

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13263

研究課題名（和文）“リチウムプローブ”によるイオン伝導度イメージング

研究課題名（英文）Ion conductance imaging using lithium based probe microscopy

研究代表者

高橋 康史（TAKAHASHI, YASUFUMI）

金沢大学・電子情報学系・准教授

研究者番号：90624841

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：正極材料/全固体電池での界面抵抗の解明を目的としたイオン伝導度のイメージング、充放電特性、サイクル特性の評価を行う。本研究では、電気化学シグナルを利用したポジショニング技術、ナノスケールの電気化学計測に特有の高速・高感度な電気化学計測の原理、0.2 pAの低ノイズ計測を実現する独自の電気化学計測システムなど、申請者が開発したシステムをベースし、そのシステムの改良を行った。従来の大気環境だけでなくグローブボックス内での計測が可能なシステムの開発、固体電解質プローブの開発、電子伝導度・イオン伝導度同時イメージングに向けたプローブの開発、イメージングの解像度の向上を図った。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed new scanning probe microscopy for electrochemical imaging of the cathode/solid electrolyte interface resistance. The new microscope is based on the positioning technology using electrochemical signals, principle of high-speed, high-sensitivity electrochemical measurement of nanoscale electrochemical measurement, and low noise electrochemical system. We developed the electrochemical imaging system that can measure not only in the atmospheric environment but also inside the glove box. We also developed solid electrolyte probes and electron conductivity / ion conductivity simultaneous imaging probes and improved the resolution of imaging.

研究分野：分析化学

キーワード：表面・界面 走査プローブ顕微鏡 微小電極

1. 研究開始当初の背景

安全性の優れた全固体電池は、材料の物性としては実用レベルに達しているが、電池を組むと、固体電解質と正極材料の間で異常な界面抵抗が生じる。この界面抵抗は、空間電荷効果、界面の化学的な変性、格子の不整合など様々な要因があげられている。しかし、これまでの手法は、充放電中に界面でのイオン伝導度を可視化できないため、界面でどのような現象が起こり、界面抵抗が生じるのかわからない。そのため、固固界面でのイオン伝導度の不均一性を明らかとする必要がある。そのためには、次に挙げる4つの課題に取り組む必要がある。

- 1.電池が機能した状態で界面抵抗を連続的に計測するため、センサーを界面に配置する
- 2.電子伝導度だけではなく、局所なイオン伝導度の評価
- 3.界面抵抗の不均一性の可視化
- 4.保護被膜の厚さや被覆率と界面抵抗の評価

このような課題を解決するため独自の顕微鏡開発に取り組んだ。

2. 研究の目的

走査型透過電子顕微鏡や放射光測定により、電池材料の断片の原子レベルの観察や、価数変化の評価が可能となったが、固体界面でのリチウムの移動を、“その場”観察することは困難である。特に、全固体電池は、材料の物性としては実用レベルに達しているが、電池を組むと、固体電解質と正極材料の間で異常な界面抵抗が生じる。この界面抵抗の解明するため、イオン伝導度のイメージング技術として、リチウム金属をプローブとした全く新しい走査型プローブ顕微鏡を開発する(図1)。

柔らかいリチウム金属のプローブとしての利用は、これまでに例がなく、技術的には非常に難しい課題を含んでいるが、これまでの申請者が培ってきたSPM、マイクロ・ナノスケールの電気化学計測のノウハウを駆使することで実現する。このイオン伝導度のイメージング技術の確立により、界面抵抗の原因を明らかとして、機能性界面設計への指標を示す。

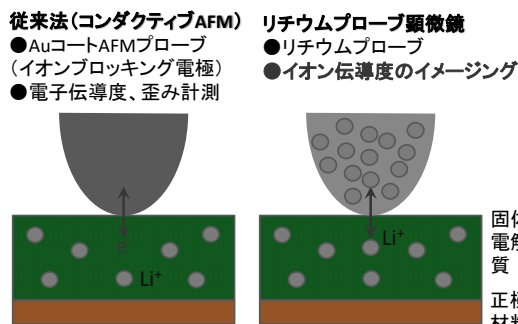


図1 本研究で提案するリチウムプローブ顕微鏡とコンダクティブAFMとの比較

3. 研究の方法

リチウム金属や固体電解質を走査型プローブ顕微鏡技術のプローブとして利用することで、正極材料/全固体電池での界面抵抗の解明を目的としたイオン伝導度のイメージング、充放電特性、サイクル特性の評価を行う。

