

高分解能RBSによるイオン液体表面構造の研究

(京大院・工) ○大野敦史, 中嶋薫, 鈴木基史, 木村健二

【序】イオン液体は融点が低く、室温付近でも液体の状態で存在している塩である。近年、多様な用途に適応できる可能性が着目され、研究が広まっている。イオン液体の応用を考える時、イオン液体の表面が重要な役割を果たすことがある。しかし、イオン液体の表面構造についていくつかの方法で研究されているが、その数は少ない。そこで本研究では、定量性に優れ、高い深さ分解能を持つ高分解能ラザフォード後方散乱分光法(高分解能RBS)を用いて、イオン液体の表面構造を調べた。この手法を用いると、イオン液体の表面の組成を約0.2 nmの深さ分解能で調べることができる。

【実験】RBSは、イオンビームを試料に照射し、試料で散乱されたイオンのエネルギーを測定することにより、試料を構成する元素の種類と各元素の表面からの深さ分布を調べる手法である。本研究で使用した高分解能RBS装置は、イオン加速器、超高真空散乱槽、高分解能エネルギー分析器からなる。加速器で400keVに加速された He^+ イオンを超高真空散乱槽内の試料に入射する。試料で散乱されたイオンは磁場により 90° 方向に曲げられことによりエネルギー分析される。本実験の試料は液体のため、超高真空散乱槽内に容器を設置し、その容器の中にイオン液体を入れ、ステンレスの円板をその一部がイオン液体に浸かるようにして回転させた。円板に付着したイオン液体にイオンビームを照射して高分解能RBS測定を行い、イオン液体表面近傍の各元素の深さプロファイルを求めた。測定は室温で行った。これまでに測定したイオン液体は、TMPA-TFSI ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$)、HMIM-TFSI ($\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$)、EMIM-TFSI ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2$)の3種類である。これらは全て同じアニオンを持つ。また、HMIM-TFSIとEMIM-TFSIはカチオンの持つ炭素鎖の長さのみが異なっている。

【結果と考察】ここでは、TMPA-TFSIの実験結果を報告する。図1にTMPA-TFSIを高分解能RBS測定することにより得られたRBSスペクトルを示す。縦軸は散乱イオンの収量、横軸は散乱イオンのエネルギーを表している。散乱イオンは重たい元素で散乱されたものの方が、エネルギーは高くなるため、元素の信号は重たいものから順に高エネルギー側に現れる。したがって、TMPA-TFSIに含まれる元素は重たいものから順に硫黄、フッ素、酸素、窒素、炭素であるので、この順に高エネルギー側に信号が現れる。図1中の矢印で示したエネルギーが試料表面にある各元素で散乱されたイオンのエネルギーを表す。また、試料内で散乱されたイオンは試料内を進む距離に比例してエネルギーを失うため、試料内部にある各元素で散乱されたイオンのエネルギーは矢印よりも低エネルギー側になる。このため、観測した散乱イオンのエネルギーから、そのイオンが散乱された深さを知ることができる。例として、硫黄が散乱された場合に、観測されたエネルギーに対応する深さを図1の上辺に示した。低エネルギー側に

(2枚目に続く)

いくに従って、深いところにある重たい元素で散乱されたイオンの収量に、軽い元素で散乱されたイオンの収量が重なってくるため、図1のような階段状のスペクトルになる。図1の破線のスペクトルは各元素が表面から化学式通りの組成で一様に分布しているとしたときのシミュレーションの結果である。実験結果と比較すると、硫黄、フッ素、酸素の表面付近の組成が一様でなく構造があることが分かる。そこで、測定した高分解能RBSスペクトルからこの3つの元素の深さ分布を求めて、図2に示した。縦軸はカチオンとアニオン1組当たりに含まれる各元素の原子数で、横軸は表面からの深さを表している。硫黄は表面付近の構造をはっきり見るために縦軸方向に5倍している。図2から最表面でフッ素が多く分布し、その内側では硫黄が多くなっていることが分かる。また、TPMA-TFSIでは、硫黄、フッ素、酸素は、アニオンにのみ含まれているので、アニオンの構造と図2を比較することにより、アニオンが表面付近で CF_3 が表面の方向を向くようにして分布していることが分かった。他の2つのイオン液体の結果は当日報告する。

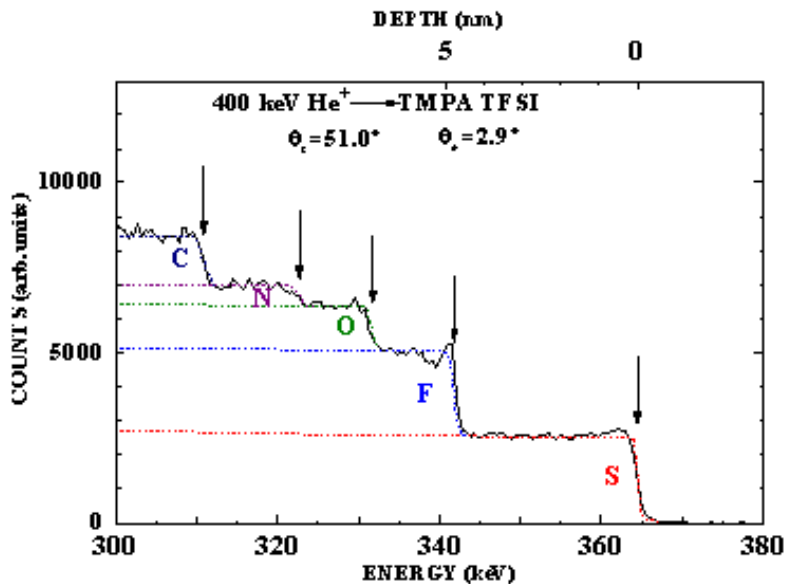


図1 TPMA-TFSIのRBSスペクトル

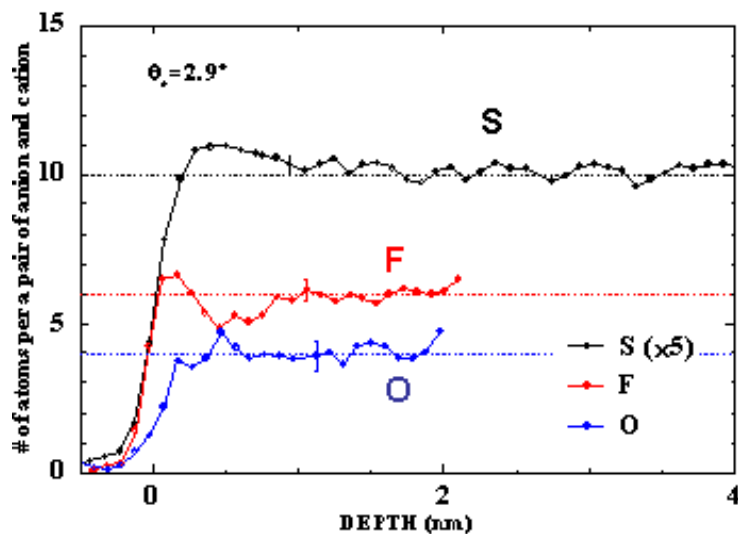


図2 硫黄、フッ素、酸素の深さプロファイル