

## 金属/酸化物イオン伝導体界面を観る

## Observation of Inner Potential Distribution at Interfaces between Metal and Oxide Ion-Conductor

丹 司 敬 義

Takayoshi Tanji

名古屋大学エコトピア科学研究所

**要 旨** 各種酸化物イオン伝導体と金属白金 (Pt) との界面を電子線ホログラフィーで観察する。プロトン伝導体である酸化ストロンチウムジルコニウム (SZO) に 1.5 vol% というごく微量の白金を分散させると急激にイオン伝導度が減少するが、ホログラフィーによる内部電位計測から、この伝導度変化の起源を明らかにする。また、ガドリニウム添加セリア (GDC) を電解質とし、Pt を電極とした燃料電池モデルに外部電圧を印加しながら断面を観察することによって、真空中室温時における酸素イオン分布の偏在を観察する。この実験のために開発した加熱と電圧印加を同時に行える新しい試料ホルダーと試料作製方法についても述べる。

キーワード：燃料電池、酸化物イオン伝導体、電子線ホログラフィー、その場観察

## 1. はじめに

新エネルギー源である燃料電池システムのうちの 1 つ固体酸化物型燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell: SOFC) は、高いエネルギー変換効率が期待され、発電性能、耐久性、コストの面でそれぞれ研究が進められている。しかし、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<sup>1)</sup>。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比較的容易に低減可能である。一方、イオン伝導体がイオンを取り入れ導電性を示す時、電極と伝導体との界面、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。そこで電池反応とは逆極性の電位分布が生ずると出力電圧の低下、すなわち、過電圧効果を生ずると考えられ、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。しかしながら電極過電圧は、電極材料と電極-電解質界面における種々の物理化学的性質を反映し複雑で、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、従来から多くの報文があり、イオン分布の可視化では、二次イオン質量分析計 (SIMS) を適用することにより、酸素還元がおこる酸素極-電解質近辺での電極反応サイトの特定、電極から電解質方向への酸素イオンのライン分布等が得られて

いる<sup>2)</sup>。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視覚化した例はまだない。

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断面観察した例を紹介する。

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 透過電子顕微鏡 (加速電圧 200 kV) を用い、冷却型スロースキャン CCD カメラ (Gatan 製 model 794) で記録した画像から Digital Micrograph (Gatan 製) 上で位相を再生・処理した。

2. 新試料ホルダーの開発<sup>3)</sup>

透過電子顕微鏡中で、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したりするために 4 つの電極を有する試料ホルダーを開発した (図 1)。試料は後述のように集束イオンビーム (FIB) を用いたマイクロサンプリング手法で、図 2 に示すタンタル (Ta) 薄板に直接取り付けられる。この Ta 薄板を通電加熱することで試料を 800°C 以

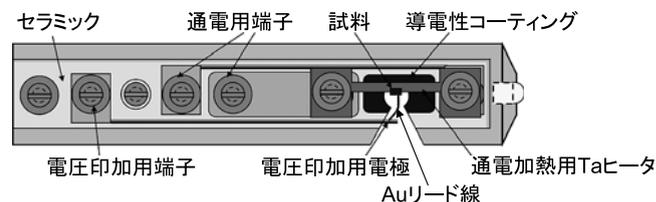


図 1 新試料ホルダー

電流・電圧端子を 4 つ備え、試料を直接取り付け付けた Ta 薄板に通電することで加熱しながら、試料に外部から電圧を印加することもできる。

〒 464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町  
TEL: 052-789-4436; FAX: 052-789-3155  
2010 年 5 月 21 日 受付

