

令和元年5月28日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H05422

研究課題名(和文) 界面イオン伝導顕微鏡の創成

研究課題名(英文) Development of interface ion conductance microscopy

研究代表者

高橋 康史 (Takahashi, Yasufumi)

金沢大学・ナノ生命科学研究所・准教授

研究者番号：90624841

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,300,000円

研究成果の概要(和文)：蓄電池の理論容量と実容量のギャップを埋めるには、電極表面で生じる反応をその場でイメージとして計測する必要がある。そこで、独自に開発を行ってきた界面イオン伝導顕微鏡(走査型電気化学セル顕微鏡(SECCM)と改名)を用いて、実電池材料表面での反応性の不均一性の可視化と、結晶レベル(粒界や結晶面)での蓄電性能の定量評価を行う。これにより、電池の高出力化に不可欠な材料表面での反応性の不均一性形成のメカニズムの解明に取り組んだ。具体的には、SECCMの高機能・多機能化、グローブボックス内へのSECCMの配置と負極材料の評価、酸化物薄膜による正極材料表面の修飾効果を検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

蓄電池の電気化学計測は、サイクリックボルタンメトリー(CV)やインピーダンス計測が一般的に用いられてきたが、本研究で開発したSECCMは、その場で反応性を電流イメージとして取得することが可能である。また、ナノスケールの電気化学セルを用いることで、容量電流の影響を劇的に抑え、これまで評価が困難であった100 V/sを超える高速CVを実現した。このSECCMの高感度化・多機能化により、各点でCVや充放電特性を取得することや、グローブボックス内での蓄電池の評価、さらに、実際に蓄電池のサイクル特性を向上させるために行われているZrO₂の薄膜修飾と表面の反応性の関係を明らかにすることができた。

研究成果の概要(英文)：In order to fill the gap between the theoretical and the actual capacity of the storage battery, it is necessary to visualize the reactivity on battery material surface as an electrochemical operando imaging. To visualize inhomogeneous reactivity on battery material, we have developed scanning electrochemistry cell microscope (SECCM). SECCM uses electrolyte solution filled nanopipette to form a nanoscale electrochemical cell between nanopipette and sample to characterize the local electrochemical reactivity. In this work, we improved the SECCM software for CV imaging or charge/discharge imaging, established controlled SECCM which place in glove box for evaluating the negative electrode material, and elucidated the metal oxide modification effect of the cathode material surface.

研究分野：電気化学計測

キーワード：走査型プローブ顕微鏡 電気化学計測 蓄電材料

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン 2 次電池には、粉末合剤を集電用金属箔に塗布した複合電極が用いられており、実用化から 20 年来その基本構造は変わっていない。粉末合剤は、電子およびイオン伝導経路が不均一であり、複合電極/電解液界面の欠陥、被膜、電流密度などの三次元的な分布が存在し、電池の高性能化を妨げている。これらが蓄電性能に与える影響は未解明であり、従来まで電池製造におけるノウハウによって解決されてきた。このように旧来型の電池材料の開発・評価における最大の課題は、電極反応を電池が機能した状態で可視化することが困難であり、材料の高機能化・均一化のみに焦点が当てられている点である。

2. 研究の目的

蓄電池の理論容量と実容量のギャップを埋めるには、十分に材料の特性を引き出すための構造を知る必要があり、電極表面で生じる反応をその場でイメージとして計測する必要がある。そこで、独自に開発を行ってきた界面イオン伝導顕微鏡（走査型電気化学セル顕微鏡(SECCM)と改名)を用いて、実電池材料表面での反応性の不均一性の可視化と、結晶レベル（粒界や結晶面）での蓄電性能の定量評価を行う。これにより、電池の高出力化に不可欠な材料表面での反応性の不均一性形成のメカニズムを解明する。

