

ナノ電気化学セル顕微鏡：有機ゲルピペットを用いた 局所電気化学測定条件の検討

Local electrochemical analysis by a pipette filled with organic electrolyte gel of
nanoSECCM under atmospheric condition

東北大 AIMR¹, 東北大環境科学², JST-さきがけ³ ○熊谷 明哉¹, 高橋 康史^{1,2,3}, 猪又 宏貴²,
白木 将¹, 山本 邦子¹, 春田 正和¹, 伊野 浩介², 珠玖 仁², 一杉 太郎¹, 末永 智一^{1,2}
Tohoku Univ. AIMR¹, Tohoku Univ.², JST-PREST³, ○A. Kumatani¹, Y. Takahashi¹, H. Inomata²,
S. Shiraki¹, K. Yamamoto¹, M. Haruta¹, K. Ino², H. Shiku², T. Hitosugi¹, T. Matsue^{1,2}

E-mail: kumatani@bioinfo.che.tohoku.ac.jp

[緒言] リチウムイオン二次電池において電極材料が蓄電性能へ与える影響を簡易かつ迅速に評価し、材料設計に反映することは重要である。その蓄電性能は様々な分析技術で評価されるが、大気下にて電極表面で起こる Li イオン挿入・脱離に起因する電流応答を捉えることは困難である。本研究では、電流応答を計測可能な測定系の確立を狙い、有機電解液と Li 参照極を用いたピペットをプローブとして用いるナノ電気化学セル顕微鏡[1]の測定条件を検討した。有機電解液は、溶液のゲル化により電極表面への電解液の染み込みを抑制し、Li をコートした Cu 線を参照極として用いた。それらをピペットに充填、封止することで大気の影響を制限した。このピペットを用いて、材料表面における電流応答を捉えることに成功したのでこれを報告する。

[実験] 有機ゲルピペットの作製は、グローブボックス内(O₂ < 0.1 ppm, H₂O < 0.1 ppm)で行った。電解液には、1 M LiClO₄ EC:DEC (1:1 v/v)、ゲル化には高分子に PDMEMA、架橋剤に C6TFSA を用いた。メニスカスの安定性と機能評価には、パルスレーザー堆積法にて成膜した正極材料 LiFePO₄ 薄膜を用いてナノ電気化学セル顕微鏡の局所電気化学測定を大気下にて計測した。

[結果・考察] 有機ゲルピペットを用いた局所電気化学測定(CV 測定)の結果を図に示す。Li イオン挿入・脱離に起因する電流応答が観測されており、既報の値[2]と一致することから有機溶媒および Li への大気の影響を抑制できることがわかった。また、電極への濡れ性を抑制するという観点から作製条件を検討した結果、有機溶媒 : PDMEMA : C6TFSA = 100 μl : 32 mg : 3 mg においてメニスカスが安定的に形成された。CV 測定においても、連続測定および時間経過後の測定においても変化がなかった。今後、負極材料や電極材料内における粒界の研究に応用していく予定である。

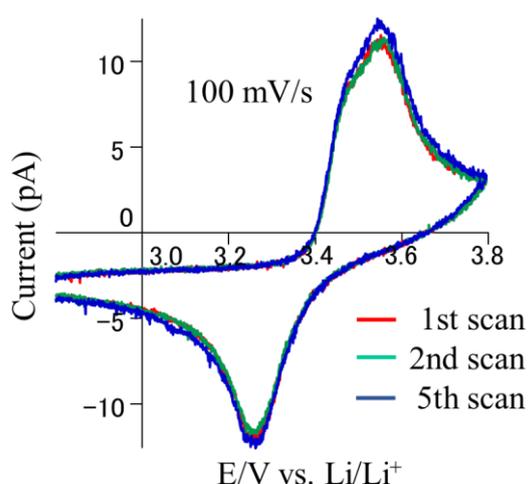


図. 有機ゲルピペットによる局所 CV 測定結果

[1] Y. Takahashi *et al.*, Nat. Commun. **5**, 6450 (2014).

[2] D.Y.W. Yu *et al.*, J. Electrochem. Soc. **154**, A253 (2007).