ電圧印加用のワイヤーを接続する必要があるため、これらを装置内で実施可能な集束イオンビーム装置(FIB 装置; 日立ハイテク FB2100)にて加工を実施した。手順としてはヒーター部に 10×30μm 四方に切り出した試料片を取り付け、その上部電極に電圧印加用の金ワイヤーを接続後、観察部が 100nm 以下になるまで楔上に加工した。YSZ 層の加工ダメージや加工時に発生する削り屑 (リデポ) の存在による電圧印加時の電氣的短絡を防止するため、適切なビーム強度条件で表面のクリーニングを実施した (図3)。

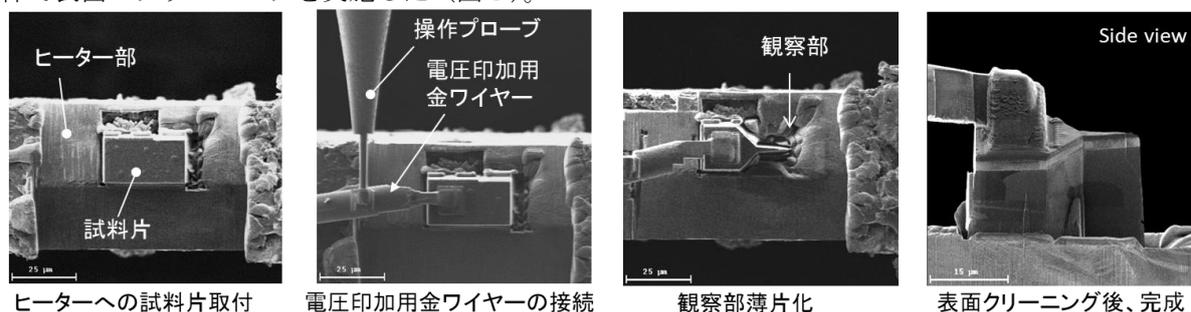


図3 FIB装置による試料加工

5. 観察結果と考察

前述の超高压 TEM 内で SOFC 反応を発生させ、三相界面付近での電子状態を電子線損失分光法 (EELS) により計測した。電子線の加速電圧 1000kV、ガス条件は O₂ ガス 0~0.5Pa、温度は室温~723K、印加電圧は 0~0.5V の範囲で変化させ、酸素の EELS スペクトルを取得した。酸素ガス圧・温度・電圧の値を高く設定し実作動条件に近づけるにつれ、EELS スペクトル形状が参照となる酸化ジルコニウム(ZrO₂)に類似することがわかった (図4)。これは SOFC 反応による酸素イオン移動現象により三相界面付近の YSZ 層の空孔が占有されたことを示唆している (図5)。

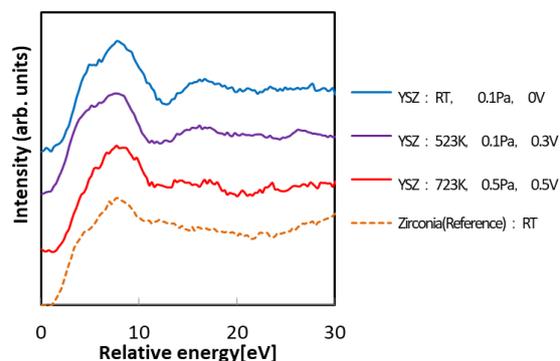


図4 SOFC 反応実施時の TEM-EELS スペクトル

6. 結論

試料加熱および電圧印加機構を有する専用の試料ホルダー機構を開発し、試料加工方法を検討した結果、ガス環境制御型 TEM 内での SOFC 反応その場観察の実現に成功した。

参考文献

- [1] T. Horita et al. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 13(12)B135-B138(2010)
- [2] 鹿園直毅ら、燃料電池 Vol. 9 No.4, pp. 97-102 (2010)
- [3] N Tanaka et al. *Microscopy* (2013) 62 205–215:

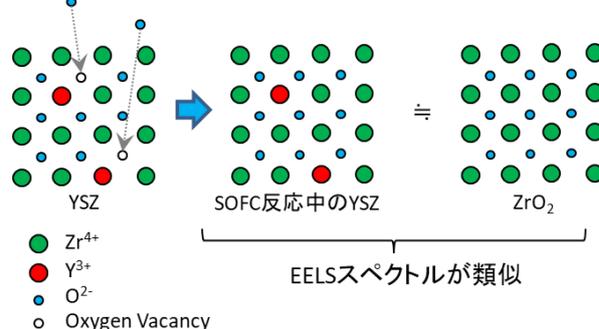


図5 SOFC 反応実施時の酸素イオン状態の模式図