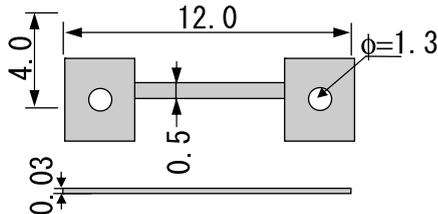


図2 試料を取り付けるための Ta 薄板

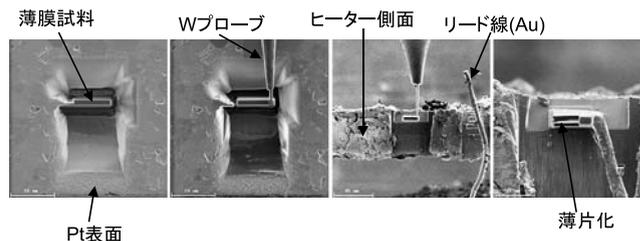


図3 FIBを用いたマイクロサンプリングで試料を Ta 薄板に取り付け薄片化する手順。

上に加熱することが出来る。

試料を取り付ける手順を図3に示す。まず、酸化物イオン伝導体と白金電極を蒸着したシリコン基板からおおよそ  $20 \times 10 \times 3 \mu\text{m}$  の試料片を切り出し (a, b), 端面を  $45^\circ$  にイオンビームで整形した Ta 薄板に取り付ける (c)。

この時 Ta 薄板は既に図1のホルダーに組み込まれている。試料に外部電圧を印加する時にはその Pt 電極部に直径  $3\text{--}5 \mu\text{m}$  の金線を取り付けてホルダーの電極と接続する (c)。その後タングステンを蒸着して試料上面を保護しながら、約  $5$  度のくさび形に加工する (d)。

### 3. 電極/電解質界面の電子線ホログラフィーによる内部電位計測

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、電子の強度のみを記録する通常の電子顕微鏡では記録することが容易ではないナノサイズの電磁場が直接画像として観察できる。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試料厚さが均一であれば電子波の位相変化からエネルギーバンドの変化をも推定する事ができる。

透過電子顕微鏡像を図4aに示す試料は Si 単結晶ウェハ上にパルスレーザー蒸着 (PLD) 法で作製した白金とガドリニウム添加セリア (GDC) のサンドウィッチ薄膜 Pt(30 nm)/GDC(2 μm)/Pt(60 nm)/Si である。下部の白線で囲った部分が白金電極で、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 120 nm の範囲で作成した。そこから得られたホログラムと、それから再生した電子の位相を2次元画像化したものがそれぞれ図4bと4cである。

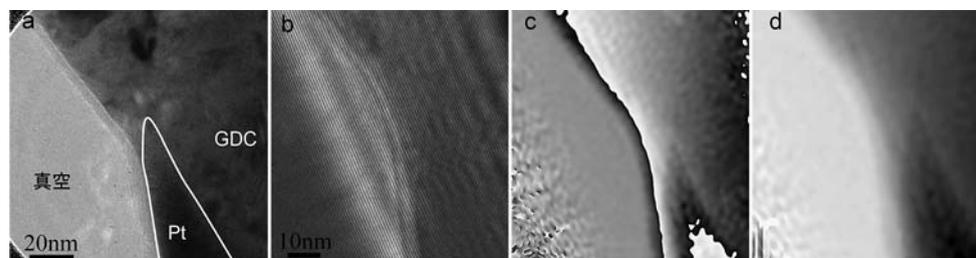


図4 Pt/GDC 界面の透過電子顕微鏡像 (a), 電子線ホログラム (b), 再生位相像 (c) とアンラップされた位相像 (d)。明るい部分ほど高電位。

図4cでは電子のエネルギー準位図にあわせるため、[電位×厚さ]の値が大きいく所ほど暗くなるように表示されている。したがって、厚さが同じであれば暗いく所ほど内部電位が高く (正電位) になっている。同図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 ( $-\pi \sim +\pi$ ) に限られていることによるものである。この跳びを補正して全域で主値範囲を超えて連続的に表示 (位相アンラッピング) したのが図4dである。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が、ノイズの領域をさけて解析することで界面近傍の電位分布を見ることができた。

