

平成21年 4月30日 現在

研究種目：特定領域研究
 研究期間：2004～2008
 課題番号：16079207
 研究課題名（和文） 電子線ホログラフィーによるヘテロ界面における内部電場形成過程のその場観察
 研究課題名（英文） In-situ observation of the inner-potential at hetero-interfaces by electron holography.
 研究代表者
 丹司 敬義 (Takayoshi Tanji)
 名古屋大学・エコトピア科学研究所・教授
 研究者番号：90125609

研究成果の概要：高温酸化物イオン伝導体をガス雰囲気中で電圧印加、加熱しながら、その内部の電位分布を観察し、ヘテロ接触界面における物理現象の解明することを目的に、電圧導入加熱試料ホルダーの試作と新観察技術の開発、電子顕微鏡内ガス導入システムを試作し、試作薄膜の電解質-電極界面の高分解能観察、電子線ホログラフィーを行った。そして、真空中、室温にて Pt 電極をつけた GDC および YSZ に電圧を印加し、内部電位の変化を計測し、酸素イオンおよび酸素イオン欠陥の不均一分布を可視化した。また、加熱による界面近傍内部電位の変化を示すことができた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2004年度	5,600,000	0	5,600,000
2005年度	27,300,000	0	27,300,000
2006年度	8,400,000	0	8,400,000
2007年度	3,600,000	0	3,600,000
2008年度	3,200,000	0	3,200,000
総計	48,100,000	0	48,100,000

研究分野：工学

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：電子線ホログラフィー、その場観察、燃料電池、酸化物イオン伝導体、電極電解質界面、レーザーアブレーション、内部電位

1. 研究開始当初の背景

新エネルギー源の一つとして燃料電池が期待されている。燃料電池システムのなかでも固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) は、高エネルギー変換効率が達成可能であるとされ、発電性能、耐久性、コストの面でそれぞれ研究がなされている。中でも、SOFC の高性能化には、電池の内部抵抗を低減させることが重要課題となっている。内部抵抗の主たる要因は、電解質の抵抗と電極過電圧である。電解質の抵抗は、電解質の

薄膜化などで低減可能である。しかしながら過電圧効果は、材料とそれらの電極-電解質界面における性質を反映するので複雑であり、その低減のためには、電極反応のメカニズムを明らかにし、電極-電解質界面における電極微細構造や電極材料を最適化する必要がある。

酸素極-電解質界面における酸素還元反応に関しては、従来から幾つかの報告があり、二次イオン質量分析計 (SIMS) を用いた酸素イオンの分布等の観察研究等がなされている。しかし、実際の反応場における電極-電

解質界面近傍の酸素イオンの分布を二次元的に観察した例はまだない。

そこで電極-電解質界面近傍の電解質中における電位分布やを観察、そこから酸素イオンの濃度分布や電子状態を2次的に視覚化し、電極-電解質反応に関する情報を得ることは、SOFCの高性能化に寄与すると考えられる。

2. 研究の目的

イオン伝導体がイオンを取り入れ導電性を示す時、電極と導電体との界面、あるいは、それらと気体との三相界面近傍において電極反応に起因する電位分布が発生する。その電池反応とは逆極性の電位分布が出力電圧の低下、すなわち、過電圧効果を生ずると考えられている。この過電圧が燃料電池の起電力を制限し、実用化における大きな問題点となっている。そこで、本研究では固体電解質と金属とのヘテロ界面における電位分布を電子線ホログラフィーを用いて視覚化し、過電圧の問題解決の指針を得ることを最終的な目的とする。

3. 研究の方法

(1) まず、電極を具備した試料に通電可能な試料加熱透過電子顕微鏡用ステージを開発し、電子線ホログラフィーを用いた電子の位相変化の観察から各種イオン伝導材料と金属電極との界面における電位分布を計測する。

(2) 次に、電圧印加下、試料加熱下、ガス雰囲気中それぞれの条件下において電子線ホログラフィーにより内部電位を計測し、個々の条件が試料に及ぼす影響を調べる。

本実験では、透過電子顕微鏡観察、並びに電子線ホログラフィーには日立 HF-2000 (加速電圧 200kV) を用い、1k x 1k 画素の冷却型スロースキャンCCDカメラ(Gatan 製 model 794) で記録した画像を Digital Micrograph (Gatan 製) により位相を再生・処理した。

