

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13717

研究課題名(和文) マイクロ電解セルの創出による電解反応機構解明とデバイス応用

研究課題名(英文) Study of Electrolyte reaction mechanism through visualizing the local electric field with developing a micro-electrolyte cell

研究代表者

藤田 淳一 (FUJITA, Jun-ichi)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：10361320

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本萌芽研究では、液中透過力の強い200keV走査透過電子顕微鏡を用いた局在場検出法を採用し、SiNメンブレン電解セルの開発、ならびにoffset型HARDF検出法による局在場検出技術の創出を推進した。内径が3mmのHARDF検出器中心に対して、電子ビーム軸に約1.3mmオフセットを与え、投影レンズ系を調整してカメラ長を2.23mに調整した。電解セルを透過した電子に対して、透過電子線は0.3mRadの偏向角で、50%のHARDF検出強度を与え、液中に形成される局在場で散乱された散乱電子情報を画像化できることを実証した。

研究成果の概要(英文)：In this challenging exploratory research, we adopted a localized field detection method using a 200 keV scanning transmission electron microscope with a strong liquid permeability, developed the SiN membrane electrolytic cell, and we created the localized field detection technique by the offset type HARDF detection method. An offset of about 1.3 mm was given to the electron beam axis with respect to the center of the HARDF detector having an inner diameter of 3 mm. The projection lens system was adjusted to have the camera length of 2.23 m. With respect to electrons transmitted through the electrolytic cell, the transmitted electron beam gives 50% HARDF detection intensity at a deflection angle of 0.3 mRad and it is possible to image scattered electron information scattered in the localized field formed in the liquid.

研究分野：ナノ物性計測

キーワード：高加速電子線 Rutherford散乱 偏向 局在場 可視化 触媒 電化局在 走査透過電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

触媒表面で進行する吸着離脱や表面反応は、触媒と反応生成物との間の化学結合変化であり、触媒は自発的に進行する化学反応速度を増加させる。触媒作用の根源的理解において、特に表面の局在電荷状態の理解が重要である。表面の配位不飽和点は特異的に高い電荷を帯びて、触媒の活性点として機能しやすい。同様に、グラフェン担持体の欠陥部位に結合した水酸基や塩基も強く帯電し、活性点として機能している。貴金属超微粒子自体の電荷分極はサイズに依存して大きな負の表面電荷を持つが、これらの触媒活性は担持される触媒担体の構造によって大きく変化する。つまり、高活性の触媒機能を実現するためには、ナノレベルでの担持体表面と貴金属クラスター間の相互作用の制御が必要である。このためには、特に電解液中での精密な電荷分布とその動的な反応過程を可視化計測する技術が必要であり、革新的計測技術開発が求められている。

本研究成果の応用によってこれらの触化学領域における多くの研究領域に対して多大な学術的貢献が期待できるとともに、高性能化された電池や浄化システムは実用技術として多大な社会貢献が期待できる。超高密度分子メモリーや、有機太陽電子のバルクヘテロ接合構造の解明など、局在電荷の関与する新たなデバイス創出に向けた普遍的技術としてその応用が強く期待される。

2. 研究の目的

本研究では、透過電子顕微鏡中視野下で機能する極薄のマイクロ電解セルを開発し、既開発の局在場可視化技術と組み合わせ、電解液中での炭素系電極の構造変化や局在電荷分布をナノスケールで可視化解析する技術を創出することを目的とした。電解液中での局在場分布が可視化できれば、グラファイト担持体の熱拡散過程とグラフェン面の破断とカーリング、さらにエッジ端の再結合過程や、電解液中における担持体の劣化過程の解明につながる。さらに、高機能高耐久性電池電極構造への開発指針を得るとともに、電解液中での担持体や触媒微粒子上での動的な局在電荷形成・電位分布を可視化計測し、局在電荷(特異点)に強く依存する酸化還元触媒反応機構の解明に繋がると期待される。

