

平成 30 年 5 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03847

研究課題名(和文) 高活性電極界面における溶媒和イオン反応過程のその場分光

研究課題名(英文) In Situ Raman Spectroelectrochemistry for Solvated Molecules at High Energy Interface

研究代表者

伊藤 隆 (ITO, Takashi)

東北大学・学際科学フロンティア研究所・准教授

研究者番号：40302187

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)：研究代表者の研究グループでは、電池の電極反応を分光学的な視点より解明している。電池特性の鍵である高活性な電池電極界面では、溶媒和した分子が溶媒和・脱溶媒和しながら電極反応が進行していると考えられるが、その反応についての詳細は未だ推測の域を脱していない。当該研究課題では、分光学的手法であるラマン分光法などの振動分光学的な手法を高活性な電池材料界面に展開する。得られる知見は、急速充放電を必要としている電気自動車用車載リチウムイオン2次電池の研究開発に大きな知見を与えている。

研究成果の概要(英文)：The electrochemical reaction for battery is elucidated from the spectroscopic viewpoint. The battery quality depends on the solvation or desolvation of activated ion at the high energy interface between electrodes and electrolytes. However, the details about the electrochemical reaction have not been clarified yet. In this study, the vibrational spectroscopic technique of the Raman spectroscopy has been carried out for the battery active materials. Obtained results give big knowledge to the development of the battery industry which needs rapid charging and discharging of lithium ion battery for electric vehicle.

研究分野：電気化学

キーワード：電気化学 ラマン分光法

1. 研究開始当初の背景

電気化学におけるその場測定とは、電気化学計測を伴いながら各種測定を同時に行う手法である。電気化学計測から得られる情報は主として電位、電圧、時間の3つのパラメータであり、これらパラメータを駆使することにより、我々は様々な電気化学的な現象を理解することができる。しかしながら、未解明の電気化学現象が数多く存在する。電極電位の変化により電流が流れ、電気化学反応が進行することをボルタモグラムから理解することができる。これは「電気化学的なマクロスコピックな現象」を理解していることであり、どのような中間体を経て電子移動がどの部位で起こり、最終的に反応が完了するのか？といった「電気化学的なミクロスコピックな現象」を根源的に理解することが現代の電気化学では求められている。

近年の2次電池の研究開発は、高性能化と低コスト化の2つの課題を同時に達成しなければならない。この2つの課題において、高性能化は高エネルギー密度化、サイクル特性向上と高容量化等を指しており、低コスト化は、安価な新規材料探索にある。付随する要求として、急速充放電等が求められている。急速充放電反応は、今後電気自動車用電源として急速に普及すると予想されているが、解決すべき課題が多く見受けられる。急速充放電反応は、電極界面における反応が律速になり、充放電が進行しなくなると考えられているが、未だ本質的な反応解析がなされていない。1995年に、Bessenhardらは、黒鉛化炭素材料にリチウムイオンが挿入反応する過程において、黒鉛化炭素材料伸びを計測している。その結果からリチウムイオン溶媒和・脱溶媒和を加味した界面におけるリチウムイオンの脱挿入過程モデルを提唱している [J. O. Bessenhard, M. Winter, J. Yang and W. Bibercher, J. Power Sources 54 (1995) 228]。インターカレントであるリチウムイオンは溶液の中で溶媒分子と溶媒和して存在している。電極電位の変調に伴い、溶媒和しているリチウムイオンは電極表面最表層付近で溶媒和している状態でイオンが黒鉛層間に挿入される。一般に溶媒和した状態でのイオンの挿入反応は、コインタカレーションと呼ばれている。この際、黒鉛電極の層間が150%以上膨張することを観測している。さらに、電極界面にて溶媒和イオンは脱溶媒和し、リチウムイオンが黒鉛層間に拡散する。脱溶媒和した分子は、電極表面に保護被膜(SEI: Solid Electrolyte Interface)を形成することを示唆している。しかしながら、これらのモデルは、リチウムの挿入に伴う膨張率測定のみから考察されたものであり、急速充放電時はこのような反応が電極界面で行われていると想定されるが、推測の域を出ていない。

当該研究課題では、分光学的手法であるラマン分光法や赤外分光法などの振動分光学的な手法を電池材料界面に展開する。特に、アルカリ金属イオンの溶媒和・脱溶媒和過程を分光学的側面から追跡し、溶媒和・脱溶媒和過程と電気化学特性の関係を明らかにすることを大きな目

