

令和 4 年 6 月 1 日現在

機関番号：34504
研究種目：基盤研究(B)（一般）
研究期間：2019～2021
課題番号：19H02821
研究課題名（和文）電池の時空間分解オペランド解析に向けた誘導ラマンシュタルク分光法の開発と応用

研究課題名（英文）Development of Stimulated Raman Stark Spectroscopy toward Space- and Time-Resolved Operando Analysis of Batteries

研究代表者
重藤 真介（Shigeto, Shinsuke）

関西学院大学・理学部・教授

研究者番号：10756696
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：電池の動作機構を分子レベルで明らかにするため、電池とその構成物質の時空間分解オペランド計測を可能とする非線形ラマンシュタルク分光法の開発を行った。近赤外域の白色レーザーを光源としたマルチプレックス非線形ラマン顕微鏡を新たに構築し、n-ヘキサデカンを試料として10-30 kV/cmの電場を印加したときのC-H伸縮振動の非線形ラマン信号変化を観測することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発した手法を応用することにより、電池構成物質の電場応答を高空間分解能でオペランド解析することが可能となる。電場が電池機能に及ぼす影響を、電池の不均一構造と関連づけながら明らかにできるだけでなく、従来法では空間平均により明らかにされなかった新現象の発見につながる可能性も秘めているため、電池の技術革新およびエネルギー関連分野の発展に基礎科学の面から貢献できると期待される。

研究成果の概要（英文）：To elucidate the working mechanisms of batteries at the molecular level, we developed nonlinear Raman-based Stark spectroscopy that will enable time- and space-resolved operando analysis of batteries and their constituents. We constructed a multiplex nonlinear Raman microscope using a supercontinuum laser and demonstrated our method using n-hexadecane. The changes in the C-H stretching nonlinear Raman signal of n-hexadecane upon application of an electric field of 10-30 kV/cm were successfully observed with this method.

研究分野：分子分光学

キーワード：非線形ラマン顕微鏡 電場効果 イオン液体 有機無機ハイブリッドペロブスカイト

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

持続可能な社会を実現するためには、化石燃料に依存しないクリーンかつ効率のよいエネルギー利用技術の開発が必要不可欠である。無尽蔵な太陽光を用いて起電力を得る太陽電池や、化学エネルギーを電気エネルギーに変換し、さらに充電によって繰り返し使用することができる二次電池（蓄電池）などの研究が盛んに行われている。太陽電池を用いた太陽光発電は2017年の我が国の全発電量の6%程度を占め、自然エネルギーの中では水力発電に次いで2番目の発電量を誇る。また、高いエネルギー密度、高容量、軽量といった長所を持つリチウムイオン電池はノートパソコン、スマートフォン、デジタルカメラなどのエレクトロニクス製品だけでなく電気自動車やハイブリッド車の動力源としても幅広く使われている。エネルギー問題の解決に向けて、これらの電池のさらなる高性能化はもちろん、リチウムイオン電池が示す熱暴走・発火に関連して安定性・安全性を高めることが切望されている。

電池の性能および安定性の向上を戦略的かつ効率的に進めるための鍵となるのが、電池の動作機構の基礎的理解である。しかしながら、実動作環境下における電池内部の「どこで」、「どのような化学種に」、「どのような変化」が起き、それが「どのように電池機能や劣化と関係しているのか」についてはほとんどが未解明のままである。とくに、電池が実際に機能しているときに必ず生じている電場は、電池構成材料の性質や挙動については電池の機能発現・劣化機構に大きな影響を与えると考えられるが、そのような電場効果のナノスケールかつ分子レベルでの説明はまったく進んでいないのが現状である。

2. 研究の目的

上記の研究背景を踏まえ、本研究では、我々のエネルギー社会に欠かせない電池とその構成材料において、電場が本質的な役割を果たす分子現象を時空間分解計測するための革新的技術である「非線形ラマンシタルク分光顕微鏡」を開発し、有機無機ハイブリッドペロブスカイト太陽電池およびリチウムイオン電池への応用を通じて、電場応答の観点から電池の動作機構を明らかにすることを当初の目的とした。その解明に基づいて、従来のアプローチではなし得なかった新たな高性能電池の創製に資するための研究基盤の構築を目指した。

