

研究報告書

「埋もれた材料相界面研究のための極限的非線形顕微分光法の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成24年10月～平成28年3月

研究者: 二本柳聡史

1. 研究のねらい

高効率エネルギー利用を実現するためには電池などのエネルギー変換システムにおける蓄電や電気化学反応のメカニズム及び電極・電解質材料の損傷・劣化のメカニズムを分子レベルで解明する必要がある。しかしながら、適用可能な方法論が非常に限られているため、電極材料界面における分子科学については、特にその実装環境においては、不明な点が多い。そこで本研究では、界面選択的な振動分光法であるヘテロダイン検出振動和周波発生分光法とサブミクロンスケールの空間分解能を有する近接場赤外顕微鏡を結合させ、電極/溶液界面をはじめとする溶媒中に埋もれた不透明な固体材料界面の振動スペクトルイメージングを可能とする新しい界面選択的非線形顕微分光計測法を開発することを目指した。そして、この新規分光技術を、リチウムイオン電池の界面に適用し、電池界面の分子科学過程を明らかにすることを目的とした。

2. 研究成果

(1) 概要

二次的非線形光学過程には中心対称性のある媒質からは発生しないという原理的な特徴がある。このため圧倒的多数のバルク分子は信号に寄与せず、必然的に対称性を持たない界面のみが選択的に信号に寄与する。近年、我々のグループは二次的非線形分光の一種であるヘテロダイン検出振動和周波発生分光法（VSFG）の開発に成功している。この分光法は入射光が自由に進入できる気液界面については非常に有効な計測法であり、気液界面に限ってはもはやバルク溶液相での最先端分光測定に匹敵するほど高度な分光測定が可能となっている。一方、固液界面に代表される埋もれた界面においては、あまり分光学的進展がないのが現状である。本研究では、溶媒中に埋もれた不透明な固体界面の局所振動スペクトル測定を目的として、VSFG 分光法と近接場赤外顕微鏡の原理を組み合わせた近接場 SFG 顕微鏡分光法の開発を試みた。

近接場 SFG 顕微鏡の原理を検証するために、ミリメートルスケールの大きな開口を持つシリコンプローブを使って

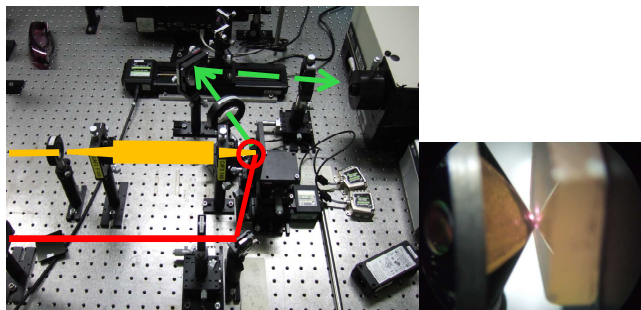


図1. 試作一号機の光学配置(左)とバルク多結晶ZnSからの非共鳴SFG(右)。右図左側が金コートしたシリコンプローブ。右側ZnS。中心の赤い光がSFG。

試作一号機（図 1）を構築した。

これを用いてまずはこのような光学配置で信号の取得が可能かどうかを試験した。その結果、プローブを通過した赤外光とプローブ外から進入した可視光を使って SFG 光の検出に世界で初めて成功した。次に、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 程度の開口を持つフッ化物ファイバー製プローブを用いて試作二号機（図 2）を構築した。これにより金上に構築した自己組織化単分子膜からの振動共鳴スペ

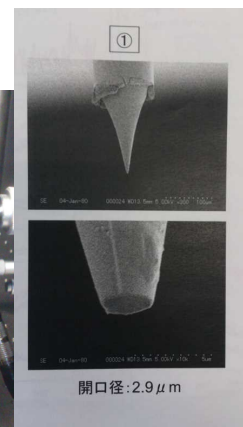
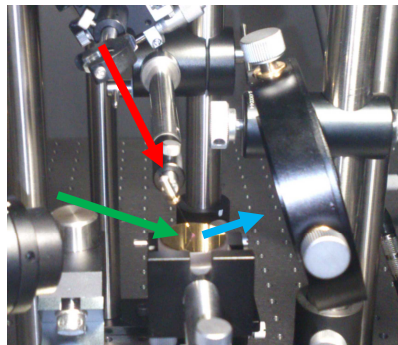


