ナノ電気化学セル顕微鏡を用いた電極表面の局所電気化学測定

熊谷明哉^{1,2}・高橋康史^{3,4}・三浦千穂²・渡邊徹弥²・猪又宏貴²棟方裕一⁵・珠玖 仁²・金村聖志⁵・末永智一^{1,2}¹東北大学原子分子材料科学高等研究機構 ☎ 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2 丁目 1-1²東北大学大学院環境科学研究科 ☎ 980-0845 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6³金沢大学理工研究域電子情報学系 ☎ 920-1192 石川県金沢市角間町⁴JST-さきがけ ☎ 332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8⁵首都大学東京大学院都市環境科学研究科 ☎ 192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1

(2016 年 8 月 9 日受付 ; 2016 年 8 月 19 日掲載決定)

Localized Electrochemical Analyses on Electrodes Using by Nano-Scanning
Electrochemical Cell MicroscopyAkichika KUMATANI^{1,2}, Yasufumi TAKAHASHI^{3,4}, Chiho MIURA², Tetsuya WATANABE², Hirotaka INOMATA²,
Hirokazu MUNAKATA⁵, Hitoshi SHIKU², Kiyoshi KANAMURA⁵ and Tomokazu MATSUE^{1,2}¹Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577²Tohoku University, 6-6 Aramaki Aoba, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-0845³Division of Electrical Engineering and Computer Science, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa, Ishikawa 920-1192⁴PRESTO, JST, 4-1-8 Honcho, Kawaguchi, Saitama 332-0012⁵Tokyo Metropolitan University, 1-1 Minami Ohsawa, Hachioji, Tokyo 192-0397

(Received August 9, 2016 ; Accepted August 19, 2016)

Scanning electrochemical cell microscopy with a single barrel nanopipette (nanoSECCM), which is one of scanning electrochemical microscope (SECM) families, is a powerful tool for analyzing electrochemical activities (e.g. redox reaction and lithium-ion (de) intercalation processes) at localized area. A glass nano-pipette is used as a probe of nanoSECCM filled with electrolyte and a reference electrode. As the pipette is in proximity of sample surface, a meniscus is created. Through the meniscus, electrochemical activities can be obtained at localized area on the sample. Further, as the pipette scans the sample surface, electrochemical activities can be also visualized. Our experiments demonstrate that nanoSECCM is applicable to investigation of current response related to lithium-ion transport, redox cycling on various types of electrodes.

KEYWORDS : SPM, SECM, lithium-ion batteries, electrochemistry, redox cycling

1. は じ め に

近年、燃料電池やリチウムイオン電池に代表される電気化学反応を利用したエネルギー変換・蓄電デバイスの開発が盛んに行われている。それらデバイス機能性のさらなる効率化には、従来のバルク体を用いた電気化学評

価に留まらず、電極表面で起こる不均一な電気化学反応をサブマイクロメートルより高い分解能で定量的な計測評価法を確立する必要がある。それにより、電極材料の結晶方位や結晶粒界および表面構造が電気化学反応に及ぼす影響を精緻に分類することが可能となり、高機能性を発現する要因の特定につなげ、材料の設計指針にフィードバックすることができる。近年、サブマイクロメートル以下の電極反応計測手法として走査型プローブ顕微鏡 (SPM) を用いる研究が報告されている。一例とし

