

平成 29 年 6 月 14 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26286050

研究課題名(和文)真空電気化学AFMによるイオン液体系電極反応場の3次元イメージング

研究課題名(英文) Vacuum electrochemical atomic force microscopy on ionic-liquid/electrode interfaces

研究代表者

一井 崇 (Ichii, Takashi)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30447908

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、われわれが独自に開発を進めてきた真空電気化学原子間力顕微鏡を用い、新規機能性溶媒であるイオン液体と電極との界面構造を原子レベルでの分析に取り組んだ。とくに、リチウムイオン蓄電池電極材料の一つであるチタン酸リチウムに着目し、イオン液体電解液中におけるその表面分析に取り組んだ。またこれに平衡して、装置のさらなる性能向上を目指し、新たなプローブ開発などの技術開発にも取り組んだ。

研究成果の概要(英文)：We investigated interfaces between ionic liquid (IL) and an electrode by vacuum electrochemical atomic force microscopy (vacuum EC-AFM). A lithium titanate, which is known as a negative electrode material for lithium ion battery, was used as a sample, and atomic resolution was successfully achieved in IL-based electrolyte.

研究分野：表面・界面科学

キーワード：原子間力顕微鏡 走査プローブ顕微鏡 電気化学 固液界面 イオン液体

1. 研究開始当初の背景

イオン液体とは、イオンのみを構成単位とする、室温付近で液体状物質の総称である。イオン液体は難燃性・難揮発性という特徴に加え、イオン伝導性・電気化学的安定性を有する。このことを応用し、キャパシタや化学電池などの電気化学デバイス向けの機能性溶媒としての研究が進められている。

イオン液体の多くは、水溶液や有機溶媒とは異なる電気化学的挙動を示し、その系統的理解は学術研究・技術開発両面から重要である。本課題では、電気化学において最も重要な役割を担う、電極-電解液界面に着目する。水溶液系とイオン液体系を比較すると、水・イオン液体いずれも、電極-電解液界面近傍において、分子・イオンは非等方的な分布を示すが、その様相は大きく異なる。水は極性分子であり、そのサイズは小さい(約 55 mol L^{-1})のに対し、イオン液体を構成するアニオン・カチオンは占有体積が大きい(約 3 mol L^{-1})。また、溶媒和層の厚さも、水(水和層)の場合は3層(1 nm)程度と薄いのに対し、イオン液体の場合は、われわれの分析結果も含め、6層(5 nm)以上と見なされている。さらに、溶質のイオン化と溶解メカニズムについても、イオン液体系では不明な点が多い。すなわち、イオン液体と水溶液ではその界面の様相が大きく異なるため、既存の電気化学的知見からは十分な理解は得られない。界面のミクロな構造を明らかにする新たな分析手法が求められている。

これに対し、われわれはイオン液体-固体界面構造分析のための周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM)の開発に取り組んだ。FM-AFMは近年、固体表面のみならず、液中での固-液界面分析手法としても発展しているが、イオン液体に適用するには、その極めて高い粘度(典型的に水の100倍)が障害であった。そこで、金属探針を取り付けた音叉型水晶振動子(qPlus センサ)をフォースセンサとする液中FM-AFMを考案・開発し、イオン液体中で固体基板の原子分解能観察に成功した。さらに、イオン液体-電極界面の電気化学挙動分析のため、真空電気化学FM-AFMを独自開発した。イオン液体の難揮発性という特徴に着目し、AFM測定系および電気化学セルを真空容器内に設置することで、水の影響を除去し、かつ装置安定性を飛躍的に向上させた。これにより、電極電位に対応した界面におけるイオンの組み替えの直接可視化に成功した。しかしながら、電気化学環境下における原子レベル分析は達成されておらず、さらなる技術開発と研究の進展が望まれている。