4. 研究成果

(1) グローブボックス内での計測システムの開発

これまで独自開発を行ってきた走査型電気化学セル顕微鏡をグローブボックス内へ配置し、リチウム金属を利用可能な計測環境の立ち上げを行った。BNCコネクタを介して、ピエゾステージへの電圧印加、静電容量センサーのシグナルの取得、ステップモーターの制御、CCDカメラからのシグナルの取得が可能ないように、ICFフランジに加工を施した。さらに、CCDでサンプルの位置を確認しながら、計測を行うことが可能な測定システムを立ち上げた。

(2) イメージングの解像度の向上

電気化学シグナルを利用したポジショニング技術、ナノスケールの電気化学計測に特有の高速・高感度な電気化学計測の原理、0.2 pAの低ノイズ計測を実現する独自の電気化学計測システムなど、申請者が行ってきた先駆的な研究をベースに開発を行い、従来の高さ方向の解像度(20 nm)を向上させるため、除振にとりくみ、走査型電気化学セル顕微鏡の高さ方向の解像度を5 nmまで向上することに成功した。

(3) 固体電解質プローブの開発

リチウムプローブでは、電子伝導性の低いサンプルのみに計測対象が制限される。そのため、試料の電子伝導性の制約にとらわれずに計測が可能な固体電解質プローブの開発にも取り組んだ。正極材量(LiFePO₄)とオハラガラスを組み合わせて、固体電解質プローブを開発し、正極材量(LiFePO₄)の表面に接触させて、サイクリックボルタメトリー計測を行ったところ、Liの挿入脱離に伴う電流を観察することができた。今後、界面抵抗のイメージングによる評価を行い、固固界面での界面抵抗の不均一性を検討する予定である。

(4) イオン伝導・電子伝導の同時計測

局所的なイオン伝導と電子伝導を従来のインピーダンス計測ではなく、局所的な電気化学イメージング中に区別して計測するため、PtやAuをコーティングしたガラスキャピラリーを作製し、外側の金属部分で電子伝導性を評価し、内側のガラスキャピラリー内に電解液を充填してイオン伝導性を評価するプローブを開発した。このプローブを用いて、正極材料LiFePO₄表面でのイオン伝導・

電子伝導の同時イメージングを行い、Pt 電極とガラスキャピラリー内の電極により、コントラストの異なる2つのイメージを取得することができた。今後は、得られた電子伝導由来の電流とリチウムの挿入脱離に対応する電流を定量的に評価し、計測の妥当性を検証する。また、局所的なインピーダンス計測の検討も行っており、その実現に向けた独自の微小電流計測器の開発も行い、現在周波数応答性を評価している。

(5) まとめ

固固界面でのイオン伝導度の不均一性を明らかとすることを目的として、リチウム金属や固体電解質を走査型プローブ顕微鏡技術のプローブとして利用するため、①グローブボックス内での計測システムの開発、②イメージングの解像度の向上、③固体電解質プローブの開発、④イオン伝導・電子伝導の同時計測に取り組んだ。このことで、新たな界面計測手法を開発することができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

Y. Takahashi, A. Kumatani, H. Shiku, T. Matsue, Scanning Probe Microscopy for Nanoscale Electrochemical Imaging, *Anal. Chem.* 2017, 89, 342. 査読有
DOI: 10.1021/acs.analchem.6b04355

Y. Takahashi, Development of High-Resolution Scanning Electrochemical Microscopy for Nanoscale Topography and Electrochemical Simultaneous Imaging, *Electrochemistry* 2016, 84, 662. 査読有
DOI: 10.5796/electrochemistry.84.662

[学会発表] (計 16 件)

1. 高橋康史、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、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 (岩手県・岩手大学) 招待講演
2. 高橋康史、猪又宏貴、王子謙、伊藤良一、熊谷明哉、珠玖仁、福岡剛士、陳明偉、末永智一、ナノ電気化学セル顕微鏡を用いた MoS₂ の触媒活性サイトの電気化学イメージング、電気化学会第 83 回大会、2016 年 3 月 29 日 (大阪府・大阪大学)
3. 熊谷明哉、高橋康史、三浦千穂、珠玖仁、末永智一、ナノ電気化学セル顕微鏡を用いたグラファイト/グラフェン表面の電気化学活性の可視化、電気化学会第 83 回大会、2016 年 3 月 29 日 (大阪府・大阪大学)