的としている。得られる知見は、急速充放電を必要としている電気自動車用車載リチウムイオン2次電池の研究開発に大きな知見を与えると考えている。

2. 研究の目的

研究代表者の研究グループでは、電池の電極反応を分光学的な視点より解明している。電極界面を解明する手法の1つである「その場ラマン散乱・赤外吸収分光法」により、高活性な電極界面のダイナミクスをこれまで明らかにしてきた。電池特性の鍵である高活性な電池電極界面では、溶媒和した分子が溶媒和・脱溶媒和しながら電極反応が進行していると考えられるが、その反応についての詳細は未だ推測の域を脱していない。当該研究課題では、分光学的手法であるラマン分光法などの振動分光学的な手法を高活性な電池材料界面に展開する。分子の酸化還元反応に伴う分子の溶媒和・脱溶媒和過程を学術的な分光学的側面から追跡し、溶媒和・脱溶媒和過程と電気化学特性の関係を明らかにすることを大きな目的としている。本研究課題は電池特性の鍵である高活性な電極界面における電池反応に関し大きな知見をもたらす、革新的電池技術開発の一翼を担う。

3. 研究の方法

高活性電極界面を有するリチウム電池の黒鉛負極・酸化物正極界面からのその場ラマンスペクトルの測定を行う。溶媒和と非溶媒和との区別をラマンスペクトルから確実に示すようにする。紫外～可視～近赤外励起のラマンスペクトルを精力的に測定し、その場測定のための実験最適条件を見出す。また、その場測定に合わせた新たな光学系の改造、電気化学セルの設計・制作を行う。高活性電極界面を有するリチウム電池の負極材料、正極材料界面からのその場ラマンスペクトルの計測を溶媒和・脱溶媒和の観点より行う。その結果の解析から、電極界面の溶媒和・脱溶媒和の過程を検証する。一般に、リチウム電池の電解液は、混合溶媒を用いている。本研究課題では、実電池に即した研究に礎を置いており、混合溶媒を用いた場合の溶媒和・脱溶媒和過程についても検討を行い、高活性電極界面の統一的理解を導き出す。

4. 研究成果

まずはじめに、電解液中における溶媒和について分光学的側面より検討を行った。特に、水溶媒中におけるイオンと水分子の水和過程に関する知見をラマンスペクトルより得ることとした。図1にKOH水溶液からのラマンスペクトルの濃度依存性を示す。測定濃度は、1M、5M、10M、15M、18M(飽和)である。これらのラマンスペクトルには、水分子の変角振動(1640 cm^{-1})、対称伸縮振動、逆対称伸縮振動(3000-3700 cm^{-1})、加えて、電解質で

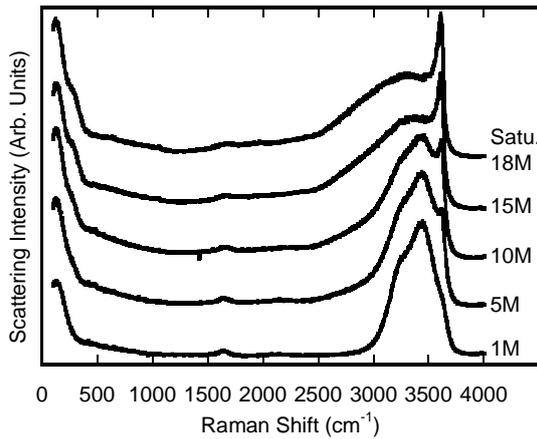


図1 KOH 水溶液からのラマンスペクトルの濃度依存性

ある KOH の濃度の上昇に伴い散乱強度が上昇する OH に起因する 3600cm^{-1} のラマン線が観測される。ラマン線の帰属は容易である。一方、水分子の対称伸縮振動、逆対称伸縮振動 ($3000\text{--}3700\text{cm}^{-1}$) のラマン線は、電解質の濃度の上昇に伴い、線幅が広がる傾向がある。これまでのところ、アルカリイオンに溶媒和した分子の状態に変化が生じたため、スペクトルの線幅が変化したと考えている。