3. 研究の方法

本研究では、独自構造のマイクロ電解セルを開発するとともに、offset-HARDF 検出法による電子線偏向角の高感度検出手法を開発した。次に、局在場検出のモデルケースとして、CNT やタングステンプローブ先端での局在場高感度検出を実証し、有限要素法(FEM)シミュレーションとの比較から、検出手法の妥当性を検証した。さらに、透過電子顕微視野下でのその場観察を通して電解液中に於けるグラファイト電極表面反応や、電解反応

中の局在電荷検出を通して電解反応機構の物理的解明を目指した。

4. 研究成果

in-situ での電解合成プロセスその場観察のためのマイクロ電解セルを開発し、CNT やグラフェン担持体と触媒金属微粒子の電解液中での構造劣化機構の解明とともに、液中局在電荷の可視化と触媒反応機構解明に向けて研究を推進した。

4.1 Rutherford 散乱と STEM 検出系

図 2.1.1 のような系を考える。無限遠方から速度 v_0 で飛来した電子が局所的な電荷 Q によってクーロン斥力を受け、散乱される。局所的な電荷 Q から衝突係数 b 離れた位置を通過する速度 v_0 の電子線散乱角 θ は、次のように記述される。

$$\tan \frac{\theta}{2} = -\frac{eQ}{4\pi\epsilon_0 m v_0^2 b}, \text{ また、 } E_b = \frac{m v_0^2}{e b} \tan \frac{\theta}{2}$$

つまり、走査透過電子顕微鏡の 1 次電子線が、見かけの局在電荷 Q から衝突係数 b 離れた位置を通過する際に受ける偏向角 θ を計測することで、局在場 E_b を求めることができる。

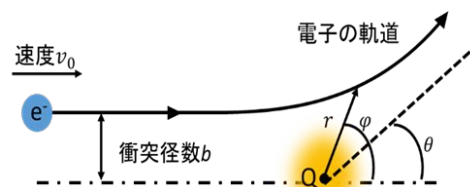


図 1 Rutherford 電子線散乱

STEM 電子光学系を図 2 に示す。電子銃から放出された電子線はコンデンサーレンズで収束された後、さらに対物レンズの前方磁界によって収束され、試料面上で直径数 nm 程度のスポット径となる。収束された電子線は、試料上を走査する。なお、試料は電子線が透過できるように SiN メンブレン窓で挟まれたゲルで厚さ数 100nm である。試料により散乱された透過電子線は対物レンズの後焦点面上で収束して回折像を形成する。後焦点面上に映し出された回折像は中間レンズ、投影レンズで拡大され、検出器面に照射される。

検出器は円環状のシンチレータと光電子倍增管を組み合わせたものである。一般には円環状 HARDF 検出器で検出される電子は高角に散乱されたものであり、試料を構成する原子核中の陽子によるラザフォード散乱、すなわち試料の組成元素(原子番号)に依存した Z コントラスト像が得られる。

上述したように、検出する透過電子線の散乱角によって得られる像は異なる。STEM ではカメラ長を変えることによって、任意に検出角を設定することができる。ここで、カメラ長とは、試料から検出器面までの仮想的な距

離である。投影系レンズ(中間レンズと投影レンズ)の励磁を調整すれば図2で示したように、検出器面での光軸から回折像までの距離(電子線散乱長) d を拡大することができる。これは投影系レンズによる光路の変更を無視して考えると、図2のように試料から検出器までの機械的な距離を延長したことと同義となる。この試料から検出器までの仮想的な距離 l がカメラ長である。図から判るように、カメラ長を長くすれば検出面での電子線散乱長 d が大きくなり、より微小な散乱角の検出が可能になる。

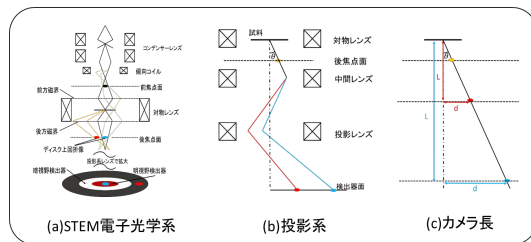


図2 STEM電子光学系

本実験系(JEOL-JEM2100)の低倍率モードでのカメラ長は約21mである。また、HAADF検出器の内径3mm、外径8mmであり、検出器面での一次電子線ビームスポット半径は約1mm程度である。さらに、本実験系では、電子光学系の中心光軸に対して、図3に示すようにHAADF検出器位置のオフセット約1.3mmを与えている。つまり、実質的な検出器エッジと電子光学軸の距離は0.2mm、またカメラ長が21mと設定し、約0.3mRadの電子線偏向角の検出が可能となるように調整している。

