

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 4 月 28 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21141

研究課題名（和文）電気生理学的視点からの電池材料界面計測

研究課題名（英文）Measurement of battery material interface from electrophysiological viewpoint

研究代表者

高橋 康史（Takahashi, Yasufumi）

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：90624841

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）：走査型イオンコンダクタンス顕微鏡（SICM）は、パッチクランプで利用されるガラスピペットを探針に用いる。SICMは、生細胞表面の形状情報とともに局所的なイオン電流の計測が可能であり、イオンチャンネルのマッピングに有効である。本研究では、SICMを蓄電材料の計測用に改造し、SEIのイオン伝導特性のイメージングによる評価や、充放電流のイオン濃度プロファイルの変化をマッピングする。このことで、脱溶媒和に最適な添加剤の探索や、高速充放電中のイオンの偏りなど、SEIの詳細な理解と設計指針の提示に資する分析技術を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高速充放電を可能な蓄電池の開発には、個々の材料そのものの特性だけでなく、組み物である蓄電池を駆動した際に生じる不均一な変化が、蓄電特性へ与える影響を理解することが求められている。特に、SEIで生じる脱溶媒和過程の不均一性と蓄電特性、充放電レートと過渡的なイオン濃度プロファイルの形成過程の関係を明らかにする技術が切望されている。そこで、イオン濃度プロファイルをナノスケールで捉える新たなoperando計測技術として、生細胞の計測に活用されている電気生理学の手法を蓄電池評価用に改良することで、蓄電特性とナノスケールの不均一性の関係を結びつけるoperando計測手法の開発に取り組んだ。

研究成果の概要（英文）：Scanning ion-conductance microscopy (SICM) uses a glass pipette as a probe for imaging live cell surface topography using ion current feedback control. In this study, we modified SICM for evaluating the ion concentration profile change during the charge / discharge of the hard carbon anode. As a result, we have established an analytical technique that contributes to an understanding of SEI and presentation of design guidelines, such as the search for the optimum additive for desolvation during high-speed charging and discharging.

研究分野：電気化学計測

キーワード：ナノピペット 蓄電材料 イオン濃度プロファイル 走査型プローブ顕微鏡

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン2次電池（LIB）の電解液中では、充放電中にイオンの濃度プロファイルが形成される。このイオンの濃度プロファイルは、高速で充放電を行った際により顕著にみられ、蓄電材料のレート特性やサイクル特性にも影響を及ぼす。そのため、このように LIB を駆動させた状態で生じるイオン濃度プロファイルを計測する技術が切望されている。生細胞膜表面でも同様に細胞内外でイオンのやり取りが行われている。その担い手となるイオンチャンネルは、イオンの効率的なトラッピング（静電相互作用）、フィルタリング（イオンとカルボニル基との分子間相互作用による効率的な脱水和）、輸送（双極子モーメントを利用）により、細胞内のイオン濃度を調整している。このようなイオンチャンネルを1分子レベルで計測できる手法がパッチクランプである。パッチクランプは、溶液中でガラスピペットと細胞をタイトに接触させて、非常に高い密閉状態を形成し、細胞膜表面に存在するイオンチャンネルを移動するイオン由来の電流を直接計測する。走査型イオンコンダクタンス顕微鏡（SICM）は、パッチクランプで利用されるガラスピペットを探針に用い、生細胞表面の形状情報とともに局所的なイオン電流の計測が可能である。

2. 研究の目的

本研究では、我々が生細胞用に開発してきた SICM を蓄電材料の計測用に改造し、充放電中のイオン濃度プロファイルの変化をマッピングする。このことで、高速充放電中のイオンの偏りなどを加味した材料設計や、充電レートの最適化などに資する分析技術を確立する。

3. 研究の方法

本研究では、高速で充放電を行った際に、電極表面においてnmからmmに及んで生じるイオンの偏り（イオン雰囲気）をイメージングにより捉える。この知見を利用して、電池のレートやサイクル特性を向上させるための設計指針を示すため、下記実験を行った。

電池材料用の SICM の開発

SICM により生細胞の計測するための独自のアルゴリズムを開発し、実電池材料と同様に従来の走査型プローブ顕微鏡では計測が困難であった凹凸を有する試料に対しても計測に成功している。この SICM を電池材料の評価を行うため、グローブボックス内へ移設する。その際の電磁波由来のノイズ対策、ガス循環生成器由来の振動対策、ピエゾステージのケーブルの取り回しを行う。

過渡的なLi濃度プロファイルの可視化

実電池において過渡的に形成される Li 濃度プロファイルは、レート特性やサイクル特性と密接な関りを有している。そこで、SICM により充放電中のイオン濃度プロファイルを計測する。独自開発を行っている SICM は、プローブをホッピングするように移動させながら電流計測が可能であり、XYZ の3次元的な電流分布を可視化する。さらに、局所的にプローブから Li を供給して、局所的な電池特性評価を実現する。生細胞の計測では、すでに3D計測プログラムを開発済みであり、細胞表面のイオン濃度プロファイルを可視化した。