図2. 試作二号機の光学配置(左)とファイバープローブのTEM像(JASCO提供)。

クトルを取得することに成功した。これにより新しい測定方法の原理を証明することができた。この新手法を用いて典型的なリチウムイオン正極材料である LiCoO_2 の測定を試みたところ、 LiCoO_2 薄膜表面の非共鳴 SFG を空气中で検出することができた。しかしながら、当初の目標である電池材料／電解液界面における溶媒分子の共鳴バンドの検出には至っていない。

(2) 詳細

1) 研究テーマ A: 近接場 SFG 顕微鏡分光法の開発

(装置概要)

パルス光源として一体型再生増幅器 (Spectra Physics, Solstice: 1 kHz, 3.5 mJ, 100 fs) を用いた。その出力のおよそ 2/3 を用いて光パラメトリック増幅器および差周波発生 (Spectra Physics, TOPAS-Prime & DFG I) を励起し、中赤外光パルスを得た。赤外光はフッ化物ファイバー (JASCO) を透過して試料表面に入射される。ファイバーの全長は約 30 mm、コア径は $7.5\text{ }\mu\text{m}$ であり、先端をエッチングにより尖らせてある。プローブ先端の開口径は約 $3\text{ }\mu\text{m}$ (図 2 右参照) で、開口部以外の先端は金コーティングにより遮光してある。プローブ先端と試料表面の間の距離は $10\text{ }\mu\text{m}$ 以内である。今回の実験は原理の検証を目的として、近接場ではなく遠視場の測定となっている。残りの基本波はバンドパスフィルターにより線幅 約 1 nm (15 cm^{-1}) に狭帯域化し、VSFG 測定の可視光パルスとして用いた。可視光、赤外光はともに p-偏光である。可視光と赤外光の入射角はそれぞれ $70\sim 80$ 度と $20\sim 30$ 度である。SFG 光は長波長カットフィルターで入射可視光を除去したあとに、分光器と CCD (Andor, Newton) を用いてマルチチャンネル検出した。

光学系のアライメントは以下のように行った。まず、プローブなしの状態でも SFG のアライメントを最適化する。この時赤外光のフォーカス点は試料表面より 10 mm 程手前にずらしておく。続いて、赤外光の光路にプローブを挿入しレンズまたは球面鏡を微調する。赤外光が十分にフォーカスされた状態でプローブの入り口に当たるとプローブの入

り口と出口から白色光を出すのでこの白色光を最大化するように赤外光の入射を微調する。最大化したら赤外光の光路に挿入したアイリスを狭めて赤外光を制限し、白色光が完全に見えなくなるようにする。ZnS を試料として、赤外光の遅延回路をおよそ 40 ps 近辺においてスキャンして SFG 光を探す。信号が見つかったら試料を GaAs に換えて全体（特に可視光の光路）を最適化する。典型例で GaAs から 200 cps、金から 1 cps 程度の信号が得られる。

（試験測定の結果）

以上に述べた装置を用いて以下の試験測定を行った。図 3 に開口型ファイバースコープを使用して測定したオクタデカンチオール自己組織化単分子膜（ODT SAM）で修飾した金表面の CH 伸縮領域の SFG スペクトルを示す。100 秒露光の測定を異なる測定点で 4 回繰り返し平均したものを、未修飾金の SFG スペクトルで割り算することによって入射赤外光のスペクトル形の寄与を取り除いたものである。得られたスペクトル

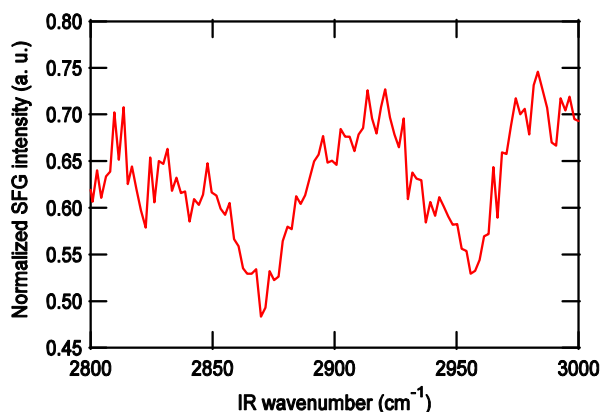


図 3. ファイバースコープを用いて測定した ODT SAM/Au 表面の SFG スペクトル。

ルは開口型プローブを使用しない通常の VSFG 測定で得られるものとほぼ同様で、平坦な金の信号に加えて、振動共鳴による二つのディップの存在が確認できる。これらは ODT SAM の末端メチル基の CH 伸縮振動に帰属される。このように開口型プローブを通過した赤外光を用いて単分子層由来の振動共鳴 SFG スペクトルを測定することが可能であることが証明できた。

