

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 5日現在

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 observation of fuel cells' reaction by transmission electron microscopy

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

研究成果の概要（和文）：

燃料電池電極／電解質界面近傍における現象をより深く理解するため、酸素雰囲気中、加熱状態で、酸化物イオン伝導体両端の電極間に外部電圧を印加して界面の結晶構造や内部電位の変化を電子線ホログラフィー、および、電子エネルギー損失分光法でその場観察するための試料作製法と観察法を確立した。また、Pt/YSZ、Pt/GDC、および、Ni/GDC 界面近傍における酸化還元反応のその場観察・計測では、真空中で加熱する還元雰囲気では、YSZ 系と GDC 系では内部電位の変化が異なった。また、YSZ 系では Zr イオンの価数が、GDC 系では Gd イオンの価数が変化、Y イオンや Ce イオンには変化がないこと、そして、Ni の酸化は 200°C 以下で始まることを見出した。

研究成果の概要（英文）：

In order to recognize the phenomena at the interfaces of solid electrolyte/electrode, *in situ* electron holography and *in situ* electron energy loss spectroscopy have been applied to the interfaces of Pt/YSZ, Pt/GDC, and Ni/GDC, in a vacuum or oxygen atmosphere at high temperatures. Redox reactions have been observed as the shifts of inner potentials and the shifts of white lines of constituent cations. In the Ni/GDC system, the oxidation of Ni starts from 200°C or less.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	12,100,000	3,630,000	15,730,000
2009年度	10,300,000	3,090,000	13,390,000
2010年度	11,800,000	3,540,000	15,340,000
2011年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
総計	37,600,000	11,280,000	48,880,000

研究分野：電子顕微鏡学

科研費の分科・細目：応用物理・工学基礎 ・ 薄膜・表面界面物性

キーワード：その場観察 電子線ホログラフィー 電子エネルギー損失分光法 酸化物イオン伝導体 電解質・電極界面 酸化還元反応

## 1. 研究開始当初の背景

近年、燃料電池の研究の進展は目覚ましい区、特に、固体酸化物型燃料電池は次世代エネルギー源として期待されている。一部既に実用化も試みられているが、その持つ能力を十分に発揮するには至っていない。その原因の一

つに、電極・固体電解質・気体三相界面でガス⇄イオン電荷移動反応が十分に起こって起きておらず、取り出し電流量を増やすと共に起電力が理想値（平衡電位差）から減少してしまう過電圧効果がある。そこで、界面における種々の状況を直接ナノレベルで観察

したいという要求が高まっている。ナノレベルでの観察における最強のツールは電子顕微鏡である。しかし、今までに電子顕微鏡を用いて観察されている例は、電池反応を外部で起こさせ、その前後の結晶構造の変化を観察することで反応中の状態変化を推測するもののみであった。また、観察内容も材料の構造変化に限られていた。我々は電子線ホログラフィーという技術を用いて固体氧化物型燃料電池の界面における電位分布を調べてきた。

## 2. 研究の目的

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。そのため、本研究では、新奇電極材料の開発に資するため、燃料電池反応を実際に透過電子顕微鏡内で実現し、あるいは、それに近い反応中の電解質内部の構造や、電位状態を直接観察し、界面における物理・化学を理解することを目的とした。

## 3. 研究の方法

電子線ホログラフィーが可能な 200kV 電界放出透過電子顕微鏡にガス導入機構を組み込み、電子線ホログラフィーで白金電極/酸化物イオン伝導体界面を静電ポテンシャルの変化でその場観察する。また、超高压電子顕微鏡内で試料を加熱しながらその場電子エネルギー分光法(EELS)で原子のイオン化状態を観察する。観察用試料は、パルスレーザー蒸着法(PLD)でシリコン基板上に積層堆積させた白金電極、あるいはニッケル電極と酸化物イオン伝導体(ガドリニウム添加セリア GDC、または、イットリア安定化ジルコニア YSZ)を集束イオンビーム装置(FIB)により試料ホルダーへ取り付け薄片化した。

