

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 9 月 5 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25246001

研究課題名(和文) 超高压位相差電子顕微鏡による金属・イオン伝導体界面の研究

研究課題名(英文) High Voltage Electron Phase Differential Microscopy of Metal-Ion Conductor Interfaces

研究代表者

丹司 敬義 (Tanji, Takayoshi)

名古屋大学・未来社会創造機構・研究員

研究者番号：90125609

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,950,000円

研究成果の概要(和文)：熱電子銃(LaB6)を装着する超高压走査環境電子顕微鏡により、固体酸化物型燃料電池の電極/電解質界面における各種イオンの振舞いを実時間その場観察する技術を確立するため、特殊位相板ホルダーと酸素雰囲気中で試料に電圧印加可能な特殊加熱ホルダーを開発した。そして、この試料ホルダーを用い電子顕微鏡像と電子エネルギー損失分光法によりPt/YSZ、Pt/GDC界面における酸素イオンの挙動を観察した。また、A-B効果位相板を用いた微分位相法により、帯電ラテックス球の内外部やGaAs化合物半導体のPN接合界面における電界分布の観察に成功した。また、非染色生体試料の超高压電子顕微鏡高分解観察も可能とした。

研究成果の概要(英文)：In order to observe the phenomenon including the property of ions at the triple interface of electrolyte, electrode and gas environment in a solid oxide type fuel cell by means of an ultra high voltage environmental electron microscope equipped with a LaB6 thermionic electron gun, we developed 1) a special phase plate holder placed under the intermediate lens, 2) a special specimen holder which can heat and apply external voltage to the specimen in the gas atmosphere, and 3) the specimen preparation technique by a focused ion beam instrument. Using these instruments and technique we observed 1) the behavior of Oxygen ions at the interfaces of Pt/YSZ and Pt/GDC by electron microscopy, electron energy loss spectroscopy and 2) the electric field inside and outside of charged latex sphere and 3) at the p-n junction in a semiconductor of GaAs, and also observed 4) non stained biomaterials.

研究分野：電子顕微鏡学

キーワード：電子線位相微分顕微鏡法 A-B効果位相板 環境電子顕微鏡 超高压走査透過電子顕微鏡 固体酸化物形燃料電池 非染色生体試料観察

1. 研究開始当初の背景

環境問題やエネルギー問題への関心の高まりから燃料電池への注目が高まっている。有力な燃料電池として固体酸化物型燃料電池(SOFC)がある。SOFCは)高温作動(600度~1000度))触媒が不必要)高変換効率)高出力密度等の特色があり、最も期待度の高い燃料電池であるが大規模な実用化に向けては更なる研究が必要である。電極反応は三相界面近傍で起きているため性能向上のために、三相界面での効率的電荷移動条件を調べることが重要である。

界面での電荷・イオンの移動を調べるには、電池反応中、もしくは、固体酸化物型電解セル(SOEC)反応中の電位や電界の変化、そして、各種イオンの分布をその場観察することが有効である。

透過電子顕微鏡では生体試料や電磁界等、電子の位相のみを変調し、振幅にほとんど影響を与えない物体(位相物体と呼ばれる)は、一般に、焦点を大きく外すことによって位相の情報を振幅に変換して観察されている。従って、得られる像の分解能や画質は装置の持つ本来の能力に対し十分なものとは言えない。また、電子線ホログラフィーも有効な観察手段であるが、電界放出電子銃や電子線バイプリズムといった高価な、あるいは特殊な装備を必要として一般的ではないのが現状である。

2. 研究の目的

まず、加速電圧 1000kV の超高压電子顕微鏡を用いた位相微分干渉顕微鏡法を開発するため、A-B 効果を利用した磁性細線位相微分フィルターを作製する。同時に、試料に電圧を印加しながらガス中高温下で試料中の電界・電位変化を観察可能とする特殊超高压電子顕微鏡用試料ホルダーを開発する。

そしてこの技術により、SOFC 反応中、あるいは、SOEC 反応中の電解質/電極界面における電界変化のその場観察を試み、新奇電極材料の探索等、高性能燃料電池開発に資する。

3. 研究の方法

加速電圧 1000kV の超高压電子顕微鏡により位相微分干渉顕微鏡法を実現するため、顕微鏡の中間レンズ像面に挿入する特殊位相板ホルダーを作製し、その位相板面に対物レンズの後焦点面が投影される電子光学系を作製する。本学の 1000kV 超高压電子顕微鏡は予めホルダー挿入機構考慮して設計されている。

