

イオンビーム法による電気化学エネルギー変換デバイスの固体酸化物電極の表面特性の理解

Understanding surface properties of solid oxide electrodes for electrochemical energy conversion devices through ion beam analysis



九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所
助教

Helena Téllez Lozano

共同執筆者

John Druce, 石原 達己, John A. Kilner

1. 電気化学エネルギー変換デバイスの表面および界面

固体酸化物燃料電池 (SOFC) および固体酸化物形電解セル (SOEC) などの電気化学エネルギー変換デバイスの効率および耐久性は、その表面や界面の化学的性質と形状に大きく左右される。しかし、これらの特性の評価については最近まであまり注目されていなかった。より短いスケールでこのような特性評価を行うことに対する需要の増大は、不均一な複合材料、表面の薄層、界面、および粒子などの、ミクロスコピック ($> 100 \text{ nm}$) やナノスケール ($< 100 \text{ nm}$) レベルの粒子の 2 次元および 3 次元の構造や化学的性質を分析するための装置や実験法の進歩に結びついている^{1, 2)}。本稿では、イオンビームを使った表面分析法である飛行時間型 2 次イオン質量分析法 (ToF-SIMS) と低エネルギーイオン散乱分光法 (LEIS) の 2 種類の方法の最近の進歩が、エネルギー変換用の機能性酸化物の理解を深めるためにどのように貢献しているかについて議論する。

簡単に述べると、SOC 装置における電気化学的な燃料のエネルギーへの変換 (電解モードでは H_2 などの燃料の生産) は (図 1)、気相と空気電極表面の間の交換や、それに続いて電荷キャリア (例えば O^{2-} または H^+) が対向電極に向かって固体酸化物電解質中を移動するイオン輸送に依存する。これらの環境に優しいエネルギー変換システムは、通常、中間温度 ($500 \sim 750^\circ\text{C}$) または高温 ($750 \sim 1000^\circ\text{C}$) で動作させる必要があり、そのためセルの寿命が大幅に短縮される可能性がある。この劣化は、被毒 (金属インターコネクトの揮発) や不純物およびその他の成分の偏析などの表面で起こる付加的なプロセスによるものであり³⁾、イオンビーム法で得られた知見から装置の性能や耐久性を改善することができる。

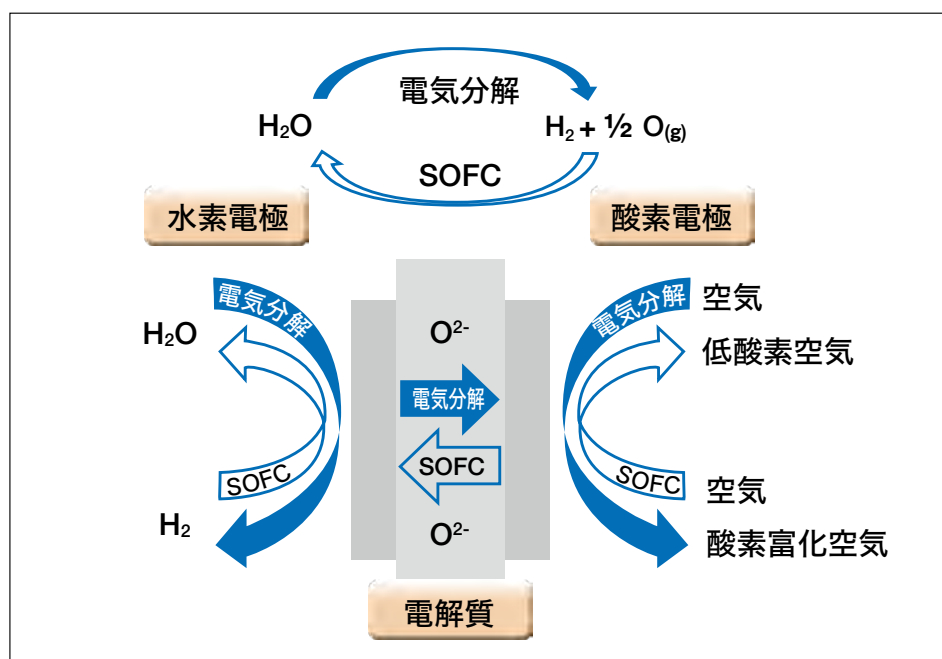


図1 酸素イオン伝導体を用いた SOFC-SOEC の動作の概略図

近年、表面および表面近傍の化学的性質が電極の触媒活性に与える影響を明らかにするための取り組みも強化されている。これらの機能性酸化物のバルク拡散の性質は、一般的にバルク欠陥の化学的性質に関して理解が進んでいるが、表面と気相の間の酸素交換のプロセスの原子レベルの説明は依然としてなされていない。例えば、この表面交換プロセスは、酸素の吸着および取り込み (SOEC の場合は酸素の放出) が生じる最表面の化学組成と微細構造に強く依存していることが予想される。実験結果が示しているのは、表面および表面近傍の欠陥の化学的性質に影響を与える不純物、2 次相およびその他のプロセスが、全体的なセルの性能と耐久性を理解する上で無視することのできない重要な役割を果たしている可能性があるという複雑なメカニズムである⁴⁻⁸⁾。