## 4. 研究成果

1) 燃料電池反応を実際に電子顕微鏡内で実現するため、酸化物型イオン伝導体の両端に電極を取り付け、図1のように加熱しつつ外部から電圧を印加する技術を確認した。

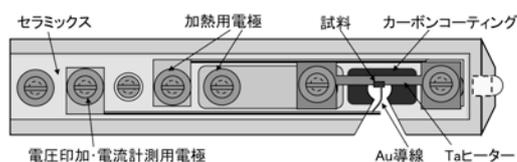


図1 外部電圧印加・加熱試料ホルダー

ただし、完全な燃料電池反応を電子顕微鏡内で実現するには至らなかった。

2) Pt/YSZ を試料とし、真空中と酸素ガス雰囲気中で 100°C以上 600°Cまで加熱することにより、界面からの酸素イオンの吸排出すなわち酸化還元過程を電子線ホログラフィーによる内部電位計測からその場観察する事に成功した。その結果、Pt/YSZ を真空中で加

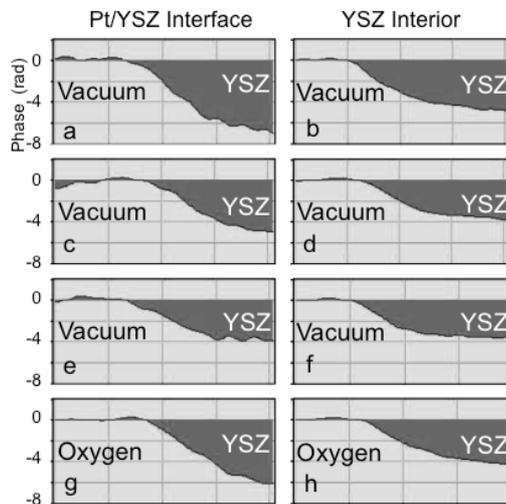


図2 電子線ホログラフィーで計測した YSZ の内部電位の変化: (a) (b)真空中室温、(c) (d)真空中 200°C、(e) (f)真空中 400°C、(g) (h)酸素雰囲気中 400°C

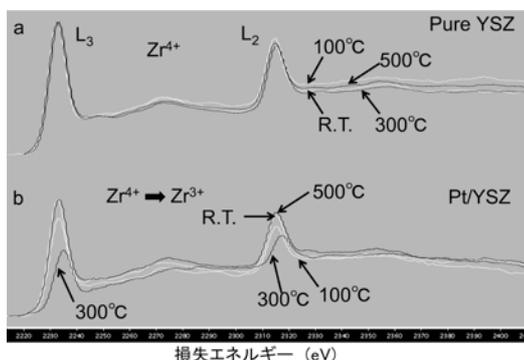


図3 YSZ の加熱その場電子エネルギー分光スペクトル Zr L 線 (真空中): (a)純 YSZ と (b) Pt との界面

熱して還元反応を起こさせると、図2のように、界面近傍では、室温(a)から 200°C(c)、400°C(e)と温度が上がるにつれて、あたかも負に帯電したかのごとく内部の静電ポテンシャルは浅くなり、界面からはなれた位置(b、d、f)では温度による内部電位の変化は見られなかった。400°Cに保ったまま、酸素雰囲気中と内部電位は室温時と同じレベルにまで回復する(g)。この時 EELS スペクトルの Zr の L ピークは、内部では図3(a)に示すように

全く変化はない母相の Zr イオンが Pt との界面近傍では(b)のように+4 価から+3 価に変化していることがわかった。

一方、Pt/GDC 界面での電子線ホログラフィーを実施すると、界面付近の GDC では、還元雰囲気すなわち真空中で加熱すると図 4 (b)のように、室温時(a)よりも内部電位が深