しかしながら、この測定では入射赤外光と可視光の角度差が通常より大きいため、ヘテロダイン検出することが非常に難しいことがわかった。このため、より信号が小さくなる開口の微小化はあきらめ、3 μm の開口を用いて典型的なリチウムイオン正極材料である LiCoO_2 の測定を試みた。実際に LiCoO_2 薄膜表面を空気中で測定するとこの物質の非共鳴 SFG 信号を得ることに成功した。しかしながら、現状の光学設計では当初の目標である溶液中での測定は不可能であった。したがって、光学設計の大幅な見直しが必要である。

2) 研究テーマ B: 電池界面の VSFG 測定

開発中の手法を電池界面に適用する下準備として、電池界面の従来型 VSFG 測定を試みた。第一に、外部反射を用いた測定を試した。この方法を用いた関連研究としては Diott らの金負極／カーボネート界面の測定例 (J. Electrochem. Soc. 2012, 159, A244) が報告されている。そのため、簡単に観測できるはずであるから電池研究の手始めとして良い系だろうと期待して LiCoO_2 電極／カーボネート電解液界面の SFG 測定をおこなった。しかしながら、実際には、溶媒の入射赤外光の吸収が非常に強いいため SFG 信号を単

離することが非常に困難であることが明らかとなった。また、吸収補正法の構築にも取り組んだが、必要な精度を担保できなかった。なお、文献に示された実験結果は吸収スペクトルをアップコンバージョンして観測していたにすぎないことが明らかとなり、参考にしていた文献の内容が誤りであるとわかった。2015 年の論文 (J. Phys. Chem. C 2015, 119, 10227.) ではこの誤りが小さく記述されている。以上のように、少なくともカーボネート系溶媒に関しては、論文が出ていたにもかかわらず、従来の外部反射による SFG 測定は困難であることが明らかとなった。

第二に透明な LiCoO_2 薄膜を用いて内部反射による SFG 測定を試みた。この場合、フッ化カルシウム基板にスパッタ製膜した LiCoO_2 ナノ薄膜 (厚さ 50 nm) と電解液の界面を、薄膜を通して SFG 測定する方法である。この方法の最大の利点は、入射赤外光が溶媒に吸収されないことである。この方法の先行研究としては Ye らの LiCoO_2 薄膜とカーボネート電解液界面の SFG 測定 (Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 5753) があり、少なくとも開回路電位では測定が可能であることがわかっている系である。この系で電位依存性を明らかにすることを目的として電気化学条件で測定を試した。充電前のカルボニル伸縮領域