研究代表者は、吸光度変化 10^{-7} の検出感度を持つ電場変調赤外分光装置を駆使することで、液体・溶液の外部電場効果を観測し、分子構造および相互作用の解明に取り組んできた[1-3]。しかし、この手法の空間分解能は物質のナノ～マイクロ構造を見るのには不十分であり、マクロな試料しか測定することができないという大きな制約があった。また、分散型分光器で波長掃引を行ってスペクトルを取得するため、測定に長時間を要するという点も問題であった。本研究では、高効率なコヒーレント信号発生が可能な非線形ラマン分光顕微鏡技術を用いることで上記の問題点を解決し、高空間分解能・高速測定を実現することを目標とした。

3. 研究の方法

(1) 電場応答観測に向けたマルチプレックス CARS 顕微鏡の構築

図 1a に本研究で新たに構築したマルチプレックス CARS 顕微鏡の概略図を示す[4]。レーザー光源には Leukos 社の OPERA を用いた[5]。図 1b に示すように、このレーザーは 1064 nm の狭帯域光、およびフォトニック結晶ファイバーにより発生させた 600-1800 nm にわたるスーパーコンティニューム光を出力することができる（ともにパルス幅~1 ns、繰り返し周波数 30 kHz）。前者を非線形ラマン過程におけるポンプ光 ω_1 、後者をストークス光 ω_2 として用いた。非線形ラマン過程として誘導ラマン利得（stimulated Raman gain）とコヒーレントアンチストークスラマン散乱（coherent anti-Stokes Raman scattering, CARS）を検討した結果、InGaAs アレイ検出器と比べて低ノイズレベルでの測光が可能な CCD 検出器を使用できる CARS を採用することとした。