2. 研究の目的

本研究課題では、これまでに培った上記の技術を用い、電気化学環境下におけるイオン液体/電極界面の原子レベル構造分析を目的とした。また、本AFMのさらなる力検

出感度向上のため、フォースセンサの改善にも取り組んだ。

3. 研究の方法

(1) AFM力検出感度向上のためのシリコンプローブ作製技術の開発

qPlus センサを用いた(イオン液体を含む)液中FM-AFMでは、音叉型水晶振動子に液体が濡れ上がるのを防ぐため、探針を長く(1-1.5 mm)する必要がある。一方、探針が長いと探針そのもののバネ定数が低下し、試料面内方向への走査時に探針がたわむという問題があるため、バネ定数を高く保つため、探針を太くする必要があり、探針が太くかつ長いと、探針重量が増加するため、センサの共振周波数が低下し、力検出感度も低下する。実際、従来用いていたタングステン探針の場合、探針取り付け前の共振周波数が約32 kHzであるのに対し、取り付け後は10-15 kHzまで低下する。この問題を解決するには、探針を軽くして(密度が低く)かつ硬い(ヤング率が高い)材料で作製する必要がある。しかし、一般に金属材料は密度が低いものはヤング率も低い。そこで本課題では、共有結晶であるシリコン(Si)に着目し、その先鋭化プロセスを開発した。Siは低い密度(2.33 g cm^{-3})でありながら比較的高いヤング率(185 GPa)を有し、この条件を満たす。また、多くのAFMではSiカンチレバーがフォースセンサに用いられている。AFMでは、試料と探針先端原子との相互作用により撮像されるため、その原理上、得られた像は試料と探針双方の情報を含む。したがって、Siカンチレバーによるこれまでの研究成果と比較するには、qPlusセンサ用Siプローブの開発は有効である。

まず、厚さ150 μm のn型Si(100)基板をダイサーにより同じく幅150 μm にカットし、断面150 \times 150 μm^2 のSiピラーを得た。次に、これをフッ酸水溶液(濃度10%)中においてアノード溶解(直流電圧+150 Vを印加)により一段階目の先鋭化を行った。なお、対極はPtとした。また、Siのアノード溶解ではキャリアとしてホールが必要であるが、本実験ではn型Siを用いたため、キセノンランプによる可視光照射下で電圧印加を行った。

次に、30%KOH水溶液(温度80 $^{\circ}\text{C}$)にSiプローブ先端のみを30分間浸漬することで、異方性エッチングによるさらなる先鋭化を行った。得られたSiプローブを音叉型水晶振動子に取り付け、qPlusセンサを得た。

(2) イオン液体電解液/チタン酸リチウム界面構造分析

リチウムイオン電池(Lithium ion battery; LIB)は高い起電力とそれに起因する高いエネルギー密度、良好な充放電サイクル特性を有する二次電池であり、各種電子機器だけでなく、自動車などの高出力・高容量を必要とする機器においても実用化されている。その

一方で、その性能・安全性の向上に向けた研究は精力的に行われている。特に近年、その安全性向上のために、従来の有機溶媒系電解液にかわり、イオン液体系電解液を用いる研究が盛んに勧められている。LIB 電極/イオン液体電解液界面における充放電挙動の原子レベルでの解明は、学術・実用両面において重要な課題であり、またわれわれが開発してきた真空電気化学 AFM 技術が活かされる有用なアプリケーションでもある。そこで本課題では、本技術によるイオン液体電解液/LIB 電極界面分析に取り組んだ。

LIB 電極材料として、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; LTO) 単結晶(111)面を用いた。LTOはLIBの高電位負極 (+1.6 V vs. Li) として既に一部実用化されており、最も多く用いられているカーボン負極などと比べ、より安全性に優れると期待されている。また、充放電に伴う体積変化が極めて小さく、優れたサイクル特性を示す。LIB(111)試料は TiO_2 (111) 単結晶基板と水酸化リチウム (LiOH) をルツボに入れ、890-900 °Cで15時間焼成することにより作製した。イオン液体として 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (EMI-Tf₂N) を用い、これに Li-Tf₂N を溶かして電解液を得た。