て、米オークリッジ国立研究所の Kalinin らにより開発された電気化学ストレイン顕微鏡 (Electrochemical strain microscope: ESM) がある。ESM においては、測定試料表面に探針を接触させ周期的な電圧パルスを印加することで試料内のイオンを誘起させ、表面形状に歪み (ストレイン) を生む。その歪みをイオン輸送特性として測定する。ESM は既に全固体型リチウムイオン電池における正極および負極表面に応用され、全固体電池の動作前後で電極の結晶方位と粒界におけるイオン輸送の変化をナノメートルスケールの分解能で評価し、それらが電池特性に及ぼす影響を明らかにしている^{1,2)}。また、電気化学反応を電流応答として直接評価可能な SPM 技術として、米テキサス大学の Bard らにより開発された走査型電気化学顕微鏡 (Scanning electrochemical microscope: SECM)³⁾ による評価法も注目されている。SECM においては、半径数マイクロメートルほどの金属細線をガラスなどの絶縁体で封止した微小電極を探針として用い、電解液に浸漬させた試料と探針間で局所的に起こる酸化還元電流を電極表面の反応性として捉える。電気化学反応を直接捉えることが可能であるが、試料全体を電解液に浸漬させ測定を行うため、試料表面で起こる局所的な電気化学反応を捉えることは困難であった。近年、英ウォーリック大学の Unwin らは微小電極に代わり θ 型のガラスナノピペットを探針と用いる走査型電気化学セル顕微鏡 (Scanning electrochemical cell microscope: SECCM) の開発に成功した⁴⁾。SECCM においては、ピペットと測定試料間に微小なメニスカス (セル) を形成させ、この微小セル構造を用いて、電極表面のみで起こる局所的な電気化学反応の計測を可能とした。また、ピペットの各側に電解液と参照極を充填し、両参照極間を流れるイオン電流を一定に保持するようにピペットの高さを制御することで一定体積のセルを介しての測定を可能としている。Pt の多結晶薄膜表面の電極反応の不均一性や単一の金属・半導体カーボンナノチューブまたは、グラフェンの反応性の違いなどを、高空間分解能を持った顕微鏡測定で捉えることにより、電気化学反応に関する局所的な議論が可能となり始めている^{5~7)}。我々は、空間分解能をさらに高め、ナノメートルスケールにて起こる局所的な電気化学反応を捉えるため SECCM のナノピペットを従来の θ 型に替わり、単一バレルで作製し先端径の微細化を実現したナノ電気化学セル顕微鏡 (Scanning electrochemical cell microscopy with a single barrel nanopipette: nanoSECCM) を開発した⁸⁾。ナノ電気化学セル顕微鏡は、通常の SECCM とは違い、メニスカス形成時に計測される容量電流を検出することにより高さを制御している。また、開口径 50 nm 以下のピペット作製にも

成功しており、高分解能を持つ電気化学反応の測定技術となっている。

本研究では、局所的な電気化学反応を捉え、それを可視化するナノ電気化学セル顕微鏡を用いて、電極表面で起こる局所的な電気化学反応：酸化還元反応とリチウムイオンの挿入・脱離、これらにともなう電流応答の局所測定とその不均一性の可視化を行うことを目的とした。酸化還元反応の局所測定には、HOPG 電極を劈開して得たグラファイト表面のエッジ・ベール面における反応性の局所測定と可視化をピペット内の電解液に溶解させたルテニウムイオンの酸化還元反応を利用して行った。劈開により、グラファイト表面には、エッジが形成されやすく、次世代のエネルギー材料として研究が盛んなグラフェンの特異な電気化学特性^{9,10)}の要因解明につなげることを目的としている。また、リチウムイオンの挿入・脱離にともなう電流応答の検出には、リチウムイオン電池の正極材料として一般的に用いられるリン酸鉄リチウム (LiFePO_4) の二次粒子を混合した合剤複合電極を用いた。この電極表面で起こるリチウムイオンの伝導経路を検証することにより、実用電極の表面で起こるリチウムイオンの脱離・挿入過程とその反応性を検証した。これらの測定結果から、サブマイクロメートルスケールでおこる電気化学反応の検証にナノ電気化学セル顕微鏡は有効な計測技術であることがわかった。本論文では、ナノ電気化学セル顕微鏡による局所的な電気化学反応の測定と電極表面で起こる反応性の可視化結果を解説する。

2. 実験手法

2.1 ナノ電気化学セル顕微鏡：測定系の構築

ナノ電気化学セル顕微鏡の概略図を Fig. 1 に示す。測定に用いたナノピペットは、ボロシリケートガラスキャピラリー (外形 1.00 mm, 内径 0.78 mm; GC150F-10,

Fig. 1. (color online). A schematic diagram of nanoSECCM and micrographs of a glass nanopipette with 100 nm in a diameter (inserted).