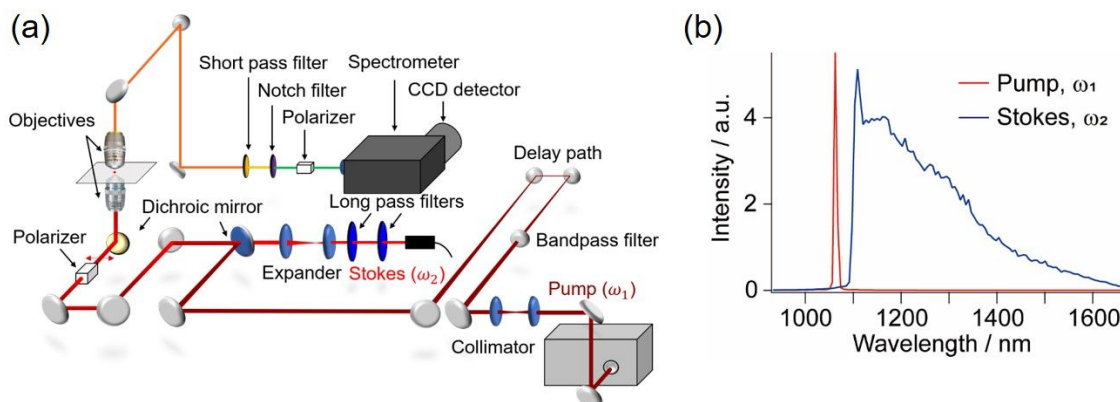


図 1: 本研究で構築したマルチプレックス CARS 顕微鏡。(a)ブロック図。(b)ポンプ光 ω_1 およびストークス光 ω_2 のスペクトル。

(2) 共焦点自発ラマン顕微鏡を用いた外部電場効果およびグレイン配向の観測

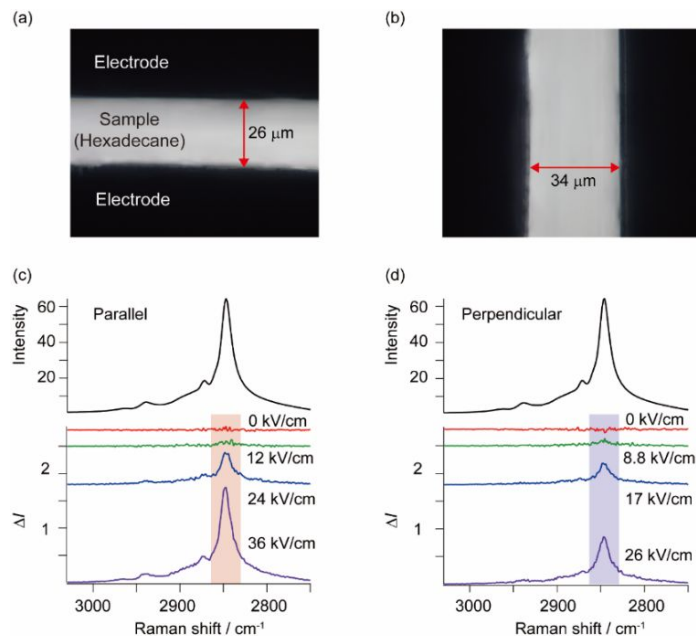
図 1 の装置を用いた非線形ラマンシュタルク分光の実験と並行して、研究室自作の共焦点自発ラマン顕微鏡（励起波長 532 nm）[6]を用いて、電池の電解液としての応用が期待されているイオン液体の外部電場効果の観測を試みた。ITO 透明電極をコートした 2 枚のスライドガラスで PTFE スペースを挟んだ構成の電場印加セルを自作し、電極間にファンクションジェネレーターで発生させた 1.5 s ごとにオン/オフが繰り返される矩形電圧を印加した。電圧オン/オフでのラマンスペクトルの差をとることで、外部電場誘起のラマン差スペクトル ΔI を高感度に測定した。

また、予備実験から、図 1 の装置ではパルスレーザーの照射によるダメージがあることが明らかとなった有機無機ハイブリッドペロブスカイト薄膜の特性を評価するために、632.8 nm 励起の共焦点自発ラマン顕微鏡[7]を用いて低振動数領域 ($<100 \text{ cm}^{-1}$) の偏光ラマンスペクトルを測定した。

4. 研究成果

(1) 非線形ラマン顕微鏡を用いた外部電場効果観測

デモンストレーションのための試料として *n*-ヘキサデカンを用い、電圧を印加したときの平均 CARS 強度 I_{ON} と印加していないときの平均 CARS 強度 I_{OFF} を測定し、その差 $\Delta I = I_{\text{ON}} - I_{\text{OFF}}$ を求めた。レーザーパワーは ω_1 光を 20 mW、 ω_2 光を 1.0 mW、露光時間は 100 ms とし、電場の ON と OFF を計 200 回繰り返した。印加電圧は 0 V（対照実験）、30 V、60 V、90 V とした。印加電場の方向 F と入射 ω_1, ω_2 光の偏光方向 e が平行の配置（図 2a）と垂直な配置（図 2b）で得られた CH 伸縮振動領域の CARS 差スペクトルをそれぞれ図 2c, d に示す。Capitaine らの報告[8]と同様、CARS スペクトルの電場応答を観測することに成功した。



(2) イオン液体のラマンスペクトルに対する外部電場効果[9]

イオン液体はイオンのみから構成されているにもかかわらず室温付近で液体として存在する塩であり、分子液体にはない多くの興味深い性質（不揮発性、難燃性、高イオン伝導性、広い電位窓など）を示す。これらの特徴を活かして、クリーンな反応溶媒としての利用やアクチュエーターへの応用が可能であることから、様々な分野で注目を集めている。とくに、電池に利用される電解質のような電気化学的応用において、イオン液体は電極が形成する電場にさらされた環境で機能しているため、電場がイオン液体に与える影響の理解は極めて重要である。

