

固体酸化物型燃料電池の電極／電解質界面における酸化還元反応の観察

Observation of Redox Reactions at the Interfaces between Electrodes and Electrolytes of Solid Oxide Fuel Cells

丹 司 敬 義

Takayoshi Tanji

名古屋大学エコトピア科学研究所

要 旨 固体酸化物型燃料電池 (SOFC) の電解質として用いられる酸素イオン伝導体, イットリア安定化ジルコニア (YSZ) と白金電極, および, ガスまたは真空との三相界面における反応の様子を, 試料を加熱しながら電子線ホログラフィーと電子エネルギー損失分光法 (EELS) によりその場観察することで酸化還元反応を明らかにする. 電子線ホログラフィーで測った YSZ の内部電位は加熱により酸素を放出して浅くなり, 高温でも酸素雰囲気にすることで回復する. また, EELS スペクトルから加熱時に Zr イオンの価数が +4 価から +3 価に変化していることを示す.

キーワード: 固体酸化物型燃料電池, 電子線ホログラフィー, 電子線エネルギー損失分光法, イットリア安定化ジルコニア, 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¹⁾. 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. その時電池反応を妨げるような電位分布が生ずると出力電圧の低下, すなわち, 過電圧効果が現れると考えられ, 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の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化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²⁾. 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挙動についての研究は少ない.

本報告では固体電解質と金属電極とのヘテロ界面における酸化還元反応の電子線ホログラフィーによる観察と EELS による陽イオンの価数変化の様子を観察した例を紹介する.

本実験では, 透過電子顕微鏡観察, ならびに, 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. EELS は GIF Quantum (Gatan 製) を搭載した JEM 1000KRS 反応科学走査透過電子顕微鏡 (加速電圧 1000 kV) で実施した.

2. 実 験

電子線ホログラムは高干渉性電子源を搭載した透過電子顕微鏡で, 試料を透過した電子波 (物体波) と, 試料のない部分, 例えば真空中を通過して来た波面のそろった電子波 (参照波) とを電子線バイプリズムにより干渉させて作製する. このホログラムから像面における電子波の複素振幅を再生するには, 通常は, フーリエ変換法による. 詳しくは, 以前の特集³⁾ をご覧頂きたい. 電子が試料に入射すると, その内部電位により加速され, 入射した電子の波長は真空中よりも短くなる. したがって, 真空部を通過して来た波との位相差が, 試料の厚さと内部の電位を反映している事になる.

〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町
TEL: 052-789-4436; FAX: 052-789-3155
2012年5月21日受付

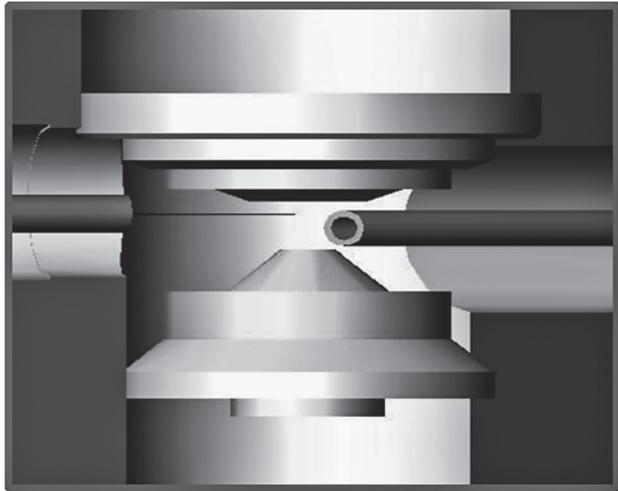


図1 対物レンズ中のガス導入・排気パイプ

ホログラフィー観察は、HF-2000 に図1のようにガス噴射システム⁴⁾を導入して行った。図2(a)–(d)に真空中で得られたホログラムと、流量 3×10^{-2} Pa ℓ /secの酸素ガスを内径0.1 mmのステンレスパイプを通して試料近傍に導入した時のホログラム、および、それらのフーリエ変換像を示す。図2(d)ではガスによる電子の散乱が見られるが、サイドバンドもクリヤーに認められ、それらを再生した位相分布像、図2(e)と(f)とを比較すると、このガス環境下でも十分位相再生が可能である事がわかる。

