

令和元年6月24日現在

機関番号：13501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04515

研究課題名(和文) AFMと非線形ラマン分光法を融合した新規分析法による電池内部物質の構造と分布

研究課題名(英文) Structures and Distributions of Materials inside Batteries by Developing Instrument Based on AFM and Non-linear Raman Spectroscopy

研究代表者

犬飼 潤治 (INUKAI, Junji)

山梨大学・大学院総合研究部・教授

研究者番号：70245611

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：鋭利に加工したガラスファイバー先端でコヒーレントアンチストークスラマン分光法を実現し、これを原子間力顕微鏡のプローブとして用いることで、表面のモルフォロジー測定と探針先端の化学物質同定を同時に行う新規装置の開発を目的とした。シグナル強度が十分に取れなかったことやノイズの大きさから、本装置の開発には成功しなかった。しかしながら、その過程でコヒーレントアンチストークスラマン分光法を燃料電池内部の液水分析に利用したり、原子間力顕微鏡を電解質薄膜のプロトン導電性測定に応用するなど、新たな技術の開発と自然科学的な知見を得ることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新たな分析手法の確立は、新たな自然科学と技術の進歩のために必須である。

本研究では、材料の表面の構造をガス中や溶液中でその場で観察しながら、その表面を構築する元素の判別を同時に行おうという、新規分析手法を構築しようとした。

技術的問題が害決できず上記装置の開発には至らなかったが、本装置実現に必要とされる技術的な問題点は明らかになった。さらに、装置を開発する過程において、構造を観察するための原子間力顕微鏡に関する新たな研究結果と、元素の判別を行うためのコヒーレントアンチストークスラマン分光法を用いた新たな研究結果も得られた。これらは、特に燃料電池の開発に資すると期待される。

研究成果の概要(英文)：Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy has been realized at a sharply-processed glass fiber tip apex. Using this tip as a probe of atomic force microscope, development of a new device that simultaneously maps surface morphology and the distribution of chemical substances was aimed at.

The development of this device was not successful due to the lack of sufficient signal strength and the noise. However, in the process of development of this new technology, uses of coherent anti-Stokes Raman spectroscopy for liquid water analysis inside the fuel cell or atomic force microscope for proton conductivity measurement of electrolyte thin films became possible. The results thus-obtained were not only technologically but scientifically new.

研究分野：表面科学

キーワード：AFM CARS 表面分析 構造 化学組成

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

我が国の持続的な発展を達成するためには、革新的なエネルギー技術の開発、導入・普及によってエネルギー利用社会の構築に積極的に取り組んでいくことが必要である。特に、二次電池はパソコンや携帯電話等のモバイル機器をはじめとする様々な用途で使用されており、低炭素社会の構築やエネルギーセキュリティの面からその用途は今後も更に拡大することが予想される。また、燃料電池等の水素利活用技術は、二酸化炭素排出量を大幅に削減と考えられている。水素社会実現の過渡期においても、高いエネルギー効率を有する燃料電池技術を活用することなどを通じて、エネルギー消費量や環境負荷の低減に大きく貢献し得ると考えられる。

二次電池や燃料電池は、作動中は基本的にブラックボックスであるが、性能および耐久性を向上するためには、内部で起こっている化学反応を非破壊に、リアルタイムに観察する必要がある。申請者は現在までに、コヒーレントアンチストークスラマン分光法 (CARS) を用いて、燃料電池内部に直径数十マイクロメートルのプロープを挿入させて、発電中の MEA 内部の酸素分圧・水分・温度を数ミクロンの空間分解能、ミリ秒の時間分解能で測定できるようになった。さらに、原子間力顕微鏡 (AFM) についても豊富な経験を持っている。そこで、AFM の探針先端で CARS を行い、表面の構造と化学組成成分を同時にマッピングする装置の開発を考えた。

2. 研究の目的

二次電池や燃料電池の作動中の構造と化学情報を実空間で得るために、数十ナノメートルの空間分解能と秒の時間分解能で測定可能な新しいタイプの「非線形ラマン分光走査型顕微鏡 (AFM-CARS)」を開発する。開発された装置をもとに、反応中あるいはそれに近い条件での燃料電池および二次電池及内部の情報を、その場で得ることを目的とする。燃料電池については電解質膜表面上の官能基分布、二次電池においては溶液中電気化学環境下での負極の SEI の化学組成と表面分布を明らかにすることを目標とする。本開発装置は、二次電池及び燃料電池に大きな寄与をすることが期待される。

