

Water-in-salt /固体界面の qPlus AFM 構造分析

Structural analysis of water-in-salt/solid interfaces by qPlus AFM

京大院工 津吉 順平, 鮑 一帆, 一井 崇, 宇都宮 徹, 杉村 博之

Kyoto Univ. Jumpei Tsuyoshi, Yifan Bao, Takashi Ichii, Toru Utsunomiya, Hiroyuki Sugimura

E-mail: tsuyoshi.junpei.35n@st.kyoto-u.ac.jp

高い塩濃度 ($>5 \text{ mol kg}^{-1}$) を有する濃厚水溶液は Water-in-salt (WiS) と呼ばれる。WiS では、水分子のほとんどが溶質カチオンに強く配位することで自由水が枯渇し、アニオンとカチオンのみで構成されるイオン液体と類似の構造を持つ。その性質も通常の水溶液とは大きく異なり、近年リチウムイオン電池の新規機能性電解液としても注目を集めている [1]。我々は、qPlus センサをフォースセンサとする周波数変調 AFM により、固液界面における溶媒和構造分析に取り組んできた[2]。本研究では、WiS と固体界面の溶媒和構造の qPlus AFM 分析結果を報告する。

LiCl-WiS (濃度 18.5 mol kg^{-1}) と LiTFSI (lithium bis trifluoromethanesulfonyl imide) -WiS (21 mol kg^{-1}) をそれぞれ mica 基板の上に滴下し、その界面で二次元周波数シフトマッピングを行った (Fig. 1)。LiCl-WiS/mica 界面、LiTFSI-WiS/mica 界面いずれにおいても、層状のコントラストが確認されたが、その様相は大きく異なった。LiCl-WiS では、 0.3 nm 間隔の溶媒和構造が確認され、これは水分子の大きさとほぼ等しい。一方、LiTFSI-WiS では、 1.3 nm 間隔の溶媒和構造が確認された。これは水とカチオン (0.3 nm) とアニオン (1.1 nm) を合わせた大きさとほぼ等しい。Fig. 2 は LiCl-WiS および LiTFSI-WiS のラマンスペクトルであるが、この結果は LiCl-WiS では自由な水分子が多く存在する一方で、LiTFSI-WiS では水分子のほとんどが Li^+ イオンに配位していることを示している。すなわち、ラマン分光法によるバルク水溶液の分析結果と qPlus AFM による界面溶媒和構造の結果が対応している可能性が示唆された。

[1] L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang, and K. Xu, *Science* (80-.), **350**, 938 (2015)

[2] T. Ichii, S. Ichikawa, Y. Yamada, M. Murata, T. Utsunomiya, and H. Sugimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, (2020)

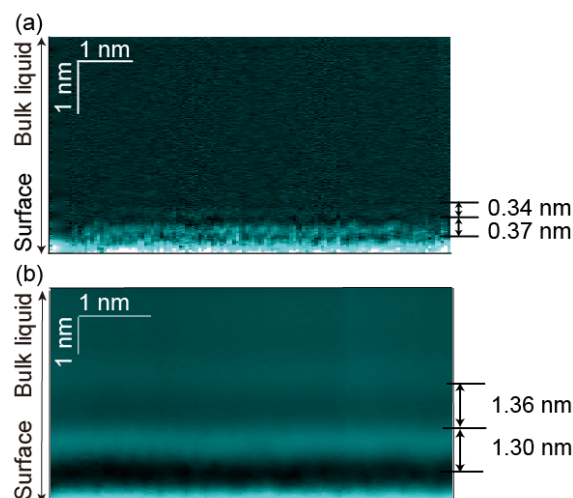


Fig. 1 2D Δf maps on (a) a LiCl-WiS/mica interface, and (b) a LiTFSI-WiS/mica interface

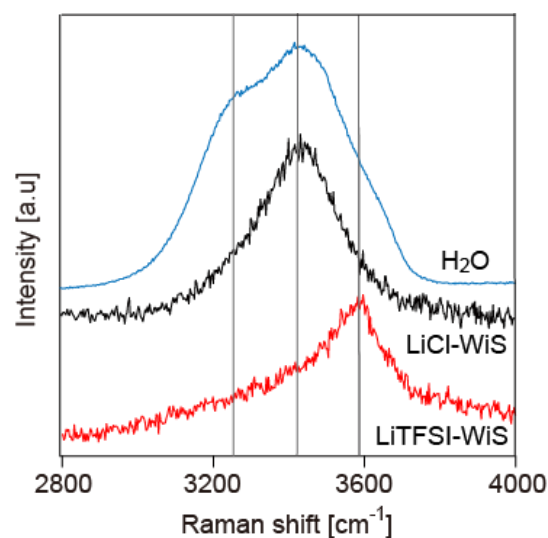


Fig. 2 raman spectrum