これまでの研究で広く用いられているアルキルイミダゾリウム系イオン液体である 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([bmim][NTf₂]), 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([emim][NTf₂]), 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim][PF₆])に加えて、分子液体であるグリセロールを試料として用い、電場印加時と非印加時の自発ラマンスペクトルを電極から ~200 μm 離れた位置 ($Z = 200 \text{ μm}$) で測定した。印加電圧 $E = 0 \text{ V}$ （赤）、 $+1.5 \text{ V}$ （緑）、 -1.5 V （青）のときに得られたラマン差スペクトル ΔI を図 3 に示す。[bmim][NTf₂]（図 3a）、[emim][NTf₂]（図 3b）、[bmim][PF₆]（図 3c）のいずれのイオン液体においても、 $E = 0 \text{ V}$ の場合には有意な信号は観測されなかったのに対して、 $E = \pm 1.5 \text{ V}$ の場合にはスペクトル全体の強度が一様に増加ないし減少するという変化が観測された。このような ΔI スペクトルはグリセロールでは見られなかったため（図 3d）、イオン液体に特有の性質に由来する応答であると考えられる。

研究代表者らは、 ΔI の印加電圧依存性や電極からの距離 Z に対する依存性を詳細に調べることにより、イオン液体で観測されたラマン散乱強度の変化は、電場に比例した屈折率変化を与える Pockels 効果によるものであると解釈した。通常、Pockels 効果は結晶のような反転対称性のない媒質でのみ発生するため、バルクの液体では観測されない。しかし、電極界面で形成される電気二重層のような秩序だった構造では反転対称性が破れ、Pockels 効果が誘起される可能性があ

図 2：印加電場の方向 F と入射光の偏光方向 e が平行な場合の光学顕微鏡像(a)と CARS 差スペクトル(c), および垂直な場合の光学顕微鏡像(b)と CARS 差スペクトル(d)。

る。実際、水や有機溶媒などの分子液体に NaCl や LiCl などの電解質を溶解させた系において、電場印加による紫外可視吸収スペクトルの変化を観測し、Pockels 効果によって誘起される界面での屈折率変化として説明する研究例が報告されている [10]。

幾何光学モデルを用いたシミュレーションに基づいてイオン液体の屈折率変化 Δn を見積もったところ、電解質を溶解させた分子液体と比べて 1-2 桁小さいことが明らかとなった。この結果は、イオン液体は分子液体と比べて、電圧が影響を与える距離が 1-2 桁程度大きいことを示唆している。一般的な電解質溶液に形成される電気二重層の厚みは数ナノメートルであることから、今回測定を行ったイオン液体では電極近傍で電場が影響を及ぼす範囲は $10\text{-}10^2$ nm であると見積もられた。すなわち、本研究の結果から、電場印加によって形成されるイオン液体が部分的に配向した層は従来の電気二重層より厚い $10\text{-}10^2$ nm の範囲に及ぶが、Ma らの研究 [11] で議論されている μm スケールの超長距離秩序ではないことが強く示唆された。

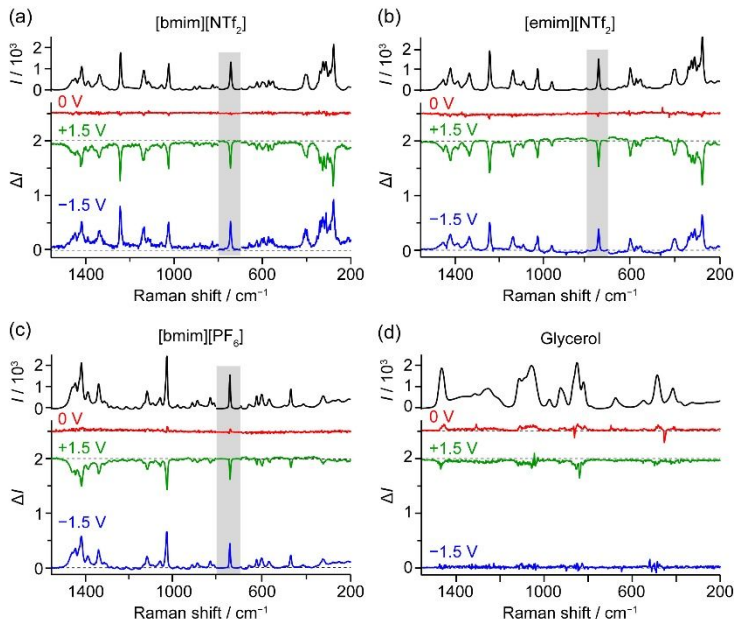


図 3 : [bimim][NTf₂] (a), [emim][NTf₂] (b), [bimim][PF₆] (c) およびグリセロール (d) の $E = 0$ V 印加時の I_{OFF} スペクトル (黒) と $E = 0$ V (赤), +1.5 V (緑), -1.5 V (青) の時に得られた ΔI スペクトル。