2. 高感度表面分析法

エネルギーが 10 keV 未満のイオンビームを利用する分析法は、エネルギー分散型 X 線分析法 (EDAX) または蛍光 X 線分析法 (XRF) など他の分光法で用いられる電子または X 線と比較して入射イオンの浸透深さがはるかに浅いため、表面や表面近傍の組成の研究に適している。本稿で紹介するのは、飛行時間型 2 次イオン質量分析法 (ToF-SIMS) および低エネルギーイオン散乱分光法 (LEIS) の異なる 2 種類のイオンビーム法を使用した研究である。これらの方法は、それぞれ表面の約 3 原子層および最も外側の原子表面についての情報を得ることができる。

ToF-SIMS 法では、一次ビームまたは分析ビームと呼ばれるイオンのエネルギービーム (例えば、我々の ToF-SIMS V 装置 (Ion-ToF GmbH, ドイツ) では Bi^+ , 30 keV) を試料表面に向ける。この一次イオンビームからエネルギーおよび運動量が試料表面に移動すると、表面の最初の 2 ~ 3 原子層から二次粒子が放出される (図 2 (a))。放出される粒子には、中性および帯電した単原子フラグメントと分子フラグメントの両方の粒子や電子が含まれている。選択した極性の二次イオンが分析器内に抽出されて、一定のエネルギーでフィールドフリーのドリフトチューブ内を飛行する。これにより、質量電荷比 (m/z) に基づいてイオンが分散する。より軽いイオン (H^+ , $m/z = 1$) は重いイオン (La^+ , $m/z = 139$) よりも速度が大きくなるため、先に検出器に到達する。したがって、検出器までの飛行時間に対してカウント数を記録することで、抽出された二次イオンのマスペクトルが得られる。SIMS 法は質量分析法であるため、表面の元素 (および分子) 組成だけでなく、同位体分布も得ることができる。

質量分解能を上げるため、一次イオンビームを短パルスで射出する必要がある、その結果、電流の時間平均は約 1 pA と小さくなる。ただし、このため材料の除去率が低下し、測定中に表面組成の変化が検出されない「定常」領域で分析を行うことも実際に可能である。深さによる組成の変化を分析するためにはデュアルビーム法がよく用いられる。この方法では、表面をスパッタするための 2 番目の低エネルギービーム (Ar^+ , 2 keV) を大電流で使用する。

