

Title	電解液中の鉛デンドライトの電解析出と剥離のその場走査型電子顕微鏡観察
Author(s)	何, 嘎達
Citation	
Issue Date	2022-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/17777
Rights	
Description	Supervisor:富取 正彦, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	HE, Gada		
学位の種類	博士 (マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 539 号		
学位授与年月日	令和 4 年 3 月 24 日		
論文題目	In-situ scanning electron microscopy observation of electrode–electrolyte interfaces in an electrochemical cell		
論文審査委員	主査	富取 正彦	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		松見 紀佳	同 教授
		大島 義文	同 教授
		赤堀 誠志	同 准教授
		新井 豊子	金沢大学 教授

論文の内容の要旨

Understanding of the dendritic structure growth and stripping mechanism during electrochemical reactions is of great importance to improve the functionality of electrochemical technique devices. Thus, a lot of devoted works had been conducted to uncover the mechanisms qualitatively and quantitatively through combination of typical electrochemical measurements using macro scale electrodes. As an imaging technique during electrochemical reactions, electron microscopies with high resolution meet the desire for both the local structure of electrode and the dendrite formation at nanometer level characterization. For most of the previous works, transmission electron microscopy (TEM) was utilized for in-situ real time observation of metallic crystallization inside the liquid specimen. There have been difficulties like damages due to electron beam irradiation at thigh electric current densities and preparation of liquid specimen with thicknesses of thinner than 100 nm, which is the limitation of transmission of electrons in TEM, and so on. As for the in-situ pseudo real-time scanning electron microscopy (SEM) observation is more practical than TEM observation, because of relatively low current density and no particular requirement for the thickness of the specimen.

We developed a conventional in-situ electrochemical cell with two electrode terminals for SEM to observe the processes of electro-plating and stripping simultaneously with measuring the cyclic voltammetry. The cell was sized to fit into the small space of the custom-made specimen holder for Hitachi S-5200 Fe-SEM with several current feedthroughs, each of which was connected to a coaxial cable. The front plane of the cell-body possessed a drain on the side of an insulator plate with two holes for the cables, as well as a vessel for liquid electrolyte at the center of the insulator plate. The insulator had a circular depressed seat for a silicon nitrite TEM grid. Two Au wires inserted into Kapton tubes were connected to the two coaxial cables respectively and inserted through the wire-holes of cell body and insulator; only the Au wires were set to the concentric hole and connected to two vapor-deposited Au electrodes on the one side of the TEM grid. There were two concentric circular seats for O-rings on a cell cover; one was smaller than the silicon nitrate grid and the other one was larger than that. Care was taken so as not for electrolyte to leak to the vacuum environment during SEM experiments. When the applied potential was varied, electrochemical reactions occurred at the end of the vapor-deposited electrode and were observed through a small thin silicon nitrite membrane window of TEM grid with a thickness of 50 nm, through which the SEM electron beam was able to pass.

We observed in-situ consecutive SEM images of electro-deposition and stripping of Pb on the Au electrode through the SiN membrane window while measuring the cyclic voltammogram. The SEM images clearly showed that the electro-deposition and stripping of Pb on a nanoscale, which were consistent with the cyclic voltammogram curves. From the SEM observation, we distinguish the growth modes of Pb deposits, exhibiting the particulate band structures and dendrite structures, depending on the roughness of the electrode. The brightness of SEM images in the electrolyte region changed in the course of the cyclic voltammetry, which implied the change of Pb concentration of the electrolyte near the electrode. This study demonstrated the potential of in-situ high-resolution SEM combined with the electrochemical cell.

Key words: electrochemical cell, scanning electron microscopy, cyclic voltammetry, electro-plating and stripping

論文審査の結果の要旨

電気計測を基に発展してきた電気化学は、鍍金、精錬を始め、電池や電子製品などの開発で社会に広く貢献してきた。さらなる発展には、電気化学反応の主舞台である電極表面で起きる現象をナノスケールで理解することが重要である。そこで、電解液中の電極表面の反応を電子顕微鏡で観察する挑戦が始まっている。通常、電子顕微鏡は試料を真空中に置いて観察する。従って、液中の電極を観察することは困難であった。ところが、配線した試料（電極）を電解液中に浸したまま電子顕微鏡の真空観察室に設置できるように、電子線透過能をもつ薄膜 SiN によって試料と電解液を包み込む手法が開発された。この手法は透過型電子顕微鏡（TEM）で最初に応用され、走査型電子顕微鏡（SEM）へも応用されるようになった。TEM では原理的に原子レベルの高分解能が得られるが、電子線が試料を透過する必要があるため、試料を数百 nm 程に薄くする必要がある。従って、電解液に浸した配線済み電極試料を調製することは容易ではない。また、電子線の加速エネルギーも数百 kV と高く、試料損傷が問題となり得る。一方、SEM では収束電子線照射によって試料表面で発生する 2 次電子を基に画像を得る。分解能は TEM に劣るが、試料が薄膜である必要はなく、試料調製は容易になる。また、比較的広範囲にわたって電極表面を観察できる。SEM の電子線加速エネルギーは 1–20 kV であり、試料損傷は TEM に比べて少ない。そこで、本論文では、超高分解能 SEM に設置できる「薄膜 SiN の電子線窓をもつ電気化学セル」を開発し、Pb 電解液に浸した Au 電極上で起こる Pb の電気化学的析出・溶解をその場観察することを目的とした。

開発した電気化学セルは外径 8 mm の超高分解能 SEM のホルダーに収まるものであり、2 電極を有する。市販の 50 nm 厚の薄膜 SiN グリッド（直径 3 mm）の面にスパッタリングで Au の 2 電極を形成し、電極面が電解液に浸るようにセルを組み上げた。各電極には金ワイヤーを機械的に接触させることで電氣的に接続して計測に用いた。SEM 観察の試験として、直径約 10 nm の金ナノ粒子をグリッド面に担持させ、その面を純水中に浸して SEM 観察し、1 nm 程度の分解能が得られることを確認した。SEM とはいえ、電子線による試料損傷の恐れもあった。そこで、SEM の電子ビーム電流を自作のファラデーカップで計測しながら、電子線照射の影響を評価し、Pb デンドライト成長の観察に適した条件を抽出した。2 電極を利用して電気化学的電流-電位曲線を取得しながら、Pb が金電極上に析出・溶解する様子を高分解能で捉えた。作製した Au 電極の形状が Pb の析出形態を変化させること、また、その過程において、電解液中の Pb イオン濃度に対応したように電極近傍の電解液の SEM 像の輝度が変

化することを見出した。

以上、本論文は、電解液中の電極反応を走査型電子顕微鏡を利用して高分解能で解析できることを示したものであり、学術的に貢献するところが大きい。よって博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認めた。