

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^{1,2,3}, 熊谷 明哉¹, 猪又 宏貴³, 珠玖 仁³, 末永 智一^{1,3}

1, 東北大 AIMR, 2, JST さきがけ, 3, 東北大院

1. はじめに

リチウムイオン二次電池(LIB)は、その高いエネルギー密度から、携帯電話、ノートパソコンなどの携帯電子機器から、ハイブリッド車、電気自動車など大型蓄電池として利用されている。1991年の実用化以来、LIBの電極は、活物質、導電助剤の混合粉末に結着剤を加えて集電箔上に塗布、乾燥した複合電極が用いられている。粉末合剤は、混合物かつ電子・イオン混合導電体であり、電極電気抵抗、イオン伝導経路が不均一である。そのため、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。この課題に対して、活物質をナノ粒子化して、分散性を向上させることが有効であるが、その原因をその場観察して解明した研究例はほとんどない。そのため、電極材料の評価技術として、材料表面の構造だけでなく、充放電特性を可視化する技術が求められる。電極材料表面では経時的に充放電が進行するため、計測の際には、選択的に充放電の生じる領域と時間を制御する必要がある。

そこで、走査型プローブ顕微鏡(SPM)の技術を応用し、局所的な充放電特性を評価可能なナノ電気化学セル顕微鏡を開発した。この顕微鏡は、電解液を充填したナノピペットをプローブとして用いて、ナノスケールの電気化学セルを電池材料表面に形成し、電極材料表面での充放電特性を材料表面の形状情報と共に評価する。この技術を用いて正極材料であるリン酸鉄リチウム

(LiFePO_4 : LFP) 複合材料表面での充放電特性をイメージングにより評価した。

2. 走査型プローブ顕微鏡による LIB 評価の最新動向

SPMによる電池材料評価として、これまで、走査型トンネル顕微鏡(STM)や原子間力顕微鏡(AFM)を利用したナノスケールの構造評価や、充放電後の構造変化に関する報告がなされている¹⁾。また、導電性のカンチレバーを利用したコンダクティブAFMでは、電池材料表面の導電性評価も行われた。このコンダクティブAFMの応用技術として、オークリッジ国立研究所のKalinin教授らは Li^+ の材料内での移動にともなう形状変化を歪み(ストレイン)として捉える電気化学ストレイン顕微鏡(ESM)を開発し、全固体薄膜電池の粒界における Li^+ の局所的な移動度の違いを評価した^{2,3)}。具体的には、カンチレバーを介して局所的に電圧パルス($\pm 15\text{ V}$, $1 \sim 10\text{ Hz}$)を、電池表面に印加することで、電池動作下におけるアモルファスSi負極材料への Li^+ の輸送挙動を評価した。この手法により、粒界領域の歪みが不可逆的に増大し、その分布が広がっていく様子が観測されている。測定後、薄膜電池全体の容量について減少が見られ、粒界での Li^+ の移動が容量の低下に強く関与していると指摘している。このように、SPMを利用した電池材料表面の計測技術により、これまで明らかとされていない電池材料表面のマイクロ・ナノスケールの電気化学特性の解明が期待できる。

3. ナノ電気化学セル顕微鏡の開発

3.1 電気化学セル顕微鏡の特徴

局所的な電気化学特性の評価技術として、1989年にテキサス大学のBard教授らが走査型電気化学顕微鏡(SECM)を開発した⁴⁾。SECMでは、半径10 μm ほどのPtやAuの細線を、ガラスや絶縁性の高分子で封止し、先端部のみ金属を露出させた微小電極をプローブとして用いて、溶液中に参照極を配置し、材料表面の電気化学特性を評価する。STMの液中測定と非常に似ているが、STMでは、トンネル電流をフィードバック信号に利用して、形状を測定するのに対して、SECMでは、計測される酸化還元電流が化学物質の濃度や試料表面の反応性を示し、そのコントラストがイメージングとなる。この手法は、マイクロメートルスケールの空間分解能を有した電気化学測定が可能であるため、試料の局所的な電気化学特性の評価に有効である。我々は、SECMを用いて単一細胞に関して、酸素の消費量を指標とした呼吸活性を行ってきた^{5,6)}。SECMは、局所的な化学物質の濃度プロファイルが取得可能である。しかし、電極の微細化が難しいという課題を抱えている。そこで、ワーウィック大学のUnwin教授らは、2010年に電気化学セル顕微鏡(SECCM)を開発した⁷⁾。SECMとSECCMの概要を図1に示す。SECCMでは、微小電極ではなく、 θ 型のガラスプローブを用いる。このガラスプローブは、通常のPt細線を絶縁処理する微小電極に比べ簡単に作製できる。両方のバレルに電解液を充填したのち、2本のバレル間に電圧を印加し、左右のバレル間を移動するイオン電流の変化からプローブと試料との距離を制御し、一定に保つ。このことで、形成されるメニスカスの大きさを一定に保ちながら電気化学計測を行う。この手法では、試料全体を測定溶液に浸すことなく計測が可能である。そのため、溶液との接触面に酸化膜が形成されるHOPGについて、酸化膜の影響を軽減した計測が行われた⁸⁾。また、サブマイクロスケールでの電気化学計測が可能であるため、従来のSECMでは計測が困難であったPtナノ粒の形状による反応性の違い⁹⁾や、Ptの多結晶の結晶表面による反応性の違い¹⁰⁾についても評価が報告されている。

