

电解液中静电力分布的可视化阐明 腐蚀和电池反应机理

小暮亮雅、山崎贤治、藤井岳直

对用户的好处

- ◆ 可以实现常规扫描探针显微镜无法完成的电解液中静电力分布的测定和可视化。
- ◆ 可用于防腐和电池领域，有助于电动汽车等新能源的开发。

前言

利用电池、IC 芯片、内存等材料物质电势的系统支撑着我们的日常生活。扫描探针显微镜 (SPM / AFM) 中经常采用开尔文探针 (KPFM) 法测定试样表面的电势，但无法在发生电化学反应的电解液中使用。在此报道中，作者在静电力显微镜 (EFM) 的基础上建立了新的 EFM-Phase-ZXY 测量方法，成功实现电解液中静电力分布的可视化。

超纯水与 NaCl 水溶液中云母基底的静电力分布

图 1 为云母基底表面的静电力的可视化示例。本实验中使用的白云母 ($KAl_2Si_2Al_3O_{10}(OH)_2$) 表面具有负电荷，并已知其负电荷被溶液中的离子中和。通过 EFM-Phase-ZX 测定实现了该云母表面的电荷分布、密度的可视化。

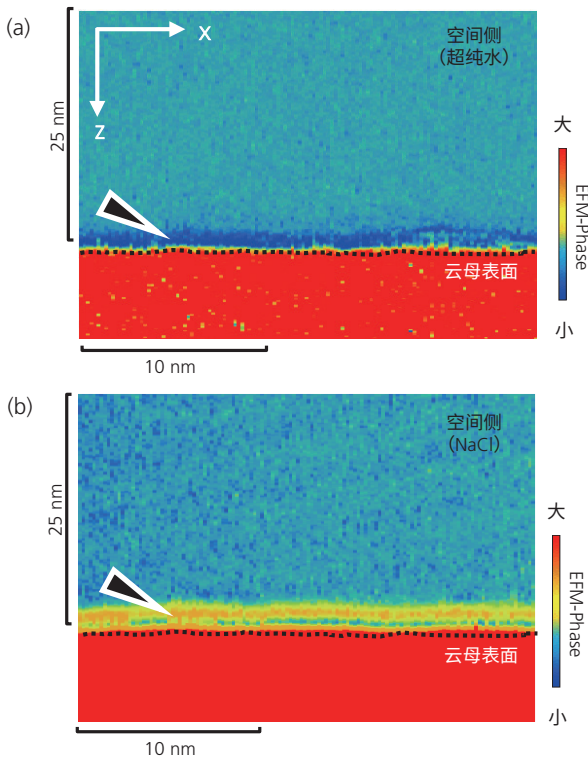


图 1 云母基底上的 EFM-ZX 图像
(a)超纯水(b)1 mol/L NaCl

图 1 所示为从横截面方向观察样品的 EFM-ZX 图像，图像上部为空间侧 (超纯水 / NaCl)，黑色虚线位置为云母表面。在图 1 (a) 超纯水中，可以看到空间与样品表面之间存在蓝色层 (箭头)。但在图 1 (b) 1 mol/L 的 NaCl 水溶液中，观察到图 (a) 的蓝色层消失，并出现橙色与浅蓝色 2 层 (箭头)。此种层的变化代表云母表面的电荷分布，并认为该图像是 NaCl 溶液中云母表面被 Na^+ 离子中和形成的双电层。

NaCl 水溶液中玻璃与 Au 蒸镀膜上的静电力分布

图 2 所示为 50 mmol/L NaCl 水溶液中玻璃与 Au 蒸镀膜上的 EFM-Phase-ZXY 测量结果。图 2 (a) 为 ZXY 测量时一同获得的形貌图 (XY 图)，可以观察到玻璃与玻璃上蒸镀的 Au 膜间的台阶。图 2 (b) 为此形貌图中白色虚线处的 EFM-ZX 图像。图 2 (c)、(d) 为玻璃与 Au 上静电力 ZX 图像放大图。玻璃上获得了黄色层 (箭头)，而在 Au 上则没有。因此认为箭头指示的层源自玻璃的静电荷。

