

腐食や電池反応を解明する 電解液中における電気力分布の可視化

小暮 亮雅、山崎 賢治、藤井 岳直

ユーザーベネフィット

- ◆ 従来の走査型プローブ顕微鏡では不可能であった電解液中の電気力分布の測定・可視化ができます。
- ◆ 腐食防食や電池の分野で利用でき、電気自動車をはじめとする新エネルギー開発に役立ちます。

■はじめに

電池・ICチップ・メモリなど材料や物質の電位を利用したシステムは私たちの日常を支えています。走査型プローブ顕微鏡 (SPM/AFM) では、試料表面の電位を測定する Kelvin Probe Force Microscope (KPFM) 法がよく用いられていますが、電気化学反応が発生する電解液中では利用することができませんでした。今回、電気力測定：Electrostatic Force Microscope (EFM) を応用した『EFM-Phase-ZXY測定』を確立し、電解液中における電気力分布の可視化に成功したことを報告します。

■超純水と NaCl水溶液中におけるマイカ基板の電気力分布

マイカ基板表面の電気力の可視化例を図1に示します。今回用いた白マイカ ($KAl_2SiAl_3O_{10}(OH)_2$) の表面はマイナスの電荷を有しており、そのマイナス電荷は溶液中のイオンによって中和されることが知られています。このマイカ表面の電荷分布・密度をEFM-Phase-ZX測定にて可視化しました。

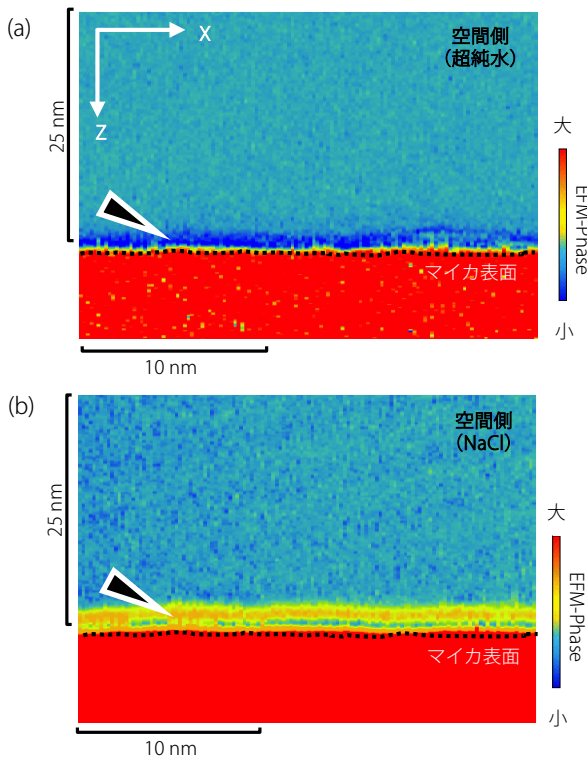


図1 マイカ基板上のEFM-ZX像
(a)超純水 (b)1 mol/L NaCl

図1は試料を断面方向から観たEFM-ZX像で、画像上が空間側 (超純水/NaCl)、黒点線位置がマイカ表面です。超純水中の図1(a)では、空間と試料表面の間に青色の層 (矢印) が確認できます。1 mol/LのNaCl水溶液中の図1(b)では、(a)の青色の層が消え、オレンジ色と水色の2層 (矢印) が確認できます。この層の変化はマイカ表面の電荷分布を示しており、溶液中のNa⁺イオンによってマイカ表面が中和された電気二重層を可視化したものと考えています。

■NaCl水溶液中のガラスとAu蒸着膜上の電気力分布

図2に50 mmol/L NaCl水溶液中におけるガラスとAu蒸着膜上のEFM-Phase-ZXY測定結果を示します。図2(a)は、ZXY測定で同時取得した形状像 (XY像) で、ガラス上に蒸着したAu膜との段差が観察できています。図2(b)は、この形状像の白点線ラインのEFM-ZX像です。図2(c)、(d)はガラスとAu上のZX像の拡大です。ガラス上に黄色の層 (矢印) が得られていますが、Au上には認められません。この矢印層はガラスの帯電由来だと考えられます。

