

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26870272

研究課題名(和文)原子間力顕微鏡を用いた非平衡電位分布測定法の開発と固体電池解析への応用

研究課題名(英文) Development of A Measurement Technique for Nonequilibrium Potential Distributions Using Atomic Force Microscopy and Its Application to Solid Battery Analysis

研究代表者

本山 宗主 (Motoyama, Munekazu)

名古屋大学・工学研究科・講師

研究者番号：30705752

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)：はじめに原子間力顕微鏡(AFM)を用いた表面電位計測のための検量線を作製した。Au被覆した探針を共振させながらPt表面に接近させ、振幅と位相の変化を測定した。測定値をもとに数値解析し、探針に働く外力のプロファイルを求めた。測定結果は予測した理論と矛盾しない傾向を示し、表面電位を求めるための検量線を作製できた。次に、櫛形電極上にAl₂O₃およびLiPON薄膜を成膜し、電極間の電位分布を測定した。その結果、Al₂O₃表面では概ね直線的に変化する電位分布が得られたが、LiPON表面の電位は電極近傍で急峻な変化を示した。空間電荷層の存在によって電極近傍で電位が非線形的な変化を示したと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Calibration lines for the surface potential measurements using amplitude-modulated-atomic-force microscopy (AM-AFM) are made in the first step of this study. An Au-coated-AFM probe oscillating at the resonance frequency is approached toward flat Pt surface. Variations in amplitude and phase of the oscillations are measured to analyze interaction force profiles under bias voltage between probe and Pt sample. The measurement results exhibit expected trends supporting the theory, and the calibration lines show correlation coefficients larger than 0.95. Subsequently, thin Al₂O₃ and LiPON films are deposited on interdigitated-Pt electrodes to measure surface potential distributions between the electrodes. Eventually, the surface potential linearly changes on the Al₂O₃ surface. On the other hand, the potential rapidly changes near the electrode on LiPON surface. It is considered that the space charge layer causes non-linear variation in surface potential near the Pt electrodes.

研究分野：電気化学

キーワード：原子間力顕微鏡 表面電位 イオン伝導体 全固体型リチウム電池

1. 研究開始当初の背景

全固体型リチウム電池は、2030年頃までに500 Wh kg⁻¹のエネルギー密度が目標値とされている革新型蓄電池の一つである。酸化物系固体電解質は、硫化物系固体電解質に比べ高い安全性が長所である一方、電解質と電極の界面の電荷移動抵抗の大きさが問題となっている。そこで、申請者が所属する研究室とJapan Fine Ceramics Center (JFCC) は、酸化物系固体電解質/電極界面近傍の充放電にともなう電位分布を上記問題の本質と捉え、透過電子顕微鏡 (TEM) を利用した電子線ホログラフィー (EH) 法を用いて電位分布の測定を行った¹⁾。不揮発性の固体電池は、TEM観察を行いながら、“その場”計測が可能である。EHの結果では、電位が変化する領域が電極界面から約1 μmの長さにとまって確認された。キャリアの輸率を1とみなせるイオン伝導体において、理論上、キャリア (Li⁺) の濃度変化は界面近傍の空間電荷層の範囲内 (数nm) にのみ許容される。したがって、EHの測定結果は、理論と現実の違いを示唆する重要な結果であるが、その一方、十分な検証が必要であると考えられる。EHでは、試料から真空中に漏れる電場が強過ぎる場合、試料中の電位が歪んだ状態で結像される。すなわち、試料内部の電位が正しく測定されない場合がある。そこで、EHと異なる原理の電位分布計測法で検証する必要がある。原子間力顕微鏡 (AFM) を利用した手法は、空間中の静電ポテンシャルを測定するため、試料内部の電位を測定するEHと相互補完的な関係にある。

AFM を用いて試料表面の帯電状態を調べる測定法には、電気力顕微鏡 (EFM) やケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM) が挙げられる。EFM は、試料表面の局所帯電量の差異を比較することはできるが、定量的な議論ができない。KPFM は、試料・探針間に交流電圧を印加するため、電子伝導性の試料に限られる。また、固体電池の充放電反応中に、試料・探針間に別の交流電圧を印加することは電池反応中の電極/電解質界面近傍の電位分布を乱す恐れがある。

