

周波数変調 AFM による
イオン液体－水混合溶液／電極界面に生じる層状構造の解析
(阪大院・基礎工) ○原田朋宏, 横田泰之, 今西哲士, 福井賢一

【序】イオン液体 (IL) を応用する上で重要な IL と固体の界面についての情報は X 線反射率測定, XPS, 走査プローブ顕微鏡, 理論計算等の様々な手法を用いて研究されてきた。これらの研究結果から, IL の電気化学系への応用には固液界面での IL の構造化を考慮する必要があることが分かってきた[1]。最近, 我々は典型的な IL (BMIM-TFSI, (図 1(a))と BMIM-BF₄, (図 1 (b)))と, 高配向性熱分解グラファイト(HOPG)基板またはマイカ基板との固液界面に, IL による層状構造が形成されることを周波数変調原子間力顕微鏡(FM-AFM)を用いた直接観察により明らかにした[2]。FM-AFM は 2005 年に液中での原子分解能が達成されて以来[3], pN オーダーの微小な力を検出・制御できる装置として注目されている。界面で観察された層状構造は IL のサイズに近いステップの高さを有しており, またその構造は安定であった。

本研究ではこの層状構造の解明を目指し, 水と任意の割合で混和する IL である BMIM-BF₄ を用いて, IL-水混合溶液/HOPG の界面についてモル分率を変化させながら界面構造を FM-AFM 観察した。

【実験】実験には, JEOL 社製 FM-AFM JSPM5200 (電気化学仕様) を用いた。HOPG は実験直前に劈開し, すぐに溶液を滴下した (図 2)。カンチレバーは背面金コートの Si 製カンチレバー (PPP-NCHAuD, NanoSensors, バネ定数 40 N/m) を用いた。BMIM-BF₄ (関東化学製, 図 1(b)) を純水 (Milli-Q water) と混ぜて溶液とした。

【結果と考察】図 3 に IL と水の混合溶液中での HOPG との界面の FM-AFM によるトポグラフィー像 (凹凸像) とエネルギー散逸像を示す。トポグラフィー像は表面形状を反映した像であるのに対し, エネルギー散逸像は振幅を一定に保つためにカンチレバーに与える電圧 (仕事量) を反映した像になっている。液中でのエネルギー散逸像の起源は必ずしも明確になっていないが[4], 観察している物質の種類や物性, AFM 探針周辺の環境が影響していると考えられる。図 3(a)で見られるのが我々がこれまで報告した IL による層状構造であるが同時に測定したエネルギー散逸像 (図 3(i))と見比べると, ステップを挟んだテラス間でエネルギー散逸量が変化せず同じ種類の表面であることが推定される。つまり, 純粋な IL 中であっても, IL のイオンペアのサイズに相当する層の数が場所によって異なることがわかる。IL のモル分率が $0.19 \leq \chi_{IL} < 1$ の範囲 (図 3(b)~(d), (j)~(l))では, $\chi_{IL} = 1$ のときと同様の層状構造が観察され, エネルギー散逸像にはコントラストの違いは見られなかった。

一方で $\chi_{IL} = 0$ のとき (図 3(h), (p)), つまり純水中で HOPG の表面を観察した場合も, ステップを挟んだテラス間でエネルギー散逸量は変わらなかった。IL を少量加えた希薄溶液 ($0.005 \leq \chi_{IL} \leq 0.01$)中で測定すると (図 3(f), (g), (n), (o)), 表面に IL 由来の吸着物などは観察されるが, エネ

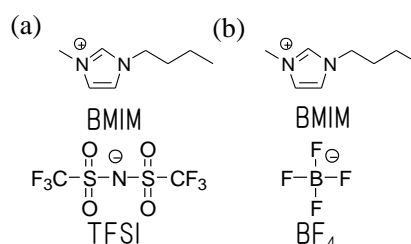


図 1. イオン液体の構造

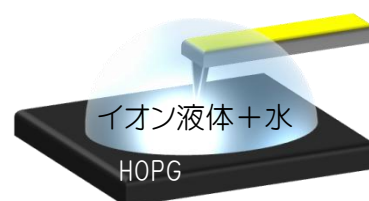


図 2. 実験の模式図

ルギー散逸像においてステップを挟んだテラス間ではそのエネルギー散逸は変化しないことがわかる。つまり、この濃度範囲ではほとんど HOPG 表面が露出していると考えられる。

