

LTO / イオン液体界面の EC-FM-AFM 解析

EC-FM-AFM analysis of LTO / ionic liquid interface

○寶 雄也¹, 橋田 晃宜², 一井 崇¹, 宇都宮 徹¹, 杉村 博之¹ (1. 京大院工, 2. 産総研)○Yuya Takara¹, Mitsunori Kitta², Takashi Ichii¹, Toru Utsunomiya¹, Hiroyuki Sugimura¹

(1. Kyoto Univ., 2. AIST)

E-mail: takara.yuuya.65c@st.kyoto-u.ac.jp

【緒言】周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) は真空中, 大気中, 液中など様々な環境下における材料表面の高分解能構造解析手法として知られる. これまで我々は新規機能性溶媒であるイオン液体と固体との界面構造解析を可能とする FM-AFM の開発を進めてきた. 従来の Si カンチレバーではなく音叉型水晶振動子をフォースセンサとして用いることで粘度の高いイオン液体中でも原子分解能 FM-AFM 観察を実現した [1, 2]. 一方, スピネル型チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; LTO) はリチウムイオン電池 (LIB) の負極材料として実用化が進んでおり, 充放電による体積変化等の歪みが極めて小さく, また Li^+ イオン脱挿入電位が高い ($+1.55 \text{ V vs. Li/Li}^+$) ことから, LIB の更なる安全性向上につながると期待されている. LTO は Li^+ イオン挿入により岩塩型の $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ へと相変化するが, 相変化の際の表面構造の変化を研究した報告例は未だ少ない. 電池動作環境下での電極表面の AFM 分析は, LTO 負極 LIB 開発に重要な知見を与えると考えられる. 本発表ではイオン液体 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (EMI-Tf₂N) に Li-Tf₂N を添加した 1%Li-Tf₂N/EMI-Tf₂N において LTO に電気化学的に Li^+ イオンを挿入しながら FM-AFM 構造解析 (EC-FM-AFM) を行ったので, それを報告する.

【実験と結果】 $\text{TiO}_2(111)$ 基板上に LTO(111) 薄膜を作製した. 10^3 Pa 環境下で 1%Li-Tf₂N/EMI-Tf₂N において電圧印加 ($1.0 \text{ V vs. Li/Li}^+$) により LTO(111) 試料に Li^+ イオンを挿入し, 同イオン液体中で FM-AFM 観察を行った. Li^+ イオン挿入過程での LTO(111) の AFM 画像を Fig. 1 に示す. Li^+ イオン挿入による充電初期の段階では LTO 基板由来のステップ構造が維持されたまま基板上の凸部が消滅している様子が確認された. 現在, より粘性の高いイオン液体中における LTO 充電環境下での EC-FM-AFM 解析も行なっており, 当日はその実験結果についても報告する.

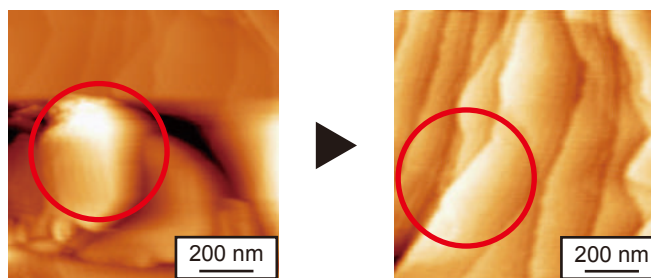


Fig. 1 EC-FM-AFM topographic images of LTO in 1%Li-Tf₂N/EMI-Tf₂N

【参考文献】

- [1] T. Ichii, M. Fujimura, K. Negami, H. Sugimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 08KB08 (2012).
- [2] T. Ichii, M. Negami, H. Sugimura, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 26803 (2014).