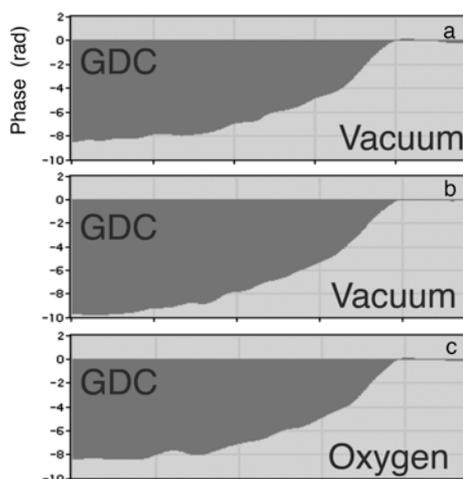


図 4 GDC の内部電位変化：真空中 (a)室温、(b)400°C、と酸素雰囲気中(c)400°C

くなり、あたかも正に帯電したように見え、酸化雰囲気にするとはやり元に戻る(c)ことを明らかにした。また、Pt/GDC/W 試料を真空中で加熱しながらのその場 EELS 分析では GDC と触媒作用が強い Pt および触媒作用を示さない W との界面近傍における Ce と Gd の M ピークに注目した。試料温度が 400°C の時、W サイドでは変化を示さない Gd のピークが Pt サイドで大きくシフトして+3 価から+4 価へと変わっていることがわかったこれに対し、Ce のピークは全く変化しない。酸化セリウム単体の場合、加熱により Ce イオンの+4 価から+3 価へのピークシフトが観察されるのとは対照的である。これから、GDC/Pt 界面では還元雰囲気加熱すると内部電位が深くなり、正に帯電したように見ることが説明される。Ni/GDC 界面における加熱その場 EELS の場合にもやはり、Ce イオンは+4 価から変化せず、Gd イオンが+3 価から+4 価へと変わっていることがわかった。また、Ni は 200°C からすでに酸化がはじまっていることもわかった。

YSZ と GDC との違いは、YSZ が純粋な酸素イオン伝導体であるのに対し、GDC は電子伝導も持つ混合伝導体であるため、GDC では自由電子が電極へ逃げてしまい電解質中に残らないのではないかと考えている。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 28 件)

- ① 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*, 査読あり **40** (2008) 1725-1727
- ② K.Yamamoto, S.A.Majetich M.R.McCartney, M.Sachan, S.Yamamuro, T.Hirayama: Direct Visualization of Dipolar Ferromagnetism and Domain Structures in Co Nanoparticle Monolayers. *Applied Physics Letters*, 査読あり **93** (2008) 082502.
- ③ T. Kawasaki, K. Ueda, M. Ichihashi and T. Tanji: Improvement of Windowed Type Environmental-Cell Transmission Electron Microscope for *In Situ* Observation of Gas-Solid Interactions, *Rev. Sc. Inst.* 査読あり **80** (2009) 113701\_1-113701\_5
- ④ 丹司敬義： 金属/酸化物イオン伝導体界面を観る。顕微鏡, 査読あり **45** (2010) 152-155.
- ⑤ 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*, 査読あり **49** (2010) 4414 - 4417.
- ⑥ A.H.Tavabi, Z.Yasenjiang, T.Tanji: In-Situ Off-Axis Electron Holography of Hetero Interface in Oxygen Atmosphere. *J. Electron Microsc.*, 査読あり **60** (2011) 307-314.
- ⑦ S. Kumazaki, Y. Iriyama, K.H. Kim, R. Murugan, K. Tanabe, K. Yamamoto, T. Hirayama, Z. Ogumi: High lithium ion conductive Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> by inclusion of both Al and Si. *Electrochemistry Communications*, 査読あり **13** (2011) 509-512.
- ⑧ K.H. Kim, Y. Iriyama, K. Yamamoto, S. Kumazaki, T. Asaka, K. Tanabe, C. A. J. Fisher, T. Hirayama, R. Murugan, Z. Ogumi, Characterization of the Interface between LiCoO<sub>2</sub> and Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> in an All Solid State Rechargeable Lithium Battery, *Journal of the Power Sources*, 査読あり **196**, 764 - 767 (2011).
- ⑨ J.-H. Zhang, W. Li and T. Tanji: Synthesis of High-Density Vertically Aligned Carbon Nanotubes Using Ultrasonic Nebulizer. *Materials Sciences and Applications*, 査読あり **3** (2012) 213-217.

