

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月1日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19135

研究課題名(和文) ナノスケール領域における電気化学・ラマン分光の同時オペランド新奇測定法の開発

研究課題名(英文) Nanoscale Electrochemical Operand Measurement System with Raman Spectroscopy

研究代表者

熊谷 明哉 (Kumatani, Akichika)

東北大学・材料科学高等研究所・准教授

研究者番号：50568433

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムイオン電池電極におけるリチウムイオン挿入脱離機構の解明するため、電池動作下における電気化学反応及びラマン分光測定を同時に行う計測機構を開発する。本研究で開発した計測機構は、ナノピペットを利用しナノスケールの規定領域にてサイクリックボルタンメトリー測定などの電気化学反応を計測しつつラマン散乱光の計測が可能となった。測定例として、HOPGを用いて、エッジ領域とベール領域にて本計測を行った結果、リチウムイオンの挿入が起こるエッジ面でのみSEI形成に伴う電気化学反応と電解液の分解応答に起因するラマン分光結果を得ることが可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本計測機構を開発することにより、リチウムイオン電池内で起こるイオンの脱挿入反応を電気化学反応と光学特性(ラマン散乱光)の同時計測が可能となった。また、ナノピペットを用いることにより、通常計測が困難であったナノスケール領域での電極内の反応性の変化を追うことが可能となった。今後は電気化学顕微鏡などの走査機構を持つ計測技術に融合することで、電極内における反応性の分布と構造変化や析出物などの同時計測および可視化が可能となることが期待される。

研究成果の概要(英文)：In this research, nanoscale electrochemical operand measurement system with Raman spectroscopy was developed. The system is based on a nanopipette used in electrochemical microscopy. The system can measure lithium-ion (de)intercalation process on the electrode of lithium-ion batteries with cyclic voltammogram and Raman spectrum at the same time during the (de)intercalation process as operand measurement. It was demonstrated by on edge/basal plane of HOPG substrate.

研究分野：分析化学

キーワード：リチウムイオン電池 電気化学 ラマン分光法 走査型プローブ顕微鏡

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池の電極は、活物質や導電助剤、バインダーなどを含んだ複合電極が主に用いられる。特に活物質はその形態や粒子径を精緻に制御し、電池特性を最大限に引き出すマイクロ・ナノ粒子が活用されている。一方で材料の微細化によりリチウムイオンの脱離挿入に伴う反応機構は複雑さを増し、その解明も通常の電気化学計測のみならず、マイクロ・ナノメートルスケールの空間分解能を持つ複数の分析手法が必要となっている。特に、電池動作下で充放電などの電気化学反応下で起こる構造変化の同時かつオペランド計測の重要性が高まっている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、リチウムイオン電池の電極内におけるリチウムイオン挿入脱離機構の解明を主眼とし、電池動作下における電気化学反応及びラマン分光測定を同時に行うオペランド計測機構を開発する。本研究で開発する計測機構は、ナノスケールの規定した領域にてサイクリックボルタンメトリー測定などの電気化学反応を計測しつつラマン散乱光を同時取得することを目標とする。

3. 研究の方法

本研究手法のベース技術には、電気化学顕微鏡にて用いられるマイクロ・ナノ電極のピペットを用いる。ピペットに電解液を充填して、局所領域にて電気化学反応を誘起する。同時に、計測領域にてラマン散乱光を計測するラマン顕微鏡を複合させることで、同時計測を可能とした。測定例には、HOPG を用いて、エッジ領域とベーサル領域にて電気化学反応による SEI 膜の形成過程やリチウムイオンの挿入に伴う構造変化を本計測により行う。

4. 研究成果

開発した複合計測システムは、電気化学反応を局所的に起こすことに成功し、同時にラマン散乱光の取得に成功した。HOPG を用いた測定結果では、サイクリックボルタンメトリー測定にてリチウムイオンの挿入が起こるエッジ面でのみ SEI 形成に伴う電気化学反応と電解液の分解応答に起因するラマン分光結果をえることが可能となったが、ベーサル面においては、それらの反応性は観測されなかった。今後はこれらの同時測定を多様な正極・負極及び固体電解質などに応用する予定である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