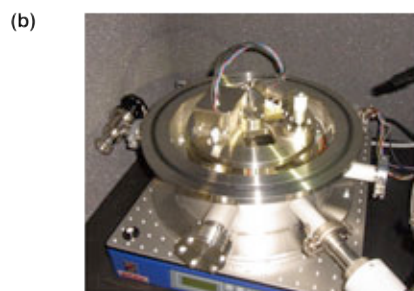
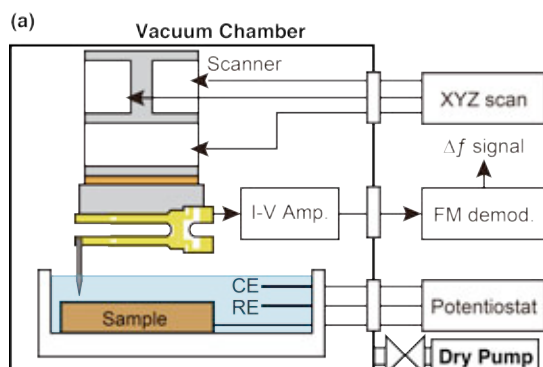


図 1. (a)真空電気化学 AFM の装置構成, (b) その外観写真

AFM 装置概要および qPlus センサをそれぞれ図 1, 2 に示す。LIB の動作には、その雰囲気および電解液より水分を除去する必要がある。そこで、チャンバー内をドライポンプで真空とすることで、これを実現した。フォースセンサに Si カンチレバーを用いる、多くの AFM においては、その変位検出にレーザーの反射を利用する、いわゆる光てこ法を

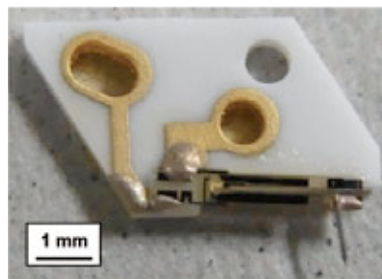


図 2.液中 FM-AFM 用 qPlus センサ

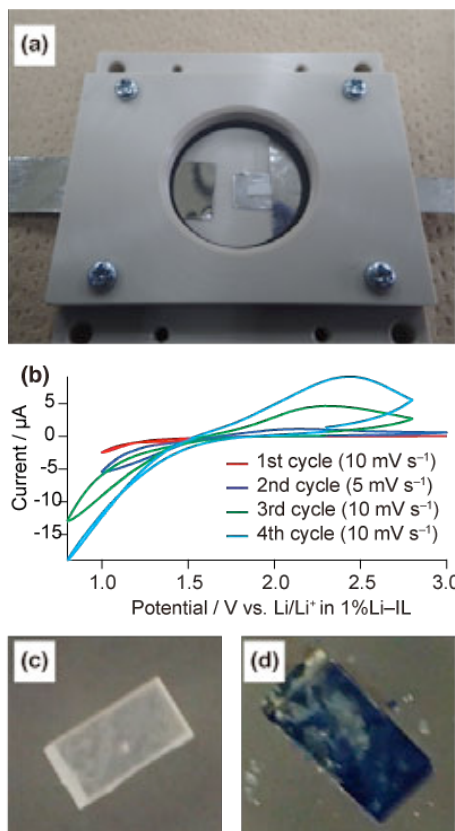


図 3. (a) LIB 用電気化学セル (b) 同セルを用いて測定した Li-Tf₂N 添加 EMI-Tf₂N 中における LTO の cyclic voltammogram (c) Li 挿入前の LTO (d) Li 挿入後の LTO (Li-LTO).

