

## イオン液体電解液/チタン酸リチウム電極界面溶媒和構造の qPlus AFM 分析

### Solvation structures on ionic liquid-based electrolyte/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (111) interfaces probed by qPlus AFM

京大院工<sup>1</sup>, 産総研<sup>2</sup> ◯鮑 一帆<sup>1</sup>, 橋田 晃宜<sup>2</sup>, 一井 崇<sup>1</sup>, 宇都宮 徹<sup>1</sup>, 杉村 博之<sup>1</sup>

◯Yifan Bao<sup>1</sup>, Mitsunori Kitta<sup>2</sup>, Takashi Ichii<sup>1</sup>, Toru Utsunomiya<sup>1</sup>, Hiroyuki Sugimura<sup>1</sup>

(Kyoto Univ.<sup>1</sup>, AIST<sup>2</sup>)

E-mail: bao.yifan.28x@st.kyoto-u.ac.jp

【はじめに】固液界面の液体分子の非等方的密度分布、いわゆる溶媒和構造の微視的 AFM 分析が近年数多く報告されている。これまで、その研究の多くでは、静的な場を対象としてきた。一方、電極/電解液界面は、開回路状態にあっても酸化還元の平衡状態にあり、静的な場ではない。われわれはこれまで、qPlus センサをフォースセンサとする周波数変調 (FM-)AFM により、特にイオン液体 (IL) /固体界面の溶媒和構造分析に取り組んできた[1, 2]。本研究では、スピネル型チタン酸リチウム ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , LTO) 電極と IL 電解液界面溶媒和構造の qPlus AFM 分析の結果を報告する。neat な IL および Li 塩を添加した IL (IL 電解液) それぞれと LTO との界面溶媒和構造を分析し、比較した。Li 塩を添加することで、その界面は  $\text{Li}^+$  イオン脱挿入の平衡状態にある。また、LTO はリチウムイオン電池 (LIB) の負極材料の一つとして実用化されており、LTO/IL 電解液界面分析は LIB 研究に対しても基礎的な知見を与える。

【実験と結果】 $\text{TiO}_2$ (111)基板と LiOH を焼成し、LTO(111)単結晶膜を製作した。イオン液体 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (EMI- $\text{Tf}_2\text{N}$ ) もしくは 1%Li- $\text{Tf}_2\text{N}$  添加 EMI- $\text{Tf}_2\text{N}$  (以下、IL 電解液) を LTO(111)表面に滴下し、それぞれの界面で二次元周波数シフトマッピングを行った。EMI- $\text{Tf}_2\text{N}$ /LTO(111)界面では LTO 表面に平行な層状のコントラストが確認された (Fig. 1(a))。層間距離は約 0.77 nm であり、これは EMI- $\text{Tf}_2\text{N}$  イオンペアサイズとほぼ等しい。すなわち、イオンペアを周期とする溶媒和構造の存在が示唆された。一方、IL 電解液/LTO(111)界面では、層状コントラストが存在する領域と存在しない領域の両方が確認された (Fig. 1(b))。層状コントラストが確認できる領域では、その結果は Fig. 1(a)とほぼ等しかった。Li 塩添加により、界面は  $\text{Li}^+$  イオン脱挿入の平衡状態にある。同様の実験を絶縁体であるマイカ劈開面上で行なった場合には、有為な違いは得られなかった。すなわちこの結果は、静的な状態と電気化学的平衡状態での界面溶媒和構造の違いを示すと考えられる。

[1] T. Ichii, M. Negami, H. Sugimura, *J. Phys. Chem. C*, **118**,26803 (2014).

[2] T. Ichii, S. Ichikawa, Y. Yamada, M. Murata, T. Utsunomiya, H. Sugimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**,SN1003 (2020).

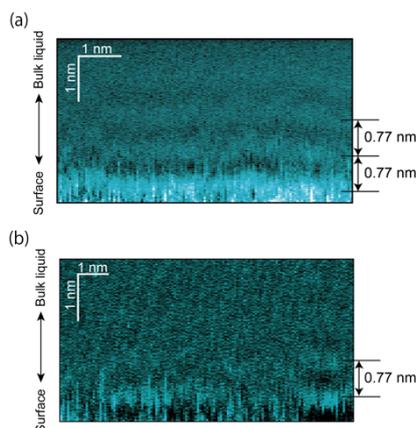


Fig.1 2D  $\Delta f$  maps obtained on (a) a EMI- $\text{Tf}_2\text{N}$ /LTO(111) interface, and (b) a EMI- $\text{Tf}_2\text{N}$  + 1% Li- $\text{Tf}_2\text{N}$ /LTO (111) interface