

掲示板

第 53 回表面分析研究会報告

2019 年 7 月 1 日～2 日の二日間にわたり、多摩永山情報教育センター（東京都多摩市）にて「第 53 回表面分析研究会」が開催された。Operando 測定をテーマとしたテーマ講演 3 件がおこなわれたほか、依頼講演・一般講演 9 件の講演があった。今回は特に SASJ 会員の若手のメンバーに対する依頼講演 5 件をおこなうなど、若手会員の講演が多く、議論の活発化が図られた。

テーマ講演のレジメ 2 件を下記に紹介する。なお、このほかに京都大学瀬木利夫先生による講演「大気圧 MeV-SIMS の開発と固液界面分析」がおこなわれており、本誌 26 巻 3 号にエクステンディッド・アブストラクトを掲載したので併せて参照されたい。

(編集委員会)

1. 「コンフォーカル光学系を用いたリチウムイオン二次電池のオペランド観察」

講演者 矢口 淳子（レーザーテック株式会社）

ECCS 装置の概要

ECCS (Electro Chemical reaction visualizing Confocal System : 電気化学反応可視化コンフォーカルシステム) は、白色光をサンプルに照射し合焦点から反射した光を RGB に分け、それらの強度を検出している。観察部位の状態変化によって反射率や吸収率が異なることを利用して、サンプルの変化を色調の変化としてリアルタイムで観察できる点で優れている。ガラス板越しに散乱光の除去を施した試料前処理を行うと、高解像度・高コントラストで分析できる上、測長も可能でありサンプルの膨張・収縮の様子も観察できる。

この装置の分析対象は電池断面で、動作環境下での電池の反応分布や構造解析を行うことができる。電池は解体してしまうと、反応分布が動作環境下とは異なる場合があり、実際の動作状態での電池の働きを解析するには *in-situ* 観察が重要となってくる。また、解体分析では充電率の異なる電池が数多く必要となるのに対して、その場観察であ

ば 1 個で済むため分析時間も短縮でき、費用面・期間面でも研究の加速につながると考えている。

測定および解析事例

・黒鉛負極のステージ解析

カーボン負極の充放電の様子を ECCS で観察すると、負極の色がグレー→青→赤→黄色に変化する様子が見られた。この色の変化を SOC (充電率) に置き換えることで、セパレータ付近と集電箔付近の反応時間の差として解析することが可能となった。この色調や反応時間の違いはカーボン負極に Li がインターカレーションしたことによる変化であると考えられる。

・LCO 正極反応分布の解析

LiCoO₂ 正極断面からの反射光の出力を輝度とすると、充放電に伴い輝度の変化が見られた。この輝度と、正極の電圧には相関がみられ、これは相転移と相関があると推定された。

・Si 負極の膨張解析

Si 負極を観察すると、充電前は黒色、充電とともに青みがかった金属光沢へと変化した。この負極は 1 回目の充電で 300 % 程度まで膨張したが、放電時の収縮はあまり見られなくなった。この結果から電池がサイクルを繰り返すと充放電できなくなる原因は、負極中の Si 粒子の崩壊ではないかと予想された。しかしサイクル前後の負極を SEM により観察すると、個々の Si 活物質粒子の崩壊は確認されず、電極そのものの体積膨張による割れやクラックによる崩壊であることが分かった。

そのほか、デンドライト成長などいくつかの観察事例が報告があった。

執筆者 匿名

2. 「環境電子顕微鏡によるガス・液中その場観察」

講演者 川崎 忠寛 (JFCC ナノ構造研究所)

環境制御型電子顕微鏡 (E-TEM) について、開放型及び隔膜型装置の特徴や、液中試料及びガス中試料の *in-situ* 観察事例を報告したものである。

・E-TEM について

開放型 E-TEM は、電子ビーム経路の入射側と透

過側にオリフィスを設け、差動排気により低真空での安定な観察を担保したもの（電子銃近傍： 10^{-6} Pa, 試料近傍： $\sim 10^3$ Pa）。試料ホルダに制限がなく装置本来の高空間分解能（1 Å）が発揮でき、かつ加熱・冷却が可能。ガス制御が容易な一方で圧力上限があり、実装には電顕本体に改造が必須。歴史的には Ruska らの真空中での生体試料の観察（1942 年）に始まり、Hashimoto らの高圧下 Cu_2S 針結晶成長観察や Gai らの作動排気型 TEM 作製を経て、現在の装置市販に至る。