用いる。この変位検出系のため、フォースセンサを走査するのではなく、試料を走査する方式が用いられる。しかし、電気化学 AFM においては、試料に電気化学セル (測定対象としての作用極に加え、参照電極と対極を含む) を用いる必要がある。すなわち、その試料サイズは大きくなるため、試料走査型の AFM では制限が大きい。本 AFM で用いる qPlus センサは、水晶の圧電性を利用し、振動に対応した圧電電流をトランスインピーダンスアンプにより電気的に検出する。これにより探針走査型の装置構成をとることができ、その結果、自由度の高い電気化学セルの設計が可能となった。参照電極には金属 Li を、対極には Pt を用いた。このセルを用い

ることで、LTO(111)試料に電気化学的に Li を脱挿入可能であることを確認した (図 3)。

4. 研究成果

(1) AFM 力検出感度向上のための Si プローブ作製技術の開発

図 4(a)にフッ酸水溶液中でのアノード溶解後の Si ピラーの走査電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。Si ピラー先端は先鋭化されており、その曲率半径は約 $1.2 \mu\text{m}$ であった。また、その表面は滑らかであった。これをさらに KOH 水溶液中で異方性エッチングしたもの SEM 像を図 4(b), (c)に示す。探針先端の曲率半径は 120 nm まで減少しており、異方性エッチングによるさらなる先鋭化が確認された。また、表面は滑らかではなく、異方性エッチングの影響が確認された。本実験では、Si ピラーを $\langle 001 \rangle$ 方向にダイシングしており、すなわち先端の面方位もそれに等しい。一般に、Si(001)面の KOH 等アルカリ水溶液による異方性エッチングでは、ピラミッド構造が形成され(111)面が露出する。しかし、図 4(b)の結果を見る限り、明らかに(111)面のみでは表面は形成されていない。これは、フッ酸水溶液による一段階目のエッチングプロセスの結果、二段階目ではその形状をもとに異方

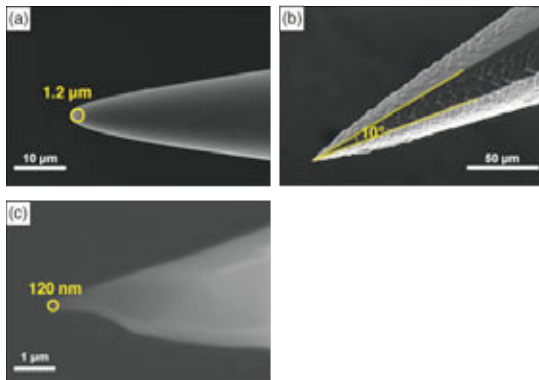


図 4. (a) フッ酸水溶液中でのエッチング後の Si ピラーの SEM 像 (b),(c) 二段階エッチング後の Si ピラーの SEM 像.

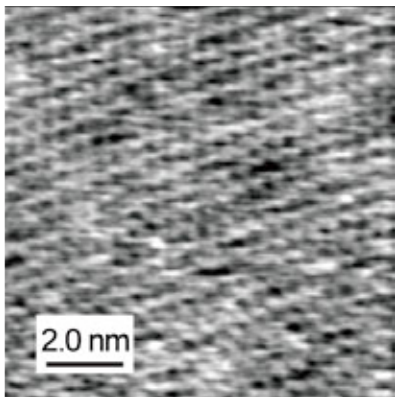
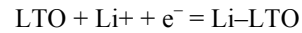


図 5. Si プローブを取り付けた qPlus センサにより撮像したマイカ基板の表面形状像

性エッチングが行われ、高指数面が露出したと考えられる。この先鋭化した Si プローブを取り付けた qPlus センサの共振周波数は $20\text{--}24 \text{ kHz}$ を示し、タングステン探針の場合と比較して明らかな共振周波数の向上が確認された。さらに、この作製した Si プローブを用いて、水溶液中においてマイカ基板の表面形状観察を行った。その結果を図 5 に示す。マイカの結晶構造に由来するハニカム構造が観察されており、作製したプローブが原子分解能観察に適していることが確認された。

(2) イオン液体電解液/チタン酸リチウム界面構造分析

$1\% \text{Li-Tf}_2\text{N}$ を加えた $\text{EMI-Tf}_2\text{N}$ 中で撮像した LTO(111)面の表面形状像を図 6 に示す。この系における開回路電圧は約 2.2 V であった。すなわち、 $\text{Li-Tf}_2\text{N}$ を加えることにより、電気化学的平衡状態におかれたことを意味する。この系の電位決定反応は