しかし、さらに IL の量を増やした $\chi_{IL} = 0.05$ のときには (図 3(e), (m)), ステップを挟んだテラス間においてエネルギー散逸量がはっきりと変化している。この濃度より高い濃度と低い濃度でコントラストが見られなかったことを考えると、このテラス間のコントラストの差は IL の層状構造の第一層目と HOPG の表面の違いを反映していると考えられる。つまり IL の層状構造形成が始まる臨界濃度は $\chi_{IL} = 0.05$ 付近に存在することが示唆された。バルクではこの濃度付近でイオン液体間の相互作用やイオン液体同士の凝集を示唆する実験結果が報告がされている[5, 6]。

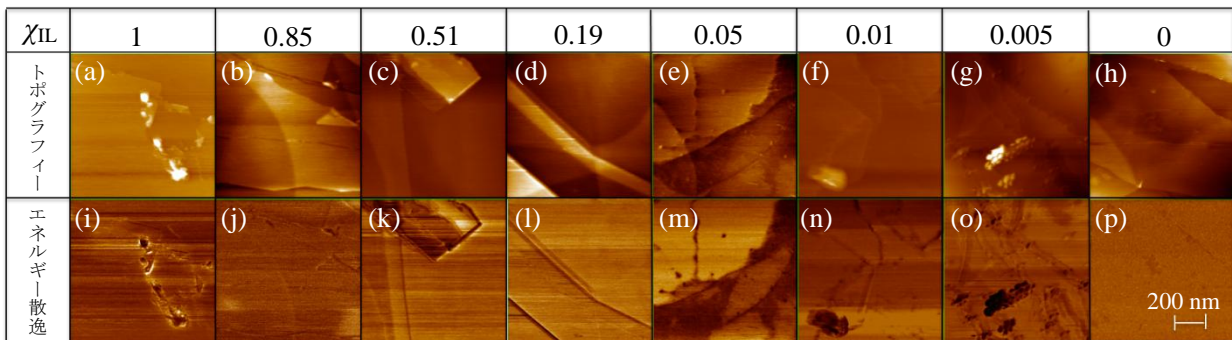


図 3. 各モル分率における FM-AFM による界面トポグラフィ像とエネルギー散逸像

以上のような表面観察による議論に加え、FM-AFM で探針を基板方向に接近させた時の周波数シフトの距離に対する変化 (フォースカーブ) を図 4 に示す。周波数シフトは一般的には斥力が正、引力が負に対応する。IL の濃度変化に伴って、フォースカーブの傾きやプロファイルの変化が観察された。発表ではこれらについての詳細も議論を行う。

本研究は、最先端・次世代研究開発支援プログラムの助成を受けたものである。

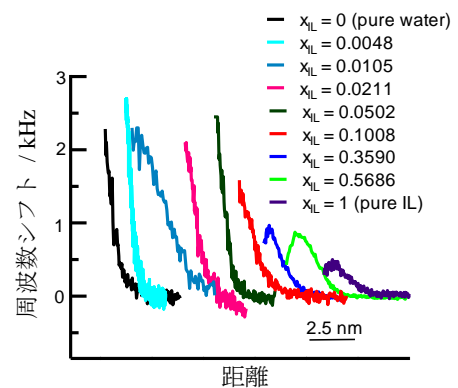


図 4. バルクから基板にアプローチする時の IL 混合溶液/HOPG 界面におけるフォースカーブ

【参考文献】

- [1] F. Endres, O. Höfft, N. Borisenko, L. H. Gasparotto, A. Prowald, R. Al-Salman, T. Carstens, R. Atkin, A. Bund and S. Z. E. Abending, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 1724, (2010)
- [2] Y. Yokota, T. Harada, and K. Fukui, *Chem. Commun.* **46**, 8627, (2010).
- [3] T. Fukuma, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 034101, (2005)
- [4] K. Umeda and K. Fukui, *Langmuir*, **26**, 9104, (2010).
- [5] H. Katayanagi, K. Nishikawa, H. Shimozaki, K. Miki, P. Westh and Y. Koga, *J. Phys. Chem. B.* **108**, 19451, (2004)
- [6] I. B. Malham, P. Letellier and M. Turmine, *J. Phys. Chem. B.* **110**, 14212, (2006)