

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25286011

研究課題名(和文)電気化学反応の高速可視化装置とリチウム電池層間反応への応用

研究課題名(英文) In Situ Visualization of Lithium Ion Intercalation using Differential Optical Microscopy with Atomic Layer Resolution

研究代表者

板谷 謹悟 (ITAYA, KINGO)

東北大学・多元物質科学研究所・産学官連携研究員

研究者番号：40125498

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、世界に先駆け、電気化学および界面化学に衝撃を与える成果を出した。研究代表者自身が発明・開発した電気化学STM/AFMの装置の登場によって電極表面の原子構造、吸着構造の可視化することになったが、電極表面の面内観察領域は最大数ミクロンと狭く電極反応のダイナミクスをリアルタイムでの追跡は非常に困難であった。研究代表者は、本研究課題により、電気化学的な環境下において原子段差を直接観測できる特殊微分干渉顕微鏡の開発・改良を行い、重要な反応の可視化に初めて成功した。

研究成果の概要(英文)：Atomic-level visualization of the intercalation of layered materials, such as metal chalcogenides, is of paramount importance in the development of high-performance batteries. In situ images of the dynamic intercalation of Li ions into MoS₂ single-crystal electrodes were acquired for the first time, under potential control, with the use of a technique combining laser confocal microscopy with differential interference microscopy.

研究分野：電気化学

キーワード：電気化学 微分干渉顕微鏡 共焦点顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

本研究開発は、これまでの走査型トンネル顕微鏡 (STM)、原子間力顕微鏡 (AFM)、ラマン分光法等の手法の問題点を克服する新たな手法を開発し、Li 電池の層間反応等の電極反応を原子レベルでしかもリアルタイムで2次元的に可視化し、反応の動的過程を解明し、従来の性能を凌駕する超高性能な蓄電デバイスを構築する提案である。STM/AFM の登場により原子レベルでの電気化学反応の解析が可能となったが、電極表面の観察領域は、最大1ミクロン程度と狭く、限られた X - Y 平面上の情報であり、電極反応の全貌把握は困難である。1 画面の取得時間は数分程度以上必要であり、電極反応に追従した高性能蓄電デバイスのダイナミクスをリアルタイムで追跡することは非常に困難であった。当該研究課題では、原子レベルでしかもリアルタイムで2次元的に充放電反応の動的過程を研究代表者が開発に成功した超高分解能レーザー共焦点微分干渉顕微鏡 (LCM-DIM) で可視化し、蓄電デバイスの機構解明、さらには、高性能化を達成しようとする試みである。

2. 研究の目的

近年、代表者が装置開発に成功した原子ステップ解像力を有するレーザー共焦点微分干渉顕微鏡 (LCM-DIM) は、上記の課題に対し、層状物質におけるステップでの反応に関し、重要な情報を提供すると確信するに至った。このように、LCM-DIM による単原子ステップ位置での電極表面の可視化が可能となると、原子レベルでの充放電反応の動的過程が原子レベルで初めて明らかとなり、高性能蓄電システムの構築が可能となると期待された。

3. 研究の方法

< 電気化学計測 >

測定系はイオン液体中での MoS₂ 層間への Li イオンの挿入 (充電過程)、脱離 (放電過程) の電流電位曲線の詳細な検討を行った。使用したイオン液体は、残留水分を高真空ターボ排気系を用い、120度1昼夜で、ほぼ無水の状態で実験を行った。使用した電解セルは、高真空に直結しており、測定中の水分等の混入は皆無と考えられる。

< LCM-DIM >

層間反応を原子段差の解像力でミクロスコピックなレベルで追跡するために、LCM-DIM 装置の改良を行った。図1に LCM-DIM の原理を示す。LCM-DIM の光学系は、ノマルスキープリズムで分離することとした。本研究代表者は、電極表面を原子レベルで観察することができる液体中電気化学 STM 装置の開発以来、原子・分子レベルでの電気化学反応の研究を行ってきたが、走査プローブ顕微鏡が抱える限界によって、必ずしも工業レベルでの実プロセス・実デバイスに適用することが可能であったとは言い難い。しか