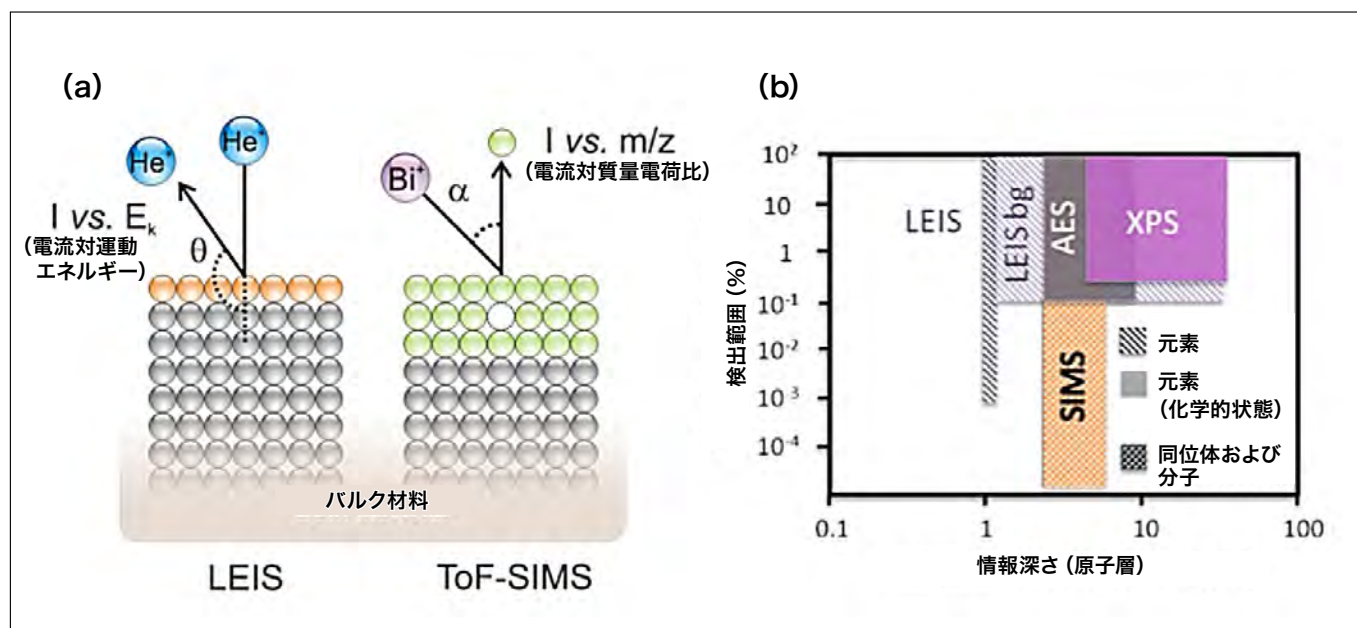


図 2 (a) LEIS 法および ToF-SIMS 法の概略図 (b) 表面分析方法の検出限界および情報深さ(文献 7 より転載)

我々のグループで固体酸化物電極の表面組成を研究するために使用している2つ目の方法は、低エネルギーイオン散乱分光法 (LEIS) である。一次イオンビームの衝突により生成した二次粒子を分析する SIMS 法とは対照的に、LEIS 法では一次イオンビームそのものの後方散乱を分析する。LEIS 法では、エネルギーが 1 ~ 10 keV の間の希ガス一次イオンビーム ($^4\text{He}^+$, $^{20}\text{Ne}^+$, $^{40}\text{Ar}^+$ が最も一般的) を試料に向ける。これらのイオンの一部は、試料中の原子との2体非弾性衝突により後方散乱され、その運動エネルギーは散乱事象の運動学 (散乱角および表面原子の質量) で決まる。そのため、一定の角度で散乱された一次イオンの運動エネルギー分布は、試料表面のマスペクトルに相当する。

入射体が希ガスイオンであるため、試料表面との衝突の際に中性化して、静電エネルギーアナライザに検出されなくなる確率は相当高くなる。同様に、表面の下へ浸透したイオンが中性化する確率も事実上、1になる。したがって、最表面の原子に散乱されたイオンのみが検出され、この方法では特に最表面の単原子層の元素組成に関する情報が得られる^{9, 10)}。これら2つの方法から相補的な情報が得られ、表面の組成や反応性に関する有力な知見が提供される。

3. 飛行時間型2次イオン質量分析法 (ToF-SIMS) によるイオン輸送特性の測定

この数十年間、固体イオニクス分野における SIMS 法の主な用途は、固体酸化物電極材料の質量輸送の動力学の決定である¹¹⁻¹³⁾。特に、安定同位体トレーサ(^{18}O や ^2H など)法と SIMS 法によるデプスプロファイル分析の組み合わせは、SOC 材料におけるイオンキャリア (酸素、プロトンなど) の気相 - 固相交換やバルク拡散の動力学を直接決定するために多用されている。

SIMS 法によるデプスプロファイリングと組み合わせた際の同位体トレーサ実験法の利点の1つは、材料内のイオン輸送を直接測定できるということである。部分的イオン伝導度よりも数桁大きい部分的電子伝導度を示すことが多い (電子欠陥の移動度が大きい) 固体酸化物電極材料について、同位体拡散の研究では電気的な測定よりもはるかに容易に電子とイオンの寄与を分離することができる。また、イオン移動を直接観測するため、同位体ラベリング-SIMS 法の研究では、移動種間 (高速イオン伝導体中の O^{2-} 対 Na^+ など¹⁴⁾) を明確に区別することができる。さらに、マクロスコピックスケールで平均された輸送動力学を測定する緩和法や電気化学インピーダンス法などとは異なり、このイオンビームを用いた手法は横方向分解能がマイクロメートル以下であるため、酸素取り込みの活性サイトの情報をミクロスコピックな分解能で抽出することができ、バルク拡散と粒界沿いおよび粒界を横断する拡散の両方や、気体 - 電極界面における交換速度を調べる事が可能になる¹¹⁾。