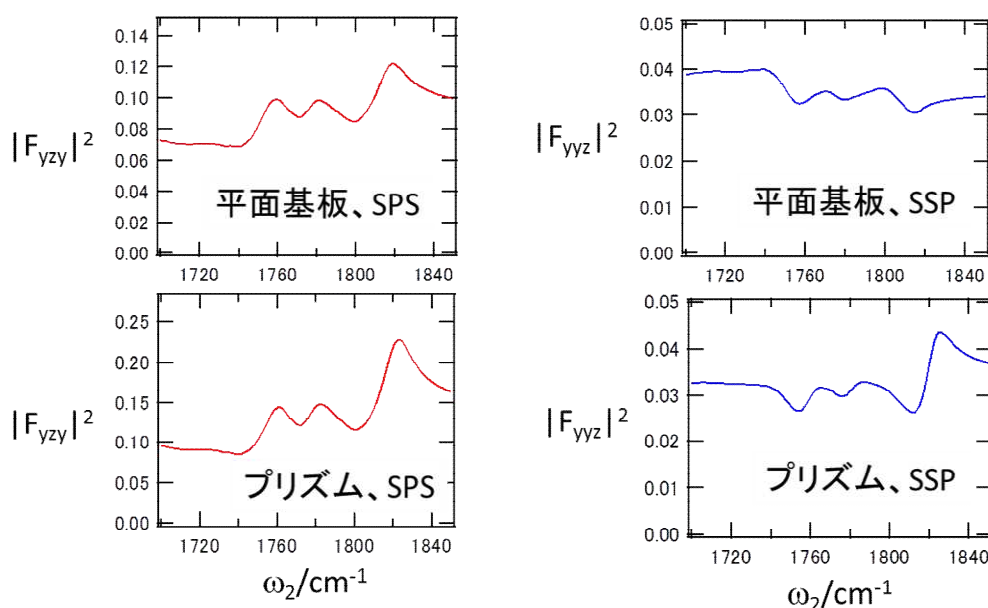


図 4. CaF_2 基板/50 nm LiCoO_2 薄膜/EC:EMC のフレネル係数の振動数依存性。EC:EMC の屈折率は次のように求めた。まず、EC:EMC (1 : 3, Kishida) と水の ATR-FTIR スペクトルを測定し、水の変角バンドの吸光度との比較から EC:EMC のカルボニルバンドの屈折率虚部のピーク値を 0.45 と見積もった。EC:EMC の透過スペクトル (スペーサーなし) をピーク値 0.45 でスケールし、屈折率虚部スペクトルとした。それを K-K 変換して、可視域の屈折率である 1.42 を足したものを屈折率実部スペクトルとした。このようにして得られた屈折率と、3 層界面モデル (Backus et al. JPCC 2012, 116, 23351) を用いてフレネル係数の二乗を計算した。平面基板及びプリズムは可視・赤外の入射角がそれぞれ、70 度・50 度および 37 度・33 度である。SPS は偏光が和周波・可視・赤外光の順に s-, p-, s-偏光であることを示し、非線形感受率のテンソル成分のうち yzy に対応している。SSP は同様に s-, s-, p-偏光を示し、テンソル成分 yyz に対応する。

の SFG スペクトルが測定可能であることは確認できた。しかしながら、電位依存性がほとんどなく、電位を走査していくうちに信号強度が全体的に弱くなって見えなくなってしまうことが分かった。この理由を解明するためにフレネル係数の振動数依存性を検討した。その結果、図 4 に示すように、その振動数依存性が非常に大きいことが明らかとなった。しかも、本実験で得られたスペクトルおよび既報のスペクトルとほとんど同様の形状を示している。すなわちこの方法で得られた SFG スペクトルはフレネル係数の振動数依存性を反映したものであり、界面の振動スペクトルを反映していないことが明白である。したがってこの方法は、少なくともカーボネート溶媒については、界面選択的分光法として使用することが困難であることがわかった。

以上のように、カーボネートのような吸収の非常に大きな振動バンドについては、外部反射、内部反射を問わず、線形光学効果が大きすぎて SFG の特長である界面選択性が担保されないことがわかる。したがって、これらの測定を電池材料／カーボネート界面に適用するためにはさらなる工夫と注意が必要である。

3. 今後の展開

本研究提案の目標は溶媒による吸収を抑制して固液界面の分光測定を可能にする新手法の開発である。これまでの二つの試作機を用いた試験結果から、今の光学設計では溶液中の測定を達成できないことが判明した。しかしながら、いくつかの修正すべき点も明らかになったので、現在の欠点を回避できる新たな光学設計を考案中である。これが成功すれば埋もれた界面の分子科学を大きく発展させるきっかけを作ることができる。一方、本手法の開発にはさらに数年以上の長期間が必要であり、なおかつ従来の VSFG 法によるアプローチが困難であることが明らかとなったことから、赤外光を使わない界面選択的手法を開発・活用することもまた重要である。赤外光を使わない手法としては第二高調波や電子和周波分光が存在し、これらの方法では活物質表面の電子状態を調べることができる。しかし、現在のところ電池研究に応用された例はなく、これらの手法の有用性を示すことができれば当該分野の発展に大きく貢献できる。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本さがけプロジェクトでは、世界で初めての非線形顕微分光法を開発を目指して研究を行ってきた。研究開始時において全くのゼロの状態から、少なくとも基本的な単分子層の測定を可能にしたことは、非常に大きな一步を創出したと言える。また、現状では当初の開発目標である溶液中での測定には到達していないが、これは、提案書作成時に参考にした文献が間違いであったなど実行してみないとわからない問題があったためであり、当初の光学設計をどのように修正すべきかがある程度明らかになったことは今後に向けての大きな収穫である。一方、相界面領域としては開発中の新規分光法を適用して二次電池のサイエンスに貢献することを目標として、従来法を用いてターゲットの探索を行ってきた。しかしながら、その結果、従来法では電池材料／電解液界面における溶媒分子の観測は困難であることが明らかとなった。これは非線形分光の可能性を大幅に制限するものであり、非線形分光に従事する者としては