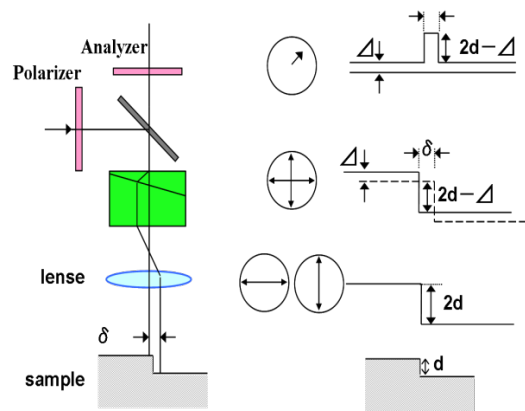


図1 LCM-DIM の原理

し、近年開発した単原子層解像能力がある LCM - DIM は、電気化学反応の詳細をリアルタイムで観測する手段を提供するに至った。これまで、Au(111)、Pt(111)、Pd(111)等金属表面の単原子ステップ(ステップ高さ約 2.4 Å)、さらには、Si(100)上の単原子ステップ(1.4 Å)の液中での解像にも成功した。この成果は電気化学プロセス・デバイスのアトムレベルでの制御法の確立に新たな道を切り開いており、大きな優位性を有する。

4. 研究成果

(1) イオン液体中での MoS₂ の電流・電位曲線

図2にイオン液体 (EMI-FSI: 0.3 mol/kg LiTFSI) 中での MoS₂ 単結晶劈開面のサイクリックボルタモグラム (CV) を示した。約 1.2 V よりアノードでは、Li イオンの挿入反応、カソードでは脱離反応の電流が流れる。

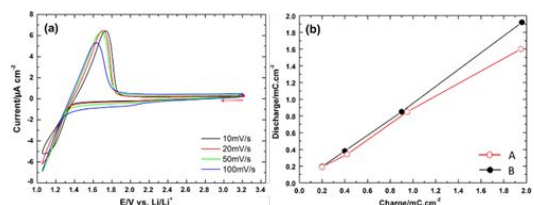


図2 MoS₂ の CV(a) と充放電効率 (b)

注目する点は、電位掃引速度を 10 mV/s から 100 mV/s まで変化させても、その電流電位曲線は多く変化せず、反応が拡散律速で起きていないことが判明した。後述するように反応は結晶のステップ端での充放電反応が律速であることを強く示唆する結果である。図2(b)の黒線は、バックグラウンドの補正した場合の充放電効率を示しており、ほぼ 100%の効率であると思われ副反応は無視できる。

(2) 第1層目の Li イオンの挿入・脱離反応の LCM-DIM 像

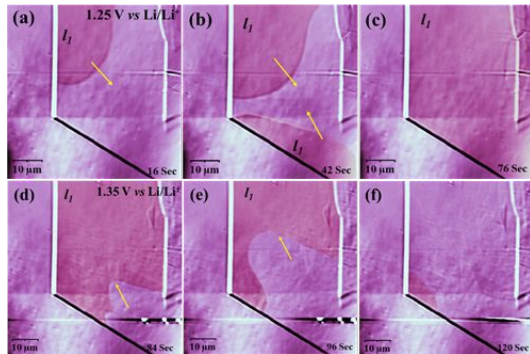


図3 Li イオンの挿入反応(a,b,c)と脱離反応(d,e,f)の LCM-DIM 像

電極の電位を僅かに挿入反応側に設定すると Li イオンの挿入反応を見ることができる。図3 (a,b,c)は結晶の第1層目の挿入反応と思われる。Li イオンが挿入された領域は未挿入部分と比較して暗く現れ、反応の進行とともに全面を覆う。この観察で重要な点が2つある。i) Li イオンの挿入された部分が輝度が同じであり、これは、挿入 Li イオンが結晶の中で拡散するのではなく、反応は2層分離した状態で進行することを意味している。ii) 反応は結晶のステップ端から始まり、テラス上からは起きない。

図3(d,e,f)は1層の挿入反応終了後、脱離反応がおこる電位に設定したときの状況であり、Li イオン挿入層が徐々に消滅していく。この反応も脱離反応がステップ端で起こり、2層分離した状態で進行することが世界で初めてリアルタイムで見ることが可能となった。

(3) 下層への挿入・脱離反応の LCM-DIM 像

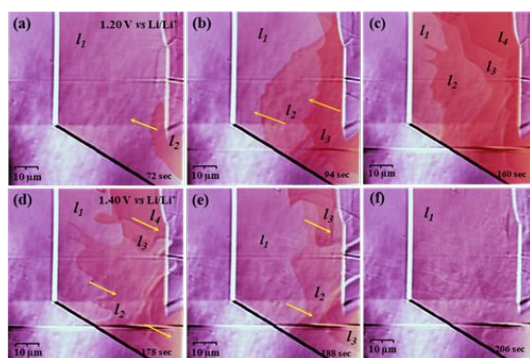


図4 多層への Li イオンの挿入反応 (a b,c)、脱離反応(d,e,f)の LCM-DIM 像

図3の実験後、さらに Li イオンの挿入反応を加速すると、挿入反応が終了した第1層目(I1)の下段(I2)、さらには第3層、4層への層間に逐次インターカレーションが起こる事が見出された。各層での反応は、1層目と同じで2層分離した形態で挿入・脱離が起こっている。また、興味深いことに反応は上段の層から下段の層に向かって逐次進行することである。

