

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13287

研究課題名(和文) イオン液体を用いた電気化学 in situ 高解像度TEMシステムの開発

研究課題名(英文) Development of in situ electrochemical high resolution TEM system using ionic liquid

研究代表者

桑畑 進 (Kuwabata, Susumu)

大阪大学・工学研究科 ・教授

研究者番号：40186565

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：電気化学反応を行いながら、その反応を透過型電子顕微鏡(SEMと略記)で観察できるシステムの構築が本研究課題の目的である。この実現は、真空下でも全く蒸発しない電解液であるイオン液体を用いることがキー技術となる。イオン液体を保持し、試料局、対局、参照極を備えたセルを装備したTEMホルダーを作製した。イオン液体には、金属イオンを溶解し、それを還元することで金属析出をおこなった。金クロライドを溶解したイオン液体を用いた場合、TEMの電子線を照射するだけで金の析出が起こり、ナノ粒子の成長の様子を観察できた。リチウムイオンを溶解させた場合、電気化学的還元反応によってリチウム金属の析出を観察できた。

研究成果の概要(英文)：Development of the system which enables TEM observation of electrochemical reaction in real time is purpose of this project. The key technology for this purpose is use of ionic liquid which is not vaporized under vacuum condition because of its extremely low vapor pressure. The TEM holder equipped with a electrochemical cell having three electrodes and ionic liquid was made. With this cell, electrochemical reduction of metal ions to observe metal deposition by TEM. Electrochemical reduction of ionic liquid containing Li ion induced deposition of Li metal and that could be observed by TEM.

研究分野：電気化学

キーワード：電子顕微鏡 その場観察

1. 研究開始当初の背景

“Seeing is believing” 「百聞は一見に如かず」はあらゆる言語で類似の言葉があるごとく、人類にとって共通の考え方である。それゆえ、肉眼で見えないものを見られるようにする多様な手段を具現化してきており、微小物体の拡大観察手法として虫眼鏡から光学顕微鏡、さらに電子顕微鏡へと進化させ、分子・原子スケールの観察も可能とした。一方、光学および電子顕微鏡とは異なる原理で走査型トンネル顕微鏡を代表とする走査プローブ顕微鏡 (SPM) を発明し、固体の表面構造を分子・原子スケールで観察する方法として急速に進化させている。大気下で観察可能な SPM の場合、含水試料の観察も可能ゆえ、電気化学反応や生化学反応等の *in situ* 観察が行われ、マイクロ・ナノの世界の観察においても動画化が始まった。一方、電子顕微鏡の場合、試料を高真空チャンバ内に設置しなければならないという大きな足かせが、液体中の反応の *in situ* 観察を不可能としていた。

本課題申請者は、常温でも液体状態の塩であるイオン液体の蒸気圧が計測不能なほどに小さく真空中でも蒸発しないことに着目し、これを SEM で観察したところ帯電せずに観察できることを発見した (S. Kuwabata, et al., *Chem. Lett.*, 35, 600 (2006))。試料室が比較的大きな走査型電子顕微鏡 (SEM) については、その中に電気化学セルを入れて反応を起こすことは難しく無いが、イオン液体が邪魔にならずに観察する方法については、SEM 装置の改造、電気化学セルのデザインの工夫、イオン液体の選択、電子顕微鏡の各種設定条件の最適化等を行い、図 1 に示すような金属の析出や導電性高分子のレドックス反応などの観察に成功した。SEM の *in situ* 観察に成功した現状、次のチャレンジは透過型電子顕微鏡 (TEM) での電気化学 *in situ* 観察法の開発であり、他の研究者からも本申請者がそれを取り組むことに大いに期待を寄せている。

2. 研究の目的

イオン液体を用いた TEM による電気化学 *in situ* TEM 観察が可能であるかどうか、そして、既存の SiN 窓を備えた溶液セルを用いた TEM 観察で得られる解像度を凌駕する画像が再現性良く得られるように出来るかを明らかにすることが本申請の核心部となる。具体的な反応としては、金属析出や金属や金属化合物の酸化還元反応による結晶形状変化であり、特に高エネルギー密度の蓄電池を作製するための正極ならびに負極材料として検討されているものの観察を可能とすることを旨とする。