4. 熊谷明哉、高橋康史、三浦千穂、珠玖仁、末永智一、グラファイト/グラフェンのエッジ領域における電気化学活性の可視化、第 63 回応用物理学会春季学術講演会、2016 年 3 月 19 日 (東京都・東京工業大学・大岡山キャンパス)
5. 熊谷明哉、高橋康史、白木将、春田正和、猪又宏貴、渡邊徹弥、井田大貴、珠玖仁、一杉太郎、末永智一、リチウム酸化物薄膜電極の作製とナノ電気化学セル顕微鏡による電池特性評価、第 28 回 (2015 年) 東北若手の会、2015 年 12 月 4 日 (岩手県・花巻温泉 ホテル千秋閣)
6. 猪又宏貴、熊谷明哉、高橋康史、高松大郊、珠玖仁、末永智一、ナノ電気化学セル顕微鏡を用いた LiCoO₂ 薄膜への ZrO₂ 被覆効果に関する考察、第 56 回電池討論会、2015 年 11 月 13 日 (愛知県・ウインクあいち)
7. A. Kumatani, Y. Takahashi, H. Inomata, T. Watanabe, K. Yamamoto, M. Haruta, S. Shiraki, H. Shiku, T. Hitosugi, T. Matsue, Current Response at Grain and Grain Boundaries in LiFePO₄ Thin Films By Nano-Scanning Electrochemical Cell Microscopy, ECS 228th Meeting, 2015-10-11 (USA・Phoenix)
8. Y. Takahashi, Development of Nano Scanning Electrochemical Cell Microscopy for Visualizing Charge/discharge Property of LiFePO₄ Cathodes, The 8 th International Workshop on SECM, 2015-10-09 (China, Xiamen) Plenary lecture
9. 高橋康史、局所的な電気化学計測を実現するナノ電気化学顕微鏡の開発、日本分析化学会第 64 年会、2015 年 9 月 10 日 (福岡県・九州大学) 招待講演
10. H. Inomata, A. Kumatani, Y. Takahashi, D. Takamatsu, H. Shiku and T. Matsue, Visualization of Current Response on ZrO₂ Coating on the Surface of of LiCoO₂ Electrodes in Lithium-ion Batteries by nanoSECCM, ICPT2015, 2015-09-30 (USA・Arizona)
11. 熊谷明哉、高橋康史、清水亮太、渡邊徹弥、猪又宏貴、白木将、珠玖仁、一杉太郎、末永智一、末永智一、ナノ電気化学セル顕微鏡を用いた LiCoO₂ 薄膜表面の局所電気化学測定、76 回応用物理学会秋季学術講演会、2015 年 9 月 13 日 (愛知県・名古屋国際会議場)
12. K. Ogasawara, Y. Takahashi, D. Takamatsu, A. Kumatani, H. Inomata, H. Shiku, T. Matsue, Topography Measurement for Lithium-ion Batteries using Scanning Ion Conductance Microscopy, 平成 27 年度化学系学協会東北大会、2015 年 9 月 12 日 (青森県・弘前大学)

13. T. Watanabe, A. Kumatani, Y. Takahashi, H. Inomata, H. Shiku, T. Matsue
Localized electrochemical analysis by nanoSECCM for anode thin films in lithiulithium-ion batteries, 平成 27 年度化学系学協会東北大会、2015 年 9 月 12 日 (青森県・弘前大学)
14. 高橋康史、走査型プローブ顕微鏡を用いた固液界面における局所電気化学計測、神戸大学界面科学コロキウム、2015 年 8 月 5 日 (兵庫県・神戸大学) 招待講演
15. 高橋康史、ナノ電極・ナノピペットを利用したナノ界面計測、金沢大・バイオAFM先端研究センターのセミナー、2015 年 5 月 13 日 (石川県・金沢大学) 招待講演
16. A. Kumatani, Y. Takahashi, H. Inomata, S. Shiraki, K. Yamamoto, M. Haruta, K. Ino, H. Shiku, T. Hitosugi, T. Matsue,
Direct Characterization and Visualization of Ion Transport in Thin Film Electrodes of Lithium-ion Batteries, ICMAT2015, 2015-06-26 (Singapore・Suntec)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

該当なし

○取得状況 (計 0 件)

該当なし

〔その他〕

ホームページ等

<http://fukuma.w3.kanazawa-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋康史 (TAKAHASHI YASUFUMI)

金沢大学・理工研究域・電子情報学系・

准教授

研究者番号：90624841