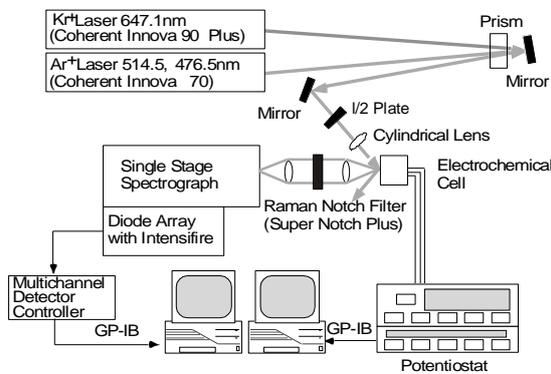


図2 その場ラマン分光システム

次に、その場測定の質を向上させるためのラマン分光システムの改造を施した。図2にその概略図を示す。高性能な高感度型 CCD デテクターを装備している。速い電気化学反応を迅速に電気化学装置で捉えると同時に、電気化学反応に追従できる高感度な測定系を構築している。 300cm^{-1} から 4000cm^{-1} の分子振動の全振動数領域をカバーし、短時間でラマン測定が可能となるようにした。この光学系では、水の OH 伸縮振動、変角振動、活性酸素種の O-O 振動等のラマンスペクトルを数秒程度で一度に測定することが可能となっている。

また、近赤外光 (1064nm) 励起を用いた FT ラ



図3 近赤外励起 FT ラマン分光装置

マンスペクトル法についても、その場測定が可能となるような改良を行った。図3に測定部の概略図を示す。電気化学セルが配置できるような光学系とし、金の蒸着ミラーの下部に電気化学セルを設置する構成とした。

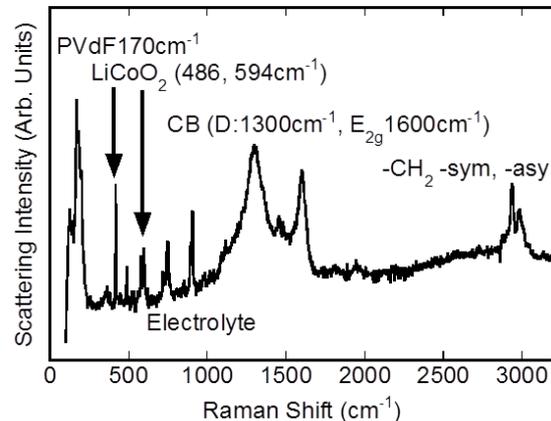


図4 開回路電位における LiCoO_2 合剤電極のその場 FT ラマンスペクトル

図4に開回路電位における LiCoO_2 合剤電極のその場 FT ラマンスペクトルを示す。図4におけるその場 FT ラマンスペクトルには、 485cm^{-1} 付近と 597cm^{-1} 付近に LiCoO_2 に起因する2本のラマン線が観測されている。 1300cm^{-1} と 1600cm^{-1} 付近に観測されるブロードなラマン線は、それぞれ炭素材料の D バンドと E_{2g} バンドに起因しており、合剤電極のカーボンブラックに由来している。 600cm^{-1} から 1000cm^{-1} 付近に観測されるラマン線は電解液、 3000cm^{-1} 付近に観測されるラマン線群は $-\text{CH}_2$ 対称伸縮または逆対称伸縮振動モードであり、電解液に起因すると考えている。低振動数領域である 170cm^{-1} 付近にもラマン線が

観測されており、PVdF に起因する高分子に見られる重い振動モードと考えられる。合剤電極・LiPF₆ 系電解液の2つの悪条件の中、全電池構成要素が明瞭に電位規制時であるその場にて観測できうる手法は他に見受けられず、その場観察の手法として大きな優位性を持つと考えている。この近赤外励起 FT ラマン分光装置のその場化については、予備的測定が完了した段階で研究期間が終了するが、今後、蛍光を発するような電解液界面に関する研究に関し、威力を発揮するものと考えている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計13件、すべて査読あり)

①M. Azhagurajan, R.Wen, Y.G. Kim, T. Itoh, K. Sashikata and K. Itaya, Preparation and Characterization of Ultraflat Pt Facets by Atom-Height-Resolved Differential Optical Microscopy, *Surface Science* 631 (2015) 57-62

② Shun Yokoyama, Keita Sato, Makoto Muramatsu, Takehiro Yamasuge, Takashi Itoh, Kenichi Motomiya, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji
Green synthesis and formation mechanism of nanostructured Bi₂Te₃ using ascorbic acid in aqueous solution *Advanced Powder Technology* 26 (2015) 789-796.

③Shin-ichi Ogino, Takashi Itoh, Daiki Mabuchi, Koji Yokoyama, Kenichi Motomiya, Kazuyuki Tohji, Yoshinori Sato
In Situ Electrochemical Raman Spectroscopy of Air-Oxidized Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotube Bundles in Aqueous Sulfuric Acid Solution
The Journal of Physical Chemistry C 120(2016) 7133-7143.

④Tetsuya Kajita and Takashi Itoh
Electrochemical Performance of Amorphous GeOx Powder Synthesized by Oxidation of NaGe Serving as an Anode for Lithium Ion Batteries, *Journal of the Electrochemical Society* 163 (2016) A552-A556.