(3) 2次元ハイブリッドペロブスカイトのグレイン配向イメージング [12,13]

有機無機ハイブリッドヨウ化鉛ペロブスカイトは優れた光電特性を有し、太陽電池材料や発光ダイオード、トランジスタ、光検出器などに盛んに応用されている。PbI₆ 八面体が 3 次的に配列した結晶構造を持つ MAPbI₃ (MA = CH₃NH₃) などの 3 次元 (3D) ペロブスカイトに対して、2 次元 (2D) 的な層状構造を持つ 2D ペロブスカイトは高い化学的多用途性や耐湿性を示すことから、ペロブスカイト太陽電池の新たな候補として注目されている。

2D ペロブスカイトのプロトタイプである BA₂PbI₄ (BA = C₄H₉NH₃) は、BA カチオンからなる有機層が PbI₆ 無機層を隔てる形で積層した構造をとることが知られている。2D ペロブスカイト薄膜はナノ~マイクロメートルスケールのグレインとそれらの境界から構成され、薄膜を構成するグレインの配向や大きさ、グレイン境界は変換効率に大きな影響を与える。したがって、2D ペロブスカイト薄膜の特性を理解するためにグレイン配向の可視化が重要となる。結晶配向の可視化手法としては、電子線後方散乱回折法 (electron backscatter diffraction; EBSD) がよく用いられているが、この手法は真空中で実験を行う必要があるため、大気条件下で実際に機能しているデバイス内部のペロブスカイト層の分析には応用できない。

そこで、本研究では、2D ペロブスカ

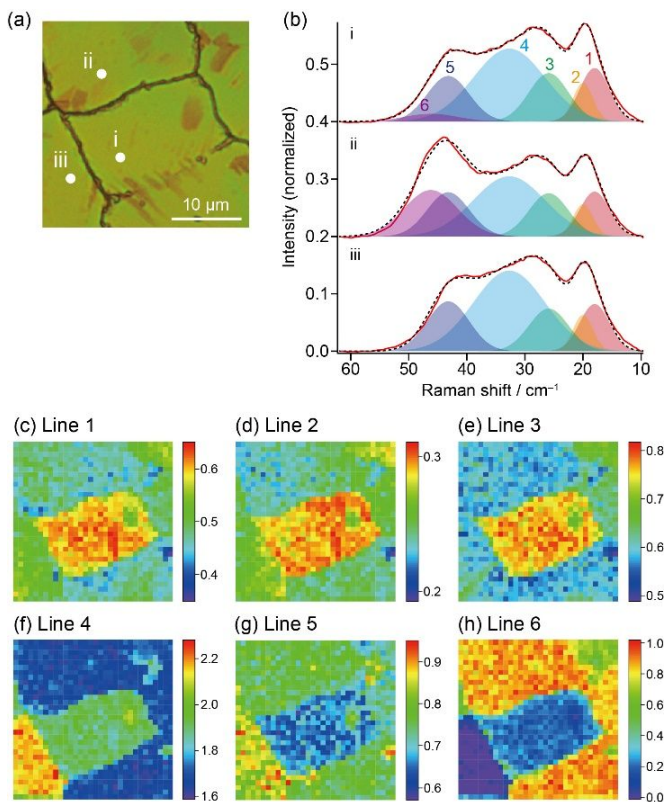


図 4 : (a) イメージング測定を行った領域の光学顕微鏡像。(b) 異なるグレイン中の点 i-iii で観測された低振動数ラマンスペクトル。6 つのガウス関数の線形結合でフィットした結果を破線で示した。(c-h) バンド 1 (c), 2 (d), 3 (e), 4 (f), 5 (g), 6 (h) の面積強度で作成したラマンイメージ。