申請者は、申請者自身が開発した AFM の数値解析手法を、非平衡状態における固体電解質表面の静電ポテンシャル分布測定に応用することを考えた。共振周波数で振動させながら AFM 探針の先端を試料表面近傍にまで接近させると、試料表面から受ける力 (非接触の場合、ファンデルワールス力、接触の場合、弾性斥力など) によって探針の振動が変化する。振幅変調型 (AM) AFM は、このときの振幅と位相の変化によって試料表面の位置を検出する。探針は、試料表面近傍で z 軸上を振動運動する。探針に作用する外力 F は、z の変化にともない変化する。AM-AFM 測定で出力される振幅と位相の変化は、振動の各 z 点で、滞在時間に比例して受ける F_(z) の総和を出力した結果である。

探針の振動は次式で記述される。

$$\frac{d^2z}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q} \frac{dz}{dt} + \omega_0^2 z = A_d \omega_0^2 \cos(\omega_d t) + \frac{F_{(z)}}{m^*} \quad (1)$$

(ω_0 , ω_d : 共振, 駆動角周波数, Q : 共振のQ値, A_d : 駆動振幅, m^* : 有効質量, $F_{(z)}$: 探針先端に働く外力) $F_{(z)}$ の関数形を明らかにするために、(1)式を用いた解析が必要になる。振動中心をz方向に変位させながら振幅・位相の変化を測定し、それらの測定値から $F_{(z)}$ を求める。申請者が作成した数値解析プログラムを用いて $F_{(z)}$ を解析する。また、探針・試料間に働く静電気力 F_E は次式で表される。

$$F_E = -\frac{\partial U}{\partial z} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \left(\frac{\Delta\phi}{e} \right)^2 = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{2z^2} \left(\frac{\Delta\phi}{e} \right)^2 \quad (2)$$

(U : 探針・試料間の静電ポテンシャル, C : 静電容量, ε : 比誘電率, S : 有効断面積, e : 電気素量, $\Delta\phi$: 試料と探針の仕事関数の差, ε_0 : 真空の誘電率)

上述した数値解析から電極、電解質上の各点における $F_{(z)}$ を求める。求めた $F_{(z)}$ を、 F_E を表す式にフィッティングすることで $\Delta\phi$ を求めることができる。仮に、 $\varepsilon = 1.0$, $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F m⁻¹, $S = 7 \times 10^{-16}$ m² (探針先端径を30 nmと仮定) であり、 $\Delta\phi/e = 50$ mVとすれば、 $z = 0.2$ nmの位置で、0.2 nNの F_E が探針先端に作用することになる。すなわち、本手法で計測できる電位分解能は、概算で約50 mVと予想される。

2. 研究の目的

本研究は、KPFMのように探針・試料間に外部から交流電圧を印加せず、AM-AFMを用いて試料表面の電位分布を測定するための計測手法を開発する。これにより、固体電解質の系において、非平衡状態に置かれた電極/電解質界面近傍の電位分布の測定を目的とする。

本研究で開発した測定法を用いることで、全固体型リチウム電池の電解質表面の電位分布をその場計測する。AM-AFMを用いた電位分布の測定結果と、EHの結果を比較することで、固体電池の正極/固体電解質界面近傍についての真の理解を得る。

3. 研究の方法

(1) 検量線の作製

鏡面研磨された1.5 cm × 1.5 cmの石英ガラス基板の上にRFマグネトロンスパッタリング装置 (ORS-220, 大阪真空) を用い、TiとPt層を順次成膜し、測定用試料を作製した。TiとPtの膜厚はそれぞれ3-5 nm, 約100 nmに制御した。上記の試料をAFM測定用のNi製試料台にAgペーストで固定し、Pt層と試料台の導通を確保した。

AFM測定には、共振周波数とばね定数がそれぞれ143 kHz, 17 N m⁻¹のSi製の探針

(SI-DF20) を使用した。探針の表面は 30–50 nm の厚みの Au 膜でスパッタ被覆した。Au 被覆後、改めて Sader 法²⁾を用い、ばね定数を求めた。

AFM 装置 (S-image, 日立ハイテクサイエンス) は Ar 雰囲気グローブボックス (露点: $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$) 内に設置した。AFM 探針を作用極, Ni 製試料台を対極としてポテンショスタット (SP-150, Bio-Logic) に接続した。測定中, 探針・試料間には 0 V から +2.0 V の範囲の電圧 (V_{bias}) を印加した。一定の振幅 (約 30 nm) で探針を共振させながら試料表面に接近させ, 振幅と位相の変化を測定した。すべての AFM 測定は室温下で行った。