4. 研究成果

(1) 新試料ホルダーの開発

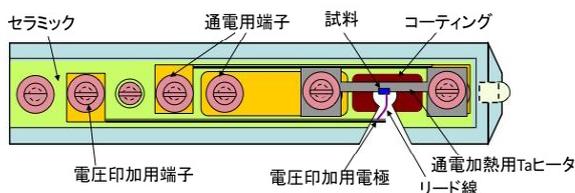


図1：新外部電圧印加・加熱試料ホルダー

透過電子顕微鏡中で、電解質両端に電極を取り付けた試料を加熱しながら、同時に、外部から電圧を印加したり、電流値を測定することができる試料ホルダーを開発した。試料は集束イオンビーム(FIB)を用いたマイクロサンプリング手法で、Taヒーターに直接取り付け。新試料ホルダーの概略を図1に示す。本ホルダーの加熱温度は通電加熱用 Ta ヒーターに点溶接した熱電対を用いて得られた電流-温度特性から、電流値をモニターすることで決定する。なお測定に用いた真空容器と電子顕微鏡との差、および、ヒーターに直接溶接した熱電対と実際の試料との差を確認するために、45パーマロイ(FeNi)薄膜のキュリー点を観察し、バルクのキュリー点对し、±20°C程度で一致することを確認した。

(2) 電極/電解質界面の電子顕微鏡観察と電子線ホログラフィーによる内部電位の2次元計測

電子線ホログラフィーでは試料を透過した電子波の位相を再生することができる。透過電子波の位相には、試料中の電場や磁場の情報が記録されているので、通常の電子顕微鏡では容易ではないナノサイズの電位分布が直接画像として観察できる。ただし、電子線ホログラフィーでは内部電位が計測されるのみで電子のバンド構造が直接計測できるわけではない。しかし、同一物質内では内部電位の変化はバンド構造の変化を反映するので電子の位相変化からエネルギーバンドの変化を推定する事ができる。

図2に透過電子顕微鏡像を示す試料は Si 単結晶上に Pt(30nm)/GDC(2μm) /Pt(60nm)をパルスレーザー蒸着法(PLD)で作製した薄膜の

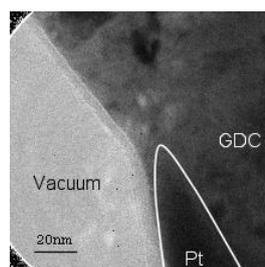


図2：観察した Pt/GDC 界面の TEM 像

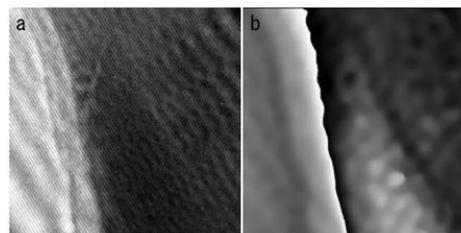


図3： Pt/GDC 界面のホログラム(a)と再生位相(b)

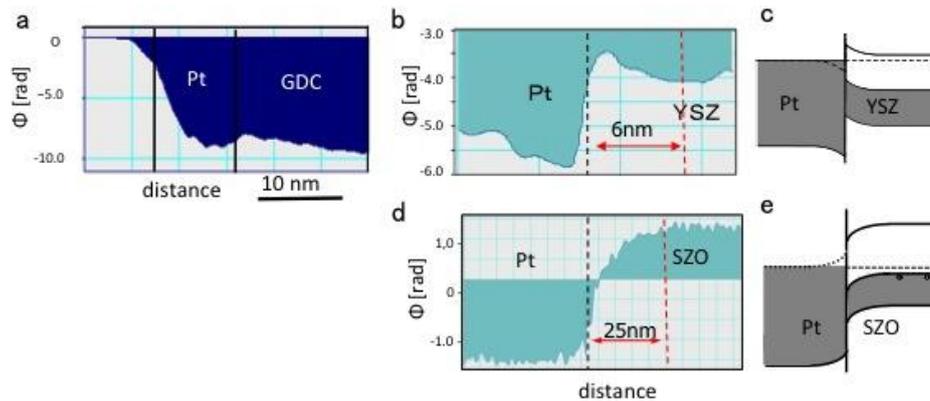


図4： 白金—イオン伝導体界面における内部電位とエネルギーバンドの湾曲
 a) Pt/GD と b) Pt/YSZ は 酸化物が n 型半導体のように、
 d) Pt/SZO は 酸化物が p 型半導体のように界面で内部電位が変化していた。
 c) e) 各内部電位の変化から予想されるエネルギーバンド