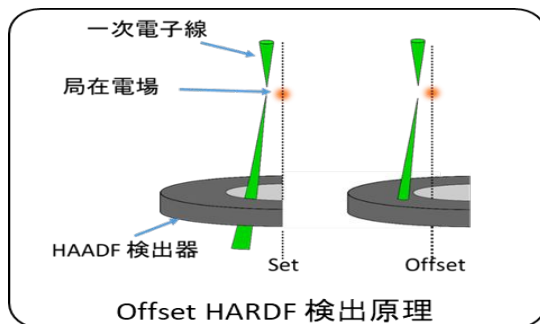


図3 電子光学系における検出器 offset

このような200keV走査透過電子線を用いた局在場可視化技術の検証として、CNT繊維先端に誘起される局在場の可視化を行い、装置性能と原理実証を行った。図4にCNT繊維先端に誘起される局在場の可視化例を示す。TEM試料フォルダをグランド接地し、 piezo駆動軸の先端に取り付けたCNT繊維の位置を調整し、同時にCNT繊維には所定のバイアス電位を与えている。図4(a)~(f)は試料の暗視野(DF)像であり、バイアス電位を変化させ

ている。CNTへのバイアス電位が80Vに達すると、CNT先端には小さな白いスポットが見られる。試料先端近傍に形成された局在場により透過電子線が散乱されてHAADF検出器に到達したためである。印可電位の増大とともに明領域が拡大し、最終的にはCNT試料周囲の走査視野全面がホワイトアウトする状況(f)に至る。

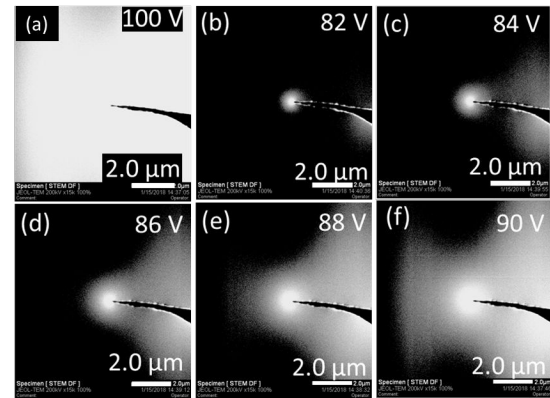


図4 CNT繊維先端での局在場可視化例

カメラ長が約20mに拡大投影された電子線はHAADF検出器面状で有限のガウシアン型の輝度分布をもち、その半径(FWHM)は約1mm程度である。ビームが検出器に掛かっていない場合の可視化画像上のピクセル輝度はゼロであるが、全ビームが検出器上に散乱された場合には最大の輝度快調255を与える。そこで、輝度128を与える位置が、ちょうど散乱電子線の半分が検出器に到達したことに相当し、つまりビーム中心が検出器エッジに到達したと解釈できる。そこで、図5のように、輝度128以上の画素を緑で塗りつぶすと、その境界線が衝突係数 b を与え、境界領域での局在場を推定することが可能となる。200keVのSTEM電子線を用いながらも、10V/ μm レベルの局在場検出が可能であることが実証された。図5のそれぞれのグレー領域に示した有限要素法(FEM)シミュレーション結果ともよく一致することがわかる。

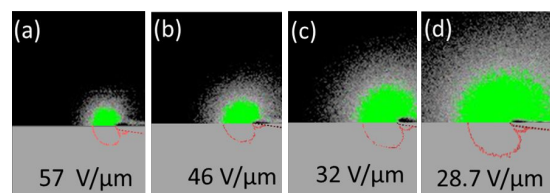


図5 局在場電場強度の推定とFEMの比較

ただし、これらの局在場可視化で得られる同心円環状の局在場の分布は、現実の局在場分布状況を反映したものではないことに留意する必要がある。CNT先端の現実の等電位曲線は図6中の青線で示すように、CNT先端形状をそのまま反映した形状となるはずである。一方で、可視化画像に形成されるよう