忸怩たるものであるものの、非線形分光のコミュニティ及び電池関連プロジェクトにとって重要な情報を示したと考えられる。また、本プロジェクトを通して電池や材料の分野の第一線の研究者の方々と交流し議論できたことは、研究者自身の今後の研究の発展に向けては大きな足がかりとなった。ただし、一番重要な問題は二次電池研究への新しい方法論の提案であり、現状では到達していないので今後更なる努力が必要である。以上、本研究はファイバースコープを用いた振動和周波発生分光測定を世界で初めて提案し、基本的に測定が可能であることを実証した点、および従来の VSFG 法の限界を示した点で分光分野の基礎研究の観点では評価できるが、本研究が将来的に社会・経済への波及効果があるかどうかに関しては、今後研究者自身が引き続き開発を進める必要があるため、現時点では未知数である。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本さがけ研究は、「埋もれた界面」の観察が可能な和周波数分光の手法を顕微化、高性能化することで、リチウム電池等の種々の材料表面(界面)の挙動を観察できる新たな手法の提供を目指す課題です。世界で初めての非線形顕微分光法(顕微SFG法)を開発し、少なくとも基本的な単分子層の測定までを可能にしたことは評価に値します。

しかし残念ながら、本研究の過程で既報の手法の問題点を見出し、その結果、当初の研究プランにおけるリチウム電池の電極材料の表面観察が原理的に難しいことが明らかとなりました。これは、研究姿勢としては評価できるものであり、本手法の有用性と適用限界を明確にし、広く知らしめることが求められます。

今後、本研究で得られた非線形顕微分光法の有用性、限界を示すことができれば、科学技術への大きな貢献となり得るものと考えます。今後に期待します。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

該当なし

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 該当なし

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. “埋もれた界面のための開口型プローブを用いた和周波発生分光の試み”

二本柳聡史, 田原太平

第8回分子科学討論会(2014), 東広島, 2014年9月21-24日

2. “電気化学 VSFG 分光法によるリチウムイオン電池正極モデル界面のその場観察”

二本柳聡史, 西川慶, 田原太平

第9回分子科学討論会(2015), 東京, 2015年9月16-19日

6. その他関連の情報

(1)新たに構築した研究ネットワーク:相手先名称、概要が非公開の場合には「非公開」と記載

相手先分類	相手先名称	形態	概要
その他	西川慶ICYS 研究員 物材機構	共同研究、技術指導	二次電池に関する共同研究
領域内	松井雅樹准教授 三重大学	試料提供	薄膜電極の提供
領域内	喜多浩之准教授 東京大学	試料提供	SiC 等の提供
その他	中尾愛子専任研究員 理研	試料提供	LCO 電極

(2)研究会・領域会議での助言・指導による研究課題の進め方、方向修正等について

研究当初より多くの電池分野の第一線の研究者をご紹介いただき、もともと全く知らない分野であった電池について数多くのご助言をいただいた。曲がりなりにも電池電極界面の測定を試すことができたのもすべて領域内外のアドバイザー・協力者のご助言の賜物と感謝している。また、社会に直接貢献するような研究を多く目の当たりにし、大変刺激を受けた。しかし、本提案の柱はあくまでも新規分光法の開発であり、その開発がある程度形にならないとせつかくの助言も活かすことができない。その意味においては、出口を意識しつつも、基礎研究に没頭することもまた重要であると改めて感じている。現在のところ新しい方法論の構築に成功したとは言えないが、新しい技術の開発に挑戦した経験と実際の応用対象について知見を得たことは将来的な研究の進展に向けての大きな足掛かりであり、今回非常に有用な指導を頂いたものと感謝している。

(3)さがけ期間を通じて研究手法、実用化への考え方、取組み方で学んだこと

研究者本人は分光物理化学分野の最も基礎的な研究を行っている。さがけの期間を通じて多くの応用研究の話を聞く機会を持てたことは非常に有意義であった。特にエネルギーという重要なものが、商品としては非常に付加価値の低いものであるという事実を知り、印象的であった。また、先端の分光光学も社会に役立つ応用を伴って初めて有益なものとなる。そのような意味でも今回基礎研究に留まらない最先端の応用研究に触れる機会を与えて頂いたことは、今後の研究の方向性を考えるうえで非常に意味のある機会になったと考えている。