図5は3種類のイオン伝導体と白金の界面を位相プロファイルとしてみたものである。イットリア安定化ジルコニア (YSZ) の試料は単結晶 YSZ 上に Pt を PLD 蒸着したもの、酸化ストロンチウムジルコニウム (SZO) は九州大学松本らから提供された焼結体に Pt ペーストを焼き付けたものである。この接合界面における位相プロファイルから 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  $6 \text{ nm}$ ,  $25 \text{ nm}$  とかなり違っていることがわかる。

松本ら<sup>4)</sup>は硝酸塩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ることにより、高温型プロトン伝導体である SZO に Pt 粒子を  $0 \sim 4 \text{ vol}\%$  分散させた試料を作製した。そして、この試料のプロトン伝導度 ( $\sigma$ ) を測定すると図6の様に Pt  $1.5 \text{ vol}\%$  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 SZO と Pt の粉末を混合し焼結した試料では 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大

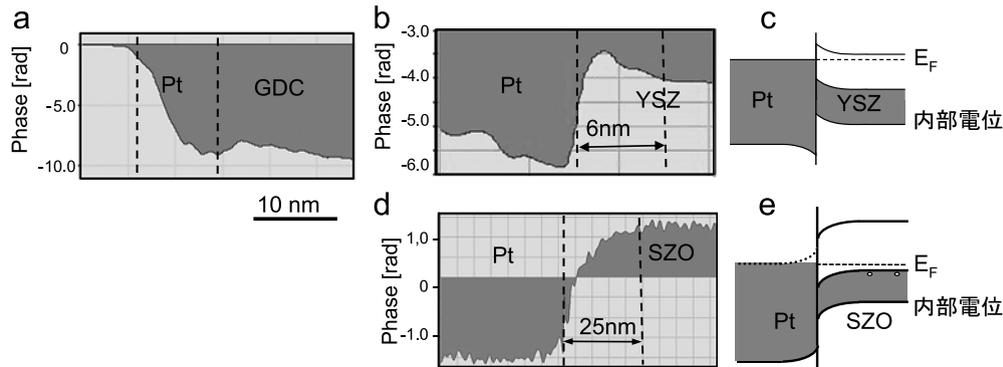


図5 Ptと各種酸化物イオン伝導体界面の内部電位プロファイル。酸素イオン伝導体であるGDC (a)とYSZ (b)は(c)のようなバンド構造を、プロトン伝導体であるSZO (d)は(e)のようなバンド構造になっていると考えられる。

大きな抵抗領域ができていると推測される。Pt/SZO界面でのバンド状態はすでに図5d, 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。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およそ25 nmであった。

燃焼合成法で作った粉末を焼結した試料では図7aに示すように500 nmから1 μm程度の大きなPt粒子が散見され、また、高倍率の図7bでは10 nm以下のPt粒子が数多く分散していることが分かる。これら微粒子の分布を調べると、多くの粒子が直径4 nmから8 nmの間にあることがわかった。一方、混合した粉末を焼結しただけの試料では、直径100 nmから200 nmのPt粒子が分散しており、高倍にしても20 nm以下の微粒子はほとんど観察されない。導体と絶縁体とからなる系のパーコレーション理論によると、領域の3次元的重なりを考えた時、個々の粒子の周囲にある絶縁体領域の累計が全体積の120%を超えると伝導路が完全に閉ざされ急激に伝導度が低下する<sup>5-7</sup>。燃焼合成法、混合法どちらで作製した試料でも抵抗領域の厚みは25-30 nmであるが、SZO中に1.5 vol%含まれる白金の10-17%が燃焼合成法のように直径10 nm以下のナノ粒子として分散していると絶縁領域が120%を超え、図8の測定結果を説明できることがわかった<sup>7</sup>。

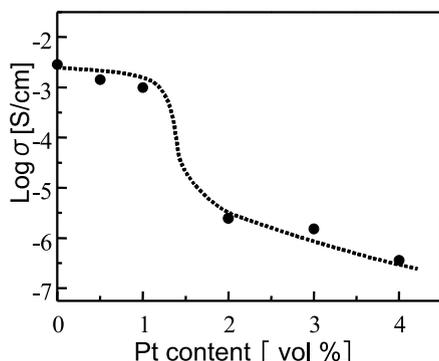


図6 SZO中にPtナノ粒子を分散させるとPtの体積率が1.5%付近で急激にプロトン伝導度が低下する。(水素雰囲気中, 800°Cにて)