4.4. 反応のメカニズム

以上の結果をまとめると、図5に模式的に示した。

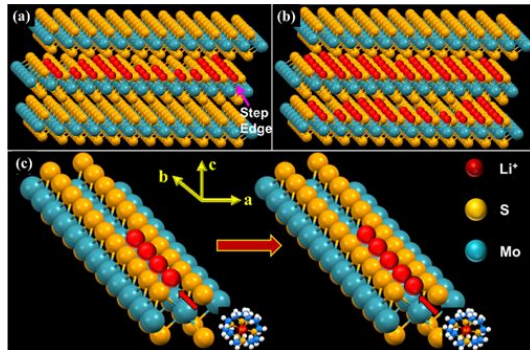


図5 原子ステップ端からの Li イオンの挿入反応の模式図

挿入された Li イオンは結晶内を拡散するのではなく、新たにステップ端で挿入された Li イオンが Li イオンを押し込む形で挿入反応が起こっており、図2に示した CV の挙動から、反応の律速はステップ端での挿入反応であると考えられる。

以上のように、我々が改良した LCM-DIM 装置は電池反応の動的過程を原子段差の解像力で直接観測できることを、世界で初めて実証した。MoS₂に限らず、金属の電池への応用、グラファイトへの Li イオンのインターカレーション等、多くの電気化学反応の動的過程の解明が期待される。

さらに、ここで得られた結果から、この装置とラマンを含む各種分光法を組み合わせると、反応の詳細がさらに解明できるものと期待され、装置の試作を検討中である。複合装置の試作にはかなりの研究費(三千万程度が必要)となり、今後の重要課題として研究を続ける。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文) (計 11 件、全て査読有)

(1) Ultra-High-Resolution Differential Interference Microscopy of Ag Deposition on an Ultraflat Au(111) [The Journal of Physical Chemistry C, (2016), in press] M. Azhagurajan, T. Itoh and K. Itaya, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b01668

(2) In Situ Visualization of Lithium Ion Intercalation into MoS₂ Single Crystals using Differential Optical Microscopy with Atomic Layer Resolution [J. AM. CHEM. SOC. 2016, 138, 3355-3361] Mukkannan Azhagurajan, Tetsuya Kajita, Takashi Itoh, Young-Geum Kim, and Kingo Itaya, DOI: 10.1021/jacs.5b11849

(3) 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] Shin-ichi Ogino, Takashi Itoh, Daiki Mabuchi, Koji Yokoyama, Kenichi Motomiya, Kazuyuki Tohji and Yoshinori Sato, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b12057

(4) Dependence of cobaltocenium diffusion in ionic liquids on the alkyl chain length of 1-alkyl-3-methylimidazolium cations, [Phys. Chem. Chem. Phys. 2016, 18, 3558-3566] Hiroyuki Ueda, Katsuhiko Nishiyama, Soichiro Yoshimoto, DOI: 10.1039/C5CP06542A

(5) Preparation and Characterization of Ultraflat Pt Facets by Atom-Height- Resolved Differential Optical Microscopy.[Surface Science, 631, (2015), 57-62] M. Azhagurajan, R.Wen, Y.G. Kim, T. Itoh, K. Sashikata and K. Itaya, doi:10.1016/j.susc.2014.07.031

(6) Tuning Porphyrin Assembly and Electrochemical Catalytic Activity with Halogen Substituents, [Langmuir 2015, 31(42), 11532-11538], Tepei Kawamoto and Soichiro Yoshimoto, DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b03132

(7) Structural and Electrochemical Characterization of Ethylenediaminated Single-Walled Carbon Nanotubes Prepared from Fluorinated SWCNTs.[The Journal of Physical Chemistry C,118, (2014), 14948- 14956]Kohei Bushimata, Shin-ichi Ogino, Kazutaka Hirano, Tatsuhiro Yabune, Kenta Sato, Takashi Itoh, Kenichi Motomiya, Koji Yokoyama, Daiki Mabuchi, Hikaru Nishizaka, Go Yamamoto, Toshiyuki Hashida, Kazuyuki Tohji and Yoshinori Sato, DOI: 10.1021/jp503124n