試料から最も離れた位置 (試料へのアプローチ開始点) で試料から受ける作用力を 0 と仮定し, $F_{(z)}$ プロファイルのシミュレーションを行った。

(2) 誘電性薄膜の比誘電率測定

(1) と同じ条件で石英上に Ti と Pt を順次スパッタ成膜し, 基板を作製した。成膜した Pt 上に Li-P-O (LPO), リン酸リチウムオキシナイトライドガラス (LiPON), Al_2O_3 の薄膜を作製した。LPO と Al_2O_3 はパルスレーザー堆積 (PLD) 法, LiPON は RF マグネトロンスパッタリング法を用いて成膜した。成膜した試料の膜厚は, 走査型電子顕微鏡を用いて断面を観察し算出した。LPO, LiPON, Al_2O_3 を測定する際には, あらかじめ露出させた Pt 部分と Ni 製試料台を Ag ペーストを用いて電氣的に接触させ, 石英基板ごと試料台上に固定した。

探針・試料間に 0 V から +3 V の範囲の V_{bias} を印加し, 探針を共振させながら試料表面へ接近させた。このとき得られる振幅と位相の変化をもとに, シミュレーションから $F_{(z)}$ プロファイルの V_{bias} 依存性を求めた。

(3) Li^+ 伝導性固体電解質薄膜表面の電位分布測定

櫛間距離と電極幅がそれぞれ 3 μm の楕形 Pt 電極 (ビー・イー・エス) 上に Al_2O_3 および LiPON 薄膜を成膜し, 測定用試料とした。 Al_2O_3 は PLD 法, LiPON は RF マグネトロンスパッタリング法を用いて成膜した。膜厚はそれぞれ約 130 nm に制御した。あらかじめ露出させた Pt 部と Ni 製試料台を Ag ペーストを用いて電氣的に接触させた。その後, Ni 製試料台と接続されていない Pt 電極側と AFM 探針が等電位となるように結線した。Pt 電極間に 2 V の電圧を印加した状態で探針を共振させながら試料表面に接近させた。このときに測定される振幅と位相の変化をもとにシミュレーションを行い, 電極間の約 10 地点にわたり Al_2O_3 および LiPON 上の表面電位を求めた。