TEM 用の SiN 窓を有する溶液セルというものが始まっている。しかし、それで得られる TEM 像の解像度は必ずしも高く無く、また電気化学 *in situ* TEM 観察を簡単に行える状況では無い。本申請で目指す観測法は簡便かつ高解像度の動画 TEM を得られるように

するもので、これが完成すれば材料研究を結晶レベルの解像度で行うことが可能となり、材料開発研究を促進させる強力なツールとなると確信している。

3. 研究の方法

イオン液体を用いた開放型セルのデザインの概念図を図 1 に示す。Si ウェハを直径 3

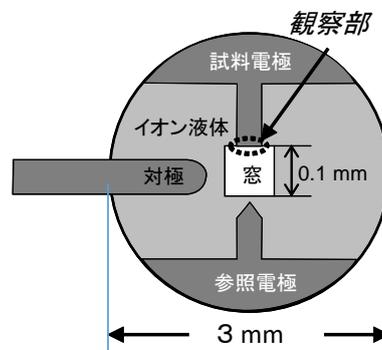


図1 電池材料の *in situ* TEM 観察を行う開放型セルの概念図。

mm に切り出し、中心に 0.1 mm 四方の窓を開けたものを基盤に用いる。Si ウェハの中心にイオン液体が貯まるように浅い溝を掘り、それら全体に支持体およびカーボン蒸着膜での被覆を施す。そして 3 電極を設置し、全てがイオン液体と接触する状態にする。試料設置場所に電圧印加可能な特別の試料プローブを作製し、それへ上記のセルを取り付け、TEM の中に入れて試料電極の先端部分を観察する。イオン液体の導入量と観察部のイオン液体の液膜厚との関係、また、試料ホルダーを $+60^\circ \sim -60^\circ$ で傾斜させてイオン液体を偏らせることによる液体の膜厚変化を調査し、試料電極先端の解像度が高くなる条件を探索する。セルの改良が必要な場合は、それを行って観察を繰り返す。

4. 研究成果

(1) Au ナノ粒子の凝集挙動の観察

イオン液体中に存在する物質の動画 TEM 像をキャプチャ出来ることを、Au ナノ粒子を分散させたイオン液体を観察する事で確認した。Au ナノ粒子は、イオン液体に AuCl_6^- を溶解し、それへ電子ビームを照射する事によって作製できることを、既に見出している。そこで、 AuCl_6^- を溶解したイオン液体を図 1 に示したセルに設置し、TEM 装置に装着して観察することによって Au ナノ粒子がイオン液体中で成長する。その成長する過程を TEM 観察していると、Au ナノ粒子が移動する事、ならびに 2 個以上の Au ナノ粒子が接近して凝集反応を開始する様子を動画でキャプチャする事に成功した。結果の一例を図 2 に示す。300 kV 加速電圧のハイレゾリューション TEM で観察しているため、個々の Au ナノ粒子には結晶格子を反映したフリッジ (縞) が観察された (図 2-①)。接触した瞬間、粒

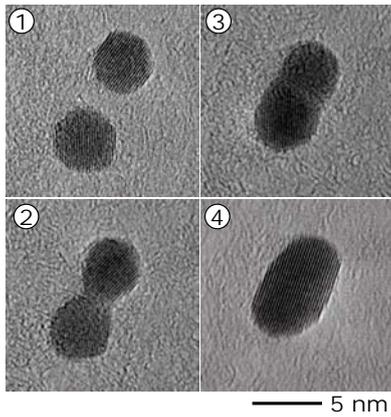


図2 金ナノ粒子の凝集の高解像 TEM によるその場観察。イオン液体の厚み：約 80 nm

子がお互いに溶け合っているような様子で凝集が開始する (図2-②) それ徐徐に一つの粒子となるように楕円形状となり、ある時点で2つのナノ粒子のフリッジが全く同じ方向となり、凝集反応が終了する (図2-③、④)。2つの粒子の凝集のみならず、3つ、あるいは4つの粒子が凝集する様子も観察された。