試料はパルスレーザー蒸着法(PLD)でシリコン基板上に白金/固体電解質/白金を堆積したモデルセルを集束イオンビーム加工機(FIB)で切り出しガス中加熱可能なホルダー⁵⁾のヒーター部に取り付け、図3のように薄片化する。

3. 電子線ホログラフィーによる内部電位のその場計測⁶⁾

図4(a)は白金とイットリア安定化ジルコニア(YSZ)の界面を含む試料の透過電子顕微鏡像である。図中円で囲んだInterface部分とInterior部分について作製したホログラムをそれぞれ図4(b),(c)に示す。また、試料を室温から加熱しながらホログラムを作製し、図4(b)に相当する部分での再生位相を矢印に沿ってとったプロファイルが図5(a),(c)。

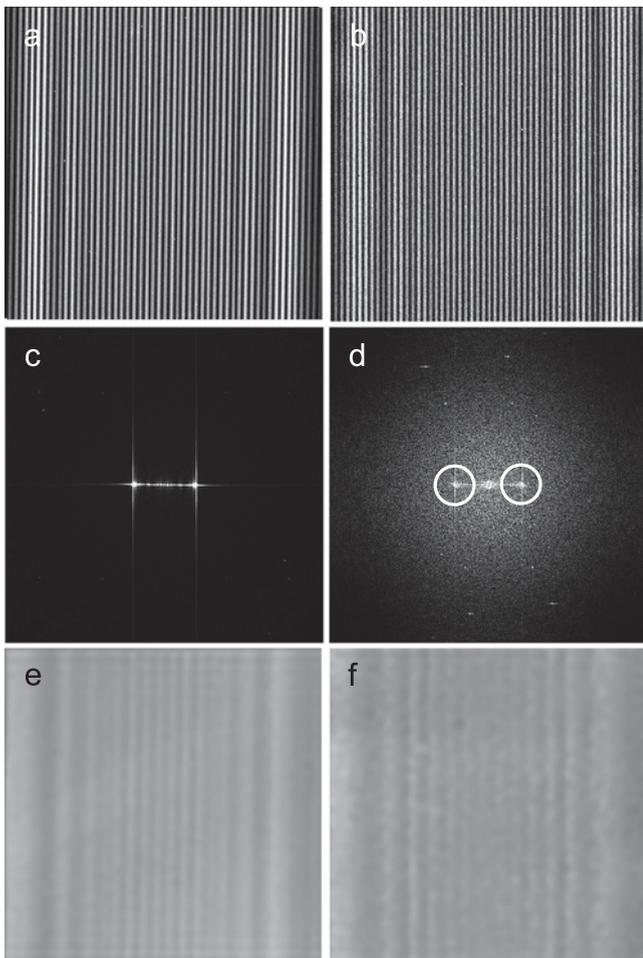


図2 真空中(a)と流量 3×10^{-2} Pa ℓ /secの酸素ガス雰囲気中(b)での電子線ホログラム(試料はなし)。真空中のホログラムのフーリエ変換像(c)に比べガス雰囲気中のもの(d)はガスによる散乱が強く見られるが、それでも十分なサイドバンドの強度が得られている。再生された位相像(e, f)でも、フレネル縞以外のノイズは低いレベルである。