4. 研究成果

研究は大きく三段階に分けて進めた。まず,

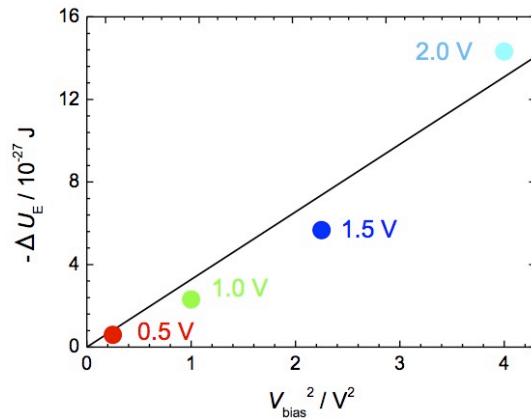


図 1. ΔU_E とバイアス電圧の二乗からなる検量線。

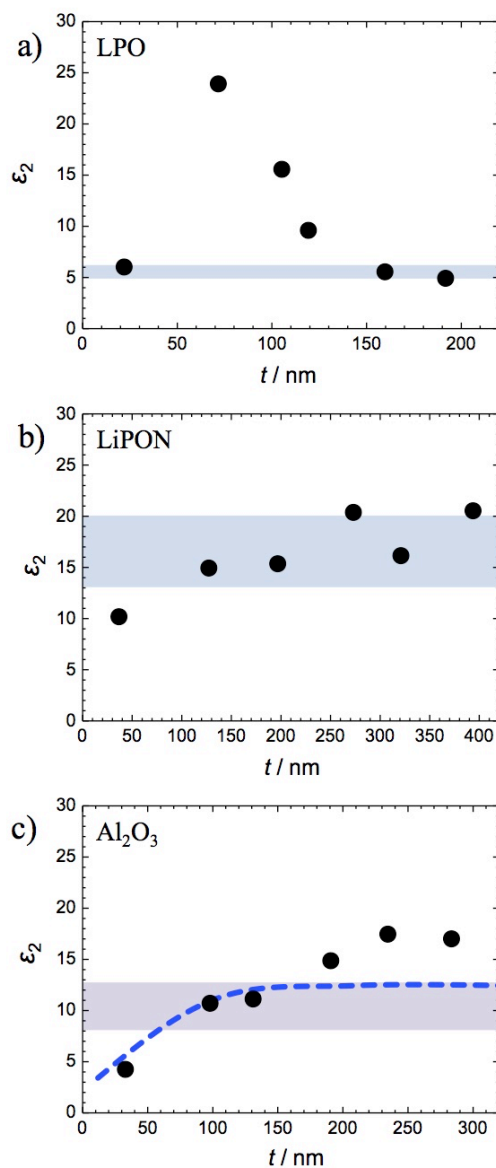


図 2. 比誘電率の膜厚依存性. a) アモルファス LPO, b) LiPON, c) Al_2O_3 . 灰色の範囲が文献値^{3–6)}.

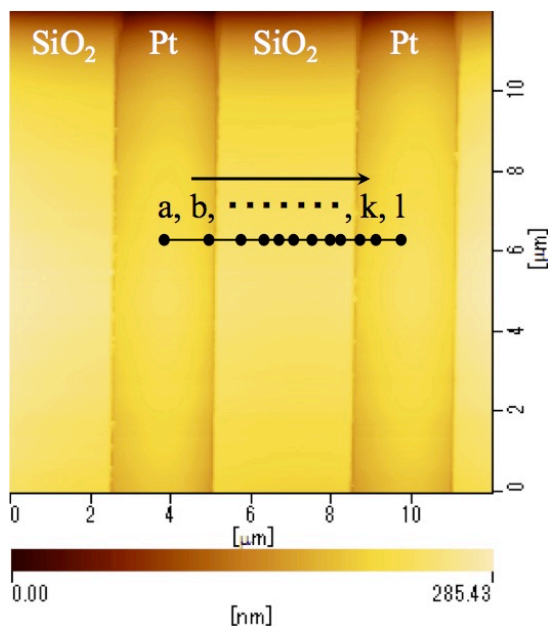


図 3. 楕円 Pt 電極の AFM 形状像と電位測定点 (a, b, ..., k, l)

表面電位計測のための検量線を作製した。Pt をスパッタ成膜した石英基板を検量線作製のための試料とした。探針には Au 被覆した Si 製探針を使用した。共振周波数で振動させた探針を Pt 表面に接近させ、そのとき得られる振動振幅と位相の変化から探針先端に働く外力のプロファイルを数値シミュレーションによって解析した。探針・Pt 表面間の V_{bias} 値を変えながら、同様の測定を繰り返した。その結果、 V_{bias} が大きくなるにつれ、探針に働く引力は試料表面近傍で増加した。静電引力を距離について積分し、静電エネルギー (U_E) のプロファイルを求めた。理論上、 $-U_E$ は距離の逆数に対し線形に増加し、その直線の傾きは V_{bias} の二乗に比例する。測定結果は上記の理論に一致し、試料の表面電位を測定するための検量線を作製できた (図 1)。この検量線は同じガス雰囲気中で同一の探針を使用する限り他の試料にも適用できる。

次に、本手法を用い、誘電率が既知の試料の誘電率を測定することで測定法の信頼性を確認した (図 2)。

最後に、楕円 Pt 電極がパターンニングされた石英上に Al_2O_3 、LiPON 薄膜を成膜し、Pt 電極間の電位分布を測定した (図 3)。その結果、 Al_2O_3 表面では Pt 電極間で概ね直線的に変化する電位分布が得られた (図 4)。そこで、LiPON 薄膜を楕円電極上に成膜し、同様の測定を行った。 Al_2O_3 の場合とは異なり、LiPON 表面では電極近傍で急峻な電位変化が認められた (図 5)。空間電荷層の存在によって電位が電極近傍で急激に変化したと考えられる。

固体電池の正負極間の電位分布をその場測定するという当初の目的を完遂することはできなかったが、外部から交流電圧を印加することなくイオン伝導体表面の電位分布

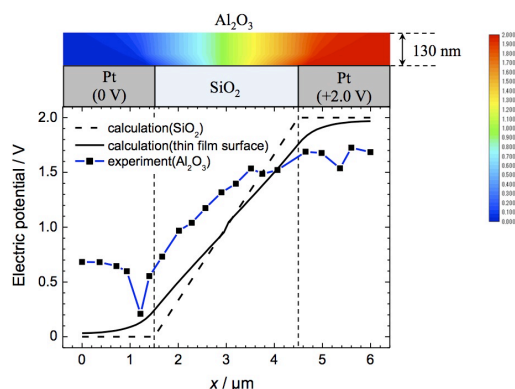


図 4. 楕円 Pt 電極基板上に成膜した Al_2O_3 薄膜表面の電位分布. x は楕円方向に垂直な方向の位置座標. カラーマップは Al_2O_3 薄膜中の電位分布の計算結果.