で表され、すなわち Li^+ イオンの脱挿入平衡状態にある。

図 6(a),(b)では高さ 0.5 nm の step-terrace 構造が確認された。LTO の $[111]$ 方向の積層構造に注目すると、LTO(111)面には $8a$ 層 (Li), $16d-1$ 層 ($\text{Li}_{1/6}\text{Ti}_{5/6}$), $16d-2$ 層 ($\text{Li}_{1/6}\text{Ti}_{5/6}$), $32e$ 層 (O) の 4 種類の層が存在する。この積層構造は $8a/32e/16d-2/32e/8a/16d-1$ の 6 層で 1 周期であり、その間隔は 0.48 nm である。撮像された step の高さはこの間隔に概ね一致しており、LTO(111)面の step-terrace 構造が $\text{EMI-Tf}_2\text{N}$ 中においても維持されていることがわかった。図 6(c)はより高分解能で観察した結果であり、約 0.6 nm 間隔で 3 回対称に配列した輝点が観察された。LTO(111)面の各層の表面構造を考慮すると、観察された輝点は $8a$ 層もしくは $16d-1$ 層の配列に概ね一致していることがわかった。LTO(111)面の大気中での

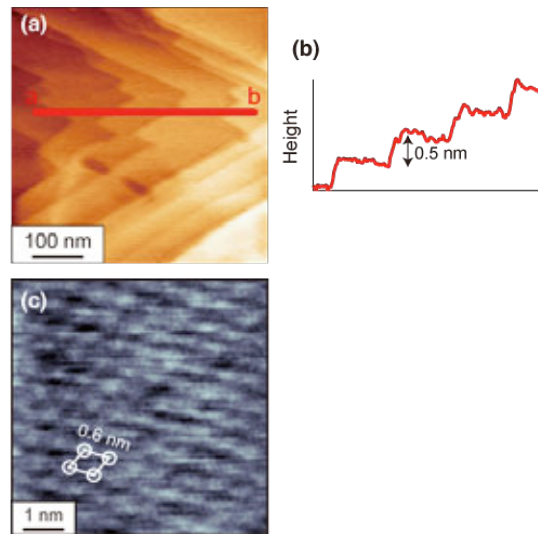


図 6. $\text{Li-Tf}_2\text{N}$ 添加 $\text{EMI-Tf}_2\text{N}$ 中で撮像した LTO(111)面の表面形状像

安定面は 8a 層であることを考慮すると、この結果は妥当である。すなわち、 Li^+ イオン脱挿入平衡状態において、試料最表面に露出した Li^+ イオン（静止したイオンもしくはイオンの密度分布）が可視化されたと考えられる。これについては、今後交流インピーダンス計測などにより交換電流密度を見積もることで、より明らかにしていく計画である。いずれにせよ、本結果より、我々が開発を進めてきた AFM が、LIB 電極の電気化学環境下での原子レベル分析に有用であることが示された。

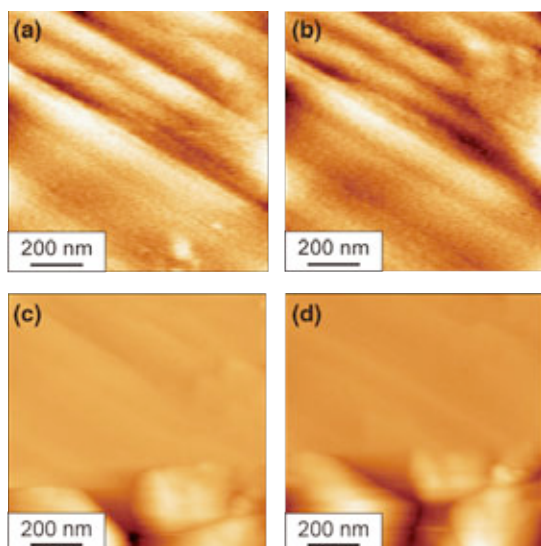


図 7. $\text{Li-Tf}_2\text{N}$ 添加 $\text{EMI-Tf}_2\text{N}$ 中で LTO への Li^+ イオン挿入過程のその場観察
(a) 0 分 (b) 8 分後 (c) 20 分後 (d) 32 分後