3. 研究の方法

1) 探針の開発光ファイバーのクラッド及びコアをエッチングにより様々な形状に作り出すことが必要である。数値シミュレーションとともに、実験的に CARS の効率を測定しながら、探針の開発を進めていく。また、本探針は CARS のみならず AFM 用として開発するため、探針先端を表面上で走査しても破損しないだけの強度を有しながら顕微鏡およびラマン測定装置としての空間分解能を有する必要がある。

2) AFM-CARS 装置の開発研究開始時には、既存の AFM 装置とプロープ CARS 装置を組み合わせることにより、AFM-CARS の開発を行う。

3) 装置の改良装置の改良を、実験を行いながら続ける。

4. 研究成果

プロープ CARS と AFM を融合するには至らず、それぞれの技術についての精度を高めることを行った。

1) プロープ CARS

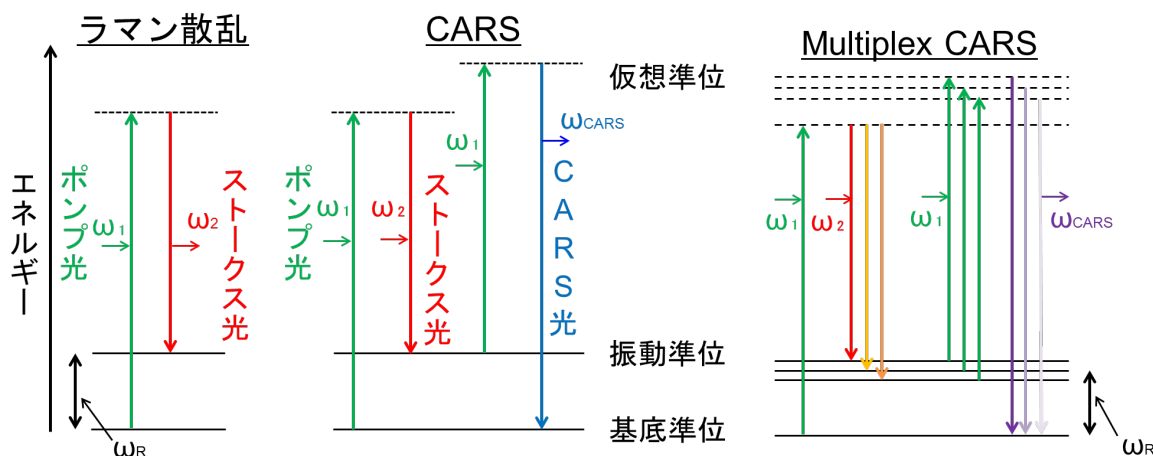


図1 CARS (左) および Multiplex CARS (右) のエネルギー準位図。

CARS 測定法は「励起光」と「ラマン散乱光に相当する振動数の光」の二つの励起光を試料に照射し、試料内で生成されるアンチストークス光 (励起光より振動数の高い光) と呼ばれる光の強度を検出する測定法である。図1 (左) にラマン散乱及び CARS のエネルギー準位を示す。