この能力を図示したのが図3で、 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO) および $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) 酸化物で構成される複合セラミックス材料について得られた化学的および同位体マップを示している¹⁵⁾。この $m/z = 88$ u (図3(c)) についてのマップで示されている相分布は FeO_2^- と Sr^- に対応するもので、両者ともに LSCF 相であることを示している。図3(c)の明るい領域が LSCF、暗い領域が CGO に対応している。二次イオンの $^{16}\text{O}^-$ および $^{18}\text{O}^-$ の酸素同位体マップ (それぞれ図3(a) および図3(b)) を使用して、各画素について ^{18}O の同位体存在比 ($[\text{I}^{18}\text{O}^-]/([\text{I}^{16}\text{O}^-]+[\text{I}^{18}\text{O}^-])$) を求めることができる (図3(d))。この ^{18}O 同位体存在比マップは類似の微細構造のコントラストを示しており、LSCF 領域と CGO 領域について同位体存在比マップの不均一な分布がみられる。

この同位体存在比マップを詳しく分析したところ、酸素交換が速い領域 (図3(d)で ^{18}O 同位体の存在比が大きい領域) が実際には CGO 相に対応していることが判明した (LSCF 相の特徴である $m/z = 88$ u の画像には強度がない)。これは、元の材料から予想されるのとは逆の結果であり、LSCF のほうが酸素交換についてより活性であると考えられている。この知見は、横方向分解能が高いイオンビーム法を使用しなければ得ることができないものである。

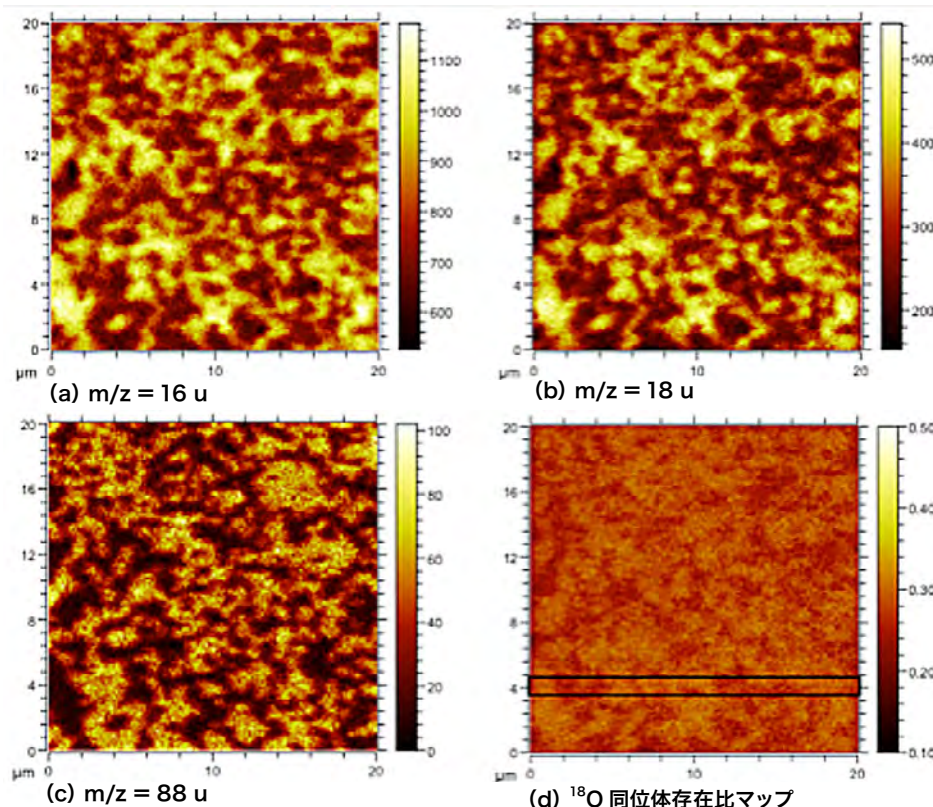


図 3 700°Cで交換した CGO-LSCF 複合材料の ToF-SIMS 法による負二次イオン画像
 (a) m/z 16 u ($^{16}\text{O}^-$) 画像 (b) m/z 18 u ($^{18}\text{O}^-$) 画像 (c) m/z 88 u ($\text{LSCF}:\text{FeO}_2^-$) 画像
 (d) 酸素同位体存在比マップ (文献 15 より英国王立化学会の許可を得て転載)

一方で、SIMS 法による酸化物中の酸素拡散プロファイルの測定にはいくつかの課題がある。マトリックスレベルで酸素の負二次イオンの収率が高いため、二次イオン検出系の飽和や非線形性につながり、その結果、測定した同位体存在比に系統誤差が生じる可能性がある。従来の方法では、通常、ポアソンデッドタイム補正を行ったりターゲット電流を全体的に下げたりすることで、検出器の非線形応答を回避する^{16, 17)}。

最近の装置の進歩により、測定の線形ダイナミックレンジが 2 桁近く拡張され、ToF-SIMS 法による固体材料の酸素同位体存在比測定の正確性と精度が向上している^{18, 19)}。これは、有効イオン収率や濃度が高くて検出器の飽和につながるような二次イオン（この例では酸素）を選択的に減衰することで達成される。