位相板に用いる磁性極細線は、Wollaston 法で作製された直径 1 μ m 以下の白金線を心材として用い、表面に適当な強磁性金属を蒸着する。

特殊試料ホルダーは、同様の目的でこれま

でに開発した日立製作所製 200kV 電子顕微鏡用試料ホルダーを基礎に、新たに日本電子製超高压電子顕微鏡用に新規に設計製作する。

さらに、集束電子ビーム(FIB)加工装置のマイクロサンプリング技術を用いた検鏡用試料作製技術を確立する。

位相微分顕微鏡法は、まず、超高压電子顕微鏡に対し非常にコントラストが着きにくい弱位相物体(非晶質炭素薄膜、非染色生体試料)強位相物体(電磁界)でその有効性を確認する。その後、固体中の電界観察の可能性を図る。

また、SOFC の電極/電解質界面のイオン移動の研究には、電子線エネルギー損失分光法(EELS)も併用する。

4. 研究成果

1) 特殊試料ホルダーの開発

製作した特殊試料ホルダーを図 1 に示す。試料を直接取り付けるヒータには Ni-Cr 合金箔が最適であった。

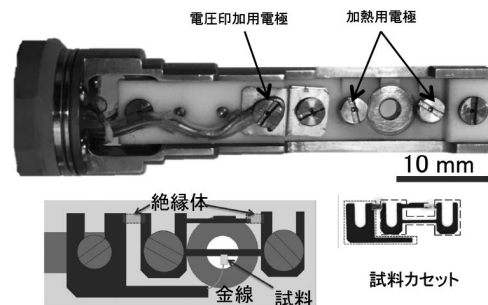


図 1 特殊試料ホルダー

ホルダーは、日立製作所製 FIB で加工した 1 つの試料を、同社製 200kV 電子顕微鏡と日本電子製 1000kV 電子顕微鏡の両装置で共通に観察できるようにカセット方式とした。

2) A-B 効果を利用した位相微分フィルターの作製

位相板用磁性細線として白金極細線表面にパーマロイ(NiFe)と NdFeB、および、

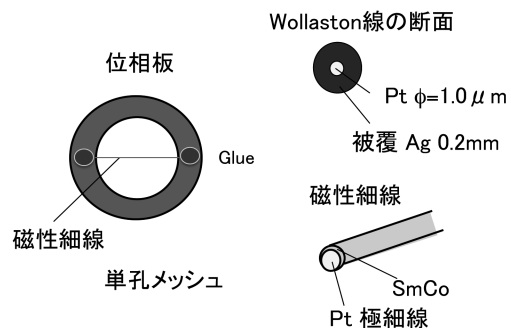


図 2 A-B 効果位相板

SmCo をマグネトロンスパッタ法で蒸着し比較した結果、一度消磁した SmCo を蒸着し、作製後再度着磁したものが最も適している

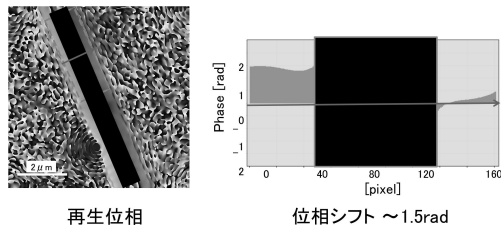


図 3 細線両側を通過する電子の位相差

ことがわかった。位相板の構成は図 2 に示す模式図のとおりである。

SmCo を蒸着した細線周囲の空間において受ける電子の位相変化は 200kV 電子顕微鏡を用いた電子線ホログラフィーにより測定した。図 3 は電子線ホログラフィーで測定した磁性細線両側を通過した電子の受けた位相変化を示す。

3) ガス中加熱電圧印加実験

W/Pt/YSZ/Pt(基板)からなる SOFC 単セルを 0.5Pa の酸素ガス中で 400 に加熱しながら電極間に [+1V, -1V] の外部電圧を印加しながら取得した EELS の酸素イオンマッピング像が図 4 である。誤差関数をガウス分布と仮定してフィッティングした酸素濃度分布プロファイルの立ち上がり距離 L から求めた濃度分布の印加電圧依存性を図 5 に示す。L の値が大きく立ち上がり緩やかなほど界面