(8) In Situ Surface-enhanced Raman Analysis of Water Libration on Silver Electrode in Various Alkali Hydroxide Aqueous Solutions. [Electrochemistry, 82(5),(2014),396-400]Takashi ITOH, Tetsuya KAJITA, Toshiteru MAEDA and Atsuo KASUYA, DOI: 10.5796/electrochemistry.82.396

(9) Orbital-specific Tunability of Many-Body Effects in Bilayer Graphene by Gate Bias and Metal Contact.[Scientific Reports,4,(2014),3713-1-3713-5] Hirokazu Fukidome, Masato Kotsugi, Kosuke Nagashiro, Ryo Sato, Takuo Ohkouchi, Takashi Itoh, Akira Toriumi, Maki Suemitsu and Toyohiro Kinoshita, DOI: 10.1038/srep03713

(10) Multiple redox state control of fullerene at room temperature through interfacial electrochemistry of ionic liquids [Electrochem. Commun. 2014, 43, 102-104] Hiroyuki Ueda,

Katsuhiko Nishiyama, Soichiro Yoshimoto, DOI:10.1016/j.elecom.2014.03.027

(11) Adsorption and Assembly of Ions and Organic Molecules at Electrochemical Interfaces: Nanoscale Aspects [The Annual Review of Analytical Chemistry, 6, (2013), 213-235]Soichiro Yoshimoto and Kingo Itaya, DOI: 10.1146/annurev-anchem-062012-092559

(学会発表) (計 4 件)

(1) Takashi Itoh

In Situ Surface-enhanced Raman Analysis of Water Libration on Silver Electrode in Various Alkali Hydroxide Aqueous Solutions[4th International Symposium on Energy Challenges and Mechanics (ECM4) - working on small scales] (2015 年 8 月 11-13 日, Aberdeen, Scotland, United Kingdom) (Invited Lecture)

(2) 伊藤 隆

電気化学エネルギー変換デバイスの現状と未来 -2次電池と燃料電池- [東京大学 RCAST セミナー(公開技術セミナー特別講演)] (2014 年 3 月 14 日、東京大学駒場キャンパス)

(3)Takashi Itoh

In Situ Raman Spectro-electrochemistry for Cathode Materials in High Voltage Lithium Secondary Batteries [IUPAC 10th International Conference on Novel Materials and Synthesis (NMS-X)] (2014 年 10 月 10-15 日, Zhengzhou, China) (Keynote Lecture)

(4)Takashi Itoh

In Situ FT-Raman Spectroelectrochemistry for Binder Included Cathode Electrodes in LiPF6 Electrolyte Systems[IUPAC 9th International Conference on Novel Materials and Synthesis (NMS-IX)] (2013 年 10 月 17-21 日, Shanghai, China)(Keynote Lecture)

(図書) (計 5 件)

(1) 表面・界面技術ハンドブック「材料創製・分析・評価の最新技術から先端産業への適用、環境配慮まで」液体中電極表面化学の現状と未来に向けて」第2編第1章第6節(2016)198-212[エヌ・ティー・エス, (2016)]板谷 謹悟

(2) Lecture Notes in Energy 32, Energy Storage in Batteries and Fuel Cells" in solar to Chemical Energy Conversion; Theory and Application, Part III pp.105-122. [Willy, NewYork, (2016)] Tetsuya Kajita and Takashi Itoh

(3) LiB の高容量・高耐久化のための電極-電解

液(質)の界面制御技術と解析・評価法「ラマン分光法 - リチウムイオン電池 -」第9章第7節 (2015) 297-301.[情報技術協会,(2015)]伊藤 隆

(4) In-situ 測定・分析テクニックおよび最新計測「リチウムイオン二次電池構成要素の In situ ラマン測定」第3章、第1節 (2013) 257-264.[情報機構,(2013)]伊藤 隆

(5) IR 分析「リチウムイオン電池用負極材料のラマン分光測定」第20章、第3節 (2013) 762-763.[技術情報協会,(2013)]伊藤 隆

6. 研究組織

(1) 研究代表者

板谷 謹悟 (ITAYA KINGO)

東北大学・多元物質科学研究所・産学官連携研究員

研究者番号: 40125498

(2) 研究分担者

伊藤 隆 (ITOHI 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

(3) 研究分担者

吉本 惣一郎 (YOSHIMOTO SOICHIRO)

熊本大学・大学院先端機構・准教授

研究者番号: 30323067