Fig. 2. (color online). (a) A schematic diagram of $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ on graphite sample through a meniscus by nanoSECCM. (b) LSV result on the cleaved graphite sample. (c) NanoSECCM images at -450 mV (vs. Ag/AgCl): Electrochemical (left) and topographical information (right).

Harvard Apparatus) を CO_2 レーザーブラー (model P-2000, Sutter Instruments) により先尖化し作製した。グラファイト試料の測定には、 $1 \mu\text{m}$ 程度、リン酸鉄リチウムを混合した合剤複合電極試料の測定には、 100 nm 程度の開口径を持つピペットを用いた。電解液には、グラファイト試料の場合、 KCl が 25 mM 溶解したリン酸緩衝整理食塩水 (PBS) に $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ を加え、 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ の濃度が 5 mM となるよう調整した電解液を用いた。合剤複合電極には、 3 M LiCl と 3 M KCl 水溶液を用いた。ともに参照極は、 Ag/AgCl 線を用い、参照極と電解液をナノピペットに充填したものをナノ電気化学セル顕微鏡の探針として用いた。探針の試料へのアプローチは、グラファイト試料ではルテニウムイオンが還元する電位： -450 mV (vs. Ag/AgCl)、合剤複合電極ではリン酸鉄リチウムからリチウムが脱離する電位： 650 mV (vs. Ag/AgCl) を印加し、メニスカスの形成を行った。このメニスカスを介して、電気化学測定としてリニアスイープボルタンメトリー (Linear Sweep Voltammetry: LSV) (掃引速度： 100 mV/s) とサイクリックボルタンメトリー (Cyclic Voltammetry: CV) (掃引速度： 10 mV/s) を行い、各電極試料表面における電気化学特性の評価を行った。また、探針を走査することで電極表面における電気化学反応に起因する電流応答の可視化を行った。

2.2 試料作製

測定に用いた電極試料は、各々以下の手順で作製した。グラファイト電極は、HOPG (アライアンスバイオシステムズ) を剥離し、 SiO_2 基板上に転写した。リン酸鉄リチウム二次粒子を混合した複合合剤電極は、導電助剤であるアセチレンブラック (AB) と結着剤であるポリ塩化ビニルデン (PVdF) を $92:4:4 \text{ wt}\% = \text{LiFePO}_4:\text{AB}:\text{PVdF}$ にて混合し、 N -メチル-2-ピロリドンにてスラリー化したものを Al 集電膜の上に塗布し

合剤複合電極を作製した^{8,11,12)}。

3. 結果と考察

はじめに、ナノ電気化学セル顕微鏡の探針と電極表面に形成されるメニスカスを介し、グラファイト電極表面で起こる電気化学反応を検証した。電極の反応性を示す指針として、電解液に含まれる $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ の酸化還元反応 (1) を利用した (Fig. 2. (a))。

メニスカス形成時に探針を試料表面で固定し、グラファイト表面で起こる LSV 測定を行った結果を Fig. 2. (b) に示す。 0 V からカソード方向に電極電位を掃引すると、 -200 mV 程度からルテニウムイオンの 3 価から 2 価への還元反応にともなう電流応答が検出された。また、得られた LSV 結果はメニスカスにより電極の反応面積が制限されており、微小電極で得られるシグモイド型となった¹³⁾。次に、 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ が十分還元可能な電位： -400 mV (vs. Ag/AgCl) を参照極に対して印加させ、ナノ電気化学セル顕微鏡で試料表面の反応性を可視化した。Fig. 2. (c) に同時取得した電気化学応答に起因した電流応答像 (左) と形状像 (右) を示す。劈開により得られたグラファイト表面の平坦性が高くナノ電気化学セル顕微鏡の高さ分解能 (5 nm) 以下の領域が多いため、形状像からは、表面構造に起因する高さ情報はほとんど得られなかった。一方で、 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ の還元応答に起因する電流応答像を見ると直線状に電流応答が低く観測された。これは、劈開によって生成されたグラファイト表面上のエッジにおける反応性を検出し、その反応性が他の領域 (ベール面) と比較し高いことを示唆している。エッジにおける高い反応性が観測された要因として、酸化還元反応に用いたメディエーターの酸化還元電位とグラファイトの状態密度の相関が考えられる^{7,14,15)}。 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ の酸化還元電位は、グラファイ

