

液中動作原子間力顕微鏡を用いた有機溶媒と炭素界面の構造解析

¹京大産官学, ²神戸大院理, ³京大院工, ⁴東大院新領域, ⁵京大地環堂

○湊丈俊¹, 荒木優希^{2,3}, 梅田健一⁴, 大西洋², 安部武志⁵, 小久見善八¹

Analysis of structure at interfaces between organic electrolyte and carbon electrode surface by liquid frequency modulation atomic force microscopy

○Taketoshi Minato¹, Yuki Araki^{2,3}, Ken-ichi Umeda⁴,
Hiroschi Onishi², Takeshi Abe⁵, Zempachi Ogumi¹

¹Office of Society-Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University

²Department of Chemistry, Kobe University,

³Department of Electronic Science and Engineering, Kyoto University,

⁴Department of Advanced Materials Science, University of Tokyo,

⁵Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University

【序論】

有機電解液と電極の界面（有機電解液／電極界面）の物性や反応は、蓄電池、触媒、電子デバイスなど様々な機能において重要な役割を果たしている。埋もれた界面である有機電解液／電極界面の構造や電子状態の解析には X 線 [1, 2] や中性子 [3, 4] を用いた手法が用いられており、空間電荷層や界面層の変化について議論が進められてきた。ここに、顕微的手法を用いた解析を加えることにより、より精密な議論が可能となる。走査プローブ顕微鏡は（Scanning Probe Microscopy: SPM）、原子分解能を持つ手法として構造、電子状態、振動状態、スピン状態、反応機構などの解明に用いられてきた。SPM は、超高真空環境下での実験で発展してきたが、近年、液中動作周波数変調原子間力顕微鏡（liquid frequency modulated atomic force microscopy : liquid FM-AFM）が、液体と固体の界面の構造を原子・分子スケールで直接描画する手法 [5, 6] として発展してきた。この手法を有機電解液／電極界面に適用すれば、界面におけるエネルギー移動反応などを原子レベルで解明できる可能性がある。本研究では、蓄電池のモデル界面として、有機溶媒と炭素電極との界面構造について、liquid FM-AFM で解明した成果に報告する。

【実験】

liquid FM-AFM 測定は、シリコン製のカンチレバーを使用し、島津製作所 SPM-8000FM 相当機を用いて行った。測定は 298 K で行い、Ar で満たした密閉空間内で全ての実験を行った。有機溶媒としてはテトラグライム（図 1）

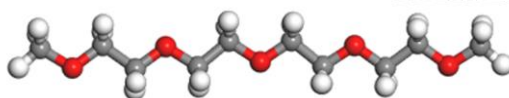


図 1. テトラグライムの分子構造（白丸：水素、灰色丸：炭素、赤丸：酸素）

を用いた。炭素電極のモデルとして、へき開した高配行熱分解黒鉛（Highly oriented pyrolytic graphite : HOPG）を用いた。

【結果と考察】

図2にテトラグラム/HOPG 界面で表面並行方向のスキャンで得られた典型的な FM-AFM 像を示す。周期的な直線構造が約 0.6 nm の間隔で観測された。密度汎関数（DFT）計算などの結果から、これらの構造はテトラグラムが界面で形成する超構造であることが分かった。この構造は、カンチレバーの周波数変化の値を増加させても変化しなかった。また、DFT 計算から見積もられた HOPG に対するテトラグラムの吸着エネルギーは、他の炭化水素系溶媒に比べて高かった。これらの結果は、テトラグラムが界面において安定に吸着していることを示している。さらに、表面垂直方向へのスキャンから、HOPG との界面においてテトラグラムの存在確率が、周期的な層構造を形成する様子が確認された。

講演では、Li 塩を加えた際に起きる変化、試料電位を掃引した時に起きる変化など、最近の成果を含めて発表する。

【謝辞】

本研究は、NEDO 革新型蓄電池先端科学基礎研究事業（RISING）および革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発（RISING2）において実施された。

【参考文献】

- [1] P. Fenter and N. C. Sturchio, *Prog. Surf. Sci.* **77**, 171-258 (2004).
- [2] K Yamamoto, T Minato, S Mori, D Takamatsu, Y Orikasa, H Tanida, K. Nakanishi, H. Murayama, T. Masese, T. Mori, H. Arai, Y. Koyama, Z. Ogumi, Y. Uchimoto, *J. Phys. Chem. C* **118**, 9538-9543 (2014).
- [3] J. E. Owejan, J. P. Owejan, S. C. DeCaluwe, J. A. Dura, *Chem. Mater.* **24**, 2133–2140 (2012).
- [4] T. Minato, H. Kawaura, M. Hirayama, S. Taminato, K. Suzuki, N. L. Yamada, H. Sugaya, K. Yamamoto, K. Nakanishi, Y. Orikasa, H. Tanida, R. Kanno, H. Arai, Y. Uchimoto Z. Ogumi *J. Phys. Chem. C*, **120**, 20082–20088 (2016).
- [5] T. Fukuma, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 034101 (2005).
- [6] T. Hiasa, K. Kimura, and Hiroshi Onishi, *J. Phys. Chem. C* **116**, 26475 (2012).

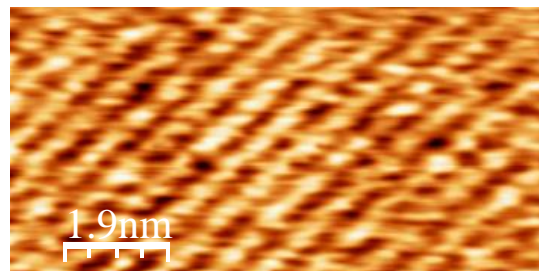


図2. テトラグラム/HOPG 界面において表面並行方向へのスキャンで得られた FM-AFM 像