イト BA_2PbI_4 薄膜中のグレインの配向を可視化するために、低振動数偏光顕微ラマン分光法を用いた。この手法は測定に超高真空を必要とせず大気圧下での測定が可能であり、また、グレインを空間分解計測するために十分な空間分解能を有するため、実際に動作しているデバイスを対象としたオペランド計測への応用も期待できる。

まず、グレインの絶対配向と低振動数 ($<100 \text{ cm}^{-1}$) ラマンスペクトルの形状の関係についての知見を得るために、 BA_2PbI_4 板状結晶を面内で回転させながら異なる偏光配置でのラマンスペクトルを測定・解析した。次に、板状結晶から得られたラマンスペクトルをもとに、薄膜を形成する個々のグレインの配向を定量的に評価した。図 4a に示す $30 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ の領域に対して、Z(Y)Z の偏光配置でラマンイメージング測定を行った。レーザーパワーは 0.4 mW 、1 点あたりの露光時間は 1 秒、ステップ間隔は $1 \mu\text{m}$ とした。図 4a 中の点 i-iii における低振動数ラマンスペクトルとそのバンド分解の結果を図 4b に示す。バンド分解には 6 つのガウス関数を用いた。図 4c-h にはラマンバンド 1-6 の面積強度を用いて作成したラマンイメージを示す。本実験でグレインの絶対配向を決定するためのマーカーバンドとして用いるバンド 6 (図 4h) では顕微鏡像で確認されるグレインの分布とよく対応するイメージが得られた。これらのラマンイメージを用いて、図 5 のように各グレインの絶対配向を決定することに成功した。

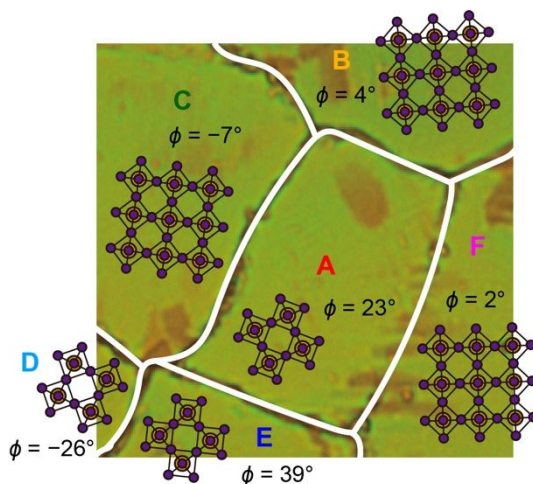


図 5 : BA_2PbI_4 薄膜におけるグレインの絶対配向イメージングの結果。各グレインの配向を PbI_6 骨格が Y 方向となす角 (反時計回りを正とした) で記した。