- ⑩ A.H.Tavabi and T.Tanji: *In Situ* Analytical Electron Microscopy Studies of Redox Reactions at a YSZ/Pt Interface. *Microscopy and Microanalysis*, *Microsc. Microanal.* 査読あり 18 (2012) 538-544.

〔学会発表〕 (計 50 件)

- ① 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)
- ② T. Tanji, H. Moritomo, M. Abe, S. Mizuno, T. Kato and T. Hirayama: Electron Holography of Hetero-Interfaces between Metals and Solid Ionic Conductors. The 1st International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations, Nagoya, Jun 29-30 (2008) (Invited)
- ③ T. Tanji, S. Mizuno, T. Kato and T. Hirayama: Electron Holography of Hetero Interfaces in Solid Oxide Fuel Cells, *Microscopy and Microanalysis*, 2009, Richmond, USA, July 26-30 (2009)
- ④ K. Yamamoto, Y. Iriyama, T. Asaka, T. Hirayama, Z. Ogumi: In-Situ Observation using Electron Holography of Electric Potential Resulting from Li-Ions, International Meeting on Lithium batteries (IMLB-2010), Montreal, Canada, June 27-July 3 (2010)
- ⑤ T. Tanji: Electron Holography of the Hetero-Interface between Metal and Solid Ionic Conductor, Proc. 21st Australian Conference on Microscopy & Microanalysis, Brisbane, Australia, July 11-15 (2010) (Invited)
- ⑥ T. Tanji: Improvement of S-N Ratio at Phase Measurement, International Workshop on Challenges to New Developments in Electron Microscopy, Tokyo, Nov. 8-10, 2010. (Invited)
- ⑦ T. Tanji, A. Tavabi and Z. Yassenjiang: In-situ Electron Holography of Hetero-Interfaces between Metal and Oxide Ionic Conductor, Proc. 5th congress of the International Union of Microbeam analysis Societies (IUMAS-V), Seoul, Korea, May 22-27 (2011) (Invited)
- ⑧ A. H. Tavabi and T. Tanji: Direct Observation of Three Phase Boundary Reactions in SOFC. E-MRS Spring 2011, May 9-13, 2011, Nice, France
- ⑨ K. Yamamoto, Y. Iriyama, T. Asaka, T. Hirayama, H. Fujita, K. Nonaka, K. Miyahara, Y. Sugita, Z. Ogumi: In-Situ Observation using Electron Holography of Electric Potential Distribution in All-Solid-State Li Batteries, Proceedings of the 62nd annual meeting of the

international society of electrochemistry, Niigata, September 11-16 (2011)

- ⑩ T. Tanji and A.H. Tavabi: *In Situ* Observation of the Redox Reaction at Metal and Oxide Hetero-Interfaces, Electron Holography Symposium, Daejeon(大田), Korea, June 7 (2012) (Invited)
- ⑪ T. Tanji: In-situ Observation of Metal-oxide Hetero Interfaces by Electron Holography and EELS, In Situ Microscopy: State-of-the-Art Capability for Nanometric Observation and Manipulation, Nanyang, Singapore, November 5 (2012) (Invited)
- ⑫ A. H. Tavabi, S. Arai, S. Muto and T. Tanji: Single Chamber SOFC Operation in ETEM, *Microscopy & Microanalysis* 2012, Phoenix, USA, July 29-August 2 (2012)
- ⑬ T. Tanji and A. H. Tavabi: Electron Holography and EELS of Hetero Interfaces in Solid Oxide Fuel Cells, *Microscopy & Microanalysis* 2012, Phoenix, USA, July 29-August 2 (2012)

〔図書〕 (計 1 件)

丹司敬義:「電子線ホログラフィ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

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nano.esi.nagoya-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

山本 和生 (YAMAMOTO KAZUO)

ファインセラミックスセンター・

ナノ構造研究所・研究員

研究者番号: 80466292

(3) 連携研究者

なし