一方、接触するとスムーズに凝集反応が開始する場合があるのに対し、近接しても凝集が始まらない場合も見られた。それらについて粒子のフリッジを観察すると、金の単結晶粒子の(111)面同志が近接したときには、凝集を開始しない事が分かった。(111)面は、単結晶面の中で最も安定な面であるゆえ、凝集を開始するドライビング・フォースが充分で無かったのであると考えられる。しかし、接近した粒子のどちらか、あるいは両方が回転し、最接近面が(111)以外の面となったときに、凝集が開始する様子が観察された。

(2) Li 金属の電気化学的析出の TEM 観察

電気化学反応の *in situ* TEM 観察として、Li 金属の電気化学的析出の観察を行った。リチウムイオン電池の負極反応として、最も望ましい負極反応であるが、デンドライトの形成の抑制など、解決すべき問題が多い。その最終目的のためには、析出する様子を観察することも重要となる。

イオン液体としてテトラエチレングリコールジメチルエーテルを用い、それに LiTFSA を溶解したものを電解液に用いた。それを TEM の中に入れて、-4.25 V vs. LiCoO₂ の電位で Li 金属析出を行い、TEM 観察を行

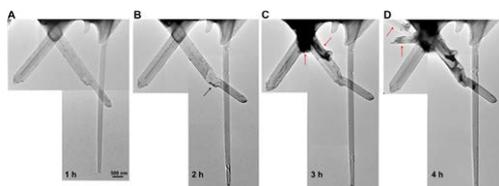


図3 Li[TFSA]を含むイオン液体を電解液に用い Li の電解還元析出を行った時の 1, 2, 3, 4 時間後に得た TEM 観察。

った。一例を図3に示す。針状の Li が析出しており、その大きさが時間計がが大きくなっている様子がわかり、Li 金属が析出する様子を TEM によって *in situ* に観察する事に成功した。針状以外にも、平板状、苔状の形状のものも観察され、必ずしもデンドライト成長が全てでは無い事がわかった。図4は、針状

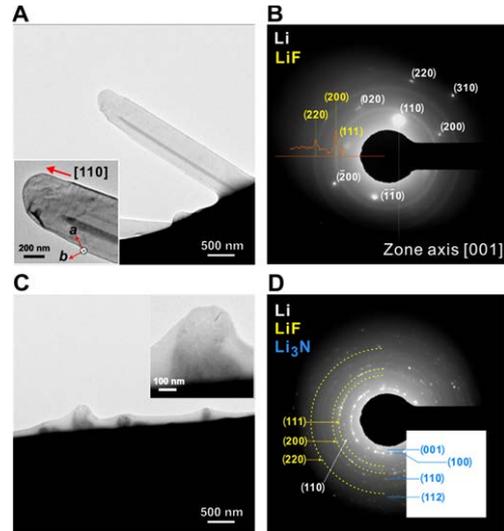


図4 針状に析出した Li 金属(A)と比較的平板な状態で析出した Li 金属(C)とそれぞれの電子回折像(B, D)

と比較的平板状で析出した Li 金属の TEM 像とそれぞれの電子線回折像である。針状の Li 金属は、その周りに SEI と考えられる 10-20 nm の厚みのシェルに包まれている。電子回折像(図4B)によると、針状に成長した Li 金属の結晶性は非常に高く、体心立方構造となっている。また針状の成長方向は[110]面のほうこうであることも明らかとなった。また、シェルに焦点を当てての電子回折像より、主成分は LiF であることが解り、電解液の分解によって SEI 膜が形成したことがわかった。一方、平板状に析出した Li 金属(図3C)の表面には、針状結晶の Li 表面で検出できなかった多結晶の Li₃N が検出された。すなわち、Li 金属のモルフォロジーは、SEI の種類が決めている可能性を示唆する結果となった。