通常のラマン散乱は基底準位にある分子を励起光であるポンプ光 (振動数 = ω_1) により仮

想準位まで励起させ、この励起された準位から低エネルギー準位へ遷移する際に、基底準位に加え様々な分子振動（例：水分子の O-H 伸縮振動など）へ遷移することを利用する。仮想準位から分子振動（振動数 = ω_R ）への遷移の際には、振動数の差分のエネルギーがストークス光 ω_2 ($\omega_2 = \omega_1 - \omega_R$)として放出され、これがラマン散乱として観察される散乱光である。この遷移は自発的に行われ、放出される光はインコヒーレントな光である。ラマン散乱で得られるシグナルの強さは存在する水分子の量にほぼ比例するため、シグナルの強さを測定することにより電解質膜内部の水分量が定量的に測定できる。一方、CARS 測定法においてはラマン散乱で放出される散乱光と同じ振動数の光を第二の励起光($\omega_2 = \omega_1 - \omega_R$)として励起光であるポンプ光（振動数 = ω_1 ）と共に試料へ照射し、分子振動に共鳴させる。 ω_2 の励起光が弱い場合には通常のラマン散乱の過程が起きるのみであるが、ある一定以上の強度になると本来ラマン過程で放出される散乱光は ω_2 の励起光により誘導的に放出され、その結果試料の分子振動へエネルギーが強く注ぎこまれることとなる。この現象は ω_1 と ω_2 の二つの励起光のうなり（差周波）によって試料の持つ分子振動が励起されると考えることができる。励起された分子振動はコヒーレントな振動であり、さらに ω_1 の励起光を吸収してより高い仮想準位に遷移したのち、最終的に基底準位に戻る際にアンチストークス光（CARS 光： $\omega_{CARS} = \omega_R + \omega_1$ ）を放出する。CARS 測定法においては二つの励起光の振動数差($\omega_1 - \omega_2$)を目的の分子振動に一致させて試料に照射し、試料内で生成されるアンチストークス光(ω_{CARS})の強度の測定を行えば、試料中の水分量の定量的な測定が可能となる。CARS の過程は誘導放出によって共鳴的に分子振動を共鳴させていることから、ラマン測定と比較的強いシグナルが得られるという特徴がある。

以上のような CARS 測定法を用いることでラマン測定法と比較して高感度かつ短時間で水分量の測定が可能となるが、通常の CARS 測定では ω_1 と ω_2 の差で決まる一つの振動モードしか検出できないという欠点がある。これに対し図 1（右）に示す Multiplex CARS 法を用いることで、広いスペクトル領域を一度の測定で検出でき、多彩な情報が取得可能となる。