3. 研究の方法

これまで独自開発を行ってきたナノスケールの電気化学セルを局所的に形成する SECCM を用いて、蓄電材料の表面の反応性を可視化した。SECCM は、ナノピペットに電解液を充填し、ピペット先端部と試料の間にメニスカスを形成し、このメニスカスを電気化学セルとして利用して、局所空間において電池構造をナノスケールで再現する。走査型プローブ顕微鏡技術を用いて、この電気化学セルを走査することで、電気化学計測に起因した電流のイメージを取得することが可能である。このナノ電気化学セルは、容量電流の影響を劇的に軽減できるため、通常の蓄電材料の評価では実現できないような 100 V/s を超える高速 CV 測定が可能である。本研究では、下記に記す 3 つのテーマに取り組んだ。

- (1) SECCM の高機能化、多機能化
- (2) グローブボックス内への SECCM の配置と負極材料の評価
- (3) 酸化物薄膜による正極材料表面の修飾効果の検討

4. 研究成果

(1) SECCM の高機能化、多機能化

これまでの SECCM では、一定の電圧を印加して計測を行っていたために、電流情報のみが取得されていた。そこで、電圧と電流の計測を実現するため、各計測点で充放電特性を計測し、イメージングが終わった後で、データを再構築することで、蓄電材料の充放電特性をムービーとして取得することが可能となった。このことで、Tafel スロープや過電圧など、触媒材料の評価にも大変有効な計測が可能となった。実際に LiFePO_4 の合材電極に関して、充放電特性イメージングを行うと、活物質が露出している部分では、電位が保たれているが、そのほかの部分では、分極電極としてふるまうため、電位を制御して一定の電流に制御することが困難である。このように充放電に伴い表面の電位が変化する様子を観察することができた(図 1)。SECCM の計測後に、露出していた活物質近傍を SEM と EDX で観察し、活物質が露出していることを確認した(図 2)。

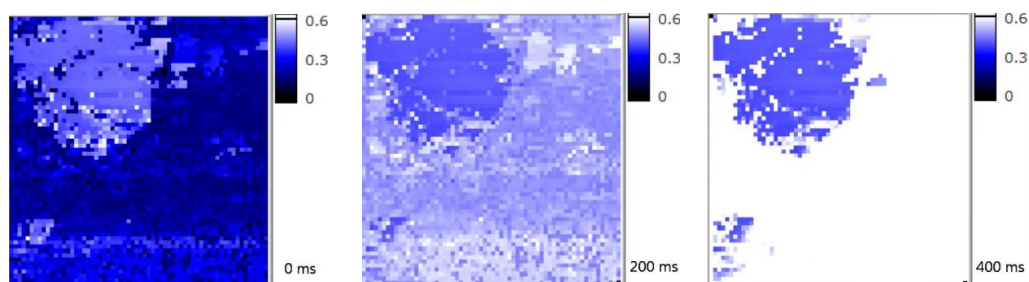


図 1 SECCM による蓄電材料の充放電特性評価、 LiFePO_4 合材電極の定電流(5 pA)を印加した際の電位の変化を可視化

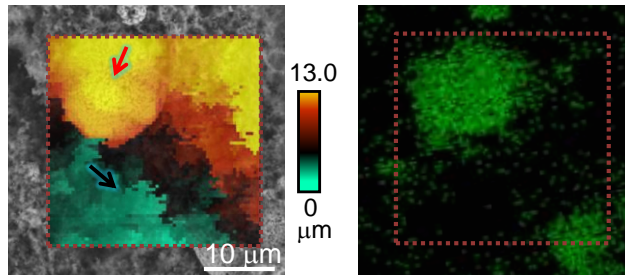


図2 SEMとEDX（リン）により活物質の評価、 LiFePO_4 合材電極が露出している部分で、リンの応答が得られた。

(2) グローブボックス内への SECCM の配置と負極材料の評価

リチウムイオン2次電池の負極材料を評価するには、電位窓の観点から有機電解液で実験を行う必要があり、水分や酸素の影響をできる限り抑制する必要がある。そのため、SECCMによる計測をグローブボックス内で行うことができるように、SECCMをグローブボックス内へと配置した。このことで、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ など負極材料の評価も可能となった(図3)。