Fig. 3. (color online). (a) A schematic diagram of lithium-ion (de) intercalation processes on LiFePO₄ electrodes through a meniscus by nanoSECCM. (b) CV results on LiFePO₄ particles by a nanopipette containing either 3M LiCl or 3M KCl. (c) NanoSECCM images at 650 mV (vs. Ag/AgCl), 20×20 μm: Electrochemical (left) and topographical information (right)-particles circled are active and particles dashed are inactive for lithium-ion deintercalation process.

トもしくはグラフェンのフェルミ準位における状態密度を反映することがわかっている^{7,15)}。グラフェンの状態密度を考慮すると、エッジがアームチェア構造を有しているときに状態密度がジグザグ構造のエッジやベール面と比較し高くなる^{16,17)}。したがって、本測定で得られた結果は、グラファイトのエッジにおける電気化学的な反応性の高さを可視的に示したと考えられる。

次に、リチウムイオン電池の正極材料として多くの研究がなされているリン酸鉄リチウムを混合した合剤複合電極を用いて、測定電極材料内のイオン輸送をナノ電気化学セル顕微鏡で評価した (Fig. 3. (a))。この測定に利用したリチウムイオンの挿入・脱離の反応式を(2)に示す。

ナノピペットを電極に接触させ、メニスカスを形成した状態にて、CV測定を行うと Fig. 3. (b) に示すようなリチウムイオンの脱離・挿入にともなう電流応答が、各々 650 mV, 200 mV (vs. Ag/AgCl) 付近で観測された。観測された電位は過去の文献の値と一致している¹⁸⁾。また、電解液を KCl に替え、同様の測定を行ったところ、先程の電流ピークは観測されなかった。したがって、ナノ電気化学セル顕微鏡を用いることで、電極表面上で起こるリチウムイオンの挿入・脱離過程に起因した電流応答を捉えることが可能であることがわかる。

次に、リン酸鉄リチウムからリチウムイオンが脱離する 650 mV (vs. Ag/AgCl) において電極表面のナノ電気化学セル顕微鏡像を取得した (Fig. 3. (c), 左: 電流応答像, 右: 形状像)。形状像から電極表面に LiFePO₄ の二次粒子の存在が確認できる。この領域の電流応答像を見ると枠線で囲まれた二次粒子表面では、大きな電流応答が確認でき、一方で、破線の二次粒子は、1. 電極表面に粒子が完全に露呈していない、2. 集電体までにイ

オンまたは電子伝導経路が断線されている、3. 電極内部のみに高抵抗である、このような要因が考えられ、その結果、粒子上と思われる領域であっても大きな電流応答を検出されなかったと考えられる。このように、ナノ電気化学セル顕微鏡を用いることで電極表面におけるリチウム伝導の不均一性と電流経路の検証が可能であり、高機能な電池の材料設計指針と電極構造の提案が可能となる。

4. ま と め

ナノ電気化学セル顕微鏡の局所電気化学測定を用いることで、電極表面でおこる反応性をサブマイクロメートルスケールで評価することに成功した。グラファイト電極表面では、ルテニウムイオンの酸化還元反応を利用しエッジ領域において高い電気化学反応性を検出・可視化した。また、リチウムイオン電池の正極材料表面においては、リチウムイオンの挿入・脱離における電流応答に起因する電流値を検出することで電極表面におけるイオン伝導経路の不均一性が明らかになった。ナノ電気化学セル顕微鏡は局所的な電気化学反応を直接評価することが可能であり、様々なエネルギーデバイスの検証に有効である。

