

チタン酸リチウム  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (111) 表面の液中 FM-AFM 観察Structure of the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (111) surface in aqueous solution observed by FM-AFM産総研<sup>1</sup>, 神戸大理<sup>2</sup> °橋田 晃宜<sup>1</sup>, 香山 正憲<sup>1</sup>, 大西 洋<sup>2</sup>AIST<sup>1</sup>, Kobe Univ.<sup>2</sup> °Mitsunori Kitta<sup>1</sup>, Masanori Kohyama<sup>1</sup>, Hiroshi Onishi<sup>2</sup>

E-mail: m-kitta@aist.go.jp

【はじめに】スピネル型チタン酸リチウム ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) は遷移金属酸化物の一種であり、リチウムイオン電池の電極材料として実用化されている。その表面で起こりうる種々の反応は電池の性能や安全性を直接支配しているため、その詳細を理解することが求められている。我々はこれまで、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  の表面反応を議論するために、超高真空中における (111) 清浄表面の解析を行い、その構造を原子レベルで解明してきた<sup>[1]</sup>。一方、表面反応の実態を理解するためには、実環境下、特に溶液中における表面観察が重要であるが、それらは未だに達成されていない。今回我々は、溶液中における表面観察の第一歩として、水溶液中における  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (111) 表面の観察を周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) によって行ったので報告する。

【実験】 $\text{TiO}_2$  (111) 基板上に  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (111) 単結晶膜を作製し<sup>[1, 2]</sup>、その表面を観察対象とした。観察は 50 mM LiCl 水溶液中で行った。FM-AFM は市販装置 (Shimadzu, SPM9600) を改良したものを用いた。

【結果と考察】図 1 には  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (111) 表面の大気中観察 (400 nm 四方) による結果を示した。明瞭なステップ・テラス構造が確認できたことから、作製した試料表面が原子レベルで平坦であることが理解できる。図 2 (a) には本試料表面の 50 mM LiCl 水溶液中における観察像 (350 nm 四方) を示した。テラス表面に何らかのコントラストが確認できたが、これらは水溶液中に存在する汚染物が付着したものであると考えられる。大気中で確認された明瞭なステップ・テラス構造は液中でも観察されており、その表面高さプロファイル (b) から、最小ステップ高さが約 0.5 nm であると見積もられた。これは、大気中、および超高真空中で観察されたステップ高さとほぼ一致しており<sup>[2]</sup>、したがって本試料表面の構造は水溶液中でも、ある程度安定に維持されているものと考えられた。さらに高分解能の観察を行った結果に関しては当日報告する。

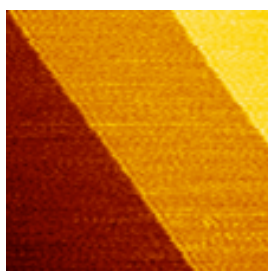


図 1. 作製した試料表面の大気中 AFM 観察像。

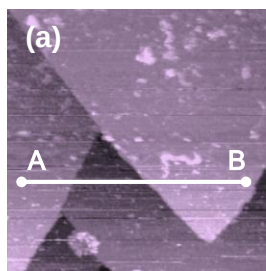
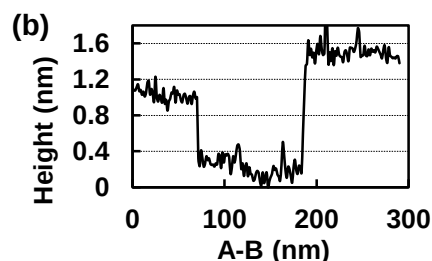


図 2. (a) 50 mM LiCl 水溶液中、 $\Delta f$  一定で取得した、試料表面の AFM 観察像。 (Amp. = 0.2 nm,  $\Delta f$  = 250 Hz) (b) 線分 A-B に沿ったラインプロファイル。



## 【参考文献】

- [1] M. Kitta, T. Matsuda, Y. Maeda, T. Akita, S. Tanaka, Y. Kido, M. Kohyama *Surf. Sci.* 619 (2014) 5-9.
- [2] M. Kitta, T. Akita, Y. Maeda, M. Kohyama *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 3147-3151.