

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2008～2011

課題番号：20246013

研究課題名(和文)

燃料電池反応の透過電子顕微鏡その場観察

研究課題名(英文)

In-situ transmission electron microscopy of fuel-cell reactions.

研究代表者

丹司 敬義(Tanji Takayoshi)

名古屋大学・エコトピア科学研究所・教授

研究者番号：90125609

研究分野：電子顕微鏡学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎 薄膜・表面界面物性

キーワード：燃料電池、酸素イオン伝導体、電子顕微鏡、電子線ホログラフィー、界面

1. 研究計画の概要

燃料電池の真の実用化のためには、その電極・電解質界面における反応をナノレベルの空間分解能で解明しなくてはならない。我々は、電子線ホログラフィーその場観察により、試料内部の電位の測定から界面におけるイオンや原子空孔の動きを直接観察して反応解明のための手がかりを求めている。本研究は、燃料電池反応を実際に透過電子顕微鏡内で実現し、反応中の電解質内部の構造や、電位状態、さらにはイオンの伝導状態を3次元観察しようとするものである。

対象としては

(1) 高分子固体電解質燃料電池(PEMFC)に対して、2種類のガス分離導入試料ホルダー(2ガスホルダー)を用いた電解質内電位分布の plan view 観察

(2) 固体酸化物燃料電池(SOFC)に対して、差動排気とガスインジェクションノズルを導入した1種類のガス環境下で、加熱・電圧印加状態での固体電解質電極界面の状態観察を目指している

2. 研究の進捗状況

(1) 2種類のガスを分離して導入できる試料ホルダーを試作し、性能をチェック中である。ただ、製作を担当している研究協力者の一身上の都合で改良作業は一時中断している。この間、試料に通電したり加熱した時に起きる電極電解質界面の構造変化をとらえるため、高速度カメラと既存のイメージインテンシファイヤーと結合することにより、1/100秒程度でも十分な明るさを持つ像が得られるシステムを構築した。燃料電池セル内部の状態を plan view で観察するために電子線トモグラフィー(CT)技術を

導入した。通常、透過電子顕微鏡像に対して行われるこの技術を電子線ホログラフィーで実施するべく準備を進めている。

(2) 固体電解質・電極界面における電子線ホログラフィー観察は真空中加熱、真空中電圧印加、酸素ガス中加熱に分けて実施した。その結果、イオン伝導体であるガドリニウムドーパドセリア(GDC)を挟む電極間に、真空中で外部から電圧を印加するとその正負に応じて酸素イオンが移動する様子が観察された。また、同様に酸素イオン伝導体であり、耐熱材料でもあるイットリア安定化ジルコニア(YSZ)に白金電極を付加した系を加熱その場観察すると、耐熱材料でもあるYSZが真空中では5-600°Cで破壊された。他方、YSZ単体では何の変化も見られなかった。白金を付加した界面からは酸素の放出が起り、わずか100°Cでも、内部電位の明確な減少が観察された。この減少は、温度と共に進行し、400°Cで30%にも達した。このとき、周囲を酸素雰囲気にするとすぐに元の状態に戻ることもわかった。これは白金の強い酸化還元触媒作用を端的に表すものであり、その場電子線ホログラフィーで初めて明らかにすることが出来た。

3. 現在までの達成度

(1) 2ガスホルダーによる内部電位観察に関しては当初の予定より

③やや遅れている。

(理由) 本実験では燃料ガスと空気とを分離するのに PEMFC の電解質であるナフィオン等の高分子膜を利用しようとしているが、膜の200 keVの電子に対する耐性が低く、その補強方法を模索中である。これは、電子線

ホログラフィーを実施するために必要な参照領域の確保のためであり、通常の電子顕微鏡観察のための試料としては問題はない。

(2) 1 種類のガス環境下での SOFC の観察に関しては、

②おおむね順調に進展している。

(理由) 電解質・電極界面での酸化還元反応を直接観察した例はなく、現在、5 件の国際会議発表と 2 件の国内会議での発表を予定し、それぞれ受理されている。

4. 今後の研究の推進方策

(1) 2 ガスホルダーによる内部電位観察には今まで丹司と他 1 名の協力者とで進めてきたが、今後は、低質な電子線ホログラムからの位相再生と、3 次元 CT を実現するため、画像処理を扱う協力者を 2 名を投入し合わせ 4 名体制で進める。

(2) 1 種類のガス環境下での SOFC の観察に関しては、今後、電極、特に陰極の材料を変えながらその特性を探索していく。また、ガス雰囲気中で試料を加熱しながら電極間に電圧を印加して、その時の内部電位の変化を電子線ホログラフィーでその場観察することにより、電解質中のイオンの挙動を明らかにする。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 22 件)

- K. Shimizu, Y. Miyamoto, T. Kawasaki, T. Tanji, Y. Tai, and A. Satsuma: Chemoselective Hydrogenation of Nitroaromatics by Supported Gold Catalysts: Mechanistic Reasons of Size- and Support-Dependent Activity and Selectivity, *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 17803-17814.(査読有)
- Y. Ohira and T. Tanji: Perpendicular Magnetic Anisotropy of Iron-Cobalt Silicide Nanowires on Si(110) Perpendicular Magnetic Anisotropy of Iron-Cobalt Silicide Nanowires on Si(110), *Jpn. J. Appl. Phys.* **49** (2010) 073001. (査読有)
- T. Kawasaki, T. Miura and T. Tanji: Fourier Analysis of Deformations of Catalytic Gold Nanoparticles during CO Oxidation. *AMTC Letters*, **2** (2010) 82-83. (査読有)
- 丹司敬義: 金属/酸化物イオン伝導体界面を観る, 顕微鏡 **45** (2010) 152-155.

- K. Yamamoto, Y. Iriyama, T. Asaka, T. Hirayama, H. Fujita, C. A. J. Fisher, K. Nonaka, Y. Sugita, Z. Ogumi, "Dynamic visualization of the electric potential in an all-solid-state rechargeable lithium battery", *Angewandte Chemie, International Edition*, **49** (2010) 4414 - 4417. (査読有)

[学会発表] (計 23 件) ただし国際会議のみ

- T. Tanji: Separation of mean inner potential and built-in voltages in hetero-structures. ESTEEM-Workshop on Electron Holography, Dresden, Germany, May 12-15, 2008 (invited)
- T. Kawasaki, H. Hasegawa, K. Ueda and T. Tanji: In-situ Observation of Nano-particulate Gold Catalysts during Reaction by Closed-type Environmental-cell Transmission Electron Microscope, 14th European Microscopy Congress 2008, Sept.2-7, Aachen, Germany
- T. Tanji, S. Mizuno, T. Kato and T. Hirayama: Electron Holography of Hetero-Interfaces in Solid Oxide Fuel Cells, *Microscopy and Microanalysis 2009*, July 26-30, Richmond, Va., USA
- T. Tanji: Electron Holography of the Hetero-Interface between Metal and Solid Ionic Conductor, 21st Australian Conference on Microscopy & Microanalysis, July 11-15, 2010, Brisbane, Australia (Invited)
- K. Yamamoto, Y. Iriyama, T. Asaka, T. Hirayama, Z. Ogumi, In-situ observation of electric potential due to Li-ion by electron holography, The 15th International Meeting on Lithium Batteries, June 30, 2010, Montreal, Canada

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

特になし