最後に、真空電気化学環境下での LTO への Li^+ イオン挿入について述べる。真空電気化学環境下において、試料電位を +1.5 V vs. Li とし、 Li^+ イオンを挿入しながら AFM 表面形状像を撮像した。その結果を図 7 に示す。興味深い点として、(a)から(b)では step-terrace 構造が維持されており、その表面形状にほとんど変化はないが、走査範囲が少しずれた(c)および(d)では、大きな粒状物の形成が確認された。このように、本 AFM により LIB 電極への Li^+ イオン挿入過程のその場分析が可能であることが示された。この結果はまだ初期段階であり、今後より詳細に実験を進める計画である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 3 件)

1. Takashi Ichii, Nobumasa Tagai, Kohei Omori, Tatsunori Uchida, Toru Utsunomiya, Hiroyuki Sugimura, “Two-step sharpening process for silicon probe in quartz-based AFM force sensor”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **54**, (2015) 098005 1-3.
2. Takashi Ichii, Yoshihisa Furutani, Masahiro

Negami, Toru Utsunomiya, Kuniaki Murase, Hiroyuki Sugimura, “True molecular-resolution imaging on alkanethiol self-assembled monolayer in ionic liquid by frequency modulation atomic force microscopy utilizing a quartz tuning fork sensor”, *Chemistry Letters*, **44**, (2015) 459-461.

3. Takashi Ichii, Masahiro Negami, Hiroyuki Sugimura, “Atomic-resolution Imaging on Alkali Halide Surfaces in Viscous Ionic Liquid Using Frequency Modulation Atomic Force Microscopy”, *Journal of Physical Chemistry C*, **118**, (2014) 26803-26807.

〔学会発表〕 (計 17 件)

1. 寶 雄也, 橘田 晃宜, 一井 崇, 宇都宮 徹, 杉村 博之, “ Li^+ イオン挿入過程における LTO/イオン液体界面の FM-AFM 構造解析”, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017 年 3 月, パシフィコ横浜
2. Takashi Ichii, “QPlus AFM for Investigation in Viscous Liquid”, The 2nd International Symposium on "Recent Trends in Analysis Techniques for Functional Materials and Devices", Jan. 2017, Osaka Univ., Japan (invited)
3. 寶 雄也, 内田 辰徳, 橘田 晃宜, 一井 崇, 宇都宮 徹, 杉村 博之, “LTO 表面のイオン液体中における FM-AFM 構造解析”, 平成 28 年度 鉄鋼プロセス研究会・材料化学研究会 第 2 回合同研究会, 2016 年 12 月, 大阪大学中之島センター
4. 一井 崇, 内田 辰徳, 橘田 晃宜, 宇都宮 徹, 杉村 博之, “イオン液体電解液中におけるチタン酸リチウム表面の原子スケール AFM 構造分析”, 電気化学会第 83 回大会, 2016 年 3 月, 大阪大学
5. 一井 崇, “高粘度イオン液体中での高分解能原子間力顕微鏡分析”, 神戸大学統合研究拠点「次世代サブサーフェスイメージングシステム研究」プロジェクトスタートアップセミナー (第 2 部), 2016 年 3 月, 神戸大学 (招待講演)
6. Tatsunori Uchida, Mitsunori Kitta, Takashi Ichii, Toru Utsunomiya, Hiroyuki Sugimura, “Structural analysis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(111)$ surfaces in ionic liquid by frequency modulation atomic force microscopy”, *Pacificchem 2015*, Dec. 2015, Honolulu, Hawaii.
7. Takashi Ichii, Tatsunori Uchida, Mitsunobu Kitta, Toru Utsunomiya, Hiroyuki Sugimura, “Atomic-resolution Imaging of a Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(111)$ Surface in Ionic Liquid by FM-AFM”, The 23rd International Colloquium

on Scanning Probe Microscopy (ICSPM23), Dec. 2015, Hokkaido, Japan.