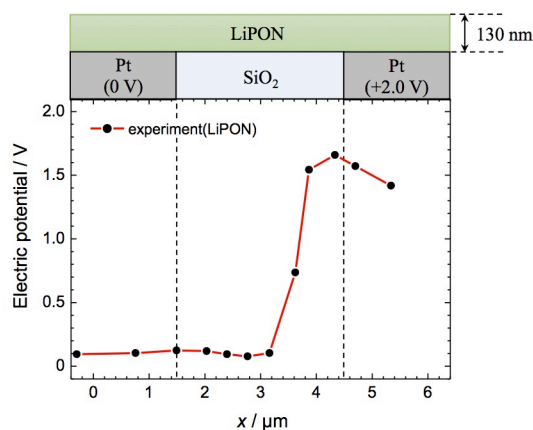


図 5. 楕円 Pt 電極基板上に成膜した LiPON 表面の電位分布.

を測定するための手法について原理実証できた。

<引用文献>

- ① K. Yamamoto *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 4414 (2010).
- ② J. E. Sader *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, **70**, 3967 (1999).
- ③ Z. W. Fu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 5008 (2003).
- ④ B. Put *et al.*, *Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 7060 (2016).
- ⑤ S. Larfaillou *et al.*, *ECS Trans.*, **61**, 165 (2014).
- ⑥ W. M. Haynes Ed., “*Handbook of Chemistry and Physics, 96th ed.*”, CRC, pp. 12–47 (2015).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① 本山宗主, 江尻誠, 入山恭寿

“Modeling the Nucleation and Growth of Li and Metal Current Collector/LiPON Interfaces”
Journal of The Electrochemical Society, **162**, A7067-A7071 (2015). 【査読有】

DOI: 10.1149/2.0051513jes

② 本山宗主, 入山恭寿「不燃性ガラス電解質上で起こるリチウム析出溶解反応」化学工業, **65**, 33-39 (2014). 【査読無】

<http://id.ndl.go.jp/bib/025819206/eng>

〔学会発表〕(計24件)

① 本山宗主, 米元文洋, 木村俊雄, 入山恭寿, “酸化物系無機固体電解質上におけるLi金属の析出溶解反応”, 電気化学会第84回大会, 2017年3月25~27日.

② 本山宗主, 木村俊雄, 江尻誠, 入山恭寿, “*In-situ* scanning electron microscope observations of electrochemical Li deposition and dissolution at LiPON/Pt, Au interfaces”, IBA2017, 2017年3月5~10日.

③ 本山宗主, “酸化物系ガラス電解質/金属集電体界面におけるLi析出溶解反応の*in-situ* SEM観察”, 日本金属学会東海支部・日本鉄鋼協会東海支部学術討論会, 2017年1月31日.

④ 本山宗主, 木村俊雄, 鈴木伸太郎, 入山恭寿, “Au, Pt集電体/LiPON界面におけるLi析出溶解反応の*in-situ* SEM観察”, 第57回電池討論会, 2016年11月29日~12月1日.

⑤ 木村健二, 本山宗主, 入山恭寿, “振幅変調型AFMを用いたLi⁺伝導性固体電解質薄膜の比誘電率測定”, 2016年電気化学会北海道・東海支部合同シンポジウム「インテリジェント電気化学の新潮流」, 2016年11月23, 24日.

⑥ 本山宗主, 木村俊雄, 江尻誠, 入山恭寿, “*In-situ* scanning electron microscope observations of electrochemical Li deposition and dissolution at LiPON/Pt, Au Interfaces”, PRiME2016, 2016年10月2~7日.

⑦ 木村健二, 本山宗主, 入山恭寿, “振幅変調型AFMを用いたLi⁺伝導性固体電解質薄膜の比誘電率測定”, 第77回応用物理学会秋季学術講演会, 2016年9月13~16日.