1. [A. Kumatani](#), C. Miura, K. Kuramochi, T. Ohto, M. Wakisaka, Y. Nagata, H. Ida, Y. Takahashi, K. Hu, S. Jeong, J. Fujita, T. Matsue, Y. Ito: Chemical Dopants on Edge of Holey Graphene Accelerate Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction, *Advanced Science*, (2019) 1900119. (査読有り)
2. [A. Kumatani](#), Y. Takahashi, C. Miura, H. Ida, H. Inomata, H. Shiku, H. Munakata, K. Kanamura, T. Matsue: Scanning electrochemical cell microscopy for visualization and local electrochemical activities of lithium-ion (de)intercalation process in lithium-ion batteries electrodes, *Surface and Interface Analysis*, 51 (2019) 27-30. (査読有り)
3. H. Inomata, Y. Takahashi, D. Takamatsu, [A. Kumatani](#), H. Ida, H. Shiku, T. Matsue: Visualization of inhomogeneous current distribution on ZrO₂-coated LiCoO₂ thin-film electrodes using scanning electrochemical cell microscopy, *Chemical Communications*, 55 (2019) 545-548. (査読有り)
4. H. Ida, Y. Takahashi, [A. Kumatani](#), H. Shiku, T. Matsue: High speed scanning ion conductance microscopy for quantitative analysis of nanoscale dynamics of microvilli, *Analytical Chemistry*, 89 (2017) 6015-6020. (査読有り)
5. Y. Takahashi, [A. Kumatani](#), H. Shiku, T. Matsue: Scanning probe microscopy for nanoscale electrochemical imaging, *Analytical Chemistry*, 89 (2017) 342-357. (査読有り)
6. Y. Takahashi, H. Ida, Y. Matsumae, H. Komaki, Y. Zhou, [A. Kumatani](#), M. Kanzaki, H. Shiku, T. Matsue: 3D electrochemical and ion current imaging using scanning electrochemical-scanning ion conductance microscopy, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19 (2017) 26728-26733. (査読有り)
7. M. Li, H. Zhou, Y. Sun, C. Xiao, [A. Kumatani](#), T. Matsue, P. Zhang, S. Ding, F. Li: Nanosheet-Structured NiCoO₂/Carbon Nanotubes Hybrid Composite as a Novel Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Evolution Reactions, *Electrochimica Acta*, 252 (2017) 338. (査読有り)

[学会発表] (計 38 件) うち招待・依頼講演: 15 件。

国際学会:

1. Akichika Kumatani: Nanoscale Electrochemical Imaging for Functional Materials, 2019 Taiwan-Nippon Workshop on Innovation of Emergent Materials, Taipei, Taiwan, 2019. (Invited)
2. Akichika Kumatani: Nanoscale Electrochemical Imaging for Energy Functional Materials, Japan-Taiwan Workshop on Electrochemistry JTWE 2019, Sendai, 2019. (Invited)
3. Akichika Kumatani: Spatially Resolved Electrochemical Imaging on Energy Materials, nanoHUB, Purdue, US, 2018. (Invited)
4. Akichika Kumatani: Nanoscale Electrochemical Imaging on Energy Materials, UCL-Tohoku Partnership 'kick-off' workshop, London, UK, 2018. (Invited)
5. A. Kumatani, Y. P. Chen, Y. Takahashi, T. Matsue: Nanoscale Electrochemical Imaging for Functional Energy Materials, 2018 Sustainable Industrial Processing Summit & Exhibition SIPS, Rio de Janeiro, Brazil, 2018.
6. Akichika Kumatani: Nanoscale Electrochemical Imaging by Scanning Electrochemical Microscopies on Energy Materials, uTAS2018, Kaohsiung, Taiwan, 2018. (Invited)
7. Akichika Kumatani, Takeru Okada, Takahashi Yasufumi, Miyu Shimura, Hitoshi Shiku, Seiji Samukawa, Tomokazu Matsue: Nanoscale Electrochemical Imaging of Aligned Semiconducting and Metallic Single-Walled Carbon Nanotube Bundles, AiMES 2018 ECS and SMEQ Joint International Meeting, Cancun, Mexico, 2018.
8. Akichika Kumatani: Visualization of Electrochemical Activities on 2D Materials, isCEBT2018, Tainan, Taiwan, 2018. (Invited)
9. Akichika Kumatani: Spatially resolved electrochemical imaging on energy materials: From battery electrodes to 2D materials, TCECM 2018, Taipei, Taiwan, 2018. (Invited)
10. Akichika Kumatani: Nanoscale Electrochemical Imaging by Spatially Resolved Electrochemical Microscopy: From Battery Electrodes to 2D Materials, AI-Mat seminar, Taipei, Taiwan, 2018. (Invited)
11. A. Kumatani: Nanoscale Electrochemical Imaging for 2D Materials, International Workshop on Frontier and Cutting-edge Technologies over 2D Materials, Sendai, 2018. (Invited)
12. A. Kumatani, Y. Takahashi, H. Munakata, H. Shiku, K. Kanamura and T. Matsue: Scanning Electrochemical Cell Microscopy for Visualization of Lithium-ion (De)intercalation Process in Lithium-ion Batteries Electrodes, ALC' 17, Hawaii, US, 2017.
13. A. Kumatani, Y. Sato, Takahashi, Kubota, H. Shiku, S. Komaba and T. Matsue: SECCM Analysis for Investigation of functionalities of Negative Electrodes on Lithium-ion Battery, SECM-9, Warsaw, Poland, 2017.
14. A. Kumatani, C. Miura, H. Shiku, Y. Takahashi, T. Matsue: Redox Activities on the Surface/Edge Structures of Graphene/Graphite, 232th ECS Meeting, Washington DC, US, 2017.
15. A. Kumatani, Y. Takahashi, H. Shiku, T. Matsue: Scanning Electrochemical Cell Microscopy for Analyzing Local Electrochemical Performance at Lithium-ion Battery Electrodes, IWNET-2017, Xi'an, China, 2017. (Invited)