析出した Li 金属を電解酸化溶解しながら SEM 観察した画像を図5に示す。平板状の Li 金属は時間とともに小さくなり、そして完

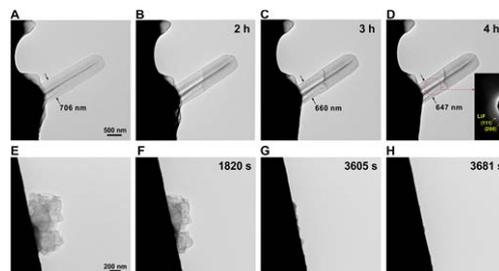


図5 0 V vs. LiCoO₂ の電位を印加して Li 金属を酸化溶解した時の SEM 画像。

全に消失した。針状の Li 金属については、周りに存在する SEI はそのまま残り、内側の Li 金属が電極側から消失している。しかし、2～3 時間後には電極側の Li が全く無くなったのに対し、先端部分には Li が残っているが、電氣的接触が絶たれたためにそれ以上の妖怪が起こらない様子が観察された。

研究としては、ようやく *in situ* 観察が行えるようになったばかりであるが、それであっても上記のように色々な情報を得る事が出来ており、今後、益々その重要性が注目される計測方法になるのである事を確信している。

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 3 件)

- ① Kirankumar, R., Tsuda, T., Chen, C.-Y., Lu, C.-Y., Kuwabata, S., Chen, P.-Y., Multifunctional Electropolymerizable Carbazole-based Ionic Liquids., RSC Advances, 査読有, Vol. 6, p.p. 15735-15744.
- ② Chen, C.-Y., Sano, T., Tsuda, T., Inaba, M., Kuwabata, S., In situ Scanning Electron Microscopy of Silicon Anode Reactions in Lithium-Ion Batteries during Charge/Discharge Processes, Scientific Reports, 査読有, Vol. 6, 2016, No. 36153.
- ③ Itoi, M., Jike, T., Nishio-Hamane, D., Udagawa, S., Tsuda, T., Kuwabata, S., Boukheddaden, K., Andrus, M. J., and Talham, D. R., Direct Observation of Short-Range Structural Coherence during a Charge Transfer Induced Spin Transition in a CoFe Prussian Blue Analogue by Transmission Electron Microscopy, Journal of the American Chemical Society, 審査有, Vol 137, 2015, pp. 14686-14693
- ④ Tsuda, T., Kanetsuku, T., Sano, T., Ishikawa, M., Kuwabata, S., In situ SEM observation of the Si negative electrode reaction in an ionic-liquid-based lithium-ion secondary battery, 審査有, Microscopy, Vol. 64, 2015, pp. 159-168.

[学会発表] (計 5 件)

- ① Kuwabata, S., Tsuda, T., Uematsu, T., and Torimoto, T., Development of Newfangled Nanotechnologies By Introducing Ionic Liquid to Vacuum Devices, PRiME2016, October 2-7, 2016, Honolulu, HI (USA).
- ② Chih-Yao Chen, C.-Y., Tsuda, T., Oshima, Y., and Kuwabata, S., In Situ TEM Observation of Li Electrodeposition

/Stripping Process in Ionic Liquid, PRiME2016, October 2-7, 2016, Honolulu, HI (USA).

- ③ 津田、佐野、大島、宇井、山縣、石川、桑畑、*in situ* SEM 観察によるリチウムイオン二次電池用バインダーフリー Si 負極の充放電挙動の解明、日本顕微鏡学会第 71 回学術講演会、京都、2015 年 5 月 14 日。
- ④ 陳、佐野、宇井、大島、山縣、石川、春田、土井、稲葉、津田、桑畑、イオン液体中における Li-Si 合金/脱合金反応の *in situ* SEM 観察、第 6 回イオン液体討論会、京都、2015 年 10 月 26 日。
- ⑤ 佐野、津田、陳、春田、土井、稲葉、桑畑、電気化学的 *in situ* SEM 観察法による鱗片状シリコン負極充放電挙動の観察、第 56 回電池討論会、名古屋、2015 年 11 月 12 日。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

桑畑 進 (KUWABATA, Susumu)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40186565