#### 4. 外部電圧印加（真空中室温）による内部電位の変化の観察<sup>8,9)</sup>

図4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。しかし、物質固有の平均内部電位の違いは大きく、電子波の位相変化から外部電界の影響による電位の変化を調べるためには、図8のように、電圧を印加した後の位相分布 (b) から印加前のもの (a) を引いて、外部電圧の効果がよくわかるようにする必要がある (c)。図8, 9では図5と異なり、縦軸の上方を正電位として表していることに注意して頂きたい。

図9aは白金電極に図8cと同じ-1.0 V印加したときの印加前後の位相差を示している。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。差をとったことによるノイズのため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であるとみなせる。-1.0 V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。電位は電解質との境界で上昇、その後いったん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3 nmから4 nmの幅で起こっており、図9bのような電気二重層を表している。電気二重層の厚さは、電子線ホログラ

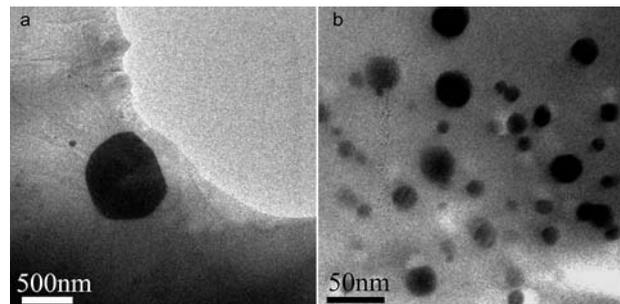


図7 燃焼合成した粒子を固相焼結することにより体積率4%のPtをSZO中に分散させた試料の透過電子顕微鏡像。低倍像 (a) では数百 nm の粒子が散見され、高倍 (b) では2,30 nm 以下の粒子が数多く見られる。

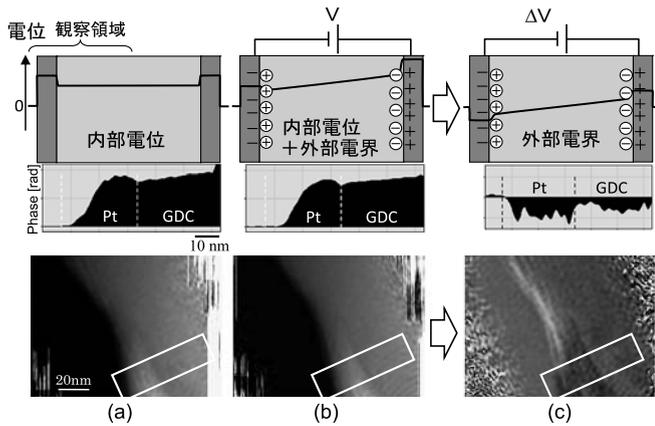


図8 電圧印加前後の電位差を明確にするため、印加前の位相 (a) を印加後の位相 (b) から減算した位相差像 (c) を用いる。

フィーの分解能が本実験では2～3 nmであることを考慮するとおそらく2 nm以下であると考えられる。界面から約25 nm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、図の極小近辺に酸素負イオンが局在しているものと考えられる。逆に、図9dのように白金電極に+1.0 Vを印加すると図9cの様子、界面において図9aとは逆向きの電気二重層が形成され、正電荷に相当する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。以上、電子線ホログラフィーによる電位の計測から試料内部のイオンの分布の状況を推定することが出来た。

### 5. おわりに

電子線ホログラフィーによるイオン伝導体・金属接合界面の電位測定からエネルギーバンドの湾曲を推定し、マクロス

コピーなイオン伝導度の白金含有率に対する変化の起源を特定することが出来た。また、真空中室温での実験ではあるが、固体電解質を挟んだ電極間に外部電界を印加することによる酸素イオンや酸素欠陥の偏在を初めて明示することが出来た。今後、酸素ガス雰囲気中での加熱・電圧印加実験を進めていく予定である。