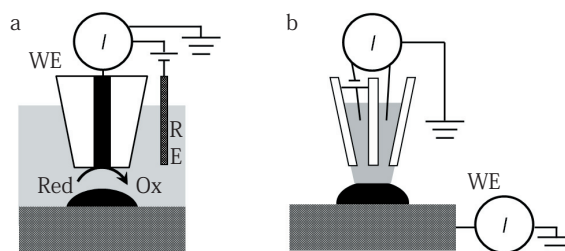


図1 (a) 走査型電気化学顕微鏡 (SECM) と (b) 走査型電気化学セル顕微鏡 (SECCM) の概要図

3.2 ナノ電気化学セル顕微鏡の計測法

我々は、SECCMの高解像度化には、プローブの微細化が必須であると考え、これまでの θ 型キャピラリーではなく、シングルバレルのガラス管を先尖化し、開口径が100 nmのガラスキャピラリーをプローブとして利用した¹¹⁾。この手法では、通常の電気化学セル顕微鏡のように、プローブと試料との距離を、イオン電流を利用して制御することができなくなる。そこで、プローブを試料に近接させ、プローブと試料がメニスカスを介して接触した際に計測される容量電流をトリガー信号として、プローブのアプローチを停止し、容量電流が収まるまで待った(100 ms)のちに計測を行った。測定後に、プローブを2~6 μm ほど上昇させ、次の測定点へプローブを移動させたのちにアプローチを行う。この繰り返しによりイメージングを行った。このようにプローブをホッピングさせるように走査させることで、従来のSPMでは困難とされてきた数 μm の凹凸のある試料についても計測が可能となった。測定時には、試料とナノピペットに配置されたAg/AgCl電極の間にLiの挿入が生じる0.65 Vを印加した。

3.3 ナノ電気化学セル顕微鏡の装置構成

ナノ電気化学セル顕微鏡は、電流増幅器、ピエゾステージ、ステッピングモーター、FPGAボードを搭載したPCにより構成されている(図2)。ナノ電気化学セル顕微鏡では、ナノピペットと試料との距離の制御が重要である。特に、電流の検出に関しては、1 pAほどの電

流を高感度かつ高速で応答する微小電流計測器が必要となる。そのため、パッチクランプ用の電流増幅器（ローパスフィルター 3 kHz）を使用した。ナノピペットの精密な位置制御は、高解像度のイメージングに不可欠な要素の一つである。ピエゾステージに荷重がかかると、ピエゾステージの動きが遅くなり、測定中に生じるピエゾの遅れがイメージングに影響を及ぼす。そのため、XYZ一体型のピエゾステージではなく、試料を乗せたXYステージと、ナノピペットを取り付けたZステージの2つのピエゾステージを利用した。ピエゾステージは可動範囲が狭いほど（使用するピエゾ素子の容量が小さいほど）、共振周波数が高くなり、高速での制御が可能となる。特に、ホッピングするようにプローブを移動させるため、Z方向の移動が測定時間のほとんどを占めている。そのため、高速駆動が可能なZ方向のピエゾステージの選定は重要となる。我々は、Z方向には可動範囲が20 μm のピエゾステージを、XY方向には可動範囲が30 μm のピエゾステージを用いている。