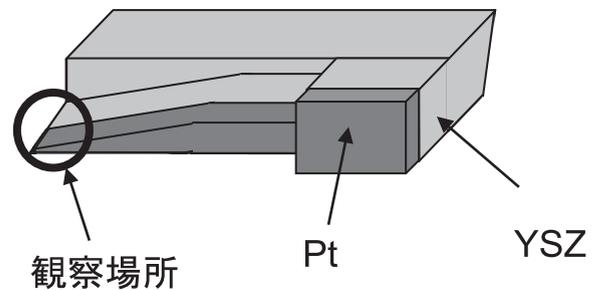


図3 FIBで作製した試料の模式図。ウェッジ角は5°。

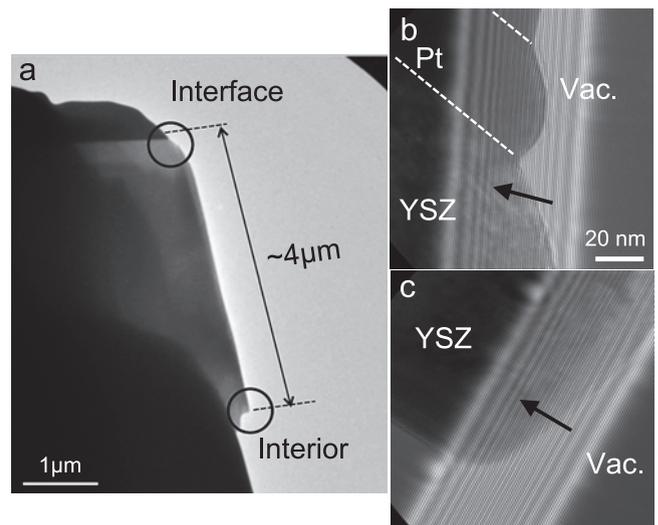


図4 YSZ/Ptの試料。低倍のTEM像(a)中の界面付近(Interface)のホログラム(b)と界面からはなれた部分(Interior)のホログラム(c)。

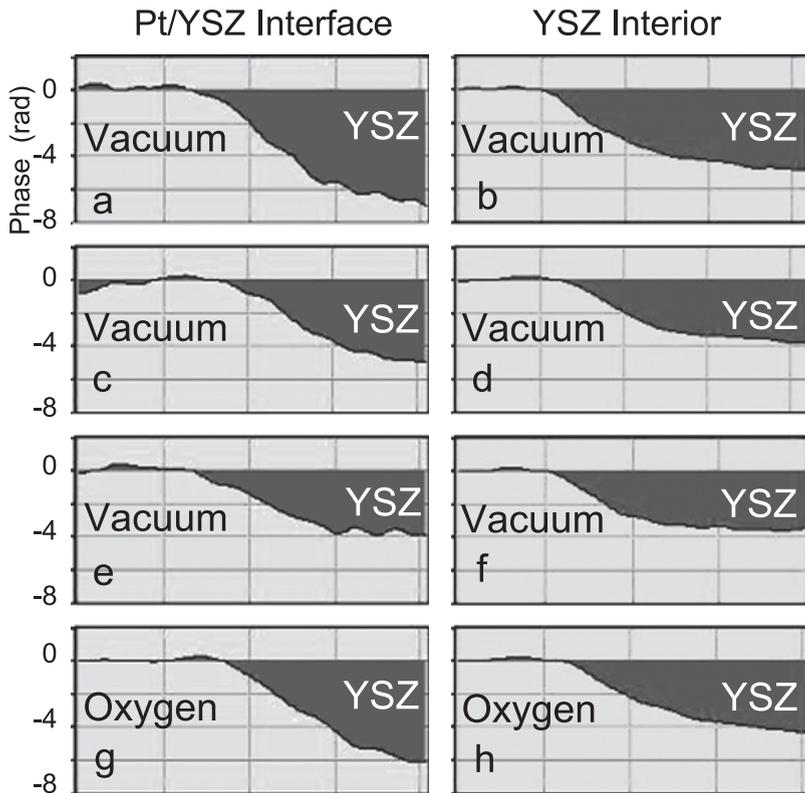


図5 加熱時のPt界面近傍と内部の再生位相プロファイルはYSZ内部電位に相当する。真空中での室温(a, b), 200°C (c, d), 400°C (e, f) とO₂ガス雰囲気中400°C (g, h). 室温時における(a)と(b)の差は試料厚さの違いによる。縦軸の位相は、電子に対する静電ポテンシャルに対応。