隔膜型 E-TEM は、試料ホルダの上下に隔膜を設け、ホルダ内でガスの導入・排出を行う。電子ビームは隔膜を通過する。電子銃近傍を 10^{-6} Pa に保ちつつ試料を大気圧以上まで加圧可能。高圧ガスや液体導入が可能であり、TEM 本体の改造が不要。ただし空間分解能は隔膜に散乱され格子像を取得できる程度。また一般に試料ホルダの制限から加熱・冷却、電圧印加などが困難である。歴史的には Heide が膜作製によりマイクロ液滴の乾燥を抑えた観察に成功（1962 年）し、その後 Fukami らのアモルファスカーボン膜作製技術確立や、Allinson の超高圧下観察を経て、現在の環境セル試料ホルダの市販に至る。隔膜の要求性能として、ガス・液圧力（ > 1 atm）への耐久性、電子線を障害しない膜厚（ $< 数十$ nm）、ガス・液に対する非反応性が挙げられ、当初はプラスチックや SiO_2 、アモルファスカーボンの膜を TEM グリッドに張るタイプが試作された。MEMS 技術により、2000 年頃からアモルファス SiN 膜を単結晶 Si で支える形が確立され、最近では電極パターンを膜上に配線し、加熱や電圧印加が可能となった。

使い分けとして開放型はガス中の高分解能観察、隔膜型は液中や高圧ガスの観察用途となる。また隔膜型の使用感として、膜は破れ難いが破れる際の前兆はない。例として液中観察などで観察外の部位からガスが発生し、セルが高圧になり破れることがある。川崎氏の E-TEM は隔膜型と開放型の組合せであり、不意のガス漏れに対しよりセーフティな仕様になっている。

・ガス中試料の分析事例

酸化チタン担持の金ナノ粒子（数 nm）が CO ガスの酸化触媒として機能する様子を可視化した事例が紹介された。触媒活性は形状因子（半球状）やサイズ因子（5nm 以下で増大）がある。STEM 観察（*in situ* ではない）では、 CO ガス導入前後で金粒

子の形状変化がみられ、粒子径が小さいほど、すなわち反応速度が大きいほど形状の変化量（ファセットの長さで評価）も大きいことがわかった。なお、ファセットの確定は通常困難であり、観察では偶然明瞭にみえたものを評価した。続いて反応サイトをより詳細に調べるため E-TEM による *in situ* 観察を実施。プロピレンが室温・0.5 atm 以上の環境なら液体であること、酸素・水分との触媒反応によりプロピレンオキシドとなることを利用し、この反応サイトの可視化を狙った。講演では実際の観察動画が紹介され、プロピレンガスの導入により、金と酸化チタンの界面に明るい部位（反応生成物）が出現する様子がみられた。さらに四重極型質量分析計によりプロピレン供給初期と供給停止のタイミングでプロピレンオキシドの検出量上昇がみられた。化学分析などから、プロピレンが金に吸着し、酸素が酸化チタン側から供給され、界面が反応サイトになると従来考えられており、それを裏付ける観察結果となった。

その他、ディーゼル微粒子補修フィルタ（DPF）の観察事例が紹介された。Carbon Nano Tube（CNT）に白金触媒を入れ、酸素を導入した様子を動画で紹介。酸素導入に伴い白金微粒子が CNT 上を動き、周囲のカーボンを取り込む様子がみられた。カーボンが酸化され二酸化炭素が発生したと思われる。また隣の白金微粒子と出会ってしまうと会合してしまう様子も見られた。

・液中試料の分析事例

液中試料の事例として亜鉛空気電池の亜鉛極のデンドライト発生を紹介。亜鉛極でのデンドライト発生は失活につながることから、デンドライトの抑制、空気極の高活性化が求められている。デンドライトの発生メカニズムを解明するため、隔膜型 E-TEM（Titan）で液中観察を実施した。液中ホルダは Protochips 社製の Poseidon を使用し、電極付き MEMS チップに作用極（Pt）と対極に Zn 蒸着をした。講演では作用極からの亜鉛の析出（デンドライト上）の動画が紹介された。電流を流すと作用極側から核形成、層状成長を経てデンドライトに成長し、さらに逆電流を流すとデンドライトが消失する様子が見られた。消失はデンドライトが根本から溶出し、残存した先端付近が最後に消失する。繰り返し試験の結果、デンドライトは同じ場所から発生し、電流の大小でデンドライト形状が異なることがわかった。小さいとカリフラワー状、

大きいと樹状. また, デンドライト消失時に亜鉛が若干残留した場合は, それを核に亜鉛が析出することが分かった.

そのほか, 燃料電池において, 白金電極の劣化の様子をとらえた動画が紹介された. カーボン上で Pt が移動し, 会合する様子が見られた. この会合により Pt 粒子の比表面積が小さくなり, 活性が劣化すると考えられる. これはホルダ内に数百 nm のスペーサーの設置を実現し, 従来困難な隔膜型 E-TEM での原子分解能観察を実現した例となる.

また, 生体サンプルへの適用例として, タンパク質の一種であるフェリチンの観察が紹介された. サンプルをグラフェンでパッキングして固定し, フェリチンの中心に酸化鉄のポアができていた様子がみられた.

執筆者 奥村 洋史 (三菱マテリアル)