4. 研究成果

まず、SICM をグローブボックス内に設置するため、フランジの加工やデジタルマイクロスコープによる計測視野の確認が可能なシステムの開発を行った。さらに、グローブボックス内で、SICM による精密な計測を可能とするため、除振台を設置した。このことで、振動の影響を排除し、SICM による安定した計測が可能となった。本開発で重要なポイントとし

て、サンプル側の電気化学計測を行うポテンシオスタットと微小電流計測器の参照極を共有で利用するが、ポテンシオスタットの電位を掃引した際に、微小電流計測器の作用極の電位を一定に保つことである。今回、微小電流計測器として、パッチクランプに利用するものを使い、ポテンシオスタットへの印加電位とパッチクランプのアンプへの印加電位を同時に制御することで、パッチクランプアンプの電位を一定に保つプログラムを開発した。実際にこのプログラムの動作確認のため、テストセルを組んで計測を行うと、微小電流計測器の電位を一定に保てることが確認できた。次にハードカーボン負極の CV の計測中に SICM のナノピペットの高さを変えて、計測を行うと、距離が近いほどイオン電流の変化が明確であった。さらに、ハードカーボン負極の CV 中に一定点で SICM の距離制御を連続して行うと可逆な体積変化を観察することができた。これは、ハードカーボンの層間に Li が挿入されることで、相転移を起こし、そのことで体積変化を起こしたと考えられる。次に、ステッピングモータを活用して、ハードカーボンの CV 中に mm スケールでナノピペットを上下動させながらイオン電流を計測すること、ハードカーボン電極での Li の挿入脱離に対応したイオン濃度変化に対応したイオン電流応答を観察することができた。今後、この技術を使い、Li 負極表面でのデンドライト形成とイオン濃度プロファイルの関係を評価していく予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ando Tomohiro, Asai Kai, Macpherson Julie, Einaga Yasuaki, Fukuma Takeshi, Takahashi Yasufumi	4. 巻 93
2. 論文標題 Nanoscale Reactivity Mapping of a Single-Crystal Boron-Doped Diamond Particle	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Analytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 5831 ~ 5838
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.analchem.1c00053	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 該当する
1. 著者名 Tsujiuchi Takuya, Kawabe Yusuke, Jeong Samuel, Ohto Tatsuhiko, Kukunuri Suresh, Kuramochi Hirotsuka, Takahashi Yasufumi, Nishiuchi Tomohiko, Masuda Hideki, Wakisaka Mitsuru, Hu Kailong, Elumalai Ganesan, Fujita Jun-ichi, Ito Yoshikazu	4. 巻 11
2. 論文標題 Acceleration of Electrochemical CO ₂ Reduction to Formate at the Sn/Reduced Graphene Oxide Interface	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 3310 ~ 3318
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.0c04887	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 Takahashi Yasufumi, Kobayashi Yu, Wang Ziqian, Ito Yoshikazu, Ota Masato, Ida Hiroki, Kumatani Akichika, Miyazawa Keisuke, Fujita Takeshi, Shiku Hitoshi, Korchev Yuri E., Miyata Yasumitsu, Fukuma Takeshi, Chen Mingwei, Matsue Tomokazu	4. 巻 132
2. 論文標題 High Resolution Electrochemical Mapping of the Hydrogen Evolution Reaction on Transition Metal Dichalcogenide Nanosheets	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie	6. 最初と最後の頁 3629 ~ 3636
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ange.201912863	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 Kosaka Takumu, Teduka Yuya, Ogura Takuya, Zhou Yuanshu, Hisatomi Takashi, Nishiyama Hiroshi, Domen Kazunari, Takahashi Yasufumi, Onishi Hiroshi	4. 巻 10
2. 論文標題 Transient Kinetics of O ₂ Evolution in Photocatalytic Water-Splitting Reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 13159 ~ 13164
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.0c04115	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 Yasuda Satoshi, Tamura Kazuhisa, Terasawa Tomo-o, Yano Masahiro, Nakajima Hideaki, Morimoto Takahiro, Okazaki Toshiya, Agari Ryuushi, Takahashi Yasufumi, Kato Masaru, Yagi Ichizo, Asaoka Hidehito	4. 巻 124
2. 論文標題 Confinement of Hydrogen Molecules at Graphene/Metal Interface by Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 5300 ~ 5307
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c00995	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 Takahashi Yasufumi, Yamashita Tsubasa, Takamatsu Daiko, Kumatani Akichika, Fukuma Takeshi	4. 巻 56
2. 論文標題 Nanoscale kinetic imaging of lithium ion secondary battery materials using scanning electrochemical cell microscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 9324 ~ 9327
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC02865G	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 TAKAHASHI Yasufumi, ITO Yoshikazu, KUMATANI Akichika, IDA Hiroki, MIYATA Yasumitsu, MATSUE Tomokazu, FUKUMA Takeshi	4. 巻 88
2. 論文標題 Development and application of scanning electrochemical cell microscope for electrochemical imaging of catalytic active sites	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Denki Kagaku	6. 最初と最後の頁 229 ~ 234
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/denkikagaku.20-FE0022	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 -

〔学会発表〕 計0件

〔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
---------	---------