⑤ Mukkannan Azhagurajan, Tetsuya Kajita, Takashi Itoh, Youn-Geun Kim and Kingo Itaya, In Situ Visualization of Lithium Ion Intercalation into MoS₂ Single Crystals using Differential Optical Microscopy with Atomic Layer Resolution
Journal of the American Chemical Society 138 (2016) 3355-3361.

⑥Tetsuya Kajita and Takashi Itoh
Electrochemical sodium storage in amorphous

GeOx powder
Electrochimica Acta 195 (2016) 192-198.

⑦T. Kajita and T. Itoh
Electrochemical Performance of Highly Amorphous GeOx Powders Synthesized in Different Alcohols for Use in Na⁻ and Li-ion Batteries
RSC Advances 6 (2016) 102109-102115.

⑧伊藤 隆
電気化学界面におけるその場ラマン分光解析
応用物理 85(9) (2016) 754-760.

⑨M. Azhagurajan, T. Itoh and K. Itaya
Ultra-High-Resolution Differential Interference Microscopy of Ag Deposition on an Ultraflat Au(111)
The Journal of the Physical Chemistry C 120(2016) 16221-16227.

⑩Mukkannan Azhagurajan, Akiyoshi Nakata, Hajime Arai, Zempachi Ogumi, Tetsuya Kajita, Takashi Itoh and Kingo Itaya
Effect of Vanillin to Prevent the Dendrite Growth of Zn in Zinc-Based Secondary Batteries
Journal of The Electrochemical Society 164 (2017) A2407-A2417.

⑪ Toshiyuki Abe, Masato Okumura, Yuko Kikuchi, Takashi Itoh and Keiji Nagai
A dual-functional organic p-n bilayer catalyst comprising a perylene derivative and cobalt phthalocyanine working under illumination and in the dark
Journal of Materials Chemistry A 5 (2017) 7445-7450.

⑫Tetsuya Kajita and Takashi Itoh
Ether-based solvents significantly improved electrochemical performance for Na-ion batteries with amorphous GeOx anodes
Phys.Chem.Chem.Phys. 19 (2017) 1003-1009

⑬Rei Nonomura, Takashi Itoh, Yoshinori Sato, Koji Yokoyama, Masashi Yamamoto, Tetsuo Nishida, Kenichi Motomiya, Kazuyuki Tohji, Yoshinori Sato
Electrochemical capacitors using nitrogen-doped vertically aligned multi-walled carbon nanotube electrodes prepared by defluorination
Carbon, 132 (2018) 539-547.

[学会発表] (計4件)

①Itoh T, Kajita T, Maeda T, Kasuya A
In Situ Surface-enhanced Raman Analysis of Water Libration on Silver Electrode in Various Alkali Hydroxide Aqueous Solutions(Invited),

4th International Symposium on Energy Challenges & Mechanics (招待講演) (国際学会), Aberdeen、Schotland, Aberdeen、Schotland (2015).

② Kajita T, Itoh T

Electrochemical Sodium storage in amorphous Ge oxide (Invited, Keynote Lecture), IUPAC 12th International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XII) (招待講演) (国際学会), Changsha, China (2016)

③ Takashi Itoh

In Situ SERS Analysis of Water Libration on Silver Electrode in Various Alkali Hydroxide Aqueous Solutions
IUPAC 13th International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XIII) (招待講演) (国際学会) (2017)

④ 伊藤 隆、ムカンナン アザグラジャン

2次電池によるエネルギー貯蔵ーリチウム電池から革新電池へー, 2018年 第65回応用物理学会春季学術講演会 (招待講演) (2018)

[図書] (計2件)

① 伊藤 隆, LiB の高容量・高耐久化のための電極-電解液(質)の界面技術制御と解析・評価法, 情報技術協会 (2015) 4 pages.

② Tetsuya Kajita and Takashi Itoh

Lecture Notes in Energy 32, Solar to Chemical Energy Conversion; Theory and Application, Part III, Willy (2016) 17 pages.

[その他]

ホームページ等

<http://www.fris.tohoku.ac.jp/researcher/advanced/itoh.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 隆 (ITOH, Takashi)

東北大学・学際科学フロンティア研究所・准教授

研究者番号：40302187

(2) 研究分担者

吉本惣一郎 (YOSHIMOTO, So-ichiro)

熊本大学・大学院先端機構・准教授

研究者番号：30323067

梶田徹也 (KAJITA, Tetsuya)

東北大学・学際科学フロンティア研究所・助教

研究者番号：50729233