なCNT先端を中心とする同心円構造は、実は局在電場の検出器方向(X方向とする)成分の等電場強度分布を示している。つまり、図6における同心円上の点A、B、C位置でのX方向電場成分が等しく、それぞれの位置を通過した電子線は検出器エッジに到達した。しかし、Y方向成分強度が異なるために、それぞれ、点A'、B'、C'に到達している。

さらに検出器エッジには有限の曲率が存在し、これがFEMシミュレーションからのずれを生じさせる原因となる。例えば点CのX成分電場強度は、点Aに比べて幾分弱いものの、検出器エッジの曲率のために、ビームは検出器エッジに到達し、等高線を形成してしまう。しかし、検出器エッジに対する鉛直方向成分については、可視化画像は正しい電場強度を与える。

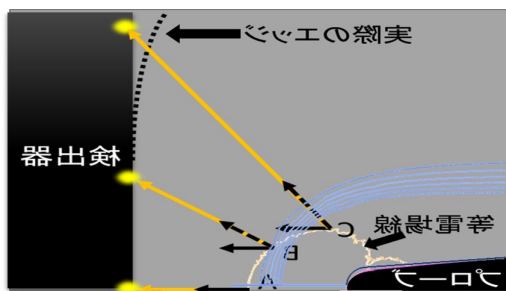


図6 検出電場強度分布の解釈

4.2 マイクロ電解セルと液中局在場可視化
一般的にSiNメンブレンは100nmの厚さで0.3mm²の大気側窓に対して真空を保持できる。本研究では、電子線透過用の窓を0.5mm画とし、電極、および、CNTや樹状成長デンドライト結晶を挟み込んで、もう一つのメンブレン窓と対向させた構造としている。電解液の厚みを約0.3μm程度に調整すれば、200keVのSTEM電子線で良好なコントラストを保持しながらメンブレン透過像のその場観測が可能である。

ここで、図7に示す様に、局在場の可視化においては、電子線の偏向角度は電子線加速電圧に逆比例する。電解セル中の電荷分布を計測するためには、電子線加速電圧を下げ、さらに極薄のセルを開発する必要がある。一方で、電子線の透過能力も加速度に比例して強くなる。このトレードオフを解消するためには、極限まで偏向角の検出感度を向上させる必要がある。本研究では電解液としてイミダゾリウム系イオン液体、アニソール、さらにグリコールエステルを電解液として用いた。このようなモデル電解液中での局在場可視化においては、少なからず想定外の問題も発生したことを記述しておく。特にイオン液体は、電位がかかると電位分布に対して電気泳動が生じ、メンブレンの隙間を容易に動き出す。これらの電気泳動によって封入したメンブレン間が膨張し、メンブレンの破壊が生

じた。

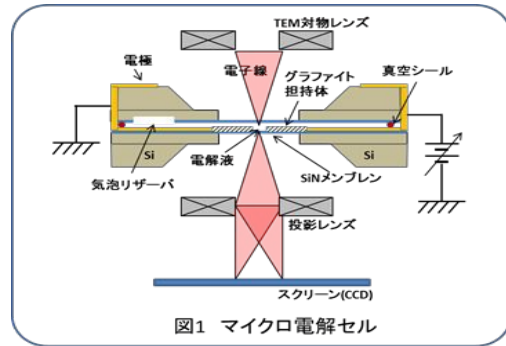


図7 マイクロ電解セルの構造

厚さ100nmのSiNメンブレンに対する200keV電子線の透過率は約67%である。つまり2枚のSiNメンブレンを透過するだけで、電子線強度は45%に減少する。さらに電解液もしくは有機ゲルを透過すると、全体の電子線透過率は15~20%に低下する。図8には、(a)~(c)にSiNメンブレンを透過した場合の局在場可視化例を、また(d)~(f)には10%PMMA(アニソール溶媒)をPMMAで挟んだ場合の局在場可視化の実例を示す。