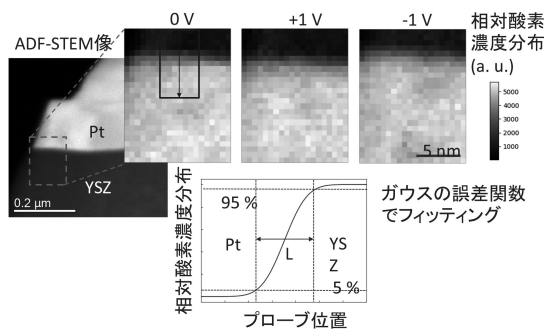


図 4 界面での EELS 酸素マッピング

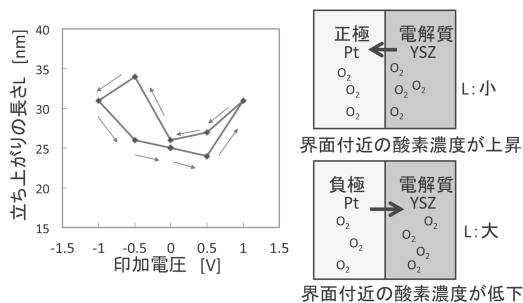


図 5 界面での酸素濃度分布

における酸素が希薄になっていることを示す。ただし、図 5 の濃度分布変化は電解質内の単純なイオンの移動だけでは十分な説明が付かず、界面における酸化白金の生成・消滅を考えることで理解することが出来る。

4) 位相微分電子顕微鏡法

TEM の中間レンズ後焦点面に挿入した位相板を有効に働かせるための電子光学条件を求め、非染色生体試料、および電磁界観察を実施した。その結果、1000keV の電子線で帯電したプラスチック球周辺の電界を直接観察し、電磁気学的シミュレーションと良く一致する結果を得た(図 6)。また、マウス光受光細胞の非染色切片を観察して、内部のミトコンドリアの高コントラスト像や、細胞脂質二重膜の観察に成功した。

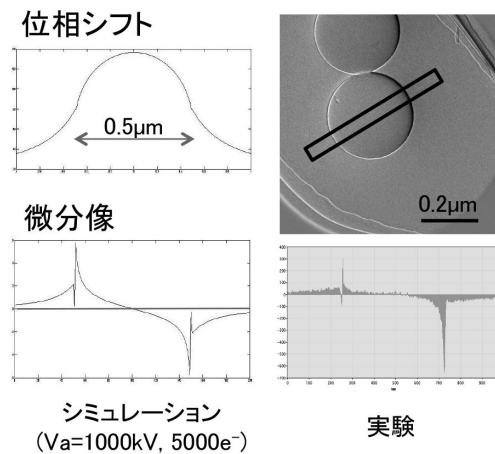


図 6 帯電したラテックス球内外の電界

更に、微分位相顕微鏡による固体中接合界面での電界観察の確認実験として、化合物半導体 GaAs における PN 接合面での電界の観察に成功した。

5 . 主な発表論文等

(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 17 件)

・ T. Ishida, T. Tanji, M. Tomita, K. Higuchi, K. Saitoh: In situ Observation of Interfaces between Metal Electrode and Solid Oxide Electrolyte Prepared by FIB. AMTC Letters **5** (2016) 62-63.

・ T. Ishida, T. Kawasaki, T. Tanji, T. Kodama, T. Matsutani, K. Ogai and T. Ikuta: Phase Reconstruction in Annular Bright Field Scanning Transmission Electron Microscopy. Microscopy **64** (2015) 69-76. doi: 10.1093/jmicro/dfu098

・ A.H. Tavabi, S. Arai, S. Muto, T. Tanji, R.E. Dunin-Borkowski: In Situ Transmission Electron Microscopy of Ionic Conductivity and Reaction

Mechanisms in Ultrathin Solid Oxide Fuel Cells. Microsc. Microanal. **20** (2014) 1-9.