8. Takashi Ichii, Tatsunori Uchida, Mitsunobu Kitta, Toru Utsunomiya, Hiroyuki Sugimura, "Atomic-resolution Imaging of a Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (111) Surface in Ionic Liquid by Frequency Modulation Atomic Force Microscopy", The international symposium on "Recent Trends in Analysis Techniques for Functional Materials and Devices", Dec. 2015, Osaka Univ., Japan (invited)

9. 内田 辰徳, 橘田 晃宣, 一井 崇, 宇都宮 徹, 杉村 博之, "周波数変調 AFM による Li 塩添加イオン液体電解液/チタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (111)界面の構造分析", 第 6 回イオン液体討論会, 2015 年 10 月, 同志社大学.

10. 内田 辰徳, 橘田 晃宣, 一井 崇, 宇都宮 徹, 杉村 博之, "リチウム塩添加イオン液体電解液中におけるチタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (111) 表面の FM-AFM 構造解析", 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年 9 月, 名古屋国際会議場.

11. Takashi Ichii, Tatsunori Uchida, Mitsunori Kitta, Toru Utsunomiya, Hiroyuki Sugimura, "Atomic-resolution Imaging of a Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (111) Surface in Ionic Liquid by FM-AFM", 18th International conference on noncontact atomic force microscopy, Sep. 2015, Cassis, France.

12. 内田 辰徳, 橘田 晃宣, 一井 崇, 宇都宮 徹, 杉村 博之, "チタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (111)表面のイオン液体中 FM-AFM 観察", 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015 年 3 月, 東海大学.

13. Takashi Ichii, Kohei Omori, Nobumasa Tagai, Tatsunori Uchida, Toru Utsunomiya, Hiroyuki Sugimura, "Si Probe Attached QPlus Sensor for Imaging in Liquid Environment", The 22nd International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM22), Dec. 2014, Atagawa, Japan.

14. 一井 崇, "イオン液体中での高分解能原子間力顕微鏡観察", 日本顕微鏡学会第 58 回シンポジウム, 2014 年 11 月, 九州大学 (招待講演)

15. 一井 崇, "FM-AFM によるイオン液体-電極界面・イオン液体-アルカリハライド界面の構造解析", 日本学術振興会ナノプローブテクノロジー第 167 委員会 第 76 回研究会, 2014 年 10 月, キャンパスプラザ京都 (招待講演)

16. Takashi Ichii, Masahiro Negami, Tatsunori Uchida, Hiroyuki Sugimura "High-resolution Structural Analysis on Ionic-Liquid/Ionic-Crystal Interfaces by Frequency Modulation Atomic Force Microscopy", 30th European Conference on Surface Science (ecoss-30), Sep. 2014, Antalya, Turkey.

17. 一井 崇, "イオン液体中における高分解能原子間力顕微鏡観察", 応用物理学会関西支部平成 26 年度第 1 回講演会, 2014 年 6 月, 京都大学 (招待講演)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

<http://www.nsa.mtl.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

一井 崇 (ICHII, Takashi)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：30447908

(2) 研究分担者

杉村 博之 (SUGIMURA, Hiroyuki)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10293656

邑瀬 邦明 (MURASE, Kuniaki)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30283633

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

宇都宮 徹 (UTSUNOMIYA, Toru)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：70744979

橘田 晃宣 (KITTA, Mitsunori)

国立研究開発法人産業技術総合研究所

エネルギー・環境領域 電池技術研究部

門・研究員

研究者番号：90586546

内田 辰徳 (UCHIDA, Tatsunori)

京都大学・大学院工学研究科・修士課程学

生 (現株式会社神戸製鋼所)

寶 雄也 (TAKARA, Yuuya)

京都大学・大学院工学研究科・修士課程学

生 (在学中)