なお本研究の一部は、(財)ファインセラミックスセンター 平山司氏、加藤丈晴氏、および本研究室出身の森友広志氏、阿部正人氏、水野駿太氏の協力の下、九州大学稲盛フロンティア研究センター松本広重氏と共同して、科学研究費補助金特定領域研究「高温ナノイオニクスを基盤とするヘテロ界面制御フロンティア」の一環として行われた。ここに謝辞を表します。

### 文 献

- 1) 例えば、水素・燃料電池ハンドブック編集委員会 編：水素・燃料電池ハンドブック、オーム (2006)
- 2) Naito, H., Sakai, N., Otake, T., Yugami, H. and Yokokawa, H.: *Solid State Ionics*, 135, 669–673 (2000)
- 3) Moritomo, H., Ohura, M., Tanji, T. and Enomoto, S.: Proc. of the 16th International Microscopy Congress, Sapporo 2, 1154 (2006)
- 4) Matsumoto, H., Furuya, Y., Okada, S., Tanji, T. and Ishihara, T.: *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10, 11–13 (2007)
- 5) Bunde, A., Dieterich, W. and Roan, E.: *Physical Review Letters*, 55, 5–8 (1985)
- 6) Albinet, G., Debierre, J.M., Knauth, P., Lambert, C. and Raymond, L.: *European Physical Journal B*, 22, 421–427 (2001)
- 7) Matsumoto, H., Furuya, Y., Okada, S., Tanji, T. and Ishihara, T.: *Science and Technology of Advanced Materials*, 8, 531–535 (2007)
- 8) Tanji, T., Moritomo, H., Shimura, T., Kato, T. and Hirayama, T.: Proc. of Microscopy and Microanalysis 2007, Fort Lauderdale, USA, 1224CD (2007)
- 9) 丹司敬義：山口周編『ナノイオニクス—最新技術とその展望—』、シーエムシー出版 32–39 (2008)

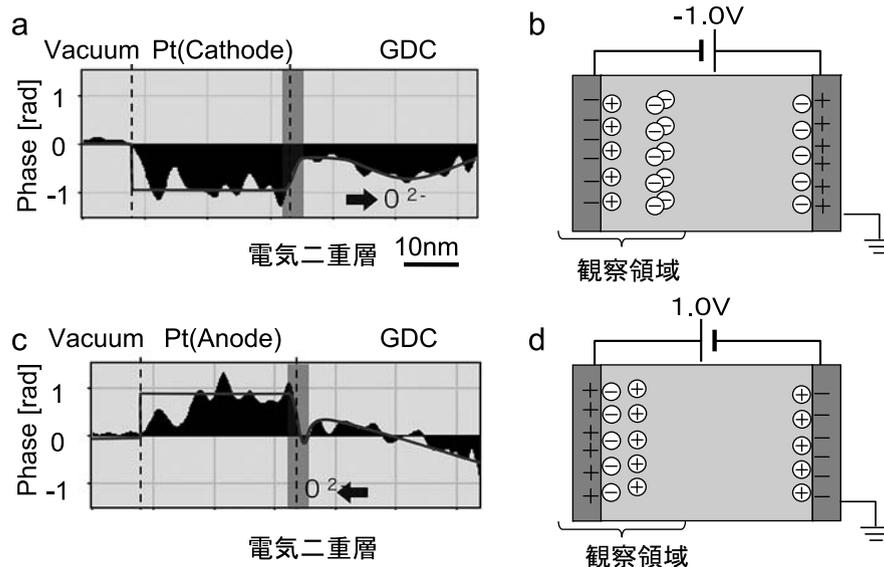


図9 電極を負電位にした時の位相差像 (a) と GDC 中の酸素イオン (負電荷) と酸素イオン欠陥 (正電荷) の分布予想図 (b)。および、電極を正電位にした時の位相差像 (c) と分布予想図 (d)。