国内学会：

16. 安永幹生、熊谷明哉、田中元基、高橋康史、末永智一、珠玖仁：ナノ電気化学イメージングを用いた BCC 系合金における水素吸蔵メカニズムの検証，電気化学会第 86 回大会，京都，2019.
17. 熊谷明哉，佐藤悠人，高橋康史，珠玖仁，末永智一：ナノ電気化学セルを用いたリチウムイオン電池負極の規定構造領域における SEI 形成過程の検証，第 66 回応用物理学会春季学術講演会，大岡山，2019.
18. 小川 寛人、熊谷 明哉、遠藤 尚彦、小林 佑、井田 大貴、高橋 康史、末永 智一、宮田 耕充、珠玖 仁：単層/二層 WS₂ における水素発生反応のナノスケール電気化学イメージング，第 66 回応用物理学会春季学術講演会，大岡山，2019.
19. Hiroto Ogawa, Akichika Kumatani, Takahiko Endo, Yu Kobayashi, Hiroki Ida, Yasufumi Takahashi, Tomokazu Matsue, Yasumitsu Miyata, Hitoshi Shiku: Nanoscale electrochemical imaging for hydrogen evolution reaction on WS₂ mono-/bilayers, 日本化学会 99 春季年会, 千葉, 2019.
20. 熊谷明哉: ナノ電気化学イメージングによる電気化学反応の可視化: 二次電池電極から水素貯蔵合金まで, 「鉄鋼関連材料の化学状態分析の新しい展開」フォーラム 第 2 回講演会, 仙台, 2018. (Invited)
21. 佐藤悠人、熊谷明哉、渡邊徹弥、珠玖仁、末永智一：ナノ電気化学セル顕微鏡と ToF-SIMS を用いた SEI 生成制御とその評価，第 49 回セミコンファレンス、第 31 回東北若手の会，福島，2018.
22. 志村実優、熊谷明哉、井田大貴、珠玖仁、Y. P. Chen、末永智一：ナノ電気化学イメージングによるグラフェン構造欠陥の検証，第 49 回セミコンファレンス、第 31 回東北若手の