【引用文献】

- [1] W.-C. Wang, S. Shigeto, *J. Phys. Chem. A* **115**, 4448-4456 (2011).
- [2] S. Toda, S. Shigeto, *J. Phys. Chem. B* **121**, 5573-5581 (2017).
- [3] S. Toda, S. Shigeto, *J. Phys. Chem. C* **122**, 25515-25523 (2018).
- [4] 戸田尚吾, 博士論文, 関西学院大学大学院 (2021)
- [5] M. Okuno, H. Kano, P. Leproux, V. Couderc, H. Hamaguchi, *Opt. Lett.* **33**, 923 (2008).
- [6] H. Horiue, M. Sasaki, Y. Yoshikawa, M. Toyofuku, S. Shigeto, *Sci. Rep.* **10**, 7704 (2020).
- [7] A. Matsuda, N. Sakaguchi, S. Shigeto, *J. Raman Spectrosc.* **50**, 768-777 (2019).
- [8] E. Capitaine, *et al. Phys. Rev. B* **94**, 245136 (2016).
- [9] S. Toda, R. Clark, T. Welton, S. Shigeto, *Langmuir*, **37**, 5193-5201 (2021).
- [10] H. Kanemaru, *et al. RSC Adv.* **7**, 45682-45690 (2017).
- [11] K. Ma, R. Jarosova, G. M. Swain, G. J. Blanchard, *J. Phys. Chem. B* **122**, 7361-7367 (2018).
- [12] S. Toda, N. Yanagita, E. Jokar, E. W.-G. Diau, S. Shigeto, *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 3871-3876 (2020).
- [13] S. Toda, E. W.-G. Diau, S. Shigeto, *J. Phys. Chem. C* **125**, 27996-28003 (2021).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Toda Shogo, Yanagita Naoya, Jokar Efat, Diau Eric Wei-Guang, Shigeto Shinsuke	4. 巻 11
2. 論文標題 Inter- and Intragrain Inhomogeneity in 2D Perovskite Thin Films Revealed by Relative Grain Orientation Imaging Using Low-Frequency Polarized Raman Microspectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 3871 ~ 3876
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.0c00992	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Hiraoka Takayuki, Shigeto Shinsuke	4. 巻 22
2. 論文標題 Interactions of water confined in a metal-organic framework as studied by a combined approach of Raman, FTIR, and IR electroabsorption spectroscopies and multivariate curve resolution analysis	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 17798 ~ 17806
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CP02958K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Toda Shogo, Diau Eric Wei-Guang, Shigeto Shinsuke	4. 巻 125
2. 論文標題 Mapping of Grain Orientation <i>In Situ</i> of 2D Perovskite Thin Films with Low-Frequency Polarized Raman Microspectroscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 27996 ~ 28003
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c08533	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Toda Shogo, Clark Ryan, Welton Tom, Shigeto Shinsuke	4. 巻 37
2. 論文標題 Observation of the Pockels Effect in Ionic Liquids and Insights into the Length Scale of Potential-Induced Ordering	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 5193 ~ 5201
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.1c00130	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Tsung-Han Liu, Shinsuke Shigeto
2. 発表標題 Dynamics of Deep Eutectic Solvent Formation at the Contacting Interface between Crystals of Urea and Choline Chloride
3. 学会等名 2021年度日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐々木里紗、阪本鷹行、櫻谷英治、重藤真介
2. 発表標題 MCR-ALSラマンイメージングによる微細藻類の細胞内貯蔵物質の同時可視化
3. 学会等名 2021年度日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 戸田尚吾、Ryan Clark、Tom Welton、重藤真介
2. 発表標題 顕微ラマン分光法で観るイオン液体の外部電場効果：イオン液体同士および分子液体との比較
3. 学会等名 分子科学オンライン討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐々木里紗、戸田尚吾、阪本鷹行、櫻谷英治、重藤真介
2. 発表標題 線形および非線形ラマン分光を用いた高度不飽和脂肪酸を生産する微細藻類の1細胞分子イメージング
3. 学会等名 分子科学オンライン討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shogo Toda, Shinsuke Shigeto
2. 発表標題 Observation of External Electric Field Effects on Ionic Liquids by Utilizing Raman Spectroscopy
3. 学会等名 8th International Congress on Ionic Liquids (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shogo Toda, Ryan Clark, Tom Welton, Shinsuke Shigeto
2. 発表標題 External Electric Field Effects on an Ionic Liquid Observed with Fingerprint and Low-Frequency Raman Spectroscopy
3. 学会等名 7th Taiwan International Symposium on Raman Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shogo Toda, Ryan Clark, Tom Welton, Shinsuke Shigeto
2. 発表標題 Probing Electric Field Effects on the Liquid Structure of an Ionic Liquid with Raman Spectroscopy
3. 学会等名 10th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 戸田尚吾、CLARK Ryan、WELTON Tom、重藤真介
2. 発表標題 顕微ラマン分光で観る電場中のイオン液体の構造変化
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 柳田直哉、JOKAR Efat、DIAU Eric Wei-Guang、重藤真介
2. 発表標題 顕微低振動数ラマン分光を用いた2次元ペロブスカイト薄膜の結晶配向イメージング
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
英国	Imperial College London		
その他の国・地域(台湾)	National Yang Ming Chiao Tung University		