断面である。電子線ホログラムはこの白金電極と GDC 界面が含まれるよう試料端と平行に幅約 120nm の範囲で作製した。ホログラムと、それから再生した電子の位相を 2 次元画像化したものを図 3 に示す。図 3 (b) に見られる表面近くの位相の跳びは、計算で求められる位相が主値範囲 $[-\pi, +\pi]$ に限られていることによるもので、この跳びも考慮した上で、 $|\text{電位} \times \text{厚さ}|$ の値が大きいところほど明るく表示している。したがって、厚さが同じであれば明るいところほど電位が深くなっている。図 3 (b) 様に位相の跳びがあるとわかりにくいので、 2π の跳びを補正して全域で主値範囲を超えた連続的表示にする。(位相アンラッピングという) その際、領域内に雑音があると上手く位相をつなぐことができず、大きな乱れが生じるので、界面近傍の電位分布を観察するためにはノイズの領域をさけて解析することで必要であり、そうすることにより、図 4 のように界面近傍の電位分布を見ることができた。ただし本図では通常半導体のバンド構造に関する議論と対応させるために電子のエネルギーに対応させて縦軸をとっている。ここで示した YSZ 試料は単結晶 YSZ 上に Pt を PLD 蒸着したものである。また、SZO は九州大学松本等の作製による。図 4 から GDC と YSZ の場合はフェルミ面が Pt のそれより高いところに、SZO の場合は低いところにあることがわかる。GDC の場合は測定領域が狭いため十分に判断はできないが、YSZ と SZO では空乏層の幅がそれぞれ 6nm、25nm とかなり違っていることがわかる。

(3) SZO 中に分散させた白金ナノ粒子の プロトン伝導に及ぼす影響

プロトン伝導体である $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-a}$

(SZO) に Pt 粒子を埋め込んだコンポジット材料の電子顕微鏡像と界面における電位分布から得られたバンドの湾曲から、そのプロトン伝導度に与える影響を解明した。

九州大学の松本等は高温型プロトン伝導体である SZO に Pt 粒子を $\sim 4\text{vol}\%$ 分散させた試料を硝酸塩もしくは塩化物を原料とした燃焼合成法により製粉し、空气中で固相焼結させて作製した。この試料のプロトン伝導度を測定すると Pt 1.5vol% 付近で急激に伝導度が低下することを見いだした。また、単に混合した粉末を焼結した試料では Pt を含まない場合と差がないことも示し、燃焼法で作製した試料では Pt 周囲にプロトン伝導に対する抵抗領域ができていると推測した。

Pt/SZO 界面でのバンド状態はすでに図 4 (d)、(e) で示したように、電子のような負電荷に対してはアトラクティブに、プロトンのような正電荷に対してはリパルシブな方向に湾曲していることを示した。プロトン伝導に対して抵抗層となるであろう空乏層の厚さはおよそ 25-30nm であった。

電子顕微鏡による観察の結果、燃焼合成法で作った粉末を焼結した試料では 10nm 以下の微粒子が数多く分散していることがわかった。一方、混合した粉末を焼結しただけの試料では、直径 100nm から 200nm の粒子が分散しており、高倍にしても 20nm 以下の微粒子はほとんど観察されなかった。導体と絶縁体とからなる系の 3 次元的重なりを考えたパーコレーション理論によると、絶縁領域を電子線ホログラフィーで観察されたバンドの湾曲領域、すなわちプロトン伝導に対する抵抗層厚の 8 割とし、大粒子と小粒子の割合をいくつか仮定して、絶縁領域の体積を計算した。白金の含有量は松本らの実験で得られた閾値 1.5vol% とすると SZO 中に含まれる白金の 10-17% が 10nm 以下のナノ粒子として分

散していると絶縁状態になることがわかった。

(4) 真空中加熱による内部電位の変化の観察

この試料を加熱しながら Pt/YSZ 界面における内部電位を測定した結果が図 5 である。

図 5(a), (b)が、それぞれ、加熱時の透過電子顕微鏡像、および、再生位相像と室温時の位相像との差である。(b)図の破線で描いた部分のプロファイルの例が(c)-(f)であり、700K と 1200K に加熱したときの位相から室温時の位相(c)を差し引いたものが、それぞれ、(e)と(f)である。両図中に黄線で引いたように、加熱時の静電ポテンシャルは室温時より電子に対して深くなり、高温ほどより深いことがわかる。