- 会, 福島, 2018.
23. Akichika Kumatani, Yasufumi Takahashi, Tomokazu Matsue: Scanning Electrochemical Microscopy for Nanoscale Electrochemical Imaging on Energy Materials, 2018年度化学系学協会東北大会, 秋田, 2018. (Invited)
 24. Hiroto Ogawa, Akichika Kumatani, Takahiko Endo, Yu Kobayashi, Hiroki Ida, Yasufumi Takahashi, Tomokazu Matsue, Yasumitsu Miyata, Hitoshi Shiku: Nanoscale Electrochemical Imaging for Hydrogen Evolution Reaction on WS₂ Mono-/Bilayers, 2018年度化学系学協会東北大会, 秋田, 2018.
 25. Yasunaga Mikio, Akichika Kumatani, Motoki Tanaka, Yasufumi Takahashi, Tomokazu Matsue, Hitoshi Shiku: Scanning Electrochemical Cell Microscopic Analysis on BCC-type Alloy Electrodes During Hydrogen Storage, 2018年度化学系学協会東北大会, 秋田, 2018.
 26. 熊谷明哉、三浦千穂、高橋康史、井田大貴、珠玖仁、末永智: グラフェンエッジにおける電気化学活性のナノスケール電気化学イメージング, 日本分析化学会 第67年会, 仙台, 2018.
 27. 安永幹生、熊谷明哉、田中元基、高橋康史、末永智一、珠玖仁: 水素貯蔵合金表面におけるナノ電気化学イメージング, 日本分析化学会第67年会, 仙台, 2018.
 28. 小川寛人、熊谷明哉、上野啓司、遠藤尚彦、小林佑、宮田耕充、井田大貴、高橋康史、末永智一、珠玖仁: SnS₂ 二次元薄膜における水素発生反応のナノスケール電気化学イメージング, 日本分析化学会第67年会, 仙台, 2018.
 29. 志村実優、熊谷明哉、岡田健、三浦千穂、井田大貴、寒川誠二、珠玖仁、高橋康史、末永智一: 電気化学イメージングによる金属/半導体カーボンナノチューブの酸化還元反応の検証, 電気化学会第85回大会, 千葉, 2018.
 30. A. Kumatani: Visualization of Electrochemical Activities on Energy Materials by Scanning Electrochemical Cell Microscopy, The 3rd Tohoku University & Green Joint Symposium, Tsukuba, 2017. (Invited)
 31. 田中元基、熊谷明哉、近真紀雄、陶山博司、西山博史、珠玖仁、高橋康史、射場英紀、末永智一: ナノ電気化学セル顕微鏡を利用した BCC 系合金表面における水素吸蔵反応分布の観察, 第56回電池討論会, 福岡, 2017.
 32. 三浦千穂、熊谷明哉、岡田健、高橋康史、珠玖仁、寒川誠二、末永智一: ナノ電気化学セル顕微鏡を用いたグラフェンの電気化学応答評価, 電気化学東北支部: 第30回東北若手の会, 仙台, 2017.
 33. 今井俊輔, Fei Li, Peng Yang, 井田大貴, 熊谷明哉, 高橋康史, 伊野浩介, 珠玖仁, 末永智一: 走査型イオンコンダクタンス顕微鏡によるタンパク質薄膜の電荷マッピング, 電気化学東北支部: 第30回東北若手の会, 仙台, 2017.
 34. 志村実優、熊谷明哉、岡田健、高橋康史、珠玖仁、寒川誠二、末永智一: 金属/半導体単層カーボンナノチューブのナノ電気化学イメージング, 電気化学東北支部: 第30回東北若手の会, 仙台, 2017.
 35. 熊谷明哉: グラフェン・グラファイトの表面構造におけるナノ電気化学イメージング, 日本分析化学会東北支部: 平成29年度東日本若手交流会, 仙台, 2017. (Invited)
 36. Y. Sato, A. Kumatani, Y. Takahashi, K. Kubota, S. Shiku, S. Komaba, T. Matsue: Scanning Electrochemical Cell Microscopy for Investigation of Negative Composite Electrodes in Lithium-ion Batteries, 化学系学協会東北大会, 岩手, 2017.
 37. M. Shimura, A. Kumatani, T. Okada, Y. Takahashi, H. Shiku, S. Samukawa, T. Matsue: Redox Activity on Metallic and Semiconducting Single Walled Carbon Nanotubes by Nanoscale Meniscus, 化学系学協会東北大会, 岩手, 2017.
 38. 佐藤悠人、熊谷明哉、高橋康史、久保田圭、珠玖仁、駒場慎一、末永智一: ナノ電気化学セル顕微鏡を利用したリチウムイオン電池用 Si-黒鉛複合電極表面の電池特性評価, 日本分析化学会東北支部: 平成29年度東日本若手交流会, 仙台, 2017.
 39. 三浦千穂、熊谷明哉、岡田健、寒川誠二、珠玖仁、高橋康史、末永智一: ナノ電気化学セル顕微鏡を用いたグラフェン/グラファイト表面構造における電気化学活性の評価, 第78回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡, 2017. (Invited)
 40. 熊谷明哉、田中元基、近真紀雄、陶山博司、西山博史、中西真二、珠玖仁、高橋康史、射場英紀、末永智一: ナノ電気化学セル顕微鏡を用いた BCC 系合金における水素貯蔵過程の可視化, 第78回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡, 2017.

[図書] (計 1 件)

1. 電気化学・インピーダンス測定 of データ解析手法と事例集 ~測定 of テクニックを事例ごとにとわかりやすく解説! ~: 第2章 第5節 微小電極の電気化学顕微鏡を用いた測定方法、熊谷明哉、2018年12月、技術情報協会、ISBN: 978-4-86104-730-5.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

https://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/qms_lab/

プレスリリース :

・ グラフェン構造を数学的観点から設計し、その優位性を電気化学イメージングにより初めて実証 :

<https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2019/04/press20190404-01-AIMR.html>

<https://phys.org/news/2019-05-mathematically-graphene-electrocatalytic.html>

新聞掲載 : 2 件など

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし。

(2) 研究協力者

なし。

※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、研究者個人に帰属されます。