謝 辞

本研究は、科学研究費補助金 (16H06042, 15H05422, 15K13263, 16H00885), 独立行政法人科学技術振興機構 (先端計測分析技術・機器開発プログラム, 先端的低炭素化技術開発 ALCA: 蓄電デバイス) および東北大学附置研究所若手アンサンプルプロジェクトの助成を得て行われた。

文 献

- 1) N. Balke, S. Jesse, A.N. Morozovska, E. Eliseev, D.W. Chung, Y. Kim, L. Adamczyk, R.E. García, N. Dudney and S.V. Kalinin : *Nat. Nanotechnol.* **5**, 749 (2010).
- 2) N. Balke, S. Jesse, Y. Kim, L. Adamczyk, A. Tselev, I.N. Ivanov, N.J. Dudney and S.V. Kalinin : *Nano Lett.* **10**, 3420 (2010).
- 3) A.J. Bard, F.R.F. Fan, J. Kwak and O. Lev : *Anal. Chem.* **61**, 132 (1989).
- 4) N. Ebejer, M. Schnippering, A.W. Colburn, M.A. Edwards and P.R. Unwin : *Anal. Chem.* **82**, 9141 (2010).
- 5) B.D.B. Aaronson, C. -H. Chen, H. Li, M.T.M. Koper, S.C.S. Lai and Patrick R. Unwin : *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 3873 (2013).
- 6) A.G. Güell, K.E. Meadows, P.V. Dudin, N. Ebejer, J.V. Macpherson and P.R. Unwin : *Nano Lett.* **14**, 220 (2014).
- 7) A.G. Güell, A.S. Cuharuc, Y.-R. Kim, G. Zhang, S. Tan, N. Ebejer and P.R. Unwin : *ACS Nano* **9**, 3558 (2015).
- 8) Y. Takahashi, A. Kumatani, H. Munakata, H. Inomata, K. Ito, K. Ino, H. Shiku, P.R. Unwin, Y.E. Korchev, K. Kanamura and T. Matsue : *Nat. Commun.* **5**, 5450 (2014).
- 9) Y. Wang, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, C. Wang, M. Chen and Y. Chen : *J. Phys. Chem. C* **113**, 13103 (2009).
- 10) D.A.C. Brownson, D.K. Kampouris and C.E. Banks : *J. Pow. Sour.* **196**, 4843 (2011).
- 11) D.Y.W. Yu, C. Fietzek, W. Weydanz, K. Donoue, T. Inoue, H. Kurokawa and S. Fujitani : *J. Electrochem. Soc.* **154**, A253 (2007).
- 12) H. Nakano, K. Dokko, S. Koizumi, H. Tannai and K. Kanamura : *J. Electrochem. Soc.* **155**, A909 (2008).
- 13) M.E. Snowden, A.G. Güell, S.C.S. Lai, K. McKelvey, N. Ebejer, M.A. O'Connell, A.W. Colburn and P.R. Unwin : *Anal. Chem.* **84**, 2483 (2012).
- 14) C.M.A. Brett and A.M.O. Brett : *Electrochemistry*, Oxford Univ. Press (1993).
- 15) I. Heller, J. Kong, K.A. Williams, C Dekker and S.G. Lemay : *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 7353 (2006).
- 16) K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus : *Phys. Rev. B* **54**, 17954 (1996).
- 17) Y. Kobayashi, K. Fukui, T. Enoki, K. Kusakabe and Y. Kaburagi : *Phys. Rev. B* **71**, 193406 (2005).
- 18) C.H. Mi, X.G. Zhang and H.L. Li : *J. Electroanal. Chem.* **602**, 245 (2007).