最新世代の ToF-SIMS V 装置ではこの「拡張ダイナミックレンジ (EDR)」と呼ばれる技術を使用して¹⁸⁾、電極材料中の短絡した拡散経路（転位パイプや粒界など）から生じる酸素同位体存在比を高い信頼性で決定することができる¹⁹⁾。図 4A に示されているように、ターゲット電流を増加し、デプスプロファイル内で要求される異なるレベルで $^{18}\text{O}^-$ 二次イオンを選択的に減衰することにより、 $^{18}\text{O}^-$ 強度が従来の線形検出レンジを上回るプロファイルの開始領域では非線形応答から生じる系統誤差を回避することが可能であり、同位体存在比が天然存在比に近づくプロファイルの終わりの領域では $^{18}\text{O}^-$ 強度が弱いことに伴う統計的不確定性を抑えることができる。

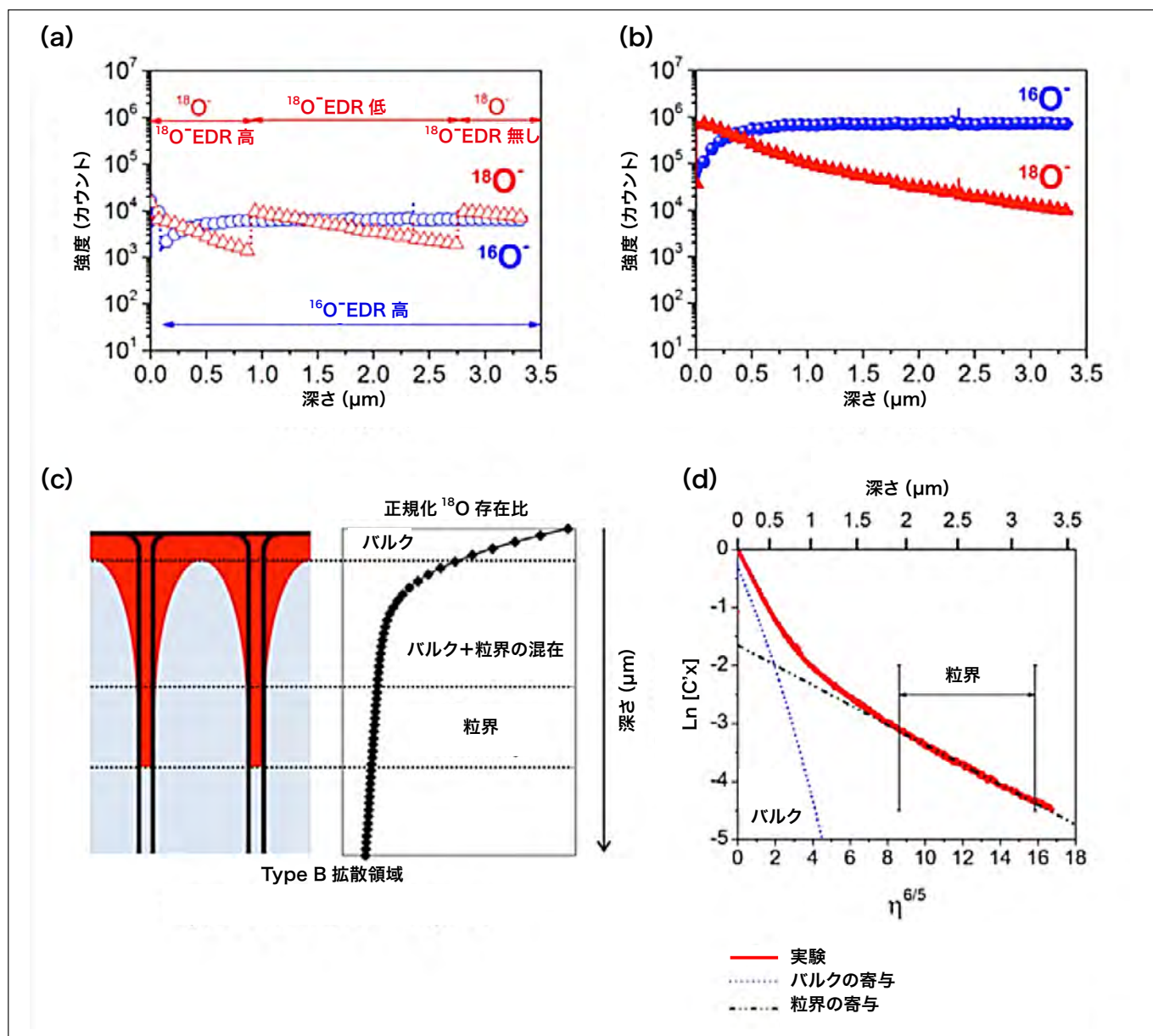


図 4 (a) 検出器の飽和を回避するため二次イオンの選択的減衰 (SASI) を行った, ^{18}O 交換 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ セラミック試料の酸素同位体分布の ToF-SIMS 法によるデプスプロファイル。デプスプロファイルを得る間に使用した異なる減衰係数を矢印で示す。
 (b) 減衰係数およびポアソン補正に従って補正した酸素同位体分布プロファイルの ToF-SIMS 強度
 (c) ^{18}O 拡散プロファイルに対するバルクと粒界の寄与を区別した Harrison type B 拡散領域の略図 (文献 12 より転載)
 (d) ToF-SIMS プロファイルから推定した正規化 ^{18}O 同位体存在比 (C_x) プロファイル全体の ^{18}O 拡散プロファイルに対する以下の 2 つの異なる寄与が特定されている: バルクを経由する拡散経路と粒界に沿った速い拡散経路 (文献 19 より許可を得て転載)