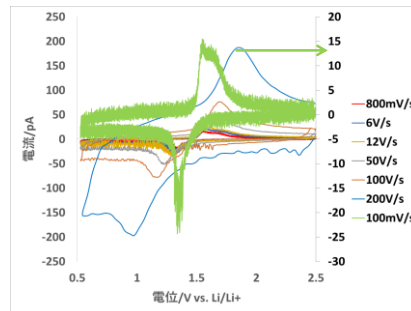


図3 SECCMによる $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のCV、SECCMでは、微小な電気化学セルを利用することで、容量電流の影響を劇的に抑えることが可能であり、高速CVを取得することができる。このことで、Liの拡散係数が大きく、高速充放電可能な材料についても評価が可能である。

(3) 酸化物薄膜による正極材料表面の修飾効果の検討

正極材料の表面に、酸化物(ZrO_2 など)の薄膜をコートすることで、劣化が抑制されてサイクル特性の飛躍的な向上がなされることが報告されてきた。その一方で、絶縁層である酸化物層の厚さに依存して、レート特性が低下することも報告されており、この酸化物の役割を理解することは、サイクル特性とレート特性を最適化するために重要である。そのためには、この ZrO_2 の被覆状態と電気化学特性の関係を、イメージング技術により可視化することが求められる。そこで、SECCMを用いて、この酸化物の薄膜コートと電池材料表面の反応性の関係を電気化学イメージングにより可視化した。正極材料として、 LiCoO_2 を用い、パルスレーザーデポジション(PLD)により ZrO_2 の厚さを調整したサンプルを作製した。PLDに ZrO_2 の厚さを透過型電子顕微鏡(TEM)により確認したところ、厚さにむらがあることがわかった(図4)。

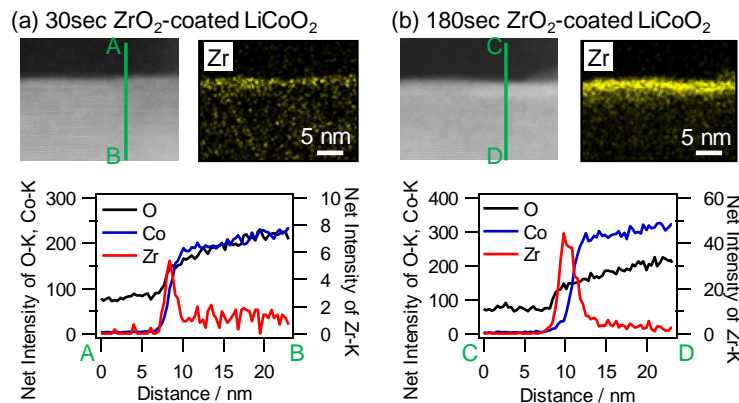


図4 TEMによる ZrO_2 をコートした LiCoO_2 の断面画像。コーティング時間が異なるサンプルに関して計測を行い、5 nm以下の ZrO_2 が製膜されていることがわかる。また、修飾時間と厚さに相関性がある。

そのため、製膜したの ZrO_2 の厚さではなく、成膜時間により ZrO_2 の厚さを表現する。 ZrO_2 を修飾していないものと、30 s、120 s、 ZrO_2 を修飾したものに関して、SECCMイメージ