⑧ 本山宗主, 江尻誠, 入山恭寿, “Modeling the Nucleation and Growth of Li at Metal Current Collector/LiPON Interfaces”, 18th International Meeting on Lithium Batteries: IMLB2016, 2016年6月19~24日.

⑨ 本山宗主, 木村俊雄, 江尻誠, 入山恭寿, “複合固体電解質/Pt, Au界面で起こるリチウム析出溶解反応の*in-situ* SEM観察”, 第18回化学電池材料研究会ミーティング, 2016年6月14, 15日.

⑩ 本山宗主, 木村俊雄, 入山恭寿, “複合固体電解質/Pt, Au界面で起こるリチウム析出溶解反応の*in-situ* SEM観察”, 電気化学回第83回大会, 2016年3月29~31日.

⑪ 木村健二, 本山宗主, 入山恭寿, “振幅変

調型AFMを用いた単一ナノ粒子の比誘電率測定”, 第63回応用物理学会春季学術講演会, 2016年3月19~21日.

⑫ 本山宗主, 木村俊雄, 入山恭寿, “集電体/LiPON界面におけるLi析出溶解反応の*in-situ* FE-SEM観察”, 第56回電池討論会, 2015年11月11~13日.

⑬ 本山宗主, 木村俊雄, 入山恭寿, “*In-situ* observations of electrochemical Li growth and dissolution on a LiPON electrolyte by high resolution scanning electron microscopy”, 228th ECS Meeting, 2015年10月11~15日.

⑭ 木村俊雄, 本山宗主, 入山恭寿, “*In-situ* SEM observations of Li plating/stripping reactions through Li-Pt alloying on a LiPON electrolyte”, The 66th Annual Meeting of the ISE, 2015年10月4~9日.

⑮ 本山宗主, 木村俊雄, 入山恭寿, “リン酸リチウムオキシナイトライドガラス/金属界面におけるリチウムの核生成・成長過程のその場電子顕微鏡観察”, 第26回東海地区光電気化学研究会・2015年東海地区ヤングエレクトロケミスト研究会合同講演会, 2015年9月26日.

⑯ 本山宗主, 木村俊雄, 入山恭寿, “LiPON/Cu集電体界面におけるLi析出溶解反応のモデル化”, 2015年電気化学秋季大会, 2015年9月11, 12日.

⑰ 木村俊雄, 本山宗主, 入山恭寿, “複合固体電解質/Pt集電体界面で起こるLi析出溶解反応の*in-situ* SEM観察”, 2015年電気化学秋季大会, 2015年9月11, 12日.

⑱ 本山宗主, 江尻誠, 木村俊雄, 入山恭寿, “集電体/LiPON界面におけるLiの核生成・成長過程のモデル化”, 第17回化学電池材料研究会ミーティング, 2015年6月16, 17日.

⑲ 本山宗主, 江尻誠, 入山恭寿, “*In-situ* scanning electron microscope observations of lithium nucleation and growth at solid/solid interfaces for all-solid-state-lithium battery”, 227th ECS Meeting, 2015年5月24~28日.

⑳ 本山宗主, “*In-situ* electron microscope observations of electrochemical Li deposition/dissolution with a LiPON electrolyte”, ISPlasma2015/IC-PLANTs2015, 2015年3月26~31日.

㉑ 江尻誠, 本山宗主, 入山恭寿, “*In-situ* scanning electron microscope observations of charge-discharge reactions on Li metal anode in all-solid-state-lithium battery”, 2014MRS Fall Meeting & Exhibit, 2014年11月30日~12月5日.

㉒ 本山宗主, “*In-situ* scanning electron microscope observations of strain-confined lithium nucleation at electrode/electrolyte interfaces in all-solid-state-lithium battery”, 2014MRS Fall Meeting & Exhibit, 2014年11月30日~12月5日.

㉓ 本山宗主, “リン酸リチウムオキシナイトライド/金属界面におけるリチウムの核生

成・成長過程のその場電子顕微鏡観察”，第45回中部化学関係学協会支部連合秋季大会，2014年11月29～30日。

④ 本山宗主，“走査型電子顕微鏡を用いた全固体リチウム電池負極のその場観察”，日立材料解析新技術セミナー2014，2014年11月27日。

〔図書〕（計1件）

本山宗主，他106名，技術情報協会，“全固体電池のイオン伝導性向上技術と材料、製造プロセスの開発”（2017）。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

本山 宗主 (MOTOYAMA, Munekazu)

名古屋大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：30705752