SiNメンブレン上に加工された白金電極の電極幅は22μm、また、対抗電極への間隔は38μmである。電極周囲の基本的な電界分布は、真空中であっても、SiNメンブレン上であっても、さらには電解液を挟んだ状況であっても、ほぼ同一の電界分布状況となる。

しかし、(f)は(c)に対してSiNメンブレンと電解液層を透過するために、(f)の電子線透過率は(c)の50%以下となるはずである。しかし、(f)は優位な差をもって明らかに電極周囲での局在場が強く可視化され、局在電場強度として数10V/μmが誘起されている。電極周囲のアニソールの局所的な分極配向が誘起示唆される興味ある現象である。

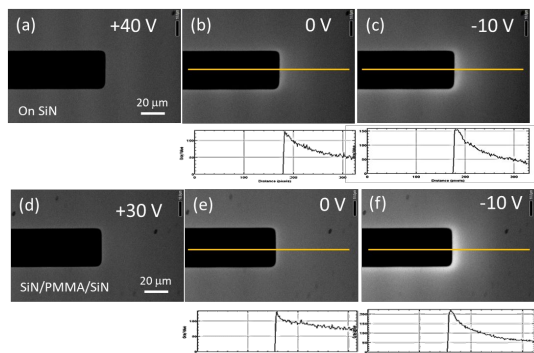


図8 電解液中での局在場可視化例

図9には電解液中で銀樹状結晶をのデンドライト成長させたときの樹状先端近傍での局在場形成状況を示す。図9(a)はメンブレン上で樹状成長させた銀結晶の光学顕微鏡像

である。リン酸系イミダゾリウムイオン液体を電解液として用い、銀樹状結晶を白金陰電極極上に析出成長させた。この場合、HARDF検出器は可視化画像右手に設置されている。樹状成長したそれぞれの結晶先端には電荷集中が誘起されており、結晶先端の右側では明領域が、また左側では暗領域が形成されている。図中の矢印で示した領域には約 $2 \text{ V} / \mu\text{m}$ の局在電場が存在すると推測される。

このような有機電解液中の局在場可視化において、観測倍率を上げていくと、それは同時に局所的な電子線ドーズ量を上げることになり、有機電解質の重合や分解を生じる。この照射電子線による有機電解質の重合は、だいたい数百 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ で発生する。

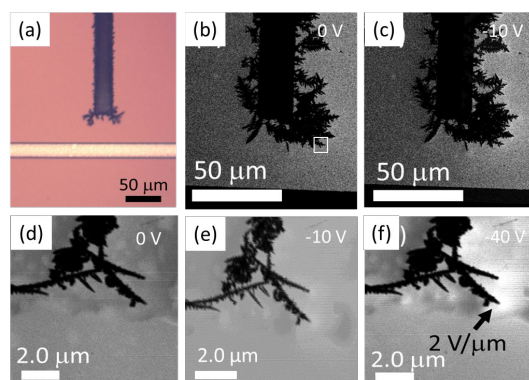


図9 電解液中の銀結晶近傍の局在場可視化

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 9 件)

- (1) S. Jeong, Y. Ito, G. Edwards, J. Fujita, High-sensitivity visualization of localized electric fields using low-energy electron beam deflection, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2018, 57, 065201. DOI: 10.7567/JJAP.57.065201
- (2) Y. Ito, T. Ohto, D. Hojo, M. Wakisaka, Y. Nagata, C. Linghan, K. Hu, M. Izumi, J. Fujita, T. Adschiri, Cooperation between holey graphene and NiMo alloy for hydrogen evolution in acidic electrolyte, *ACS Catal.* 2018, 8, 3579-3586. DOI: 10.1021/acscatal.7b04091
- (3) K. Hu, S. Jeong, M. Wakisaka, J. Fujita, Y. Ito, Bottom-Up Synthesis of Porous NiMo Alloy for Hydrogen Evolution Reaction, *Metals*, 2018, 8, 83. DOI: 10.3390/met8020083
- (4) J. Fujita, Visualization of Localized Field using deflection of Low-Energy Electron Beam with SEM/STEM, *J. Vac.Soc.Jpn.*60,397-405 (2017). [tutorial paper] DOI: 10.3131/jvsj.2.60.397
- (5) J. Fujita, T. Hiyama, A. Hirukawa, T. Kondo, J. Nakamura, S. Ito, R. Araki, Y. Ito, M.