その理由については、今のところ次のように考えている。図(g)に示すように、金属の Pt と半導体である YSZ が接するとそのフェルミレベルを一致させるようにエネルギーバンドが湾曲する。当初は YSZ を図 4(c)のように、電子に対する n 型半導体のように考えていたが、図 5(g)のように、フェルミレベルがバンドギャップより下側にある p 型半導体だと考えると、加熱することによりフェルミレベルがギャップの中央に近づきそれとともにエネルギーバンドの湾曲も大きくなっていく。従って、高温になるほど図(h)のように湾曲が大きく、内部のエネルギー順位、そ

してそれを反映した内部電位がより深くなっていくものと理解できる。しかし以上の考え方は、あくまでも図 5 の結果だけに基づくもので、より正しい理解のためには、エネルギーバンドの直接的な計測や、酸素イオンの含有量の測定等他の手法もあわせてより詳細な研究が必要である。

(5) 真空、室温における外部電圧印加による内部電位の変化の観察

図 2, 3 に示した Pt/GDC について両端の白金電極に外部から電圧を印加した。内部電位の差を除去し、外部電圧の効果がよくわかるように、電圧を印加した後の位相分布から印加前のものを引いた位相分布図の界面を横断するようにとったラインプロファイルを示したのが図 6(a), (c)である。図では、縦軸の上方を正電位として表している。-1.0V 印加時は印加前に比べて陰極が負になり、電解質側の界面近傍に変化がみられる。極性を反転させ、+1.0V を印加した場合には、電極は正になり、電解質内の電位も図((a)とは逆転していることがわかる。

各再生像は、真空部分の位相が 0 になるようにそろえてあり、位相プロファイル像の輪郭が外部電界をかけた事による電位の変化に相当する。ノイズにより細かな凹凸は見られるが、輪郭をなぞった実線は外部電界をかけた時に電位が陰極ではほぼ一定の値であり、電解質との境界で上昇、その後いったん

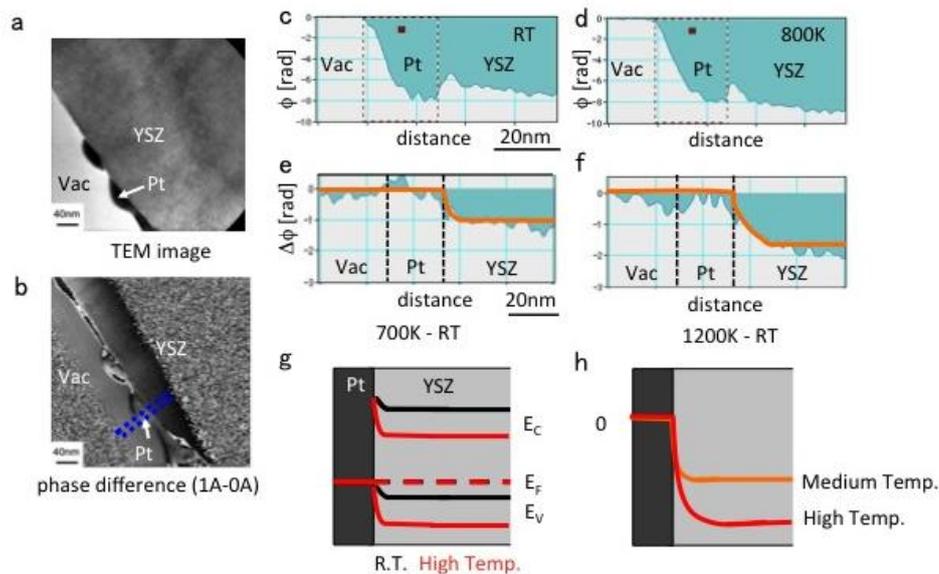


図 5: Pt/YSZ を加熱したときの内部電位の変化

a) TEM 像、b) 再生位相像、加熱時の位相から室温時のものを引き算、c) 室温時の再生位相のラインプロファイル、d) 700°Cに加熱時の再生位相のラインプロファイル、e) 700°Cに加熱時の位相から室温時の位相を引いたラインプロファイル、f) 1200°Cに加熱時の位相から室温時の位相を引いたラインプロファイル、g) YSZ のフェルミレベルがバンドギャップの下半分にあるとすると、h) 中温に加熱した場合と高温に加熱した場合のエネルギーバンドの湾曲、すなわち、内部電位の変化が説明できる。