図 2 に構築した CARS 系装置光学経路を示す。

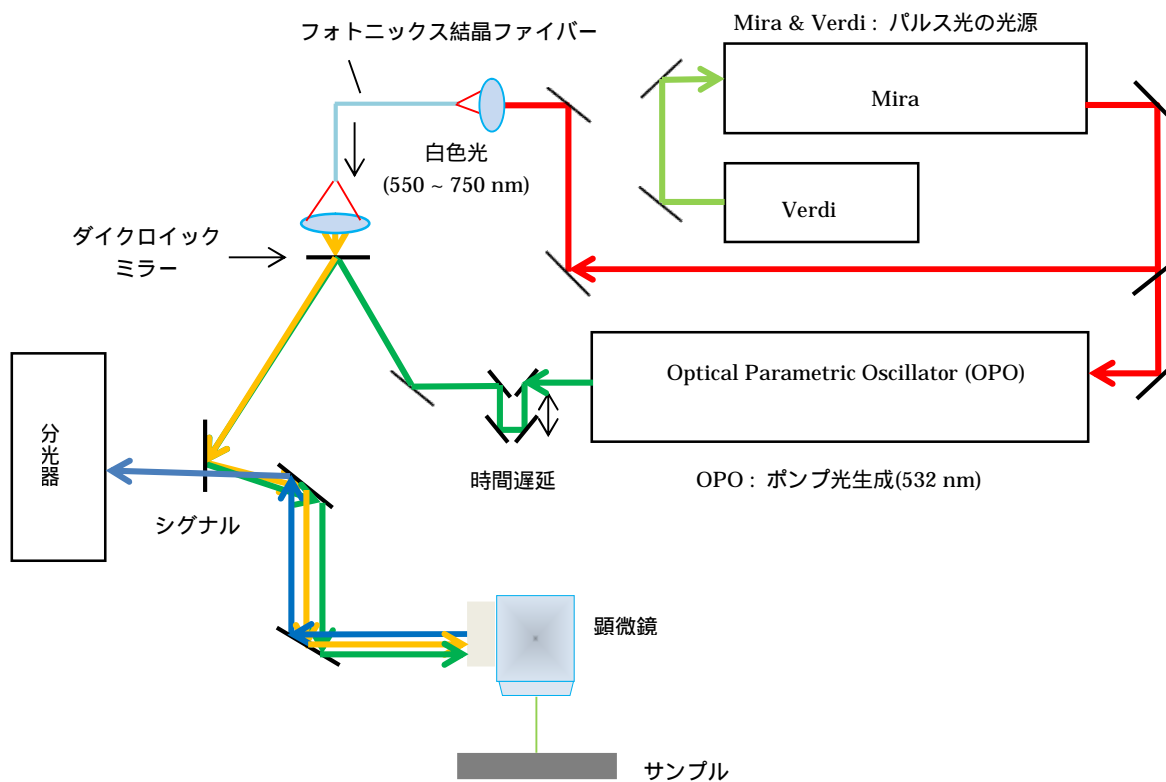


図 2 CARS 系装置模式図。

測定に使用した光ファイバプローブは外径 125 μm 、コア径 10 μm のものを使用し、コア材質に純水石英、クラッド材質にフッ素ドープを施した石英を用いている。図 3 にプローブ先端の顕微鏡写真を、図 4 にプローブの断面図の顕微鏡写真を示す。

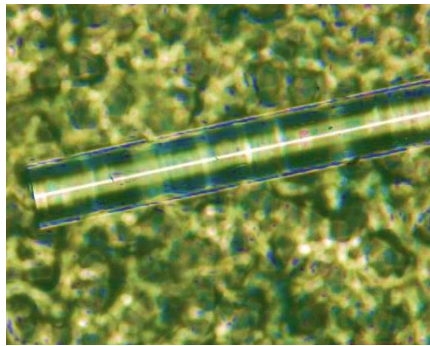


図3 プローブの先端。

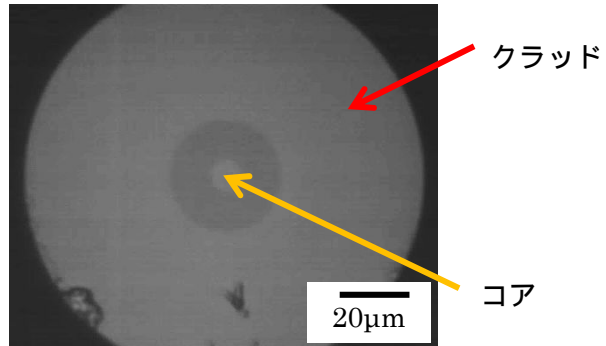


図4 プローブの断面図構造。

光ファイバー用フェルールの導入穴を有すプローブ CARS 用燃料電池を用い、フェルールおよびガス拡散層と触媒層に空けたプローブ導入穴を通して光ファイバーを電解質膜表面に接触させてプローブ CARS 測定を行った。測定は流路下、リブ下の2か所で行った。図5に測定に用いたプローブ CARS 用燃料電池の写真を、図6に測定系の模式図を示す(図は流路下)。リブ下測定時には挿入穴のある集電板を用いた。セルの発電を行い、電流密度を 0.01 A cm^{-2} 、 0.50 A cm^{-2} と変化させ、電流密度の違いによる水分量の変化を測定した。測定時間は 10 s とした。