この方法により, 同位体酸素交換を支配する動力学パラメータ (自己拡散係数 D^* および表面交換係数 k^*) をより正確かつ精密に求めることができる。これらの拡散プロセスについて, 正規化 ^{18}O プロファイルにおいて動力学が異なる 2 つの領域が特定されている (図 4 (c) および図 4 (d))。1 つは材料のバルクを経由する遅い拡散 (D_b^*) で, もう 1 つは粒界を介する速い拡散 (D_{gb}^*) である。高速の粒界拡散から生じる「裾」の部分でも, データの散乱は最小限に留まっていることに注意されたい。

4. 低エネルギーイオン散乱分光法(LEIS)による表面および表面近傍の特性評価

SOCの電極として通常使用される材料は、ペロブスカイト関連の構造を持つ複合層状酸化物である。中間温度および高温(600~1000℃)で動作する際にこれらの材料が置かれる条件下では、これらの層状ペロブスカイト材料は偏析プロセスを示すことが多く、表面近傍および外面の化学組成がバルクの組成から変化する。

最近、表面の化学組成とその表面交換反応に対する効果は、電極の性能を最終的に制限するものであるため、さらに詳しく調査すべき重要な要素として認識されるようになってきている。この意味において、LEIS法では特に第1原子層(すなわち、酸素交換プロセスが起こる気相-固相界面)の組成に関する情報が得られるため、電極材料で発生する偏析プロセスを研究するために非常に有効な方法となっている。

分析条件(一次イオン種およびエネルギーなど)の選択は、求める情報に依存する¹⁰⁾。例えば、酸素やNaのような軽量の不純物などの軽元素を分析する場合、重い希ガスの入射体はこれらの軽元素に散乱されないため、 He^+ 一次イオンビームが必要になる。逆に、これらのペロブスカイト材料のカチオン表面被覆率を分析する場合、重いイオン種は分解能がより良好であるため、 Ne^+ または Ar^+ 一次イオンビームの使用がより適している。これを示しているのが図5Aであり、 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 多結晶試料中に存在するカチオン種について分解能が向上していることがわかる。

