

Application News

No. S41

表面観察

二次電池における SPM-8100FM と電気化学溶液セルを用いた 電解液中負極近傍の添加剤層の可視化

はじめに

鉛蓄電池やリチウムイオン電池に代表される二次電池の充放電性や耐久性等の性能は、電解質に添加剤を加えることで向上が行われています。しかし、これまで添加剤がどのように電池性能の向上に寄与しているか未だ明らかになっていません。添加剤の寄与を解明する上では、電解液中の負極近傍での界面状態を観察することが重要です。本報では、SPM-8100FM と電気化学溶液セルを用いた鉛蓄電池負極鉛近傍の断面イメージングにより、リグニン-鉛 (Pb) 層の可視化に初めて成功したことを報告します。高分解能走査型プローブ顕微鏡 SPM-8100FM は、周波数変調方式 (FM) を採用したことにより、従来の AFM に比べて微小な力を検出することができます。

Akinori Kogure, Takenao Fujii

鉛蓄電池

鉛蓄電池は、高い安全性、広い稼働温度範囲、大電流の放電などの特長をもつ二次電池です。このため、無停電電源装置や公共施設の非常電源、アイドリングストップ自動車の起動用電池などに広く利用され、社会基盤に欠かせないものとなっています。一方で電池性能の劣化の原因となるサルフェーションが発生することが課題として知られています^{1), 2)}。サルフェーションの模式図を図1に示します。サルフェーションとは、放電によって生じた硫酸鉛が負極上で結晶化・硬化してしまうことです。これを軽減させるために電解液である希硫酸に添加剤が加えられています。スルホン化リグニン³⁾ (以下、リグニン) は代表的な添加剤ですが、これまでリグニンがどのように電気化学反応とサルフェーションの軽減に寄与しているかについてコンタクトモードAFMによる観察が報告されているものの、未だ明らかになっていません。

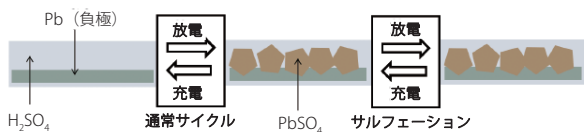


図1 負極とサルフェーションの模式図

SPM-8100FM

SPM-8100FMを図2に示します。本装置は、周波数変調方式 (FM方式) を採用し、大気中・溶液中でのノイズを従来比 1/20 に低減したことにより、高分解能観察測定を実現させています。



図2 高分解能走査型プローブ顕微鏡 SPM-8100FM

結果と考察

初期還元反応後 (電池として初期状態) の負極鉛 (Pb) 近傍の断面イメージング像を図3と図4に示します。本像は試料を断面方向から見た画像であり、画像上が電解液である希硫酸側、画像下側の明から暗に変化した位置が Pb 表面です。探針が力 (斥力) を検出した箇所を明るく表示しています。

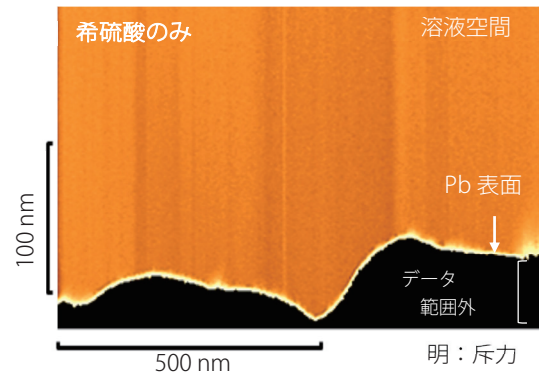


図3 希硫酸のみ 負極 (Pb) 近傍の断面イメージング像

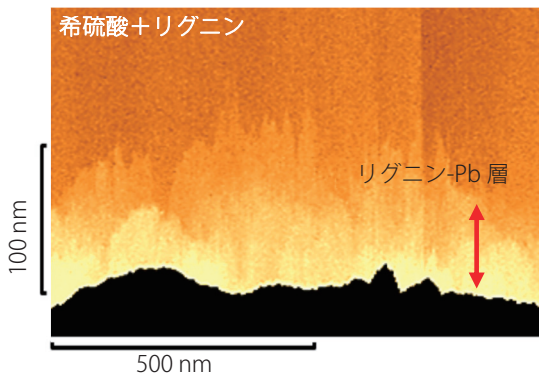


図4 希硫酸+リグニン 負極 (Pb) 近傍の断面イメージング像

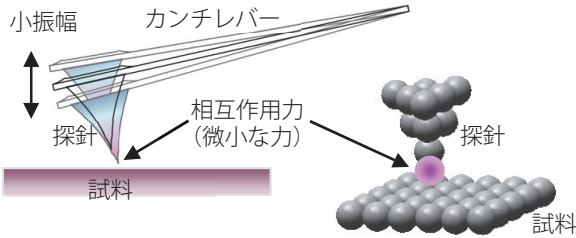
図3の希硫酸のみの場合、Pb 表面上に特徴的なコントラストは認められません。一方、図4の希硫酸+リグニンの場合、Pb 表面上に特徴的なコントラスト (図中赤矢印) が認められます。希硫酸のみの場合には存在しないため、この層がリグニン-Pb層であり、サルフェーションの低減に寄与していると考えられます。このリグニン-Pb層の明るいコントラストは探針が層内に侵入したことを示しており、リグニン-Pb層が柔らかい状態で Pb 表面に吸着していることも同時に示しています (鉛は探針よりも硬いため、内部に侵入することができません)。