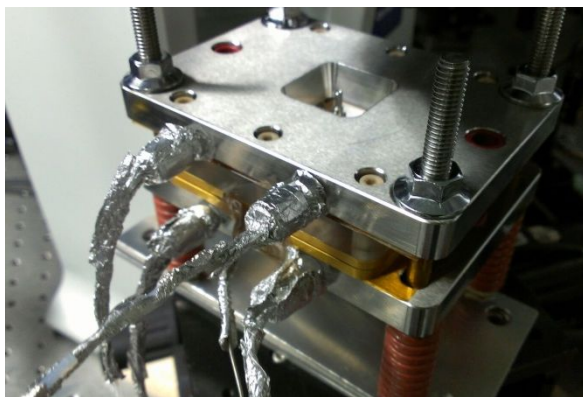


図5 プローブ CARS 用セル

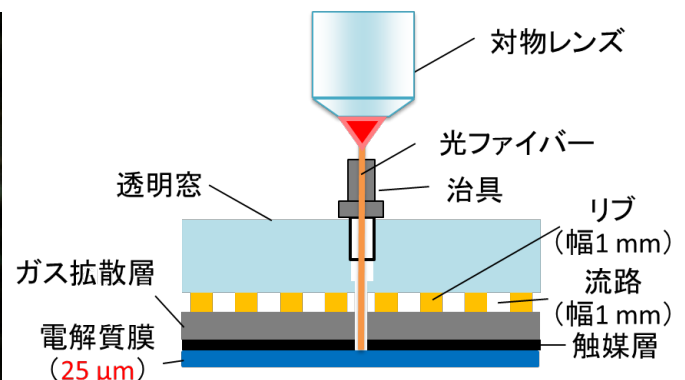


図6 プローブ CARS 用セル測定系の模式図。

プローブ CARS 測定により取得された発電中の電流密度の変化によるセル内部の MEA 内の電解質膜のスペクトルの変化の比較を図7に示す。(O-H)ピークは流路下、リブ下ともに電流密度の増加(0.5 A cm^{-2})にともなって大きくなっており、電流密度の違いによる電解質膜表面の(O-H)ピークの変化を観察することに成功した。また、(O-H)ピークに加え、ファイバー由来のピークも検出された。ファイバー由来のピークに関しては、測定においてファイバーの長さを変えてもピーク強度への影響が観察されなかったため、ファイバーの内部でなく端面における影響が考えられる。ファイバーは端面においては対称性が崩れているために、非線形効果による影響によって生じたことが考えられる。

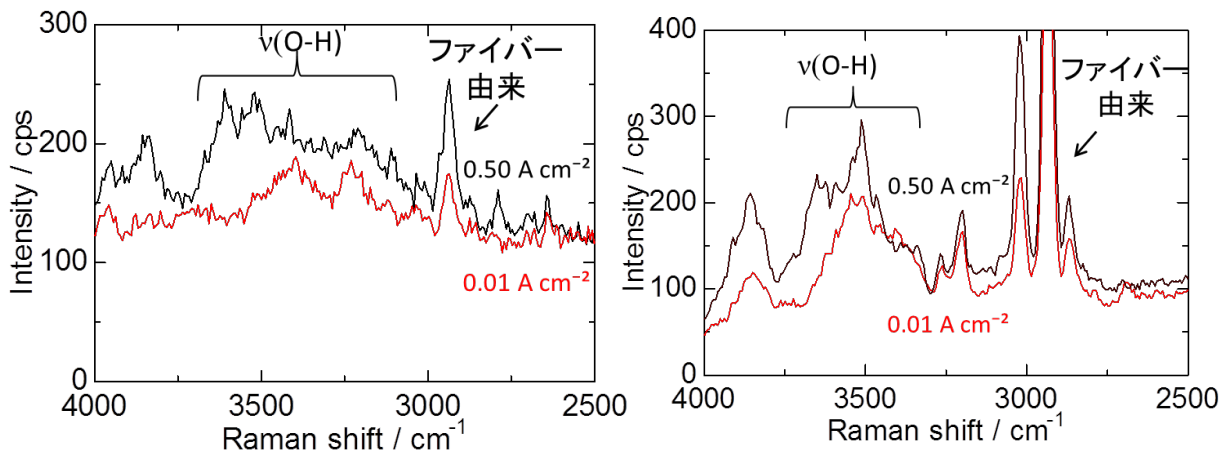


図7 プローブ CARS 測定による発電中のセル内部の電流密度の変化におけるスペクトルの比較。

(左) : 流路下、(右) : リブ下、40 60% RH。

各電流密度における λ の値を求めた結果を図8(a)に、測定結果をもとにした電解質膜の水分分布モデル図を(b)に示す。0.01 A cm⁻²においては流路下、リブ下ともに発電させずに60% RHでN₂パージを行ったよりやや高い値を示し、流路下、リブ下における値は同程度であった。0.50 A cm⁻²では流路下、リブ下ともに λ は98% RHでN₂パージを行った λ より高い値を示し、液体水に浸した膜の λ に近い値を示した。今回の測定結果をもとにした(b)の電解質膜の水分分布モデル図より、顕微CARS測定の結果も踏まえると、カソード側における水分量が多いことが分かる。今回の結果では膜電極接合体中央付近における電解質膜表面の含水量は7%程度の低酸素利用率においては流路とリブ下で一様であることが示された。