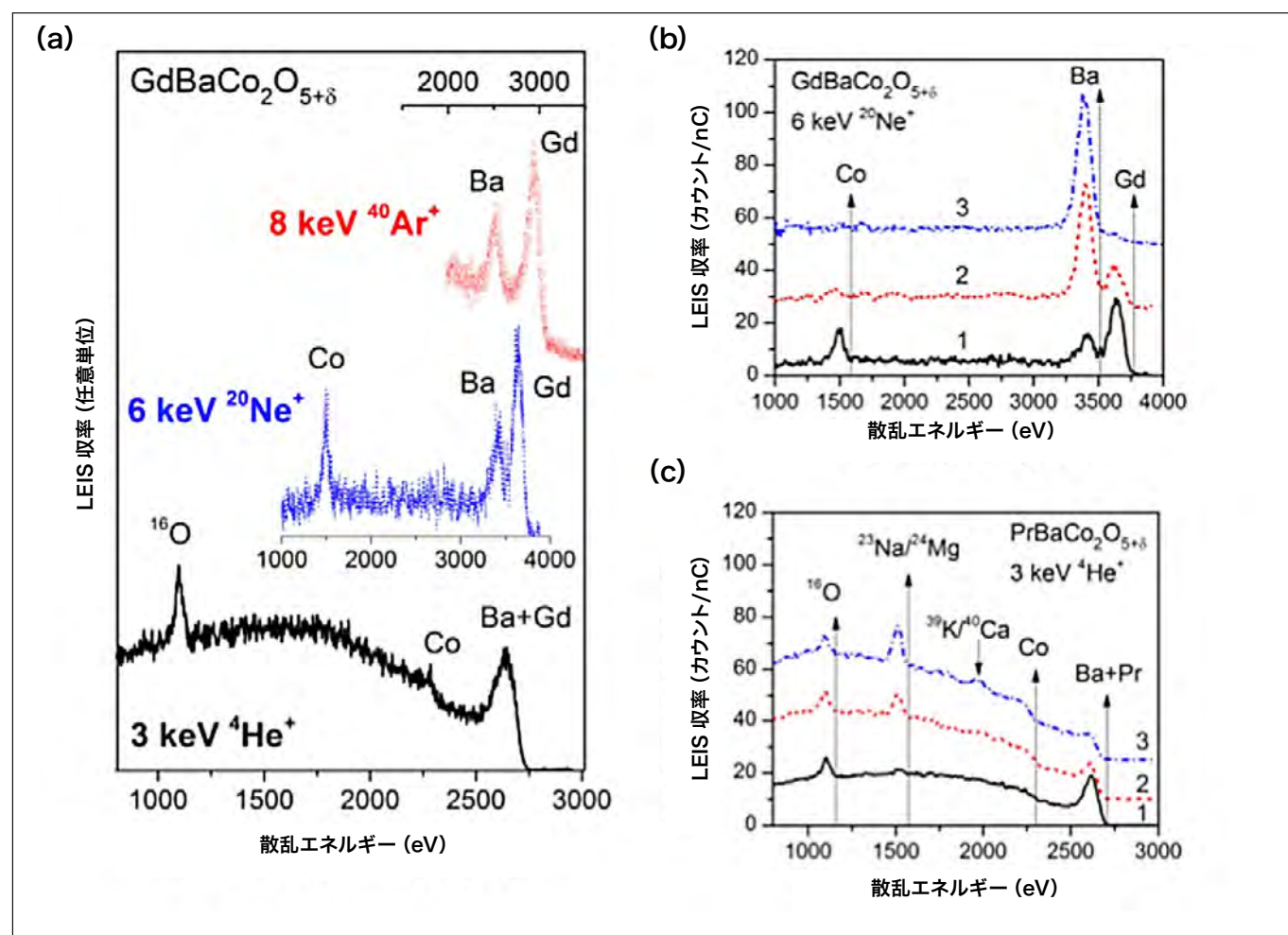


図5 (a) 一次イオンビームに $3 \text{ keV } \text{He}^+$, $6 \text{ keV } \text{Ne}^+$ および $8 \text{ keV } \text{Ar}^+$ を使用して得られた、バルク組成 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ の多結晶試料(研磨したまま)の代表的な LEIS 表面スペクトル
(b) 多結晶 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ の $6 \text{ keV } \text{Ne}^+$ LEIS 表面スペクトル
(1) 研磨したまま (2) $0.2 \text{ atm } \text{O}_2$, 400°C で 1 時間焼鈍後 (3) 1000°C で 12 時間焼鈍後
(c) 多結晶 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ の $3 \text{ keV } \text{He}^+$ LEIS 表面スペクトル
(1) 研磨したまま (2) $0.2 \text{ atm } \text{O}_2$, 400°C で 1 時間焼鈍後 (3) 1000°C で 12 時間焼鈍後 (文献 5, 6, 20 より転載)

上述したように、SOC の作製および動作の際に用いられる高温により、強いカチオン偏析とそれに伴う 2 次相の表面への析出のため複合金属酸化物の表面の化学的変化および形状変化が生じる^{5, 6)}。図 5 (b) に示しているのは、異なる熱処理を施した後の多結晶 $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ セラミックの最表面の化学組成の比較である。研磨後には 3 種類のカチオンが存在しているが(図 5(b) (1))、400℃で 1 時間焼鈍すると Ba カチオンが急速に偏析し、それに伴って装置の予測寿命と比較して相対的に短時間で Co と Gd の強度が減少する(図 5 (b) (2))。熱処理を 1000℃で 12 時間行くと(例えば、セラミック材料の焼結に使用される条件と同等)、表面は完全に BaO で被覆され、最表面で他のカチオンは検出されなくなる(図 5 (b) (3))。