Takeguchi, & W. W. Pai, Near room temperature chemical vapor deposition of graphene with diluted methane and molten gallium catalys,

Scientific Reports, 7, 12371 (2017).

DOI: 10.1038/s41598-017-12380-w

- (6) Y. Kubo, A. Mizoguchi, and J. Fujita, High-resolution identification of chemical states in individual metal clusters in an insulating amorphous polymer, *Analytical Chemistry* 88, 5225-5233 (2016). DOI: 10.1021/acs.analchem.6b00305
- (7) J. Fujita, M. Tachi, N. Ito, K. Murakami, and M. Takeguchi, Graphitic cage transformation by electron-beam -induced catalysis with alkali-halide nanocrystals, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55, 055102 (2016). DOI: 10.7567/JJAP.55.055102
- (8) K. Murakami, S. Tanaka, A. Miyashita, M. Nagao, Y. Nemoto, M. Takeguchi, and J. Fujita, "Graphene-oxide-semiconductor planar-type electron emission device" *Appl. Phys. Lett.*, 108, 083506 (2016). DOI: 10.1063/1.4942885
- (9) T. Hiyama, K. Murakami, T. Kuwajima, M. Takeguchi, and J. Fujita, Low-temperature growth of graphene using interfacial catalysis of molten gallium and diluted methane chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Express*, 8, 095102 (2015). DOI: 10.7567/APEX.8.095102

〔学会発表〕(計 6 件)

- (1) 菊池 優、鄭 サムエル、伊藤 良一、藤田 淳二、オフセット HAADF-STEM による局在電場可視化、早稲田大学西早稲田キャンパス, 2018 年 3 月 20 日, 20p-B303-3
- (2) 鄭サムエル、菊池優、伊藤良一、藤田淳二、低加速電子線偏向を用いた局在電界の可視化、早稲田大学西早稲田キャンパス, 2018 年 3 月 20 日, 20p-B303-2
- (3) J. Fujita, T. Hiyama, A. Hirukawa, T. Kondo, J. Nakamura, S. Ito, M. Takeguchi, Woei Wu Pai, Near Room Temperature Graphene-Edge Growth with Diluted Methane Cvd and Molten Gallium Catalys, 2-AVS-2, PSROC2017, Jan.16- Jan.18, TamKang Univ., Taiwann, Invited
- (4) S. Jeong, G. Edwards and J. Fujita, High sensitive visualization of localized electric field using low energy electron beam deflection, EIPBN conference, 2017 May 30 - June 2, Disney Colorado Spring Resort, FL., USA .
- (5) 鄭サムエル、Gary Edwards、藤田淳二、低加速電子線偏向を用いた高感度局在電界可視化、パシフィコ横浜, 2017 年 3 月 14 日, 14p-424-5

- (6) 蛭川彩夏、荒木稜佑、藤田淳一、液体ガリウム触媒を用いた低温におけるグラフェンエッジ成長, 朱鷺メッセ,2016年9月13日,13p-P5-26

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.bk.tsukuba.ac.jp/~nanofab/index.html>

6．研究組織

(1)研究代表者

藤田淳一 (FUJITA, Jun-ichi)
筑波大学・数理物質系・教授
研究者番号：10361320

(2)連携研究者

竹口雅樹 (TAKEGUCHI, Masaki)
物質・材料研究機構・技術開発・共用部門電子顕微鏡ステーション・ステーション長
研究者番号：30354327

産業技術総合研究所・ナノエレクトロニクス部門・研究員
村上勝久 (MURAKAMI, Katsuhisa)
研究者番号：20403123