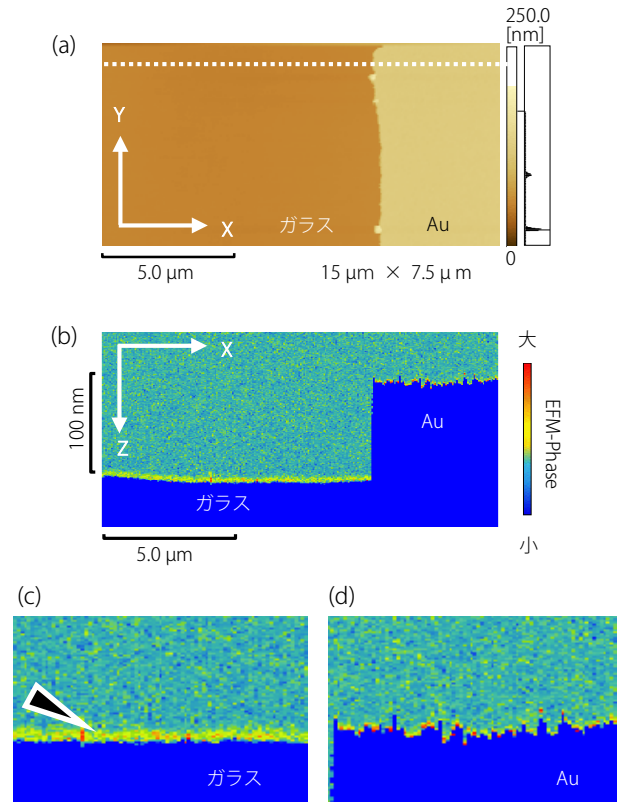


図2 ガラスとAu蒸着膜上の電気力の可視化
(a)形状像 (b)EFM-ZX像 (c) (d)EFM-ZX像拡大

■ NaCl水溶液中の銅板上の電気力分布

腐食や電池反応により近い試料系を模して、市販銅板・50 mmol/L NaCl水溶液中のEFM-Phase-ZXY測定結果を図3に示します。図3(a)は銅板の形状像、図3(b)は銅板表面から25 nm空間へ離れたZ位置でのEFM-XY像、図3(c)は図3(b)で示した白点線ラインでのEFM-ZX像です。形状像に矢印で示す腐食ピットのような孔が認められ、その孔を起点に周囲と電気力の異なるエリアが図3(b)で測定できました。また、明確な孔がない箇所でも同様の電気力分布が確認できています。さらに図3(c)では電気力が20~40 nmほど空間側へも影響を及ぼしている様子が見て取れます。これらの画像で得られている電気力分布は、腐食や電池反応における反応場を示していると考えています。

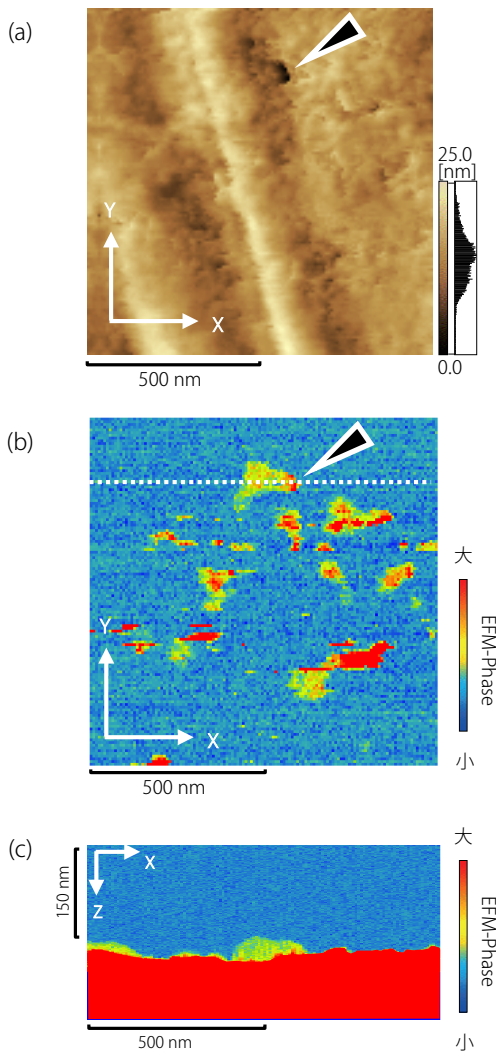


図3 銅板の形状と電気力の可視化
(a)形状像 (b) EFM-XY像 (c) EFM-ZX像

■ EFM-Phase-ZXY

SPM/AFMでは、試料表面の電位を測定するKPFM法がよく知られています。KPFM法はその原理上、探針-試料間にDC印加を必要とするため、電気学反応が発生してしまう電解液中では利用することができませんでした。

今回、電解液中の電気力分布を可視化するために、『EFM-Phase-ZXY測定』を確立させました。この測定はSPM/AFMのEFMの原理を応用し、電気力によって生じるカンチレバーの位相遅れ(Phase)を検出しています。KPFMとEFM-Phase測定の特徴を表1にまとめます。EFM-Phaseは、測定できる環境に制限が無く、ZXYの3次元測定できることが大きな特長ですが、KPFMと異なり得られる値(画像)はその画像内の相対比較になることが留意すべき点です。ZXY測定とそこから得られる空間分布の可視化については、アプリケーションニュースNo. S47とNo. S49に詳しく記載しています。

表1 KPFMとEFM-Phaseの特徴

	環境	値	次元
KPFM	真空	表面電位	XY
	大気		
EFM-Phase	真空	電気力起因の位相遅れ (EFM-Phase)	ZXY
	大気		
	無極性溶媒	相対比較	
	極性溶媒 電解液中		

特許出願中：特願2020-171569

■ 装置構成

今回の測定の装置構成と接続図を図4に示します。SPM-8100FMに高性能広帯域デジタルロックインアンプ(エヌエフ回路設計ブロック社製 LI5660)を外部接続しています。

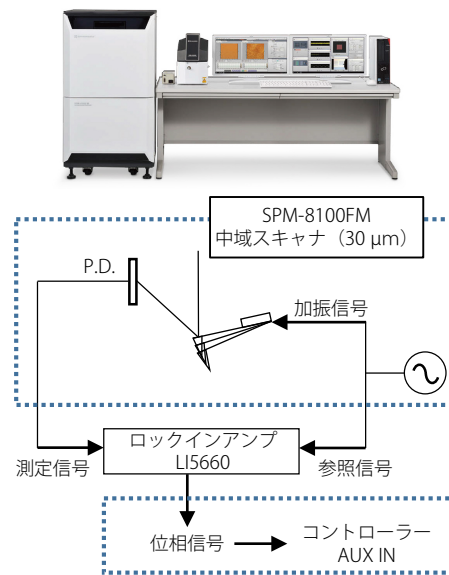


図4 SPM-8100FMとロックインアンプの接続図
(点線内はSPM-8100FMの標準構成)

■ まとめ

極性溶媒中でも電気力分布を測定・可視化できるEFM-Phase-ZXY測定を確立しました。本測定は腐食防食や電池の分野で利用でき、電気自動車をはじめとする新エネルギー開発に役立ちます。