まとめ

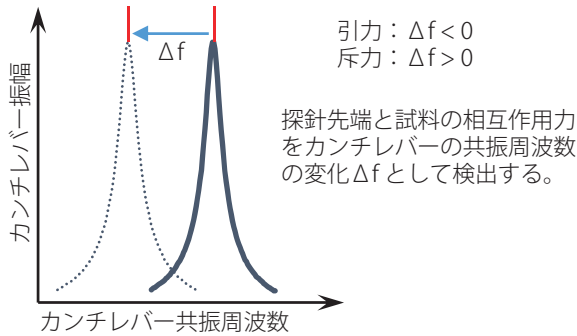
SPM-8100FM と電気化学溶液セルを用い、希硫酸中で Pb 近傍の断面イメージングを行い、初期還元反応時後の Pb 表面に 50 nm から 100 nm の厚みを持ったリグニン-Pb層を初めて可視化することができました。電解液中での断面イメージングによる解析は他の二次電池や金属の腐食防食過程の解析への応用も期待できます。

■ 原理

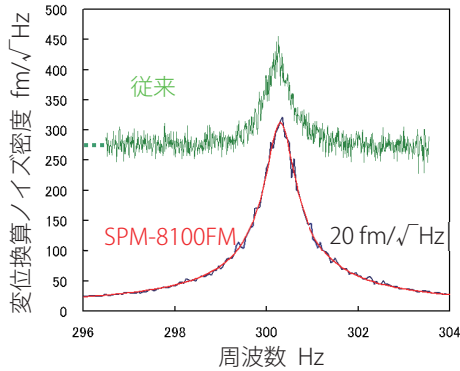
周波数変調方式 (FM 方式) の模式図を図 5 に示します。従来の振幅変調方式 (AM 方式) とは異なり、FM 方式は探針-試料間の相互作用力をカンチレバーの共振周波数の変化 Δf として検出します。SPM-8100FM は変位換算ノイズ密度を $20 \text{ fm}/\sqrt{\text{Hz}}$ 以下に抑えることで、カンチレバー振幅を従来よりも小さくすることができます。これにより、大気中、溶液中で 20 倍以上の高感度で力を検出することができます。



(a) 探針と試料の間に働く相互作用力



(b) 微小な力による共振周波数の変化 Δf



(c) 共振周波数と変位換算ノイズ密度

図 5 FM 方式の模式図

断面イメージングの原理を図 6 に示します。探針と試料の距離 (Z 方向) を変えながら、その際に探針が受ける力を Δf としてフォースカーブ法により測定します。これを X 方向に連続スキャンすることで、試料表面近傍の断面イメージングができます。探針が受ける力の強弱は画像中のコントラストで表されます。

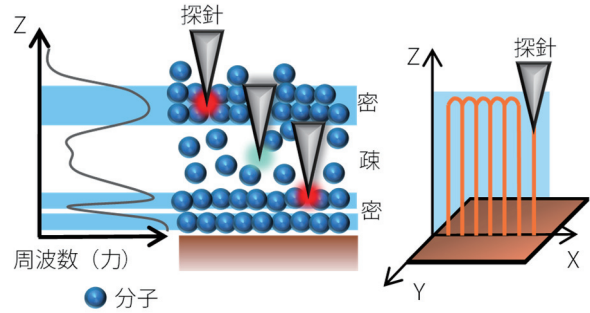
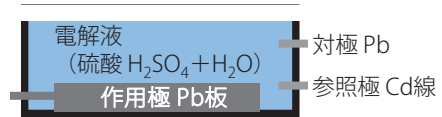


図 6 断面イメージングの原理

■ 実験

電気化学溶液セル

本実験のために製作した電気化学溶液セルと反応式を図 7 に示します。負極にあたる作用極 Pb 板は硫酸水溶液 (希硫酸) 中に置き、対極は Pb 線、参照極はカドミウム (Cd) 線です。作用極 Pb 板に印加する電圧を掃引して酸化 (放電) と還元 (充電) を行うことができます。



充電⇔放電

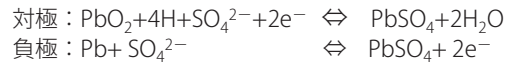


図 7 電気化学溶液セルと反応式

添加剤スルホン化リグニン³⁾

図 8 に添加剤スルホン化リグニン (リグニン) の構造を示します。希硫酸中でリグニンはリグニン-Pb として存在し、界面活性剤とイオン交換樹脂として働き、電池性能の改善が期待されます。

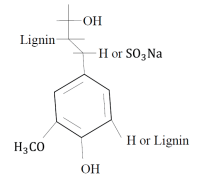


図 8 添加剤 リグニンの構造

実験は、電解液として、『希硫酸のみ』と『希硫酸+リグニン』の 2 つを用意しました。それぞれを Pb 板を設置した電気化学溶液セルに満たし、初回の電圧掃引を行い、その還元反応後における Pb 板と電解液の界面の断面イメージングを行いました。

参考文献

- 1) K. Hirakawa, S. Takahashi, M. Morimitu, Y. Yamaguchi, Y. Nakayama, YUASA-JIHO, 87 (1999) pp.42-46
- 2) S. Obuchi, M. Kyo, S. Inagaki, T. Takeuchi, H. Wada, Yuasa Technical Report, 2 (2016) pp.15-21
- 3) 日本電池株式会社: "最新実用 2 次電池 その選び方と使い方", (1995) pp.213-2

本報は、2018 年日本表面真空学会学術講演会 ポスターセッション 渡邊琢仁^{*1}、平井信充^{*2}、小暮亮雅^{*3}、木村宗弘^{*1} で発表した内容を改変したものです。

- *1 長岡技術科学大学
- *2 鈴鹿工業高等専門学校
- *3 島津テクノリサーチ

本書に掲載されている会社名、製品名、サービスマーク、およびロゴは、各社の商標および登録商標です。なお、本文中には TM、®マークを明記していない場合があります。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行: 2019 年 7 月

島津コールセンター ☎ 0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。