ングを行った結果を図5に示す。

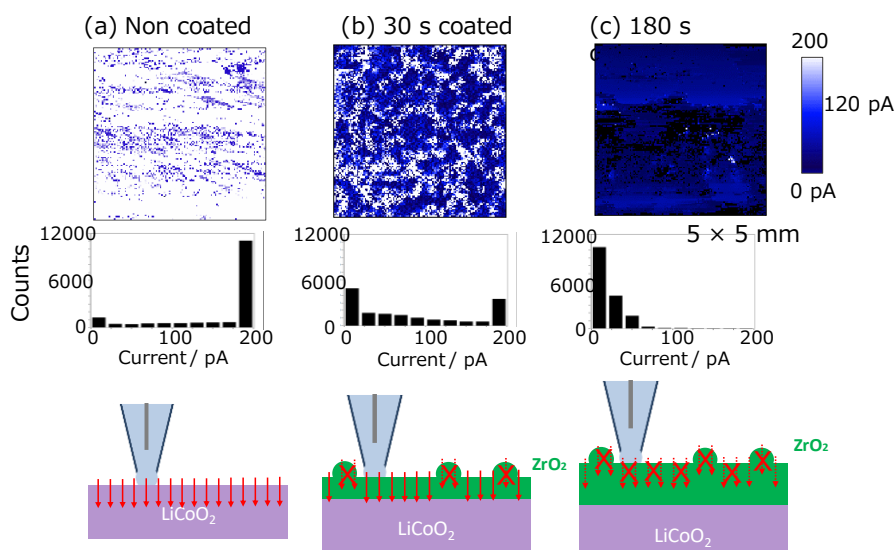


図5 SECCMによる ZrO_2 を修飾した LiCoO_2 の電流イメージ、 ZrO_2 を30 s修飾したサンプルに関しては、島状の応答を明確に見ることができる。

0s, 120sでは、均一な電流応答が得られたのに対して、30s ZrO_2 を修飾したものは、島状の電流イメージが得られた。これは、PLDにより ZrO_2 の膜が不均一に修飾されたことに起因すると考えられる。また、 ZrO_2 が成膜された LiCoO_2 製膜されていない LiCoO_2 でのCVと比較すると、CVの形状に違いがみられた。これは、抵抗由来のIRドロップやイオン伝導の阻害に起因していると考えられる。さらに、 ZrO_2 の厚い部分と薄い部分でCVを連続的に計測すると、 ZrO_2 が厚い部分では、電流応答の低下が抑制されていることが分かった(図6)。

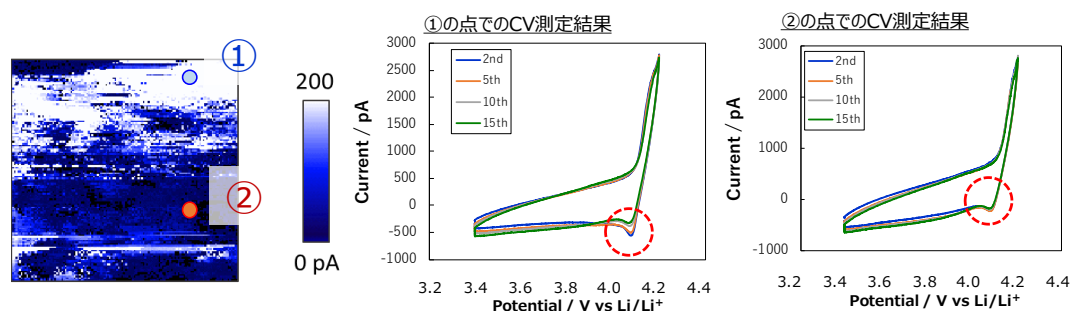


図6 30s ZrO_2 を修飾した LiCoO_2 について、SECCMにより電流応答の異なる位置で取得した連続CV。電流応答が高い部分では、還元電流が減少しているが、電流応答の低い部分では、電流応答の減少はほとんど見られない。

このように、SECCMを用いることで、正極材料表面の充放電特性に対する酸化物層の影響を、空間分解能を有する電気化学計測により評価することができた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計9件)

1. Chemical Dopants on Edge of Holey Graphene Accelerate Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction, Akichika Kumatani, Chiho Miura, Hirotaka Kuramochi, Tatsuhiko Ohto, Mitsuru Wakisaka, Yuki Nagata, Hiroki Ida, **Yasufumi Takahashi**, Kailong Hu, Samuel Jeong, Jun ichi Fujita, Tomokazu Matsue, Yoshikazu Ito, *Advanced Science*, 2019年1月, 査読あり
2. Scanning electrochemical cell microscopy for visualization and local electrochemical activities of lithium-ion (de) intercalation process in lithium-ion batteries electrodes, Akichika Kumatani, Akichika Kumatani, **Yasufumi Takahashi**, Yasufumi Takahashi, Chiho Miura, Hiroki Ida, Hirotaka Inomata, Hitoshi Shiku, Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura, Tomokazu Matsue, *Surface and Interface Analysis*, 51 27-30 2019年1月, 査読あり
3. Visualization of inhomogeneous current distribution on ZrO_2 -coated LiCoO_2 thin-film electrodes using scanning electrochemical cell microscopy, Hirotaka Inomata H, **Yasufumi Takahashi**, Daiko Takamatsu, Akichika Kumatani, Hiroki Ida, Hitoshi Shiku, Tomokazu Matsue, *Chemical communications*, 2018年12月, 査読あり