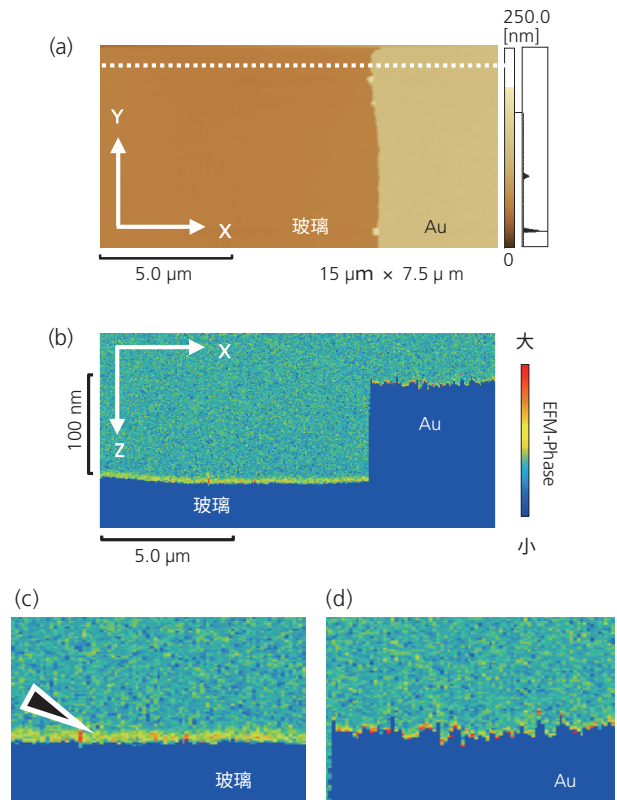


图 2 玻璃与 Au 蒸镀膜上静电力可视化
(a)形貌图(b)EFM-ZX 图像(c)(d)EFM-ZX 放大图像图

NaCl 水溶液中铜板上的静电力分布

为了模仿更接近腐蚀和电池反应的样品体系，采用市售铜板和 50 mmol/L NaCl 水溶液，其 EFM-Phase-ZXY 测定结果如图 3 所示。图 3 (a) 为铜板的形貌图，图 3 (b) 为距离铜板表面 25 nm 位置上的 EFM-XY 图像，图 3 (c) 为图 3 (b) 中白色虚线处的 EFM-ZX 图像。在形貌图中观察到箭头所示的腐蚀坑的孔，并在图 3 (b) 中，以该孔为起点测定得出与周围静电力不同的区域。此外，在没有明确孔的位置也发现有同样的静电力分布。并且在图 3 (c) 中，发现静电力对从样品表面向空间侧延伸 20~40 nm 左右有影响。认为这些图像中所得静电力分布即为腐蚀和电池反应中的反应场。

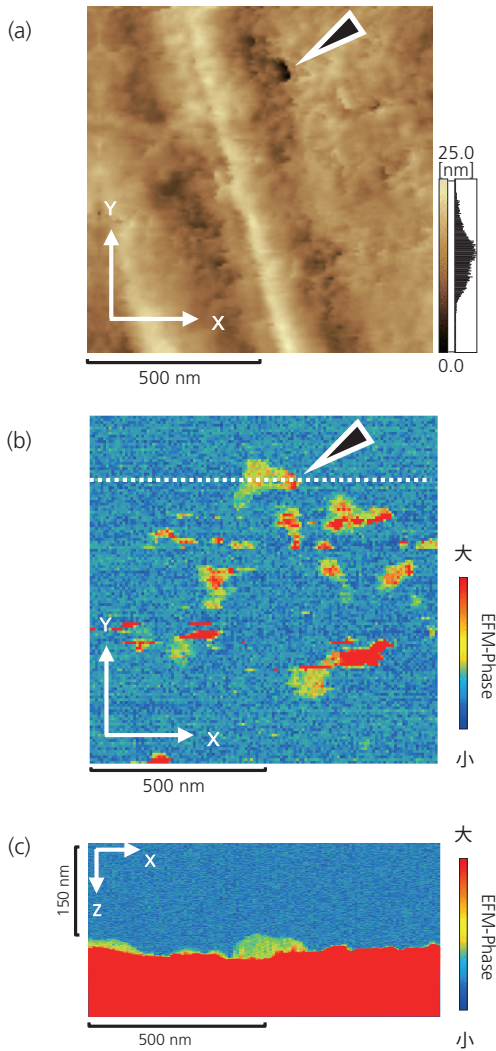


图 3 铜板形状与静电力的可视化
(a)形貌图(b)EFM-XY图像(c)EFM-ZX图像

EFM-Phase-ZXY

SPM / AFM 中测定样品表面电势的 KPFM 法为人所熟知。KPFM 法在原理上需要在探针 - 样品之间施加直流电位 (DC)，因此无法用于会产生电学反应的电解液中。

此次，为实现电解液中静电力分布的可视化，确立了『EFM-Phase-ZXY 测量』方法。此测量应用 SPM / AFM 的 EFM 原理，检测因静电力而产生的悬臂相位滞后 (Phase)。KPFM 与 EFM-Phase 测量的特征如表 1 所示。EFM-Phase 的主要特点为对可测量的环境没有限制，可完成 ZXY 三维测量，但应注意的是，与 KPFM 不同，所得值 (图像) 为该图像内的相对比较值。ZXY 测量 ZXY 方法的详细信息以及由此获得的空间分布的可视化可以在 Application News No.S47 和 No.S49 中找到。

表 1 KPFM与EFM-Phase的特征

	环境	值	维度
KPFM	真空 空气	表面电势	XY
EFM-Phase	真空 空气 非极性溶液 极性溶液 电解质	静电力引起的 (相位滞后) (EFM-Phase) 相对比较	ZXY

专利申请中：专利申请号2020-171569

仪器配置

此次测量的设备配置与连接图如图 4 所示。SPM-8100FM 上外部连接有高性能宽带数字锁相放大器 (株式会社 NF 回路设计制造的 LI5660)。

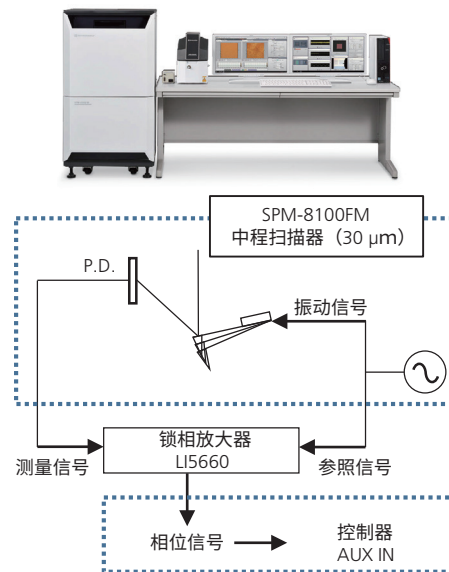


图 4 SPM-8100FM与锁相放大器的连接图
(虚线内为SPM-8100FM的标准结构)

结论

确立了 EFM-Phase-ZXY 测量方法，它是一种即使在极性溶液中仍可以实现测量和静电力分布可视化的技术。本测量方法可用于防腐蚀和电池领域，有助于电动汽车等新能源的开发。

岛津应用云