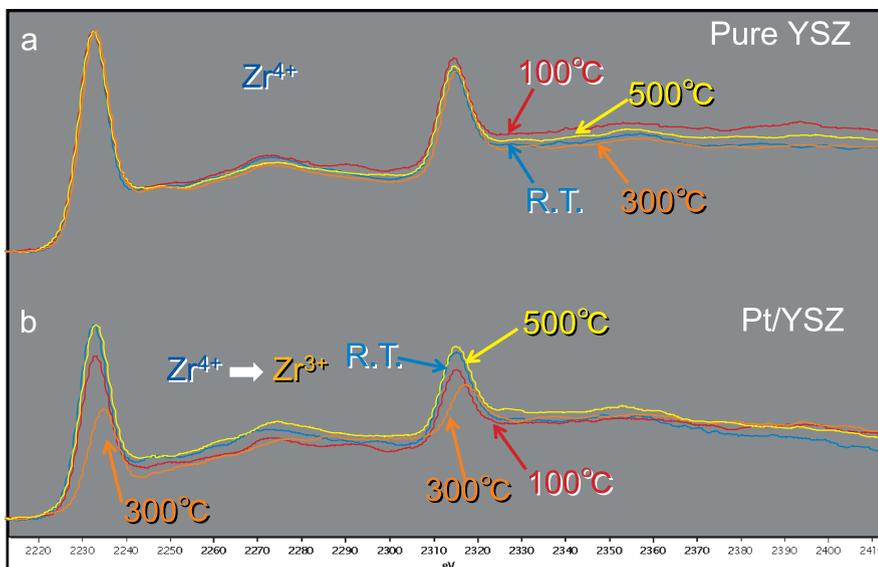


図6 加熱時のYSZ単体(a)とYSZ/Pt界面近傍(b)のZr-L_{2,3}EELSスペクトル。界面近傍では、300°Cの時大きなピークシフトが見られる。

(e), (g)である。また、同様にして図4(c)の部分から得た位相のプロファイルが図5(b), (d), (f), (h)である。図5(a), (c), (e)では真空中で加熱するにつれて、真空とYSZ部分の位相の差が減少している。これは、YSZの内部電位が浅くなっていることを示し、YSZが負に帯電していることになる。ただし、ここで帯電という言葉を使ったが、YSZ内には自由電子は存在できないので、近傍におけるイオンの電子状態が変化しているはずである。また、400°Cに加熱し、位相差、即ち、内部電位が約40%減少した試料に酸素ガスを吹き付けるとその位相は図5(g)のようにほぼ室温の状態に戻る。

従ってこの変化は、界面における固体電解質の酸化還元を示すものである。加熱を停止して試料を真空中に放置していても内部電位が回復を見せるまでには一晩以上かかることから、上の変化は、単にガスを吹き付けた際の温度低下によるものでないことは明らかである。さらに、図5(b), (d), (f), (h)からわかるように、Pt電極から遠く離れた位置では温度の上昇や酸素ガスを流すことによってほとんど変化しない。このことは、Ptの強い触媒作用を表している。なお、室温における図5(a)と(b)との位相変化の差は試料の厚さの違いによるものである。

4. その場 EELS 測定⁶⁾

前節のような挙動を示す YSZ を真空中で加熱し、その場 EELS 測定したのが、図 6 である。図 6 (a) は YSZ 単体、(b) は Pt との界面近傍の Zr-L_{2,3} スペクトルである。図 6 (b) からわかるように、試料の温度が 300°C の時、界面近傍からのスペクトルではピークの大きなシフトが観察された。これは、還元の際、酸素が残した電子により Zr イオンの価数が +4 価から +3 価に変化したことを示している。これより、図 5 (c), (e) で界面における内部電位が浅くなり、負に帯電したように見えたことが説明できる。ただし、500°C においてはシフトしたピークが元に戻っている。これは、今のところ、高温になって酸素イオン、あるいは、イオン空孔の動きが活発化されたためであろうと考えている。

5. 終わりに

以上電子線ホログラフィーと EELS によって明らかにされた Pt/YSZ 界面における酸化還元反応のその場観察を紹介した。試料を加熱すると、界面から遠く外れた部分では変化しない YSZ の内部電位が、界面近傍では真空中で 40% 以上も浅くなった。そこでの EELS スペクトルは Zr イオンが +4 価

から準安定状態の +3 価へと変化していることを示していた。また、試料を酸素雰囲気になると高温でも内部電位は室温の時近くまで回復し、この変化が酸化還元反応によるものであることを表していた。

本研究は一部、文部科学省科学研究費補助金（一般研究 (A)）および、文部科学省「ナノテクノロジーを活用した環境技術開発プログラム」(GREEN) により実施したものである。

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) 平山 司：顕微鏡, **45**, 143–146 (2010)
- 4) Tavabi, A.H., Yasenjiang, Z. and Tanji, T.: *J. Electron Microsc.*, **60**, 307–314 (2011)
- 5) Moritomo, H., Ohura, M., Tanji, T. and Enomoto, S.: Proc. of the 16th International Microscopy Congress 2, Sapporo, 1154 (2006)
- 6) Tavabi, A.H., Arai, S. and Tanji, T.: *Microsc. Microanal.*, **18**, 538–544 (2012)