

課題番号 : F-18-KT-0123
利用形態 : 機器利用
利用課題名(日本語) : アトムプローブ測定に用いるプロトン伝導セラミックスの FIB 加工
Program Title(English) : Preparation of Samples for Atom Probe Tomography Analysis by FIB
利用者名(日本語) : 韓東麟, 宇田哲也, 黒川修
Username(English) : D. Han, T, Uda, S. Kurokawa
所属名(日本語) : 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻
Affiliation(English) : Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University
キーワード/Keyword : BaZrO₃, プロトン伝導セラミックス、電解質、燃料電池、形状・形態観察

1. 概要(Summary)

BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} (BZY20) は高いプロトン伝導度及び優れた化学安定性を兼ね備えるために、燃料電池の電解質として期待されている [1]。緻密な BZY20 電解質を作製するために、1600 度で焼結する必要がある。そこで、焼結温度を低下するために、NiO を焼結助剤として添加することが一般的な手法である。一方、燃料電池の作製方法について、NiO 水素極前駆体(後ほど水素還元により、Ni 水素極触媒を生成)と BZY20 電解質を 1400 ~ 1600 度で共焼結することが最も汎用な方法である。しかし、その高い温度で共焼結した結果、水素前駆体中の Ni イオンが BZY20 電解質に拡散することで、BZY20 電解質の粒内伝導度、粒界伝導度、さらに、プロトン輸率は大きく低下した [2, 3]。そこで、BZY20 に拡散した Ni の分布状態、例えば、粒内に生成した Stacking faults [4] 或いは粒界に集まるなど、を調査するために、元素の分布状況を三次元的に反映できるアトムプローブ(ATP)測定を行うことが最善策と考える。ATP 測定に用いる試料を直径 100 nm の円筒状に加工する必要があるため、今回、FIB を使って試料加工を試みた。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

集束イオンビーム走査電子顕微鏡

【実験方法】

BZY20 - 2 wt% NiO の仕込組成を持つ試料を 1500 度で 10 時間熱処理することにより、緻密なペレット状の試料を作製した。試料を FIB-SEM に入れた後、まず、FIB により棒状の試料を切り出して、マニピュレータにタングステン(W)を蒸着することで固定した後、ATP

用の試料ホルダーに移動した。次に、Ga ビームを円状に走査し、試料の先端を円筒状に加工した。試料の先端の直径を 100 nm 程度になるように、Ga ビームの走査ルートの内径を複数回調整した。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

FIB 加工により作製した試料の写真を Fig. 1 に示す。針状の BZY20 - 2 wt% NiO 試料の作製に成功した。また、試料の先端の直径は 100 nm 程度であり、ATP 観察に適用する状態であった。その後、ATP 測定を行った結果、Ba, Zr, Y, Ni の組成分布はほとんど均一であることが分かった。BZY20 - 2 wt% NiO の粒径は 2 μm 程度であり、ATP 測定用の試料のサイズより大きいため、今回作製した試料に粒界の存在が確認できなく、試料全体は同一の結晶粒に属する可能性が高い。そこで、今後、試料の数を増やして、粒界を含む試料の作製を挑戦する予定である。

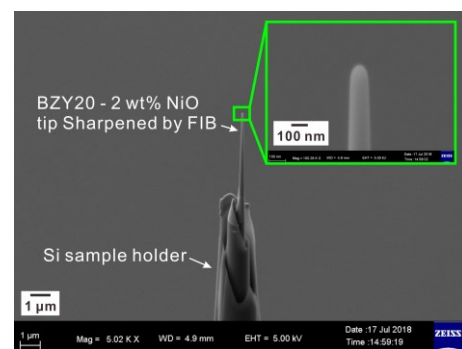


Fig. 1 BZY20 - 2 wt% NiO sample sharpened by FIB with diameter of tip end around 100 nm.

4. その他・特記事項(Others)

・参考文献

[1] D. Han, et al., J. Mater. Chem. A, **3** (2015) 1243.

[2] D. Han, et al., J. Mater. Chem. A, **2**(2014) 12552.

[3] D. Han, et al., ChemSusChem, **11** (2018) 4102.

[4] D. Han, et al., RSC Adv., **4** (2014) 31589

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし。

6. 関連特許(Patent)

なし。