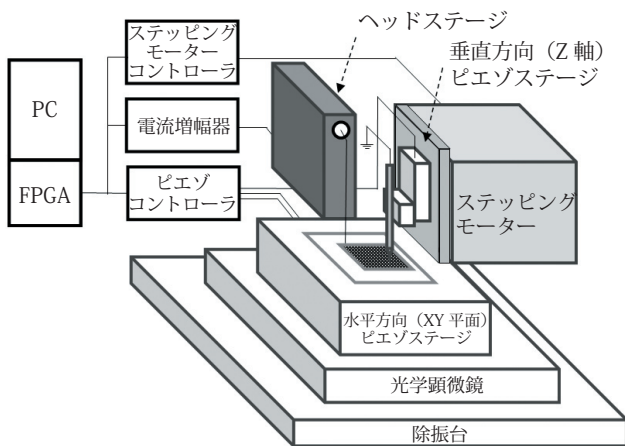


図2 ナノ電気化学セル顕微鏡 (NanoSECCM) の装置概要図

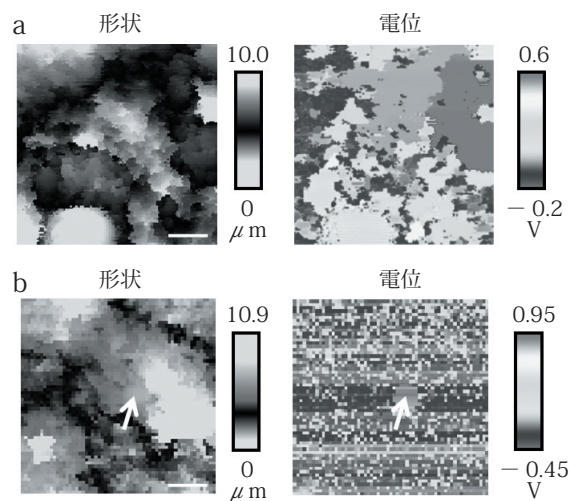
測定の際には、ナノピペットの先端を折らずに、Z方向のピエゾステージの可動域まで移動させる必要がある。そこで、ステッピングモーターとピエゾを連動させて使用し、ナノピペットを試料に自動で近接させる。ステッピングモーターの可動面にZ軸ピエゾステージを固定し、ピエゾステージごとピペットを試料に近接させる。ステッピングモーターはピエゾステージほどの精密

な制御はできないが、数十mmの広い可動域を持つため、ピペットを試料近傍まで移動させるのに適している。

当研究室では、ナノ電気化学セル顕微鏡の制御プログラムを独自に開発している。電流増幅器で計測した容量電流を利用し、ピペットの位置制御を行うには高速で応答可能な制御装置が求められる。Field Programmable Gate Array (FPGA) は事前にプログラムをコンパイルすることで、電子回路を構成できる集積回路である。自由に電子回路を構成できるために並列処理が得意であり、数十 μs レベルでの高速な制御が可能である。また、回路を書き換えが可能であり、装置開発の面でも大きな利点をもつ。FPGAボードはPCにPCIeで接続しており、測定中でも相互にデータ通信が可能である。

3.4 ナノ電気化学セル顕微鏡による電池材料の評価

ナノ電気化学セル顕微鏡による電池材料の評価では、①酸化・還元電流、②電位、③充放電特性のイメージングが可能である。また、イメージング後に、プローブをコンピュータ制御で任意の位置に配置することで、局所的な電気化学測定も可能である。図3 (a) にナノ電気化学セル顕微鏡による形状と、電位のイメージを示す。



(a) 形状と電位イメージ
(b) NanoSECCMによる局所Li⁺脱離後の形状と電位イメージ
イメージサイズ 25 × 25 μm

図3 ナノ電気化学セル顕微鏡 (NanoSECCM) によるLiFePO₄合剤電極表面

LIBの電極活物質上では、材料固有の電位が観測された。一方で、活物質が露出していない導電助剤（アセチレンブラック）上では、アセチレンブラックが分極電極としてふるまうため、電位が一定に収束しない。さらに、ナノ電気化学セル顕微鏡では、プローブを利用することで、局所的に Li^+ を脱離することが可能である。図3(b)に示すように、中心部分で充電を行うと、その部分のみが高い電位を示していることがわかる。

さらに、ナノ電気化学セル顕微鏡を利用することで、充放電の起こる領域と時間を計測者側で制御することが可能であり、各点で充放電を行いながらイメージングを行うことで、充放電特性をマッピングすることもできる。+5 pAの定電流での電位の計測を行ったイメージングの結果を図4に示す。