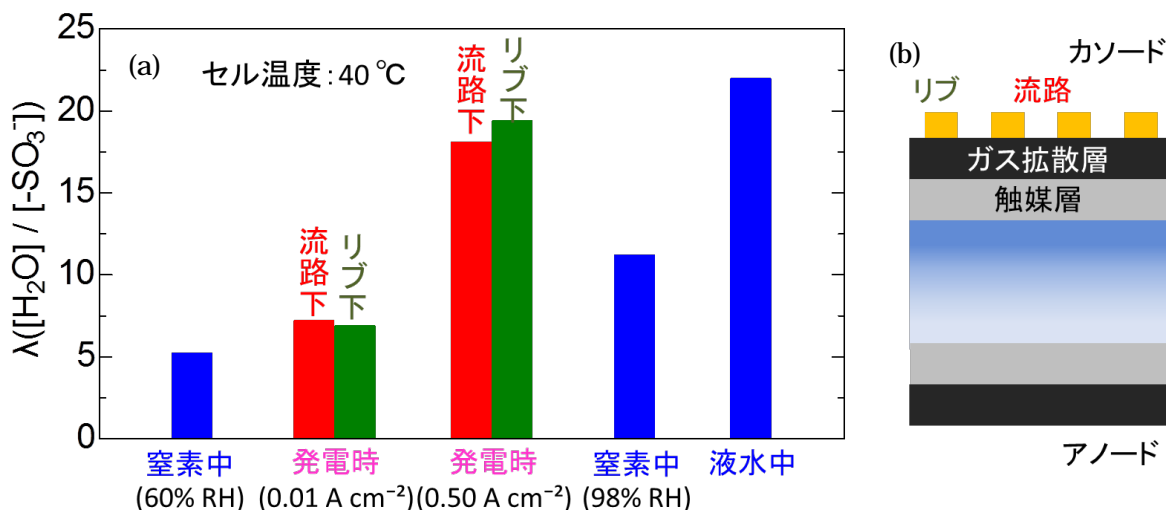


図8 (a)各条件における水分量 λ , (b)今回の測定をもとにした電解質膜の水分分布のモデル図。

以上のように、プローブCARSにおいては、発電中の燃料電池内部の水分測定が可能となった。

2) AFM

図9に電流検出型AFMの動作原理を示す。探針を白金で被覆し、加湿した合成空気環境下において試料表面を走査し、表面形状と電流の検出を同時にマッピングする。図9においては、ア