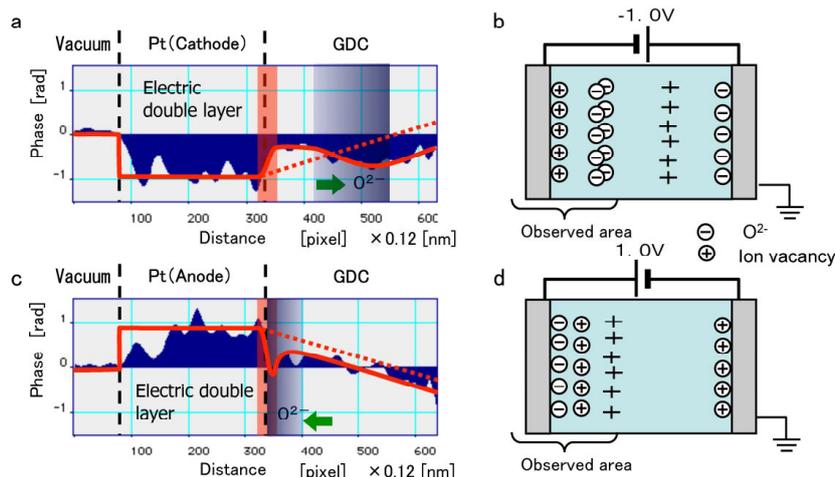


図 6: 内部電位の変化から見える電気二重層と、酸素イオン、酸素イオン空孔の偏在

下がってから再び陽極に向かって上昇していることが分かる。界面での上昇は 3nm から 4nm の幅で起こっており電気二重層を表している。電気二重層の厚さは、1nm 程度と予想されおり、電子線ホログラフィーの分解能が本実験では 2-3nm であることを考慮すると、ほぼ一致していると言える。界面から約 200 画素(25nm)あたりにある極小は、試料が室温のため電界による酸素イオンの移動が電界の強い界面のごく近傍でしか起こらず、図 (b) のようにその分布に局在が生じたものと考えられる。逆に、図 (c) のように白金電極に +1.0V を印加すると界面において図 (d) に示すように図 (b) とは逆向きの電気二重層が形成され、酸素空孔が界面近傍に偏在することを示すように電位は一度極大をとってから下降している。

(6) ガス雰囲気導入システムの開発

次に試料を酸素雰囲気中に置くことのできるシステムの開発を行い、通常の TEM に組み込んでその特性を確認した。このシステムは、電子顕微鏡本体を大きく改造することなく開放型環境セルを実現するため、ガスの導入は外径 200 μ m 内径 100 μ m の極細管から行い、通常の排気系のほか試料近傍にも内径 3mm の排気用細管を持っている。導入用細管は、3 軸微動可能で、透過電子顕微鏡像を見ながら試料直近まで 1 μ m 以下の精度で近づけることができる。排気用細管は 1 軸微動機構で試料から 2mm 位まで近づけられる。排気管は 50l/sec のターボ分子ポンプとロータリーポンプにつながっており、試料周辺が 2×10^{-3} Pa 以上の圧力の時には有効である。今後このシステムを電子線ホログラフィー用顕微鏡に組み込んでガス環境下での高温・電圧印加その場内部電位観察の実現を目指す。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 36 件)

1. Y. Ohira, T. Tanji, M. Yoshimura, and K. Ueda: Iron Nanowire Formation in Si(110), *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 7B (2008). 6138-6141.
2. K. Ueda, T. Kawasaki, H. Hasegawa, T. Tanji and M. Ichihashi: First Observation of Dynamic Shape Changes of a Gold Nano-particle Catalyst under Reaction Gas Environment by Transmission Electron Microscopy. *Surface and Interface Analysis*, **40** (2008) 1725-1727.
3. H. Matsumoto, Y. Furuya, S. Okada, T. Tanji and T. Ishihara: Nanoionics Phenomenon in Proton-Conducting Oxide: Effect of Dispersion of Nanosize Platinum Particles on Electrical Conduction Properties. *Science and Technology of Advanced Materials*, **8** (6) (2007) 531-535.
4. H. Matsumoto, Y. Furuya, S. Okada, T. Tanji, and T. Ishihara: Effect of Dispersion of Nanosize Platinum Particles on Electrical Conduction Properties of Proton-Conducting Oxide $\text{SrZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. *Electrochemical and Solid State Letters*, **10** (4) (2007) 11-13.
5. H. Sasaki, T. Kato, Y. Sasaki, T. Hirayama, N. Kashima, S. Nagaya, T. Izumi and Y. Shiohara, Transmission electron microscopy studies of YBCO coated conductor deposited using multiple-stage chemical vapor deposition, *Physica C*, **426-431** (2005) 1056-1061.
6. T. Shimura, H. Tanaka, H. Matsumoto and T. Yogo: Influence of the Transition Metal Doping on Conductivity of a BaCeO_3 -based Protonic Conductor, *Solid State Ionics*, **176** (2005) 2945-2950.