これらの偏析プロセスによって、これらのペロブスカイト材料で電気触媒的に活性な種となるはずの遷移金属カチオンが気固界面に存在せず、酸素の還元に関わらなくなるため、気相と電極表面間の酸素交換プロセスに重大な影響を与える。同様に、セラミック材料中の不純物も高温における電極表面の組成に対して類似の効果を持つ。例えば、 $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 試料の表面組成に関する同様の比較が図 5 (c) に示されている。この場合、このセラミック材料に存在する不純物は合成に使用した Pr 前駆体から来ており、同じ偏析プロセスを起こして最表面の Co 遷移金属の検出を妨げることができる。したがって、これらの表面の LEIS 法による分析から、SOC の動作条件下で酸素交換が起こる現実的な表面に関する情報が得られる。

5. 結論

気相からセラミック電極への酸素の取り込みは、固体酸化物燃料電池および電解装置などの装置性能を決定する。さらに、このプロセスの動力学は酸化物表面の組成と形状に決定される。最近、これらの機能性表面の化学的性質の研究がイオンビーム法の技術の進歩により可能になっている。

我々のグループでは、特に飛行時間型 2 次イオン質量分析法(ToF-SIMS) と低エネルギーイオン散乱分光法(LEIS) を用いている。これらの方法を組み合わせると、酸素交換反応に関与する試料の最も外側の原子表面の組成を調べることができる LEIS 法の特異な能力と共に、ToF-SIMS 法と同位体ラベリング法の併用することで、質量輸送と表面交換プロセスの動力学を研究する大きな機会が提供される。これらの方法で収集された知見は、これらの酸化物表面の複雑な化学および反応を解明するために役立つことが期待され、グリーンエネルギー変換デバイス、の性能と安定性の向上をもたらす材料の設計を促進することが予想される。

参考文献

- 1) F. C. Adams and C. Barbante, *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, **86**, 3-13 (2013).
- 2) F. Adams, L. Van Vaeck and R. Barrett, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **60**, 13-26 (2005).
- 3) J. Druce, H. Téllez and J. Hyodo, *MRS Bull.*, **39**, 810-815 (2014).
- 4) M. de Ridder, R. van Welzenis, H. Brongersma and U. Kreissig, *Solid State Ionics*, **158**, 67-77 (2003).
- 5) H. Tellez, J. Druce, J. A. Kilner and T. Ishihara, *Faraday Discuss*, **182**, 145-157 (2015).
- 6) J. Druce, H. Tellez, M. Burriel, M. D. Sharp, L. J. Fawcett, S. N. Cook, D. S. McPhail, T. Ishihara, H. H. Brongersma and J. A. Kilner, *Energy & Environmental Science*, **7**, 3593-3599 (2014).
- 7) H. H. Shin and S. McIntosh, *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 7639-7647 (2013).
- 8) Y. Chen, H. Téllez, M. Burriel, F. Yang, N. Tsvetkov, Z. Cai, D. W. McComb, J. A. Kilner and B. Yildiz, *Chemistry of Materials*, **27**, 5436-5450 (2015).
- 9) H. Brongersma, M. Draxler, M. Deridder and P. Bauer, *Surface Science Reports*, **62**, 63-109 (2007).
- 10) C. V. Cushman, P. Bruner, J. Zakel, G. H. Major, B. M. Lunt, N. J. Smith, T. Grehl and M. R. Linford, *Analytical Methods*, **8**, 3419-3439 (2016).
- 11) J. A. Kilner, S. J. Skinner and H. H. Brongersma, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **15**, 861-876 (2011).
- 12) R. A. De Souza and M. Martin, *MRS Bull.*, **34**, 907-914 (2009).
- 13) J. A. Kilner, B. C. H. Steele and L. Ilkov, *Solid State Ionics*, **12**, 89-97 (1984).
- 14) R. D. Bayliss, S. N. Cook, S. Fearn, J. A. Kilner, C. Greaves and S. J. Skinner, *Energy & Environmental Science*, **7**, 2999-3005 (2014).
- 15) J. Druce, H. Tellez, T. Ishihara and J. A. Kilner, *Faraday Discuss*, **182**, 271-288 (2015).
- 16) R. A. De Souza, J. Zehnpfening, M. Martin and J. Maier, *Solid State Ionics*, **176**, 1465-1471 (2005).
- 17) G. Holzlechner, M. Kubicek, H. Hutter and J. Fleig, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **28**, 1080-1089 (2013).
- 18) E. Niehuis, *United States Patent*, 2014, US 8785844B8785842.
- 19) H. Téllez, J. Druce, J. E. Hong, T. Ishihara and J. A. Kilner, *Anal. Chem.*, **87**, 2907-2915 (2015).
- 20) H. Téllez, J. Druce, Y.-W. Ju, J. Kilner and T. Ishihara, *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**, 20856-20863 (2014).

共同執筆者

John Druce	九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 助教
石原 達己	九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 教授
John A. Kilner	九州大学 カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 教授 インペリアル・カレッジ・ロンドン水素製造研究部門