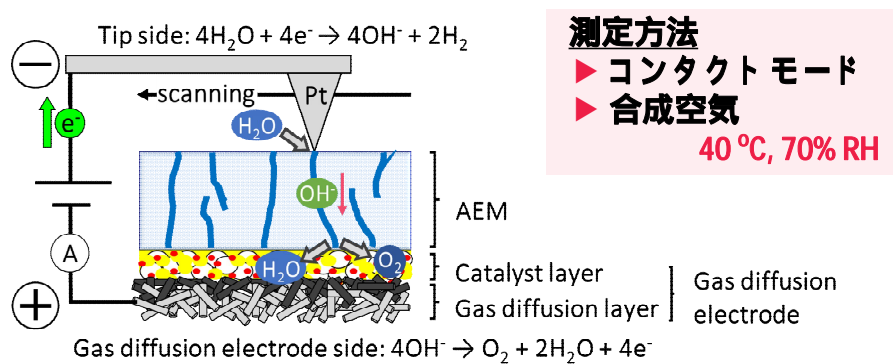


図9 電流検出型AFM装置の動作原理。

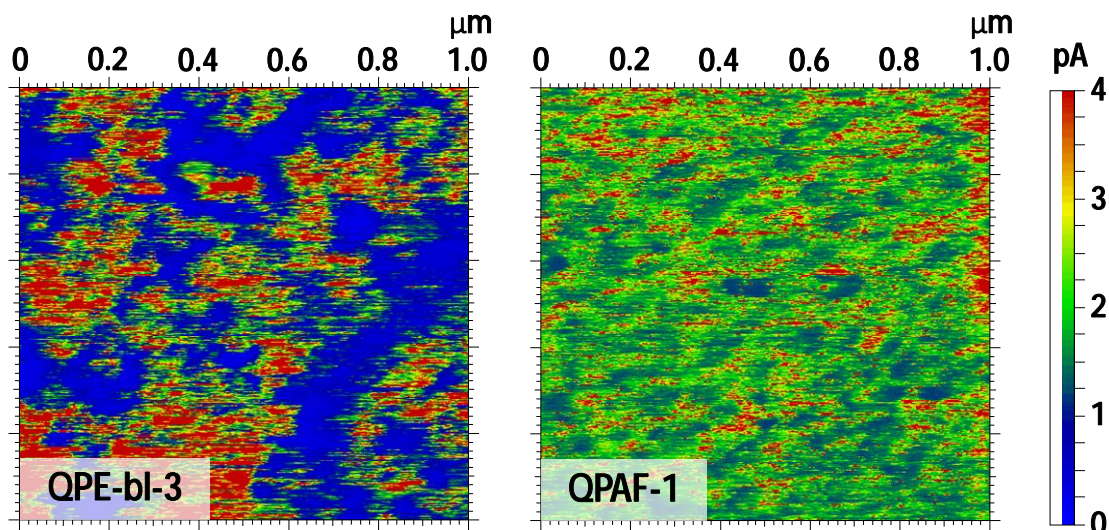


図10 電流検出型AFMによって測定されたQPE-bl-3とQPAF-1の表面電流像。

ニオン交換型電解質膜 (Anion Exchange Membrane) を測定例としている。

図 10 に、2 種類のアニオン交換型電解質膜上で得られた電流像を示す。このように、電解質膜によって電流分布が大きく違うことが示された。

3) プローブ CARS と AFM の複合化

このように、プローブ CARS および AFM それぞれについては十分な性能が得られたものの、2 つを一緒にして新しい装置を構築するまでには至らなかった。これは、AFM 測定を行いながらプローブ CARS 測定を行ったときの圧倒的なシグナルの低さによる。見積みもりとして、S/N 比が現在より 10 倍向上する必要がある。

この問題については、引き続き検討を行っている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- 1) Teppei Kawamoto, Makoto Aoki, Taro Kimura, Takako Mizusawa, Norifumi L. Yamada, Junpei Miyake, Kenji Miyatake, and Junji Inukai, “In-plane distribution of water inside Nafion; thin film analyzed by neutron reflectivity at temperature of 80 °C and relative humidity of 30%-80% based on 4- layered structural model”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 58 (SI), SIID01 (2019). 査読あり
- 2) Kiyotaka Abe, Hiroyuki Uchida, and Junji Inukai, “Electro-Oxidation of CO Saturated in 0.1 M HClO₄ on Basal and Stepped Pt Single-Crystal Electrodes at Room Temperature Accompanied by Surface Reconstruction”, *Surfaces*, 2, 315-325 (2019). 査読あり

〔学会発表〕(計 4 件)

- 1) 犬飼 潤治 「量子ビームを用いた固体高分子形燃料電池の解析 - ナノ材料から実セルまで -」 第 10 回 MLF シンポジウム (2019 年). 基調講演
- 2) Junji Inukai, “Fuel Cell and Its Hierarchical Structure”, The 33rd CBBR Seminar, Malaysia, 2018. 招待講演
- 3) T. Kawamoto, M. Aoki, T. Kimura, T. Mizusawa, N. L. Yamada, J. Inukai, “Distribution of Water inside Thin Nafion Film Analyzed by Neutron Reflectivity under Controlled Temperature and Humidity”, 22nd Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, Tokyo, 2018.
- 4) 西山博通、永田伊智郎、犬飼潤治、飯山明裕、「コヒーレントアンチストークスラマン分光法による燃料電池動作中の電解質膜内水分解析」, 第 37 回表面科学学術講演大会(2017 年). 講演奨励賞受賞

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：齋木 敏治

ローマ字氏名：SAIKI, Toshiharu

所属研究機関名：慶応義塾大学

部局名：理工学部

職名：教授

研究者番号 (8 桁): 70261196

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。