7. K. Yamamoto, T. Hirayama and T. Tanji: Off-axis Electron Holography without Fresnel Fringes. Ultramicroscopy, **101** (2004) 265-269.

8. T. Shimura and T. Yogo: Properties of Tungsten-Doped Ba₂In₂O₅. Solid State Ionics, **175** (2004) 345-348.

他 28 件

〔学会発表〕 (計 64 件)

1. T. Tanji, H. Moritomo, M. Abe, S. Mizuno, T. Kato, and T. Hirayama: Electron Holography of Hetero-Interfaces between Metals and Solid Ionic Conductors, 9th Asia-Pacific Microscopy Conference, Nov. 2-7, 2008, Jeju, Korea

2. H. Matsumoto, Y. Furuya, T. Tanji and T. Ishihara: Effect of Nano-Size Platinum Dispersion on the Proton Conducting Properties of SrZrO₃-Based Oxide, PRiME2008 on Electrochemical and Solid-State Science (Joint meeting of 214 meeting of the Electrochemical Society and 2008 fall meeting of the Electrochemical Society of Japan), Oct.12-17, 2008, Hawaii, USA

3. 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

4. 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)

5. 水野駿太, 阿部正人, 丹司敬義: 電子線ホログラフィーによる固体電解質-電極界面の研究, 日本顕微鏡学会第 64 回学術講演会, 2008 年 5 月 21-23 日, 京都

6. T. Tanji, H. Moritomo, T. Shimura, T. Kato and T. Hirayama: Electron Holography of a Hetero-Interface in a Solid Oxide Fuel Cell. Microscopy and Microanalysis 2007, Aug.5-9, 2007, Fort Lauderdale, FL, USA

7. 丹司敬義, 森友広志, 志村哲生, 平山 司, 加藤丈晴: 電子線ホログラフィーによる SOFC ヘテロ界面の観察, 日本顕微鏡学会 第 63 回学術講演会, 2007 年 5 月 20-22 日, 新潟

8. H. Moritomo, M. Ohura, T. Tanji, and S. Enomoto: New Specimen Holder with 4 Electrodes, 16th Int. Microsc. Cong. Sep.3-8, 2006, Sapporo

他 56 件

〔図書〕 (計 3 件)

1. 丹司敬義: 電子線ホログラフィーによるヘテロ界面における内部電位その場観察, 山口周監修: 「ナノイオニクス-最新技術とその展望」 (シーエムシー出版, 2008) pp.32-39.

他 2 件

6. 研究組織

(1)研究代表者

丹司 敬義 (Takayoshi Tanji)
名古屋大学・エコトピア科学研究所・教授
研究者番号: 90125609

(2)研究分担者

平山 司 (Tsukasa Hirayama)
(財)ファインセラミックスセンター
ナノ構造研究所・所長代理 主幹研究員
研究者番号: 50399599

志村 哲生 (Tetsuo Shimura)
名古屋大学・エコトピア科学研究所・助手
研究者番号: 30273254
(平成 16 年 10 月～平成 18 年 9 月)
(現 太陽誘電株式会社)

(4)研究協力者

森友 広志 (Hiroshi Moritomo)
(平成 16 年 4 月～平成 19 年 3 月)
名古屋大学大学院工学研究科

阿部 正人 (Masato Abe)
(平成 18 年 4 月～平成 20 年 3 月)
名古屋大学大学院工学研究科

水野 駿太 (Shunta Mizuno)
(平成 18 年 4 月～平成 21 年 3 月)
名古屋大学大学院工学研究科

森 勇一郎 (Yuichiro Mori)
(平成 19 年 4 月～平成 20 年 3 月)
名古屋大学工学部