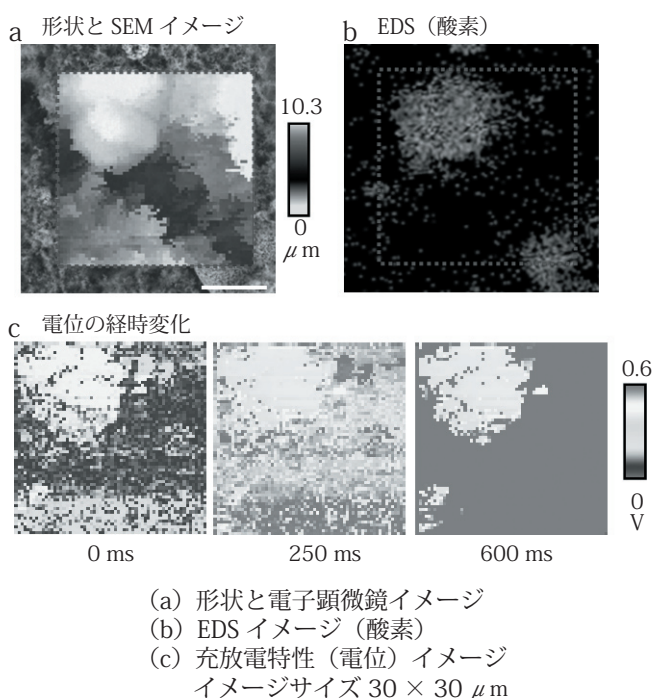


図4 ナノ電気化学セル顕微鏡 (NanoSECCM) による LiFePO_4 合剤電極表面

LFPの合剤電極において、LFP粒子が露出した部分では、一定の電位が観察されるのに関して、アセチレンブラックが分極電極としてふるまうため電位が安定しなかった。このように試料を電解液に浸すことなく、放電

特性を測定可能である。また、試料表面の反応性のみを局所的に捉えることが可能であり、今後、成膜技術を利用した薄膜電池の評価へと応用することで、固液界面でのイオン・電子伝導性の評価へと応用していくことを検討している。

文献

- 1) Kalinin, S. V.; Balke, N., *Adv. Mater.* 2010,22 (35), E193-209
- 2) Balke, N.; Jesse, S.; Morozovska, A. N.; Eliseev, E.; Chung, D. W.; Kim, Y.; Adamczyk, L.; Garcia, R. E.; Dudney, N.; Kalinin, S. V., *Nat Nanotechnol* 2010,5 (10), 749-54
- 3) Balke, N.; Jesse, S.; Kim, Y.; Adamczyk, L.; Tselev, A.; Ivanov, I. N.; Dudney, N. J.; Kalinin, S. V., *Nano Lett.* 2010,10 (9), 3420-5
- 4) Bard, A. J.; Fan, F. R. F.; Kwak, J.; Lev, O., *Anal. Chem.* 1989,61 (2), 132-138
- 5) Yasukawa, T.; Uchida, I.; Matsue, T., *Biophys. J.* 1999,76 (2), 1129-1135
- 6) Shiku, H.; Shiraishi, T.; Ohya, H.; Matsue, T.; Abe, H.; Hoshi, H.; Kobayashi, M., *Anal. Chem.* 2001,73 (15), 3751-3758
- 7) Ebejer, N.; Schnippering, M.; Colburn, A. W.; Edwards, M. A.; Unwin, P. R., *Anal. Chem.* 2010,82 (22), 9141-9145
- 8) Guell, A. G.; Ebejer, N.; Snowden, M. E.; Macpherson, J. V.; Unwin, P. R., *J. Am. Chem. Soc.* 2012,134 (17), 7258-7261
- 9) Lai, S. C. S.; Dudin, P. V.; Macpherson, J. V.; Unwin, P. R., *J. Am. Chem. Soc.* 2011,133 (28), 10744-10747
- 10) Aaronson, B. D. B.; Chen, C. H.; Li, H. J.; Koper, M. T. M.; Lai, S. C. S.; Unwin, P. R., *J. Am. Chem. Soc.* 2013,135 (10), 3873-3880
- 11) Takahashi, Y.; Kumatani, A.; Munakata, H.; Inomata, H.; Ito, K.; Ino, K.; Shiku, H.; Unwin, P. R.; Korchev, Y. E.; Kanamura, K.; Matsue, T., *Nat Commun* 2014,5