・ W. Li, J.-H. Zhang and T. Tanji: Image Processing for Phase Imperfections in Electron Holography. Microscopy **62** (2013) 583-588. doi: 10.1093/jmicro/dft034

他

〔学会発表〕(計 105 件)

・ T. Ishida, H. Hiroshima, K. Higuchi, T. Tanji, M. Tomita and K. Saitoh: Development of a Voltage Applying and Heating Specimen Holder for Observation of Solid Oxide Fuel Cell's Reactions in Environmental TEM, 11th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices, 2017, Hawaii, USA

・ T. Ishida, W. Li, T. Tanji, Y. Yamamoto and K. Saitoh: Contrast Enhancement of Biological Specimens by Differential Phase Electron Microscopy using the Aharonov-Bohm Effect, International Conference on Materials and Systems for Sustainability, 2017, Nagoya, Japan

・ 廣嶋 秀斗, 石田 高史, 丹司 敬義, 富田 正弘, 樋口 公孝, 齋藤 晃: 固体酸化物形燃料電池その場観察のための三端子試料ホルダーの開発, 日本顕微鏡学会第 73 回学術講演会, 2017, 札幌

・ T. Ishida, T. Tanji, M. Tomita, K. Higuchi and K. Saitoh: In situ Observation of Interfaces between Metal Electrode and Solid Oxide Electrolyte Prepared by FIB, The 5th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations, 2017, Nagoya, Japan

・ T. Tanji: Electron Differential Microscopy with an A-B Effect Phase Plate, Analytix-2017, 2017, Fukuoka, Japan

・ T. Ishida, T. Tanji, M. Tomita, K. Higuchi and K. Saitoh: Development of an In-Situ Specimen Holder for High-Voltage Environmental Electron Microscopy of Fuel Cells, The 16th European Microscopy Congress (EMC16), 2017, Lyon, France

・ T. Tanji: Electron Differential Phase Microscopy with an A-B Effect Phase Plate, Symposium on Surface and Nano Science (SSNS' 16), 2016, Furano, Japan

・ T. Tanji, H. Niimi, J. Usukura and Y. Yamamoto: Electron Differential Phase Microscopy with an A-B Effect Phase Plate.

Microscopy & Microanalysis, 2015, Portland, USA

・ T. Tanji, U. Ikeda, H. Niimi and J. Usukura: Electron Differential Phase Microscopy with an A-B Effect Phase Plate. 18th International Microscopy Congress, 2014, Prague, Czech Republic

・ 池田 宇輝, 丹司 敬義, 臼倉 治郎: A-B 効果位相板を用いた電子線微分干渉顕微鏡法の開発. 日本顕微鏡学会第 70 回記念学術講演会, 2014, 東京

・ 池田宇輝, 三輪聡子, 丹司敬義: AB 効果位相板を用いた電子線微分干渉顕微鏡法の開発. 日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会, 2013, 大阪

他

〔図書〕(計 2 件)

・ 丹司敬義: 978-4-924728-67-7: 電子線ホログラフィ, 金原繁監修: 「薄膜の評価技術ハンドブック」(テクノシステム, 2013) pp.45-47.

・ 丹司敬義: 978-4339068825: 名古屋大学エコトピア科学研究所編「エコトピア科学シリーズ 2 環境調和型社会のためのナノ材料科学」(コロナ社, 2015) pp. 64-81

〔産業財産権〕

出願状況 (計 3 件)

名称: 電子顕微鏡用試料加熱・印加装置
発明者: 富田正弘, 丹司敬義, 石田高史, 浮穴基英, 吉田寿治
権利者: 株式会社真空デバイス
種類: 特許
番号: 特願 2016-20447
出願年月日: 2016 年 2 月 5 日
国内外の別: 国内

名称: 荷電粒子ビーム用電磁レンズの球面収差補正装置
発明者: 川崎忠寛, 生田孝, 丹司敬義
権利者: 名古屋大学総長
種類: 特許
番号: 特願 2015-090241
出願年月日: 2015 年 4 月 27 日
国内外の別: 国内

名称: 荷電粒子ビーム用電磁レンズの球面収差補正装置
発明者: 川崎忠寛, 生田孝, 丹司敬義
権利者: 名古屋大学総長
種類: 特許
番号: 再表 2016-174891

出願年月日：2016年10月26日
国内外の別：国外

6. 研究組織

(1)研究代表者 丹司敬義
(名古屋大学・未来社会創造機構・研究員)

研究者番号：90125609

(3)連携研究者 臼倉治郎
(名古屋大学・理学部・特任教授)

研究者番号：30143415

連携研究者 川崎忠寛
(名古屋大学・未来材料システム研究所・
客員准教授)

研究者番号：10372533

連携研究者 石田高史
(名古屋大学・未来材料システム研究所・助
教)

研究者番号：60766525

(4)研究協力者 富田正弘
((株)真空デバイス)