4. 超高解像度電気化学顕微鏡の創成と応用, 松岡 涼, 青柳 重夫, 松本 尚志, 松平 昌昭, **高橋 康史**, 熊谷 明哉, 井田 大貴, 棟方 裕一, 飯田 克彦, 珠玖 仁, 金村 聖志, 末永 智一, 電気化学および工業物理化学, 85(6), 319-326, 2017 年 6 月, 査読あり
5. Scanning Probe Microscopy for Nanoscale Electrochemical Imaging, **Yasufumi Takahashi**, Akichika Kumatani, Hitoshi Shiku, Tomokazu Matsue, *Analytical chemistry*, 89(1), 342-357, 2017 年 1 月, 査読あり
6. Development of high-resolution scanning electrochemical microscopy for nanoscale topography and electrochemical simultaneous imaging, **Yasufumi Takahashi**, *Electrochemistry*, 84, 662-666, 2016 年 9 月, 査読あり
7. 高解像度走査型電気化学顕微鏡の開発, **高橋 康史**, 化学と工業, 69(9), 777-779, 2016 年 9 月, 査読あり
8. ナノ電気化学セル顕微鏡を用いた電極表面の局所電気化学測定, 熊谷 明哉, **高橋 康史**, 三浦 千穂, 渡邊 徹弥, 猪又 宏貴, 棟方 裕一, 珠玖 仁, 金村 聖志, 末永 智一, 表面科学, 37(10), 494-498, 2016 年, 査読あり
9. エネルギーデバイスの最前線 電気化学セル顕微鏡を用いた電池材料表面における充放電特性のナノスケール画像化技術, **高橋 康史**, 熊谷明哉, 猪又宏貴, 珠玖仁, 末永智一, エネルギーデバイス, 2(4) 66-69, 2015 年 4 月, 査読なし

〔学会発表〕(計 50 件)

以下に代表的な依頼講演を示す。

1. 電気化学界面・デバイスの 局所評価技術の基礎と応用, **高橋 康史**, 【応用物理学会】2019 春季講演会 2019 年 3 月 9 日
2. Nanoscale Electrochemical Reactivity Imaging on Boron-Doped Diamond Using Scanning Electrochemical Cell Microscopy, **Yasufumi Takahashi**, International Symposium on Diamond Electrochemistry (Final Symposium of JST-ACCEL project “Fundamentals and Applications of Diamond Electrodes”) 2019 年 3 月 6 日
3. Visualization of Nanoscale Inhomogeneous Current Distribution on ZrO₂-Coated LiCoO₂ Thin-Film Electrodes using SECCM, **Yasufumi Takahashi**, 2018 IEEE International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties” 2018 年 9 月 13 日
4. 走査型プローブ顕微鏡を用いた局所電気化学計測, **高橋 康史**, 2017 年 電気化学会北陸支部秋季大会プログラム 2017 年 11 月 2 日
5. 走査型プローブ顕微鏡を利用した電気化学計測, **高橋 康史**, 環境微生物系合同大会 2017 年 8 月 29 日
6. Visualization of Nanoscale Inhomogeneous Current Distribution on ZrO₂-Coated LiCoO₂ Thin-Film Electrodes using SECCM, **Yasufumi Takahashi**, 9th Workshop on Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) 2017 年 8 月 15 日
7. ナノ電気化学セル顕微鏡を用いた 局所的な電気化学計測, **高橋 康史**, 平成 28 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会 2016 年 9 月 13 日

〔図書〕(計 0 件)

なし

〔産業財産権〕

なし

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。