

3P061

マイカに接する電解質水溶液の断面構造：FM-AFMによる画像化

(神戸大学)○小椋拓哉、大西洋

Cross sectional structure of electrolyte solutions on mica : FM-AFM imaging

(KOBE Univ.)○Takuya Ogura, Hiroshi Onishi

【研究の背景と目的】液中における固体表面は常に正または負に帯電している。固体表面へのイオンの吸着脱離などが帯電の原因である。帯電した固体表面は、その電荷を中和するように液体中のイオンや極性分子を引き寄せるため、界面近傍の液体はバルク液体とことなる局所密度分布（界面液体構造）を形成する。界面液体構造の実験計測には放射光によるエックス線回折などがこれまで用いられてきた。近年、周波数変調原子間力顕微鏡（FM-AFM）を用いて探針にかかる力の強弱分布を計測して界面液体構造を画像化することが可能になりつつある[1]。本研究では、カチオンとアニオンの組み合わせを変えた電解質水溶液とマイカ結晶の界面をFM-AFMで計測して界面液体構造を比較した。

【実験】清浄な結晶表面を再現性よく与える白雲母（マイカ、 $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ）結晶を（001）面にそってへき開し $\text{KCl} \cdot \text{KNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ 水溶液（いずれも濃度1 M）に浸漬してFM-AFM（島津製作所SPM-9600改造機）で観察した。FM-AFMによる測定では、鋭い探針を持つ片持ち梁（カンチレバー）を自励振動させて界面を走査し、カンチレバー振動の共振周波数シフト（ Δf ）のかたちで探針が受ける力を、10 pN程度の高い力分解能と0.1 nm程度の高い位置分解能で検知する。

XY走査では図1(a)のように、共振周波数シフト Δf が常に等しくなるように探針高さを調整しながら界面平行方向に走査して、固体表面の形状をトレースする。XZ断面測定では図1(b)のように、探針を界面に垂直な平面内で走査して各点で Δf を記録する。走査面内の Δf を二次元的にプロットすることで、探針にかかる力の断面分布を求め、さらに液体分子の局所密度分布を推定する。

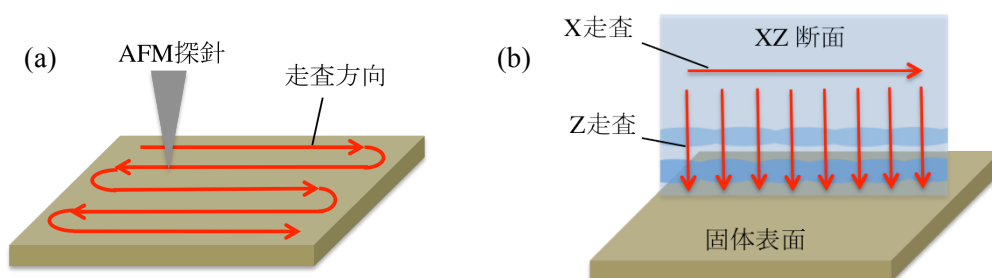


図1. FM-AFMによる (a) 固体表面の形状測定と (b) 界面液体断面構造の計測。

【結果と考察】4種類の水溶液中で測定した結果を図2にまとめる。XY走査で得たマイカ表面の形状像 (a) には六角形の単位構造を敷きつめたハニカム構造があらわれた。六角形の一边の長さは0.3 nmであり、構造モデル (b) に示す-Al-O-Si-結合がつくる12員環のサイズと一致している。

XZ断面にそって計測した周波数シフトを (c) から (f) に図示する。KCl水溶液とKNO₃水溶液では、マイカ表面に最も近い位置にアーチ型の第一液体層があらわれ、その上方に第二液体層と第三液体層を識別できる。断面像から計測した液体層の間隔は0.5 nmであり、層状に構造化した液体水による疎密分布を観測したと解釈できる。

一方、NH₄Cl水溶液とNH₄NO₃水溶液の断面像では、アーチ型の第一層をはっきり識別できるが、第二層と第三層の強度が弱く、NH₄NO₃水溶液においては第二層を識別できない。NH₄⁺カチオン (175pm) はK⁺カチオン (133pm) より大きいために、液体水の構造が攪乱されて界面液体の構造化が弱くなったことが示唆される。ただし、マイカを濃度0.2 mMのNHCl水溶液に浸漬するとNH₄⁺カチオンが表面に吸着することが報告されており [2]、濃度1 MのNH₄NO₃水溶液においても同様に吸着していると想定される。マイカ表面の吸着種が界面液体の構造に影響をあたえた可能性もある。

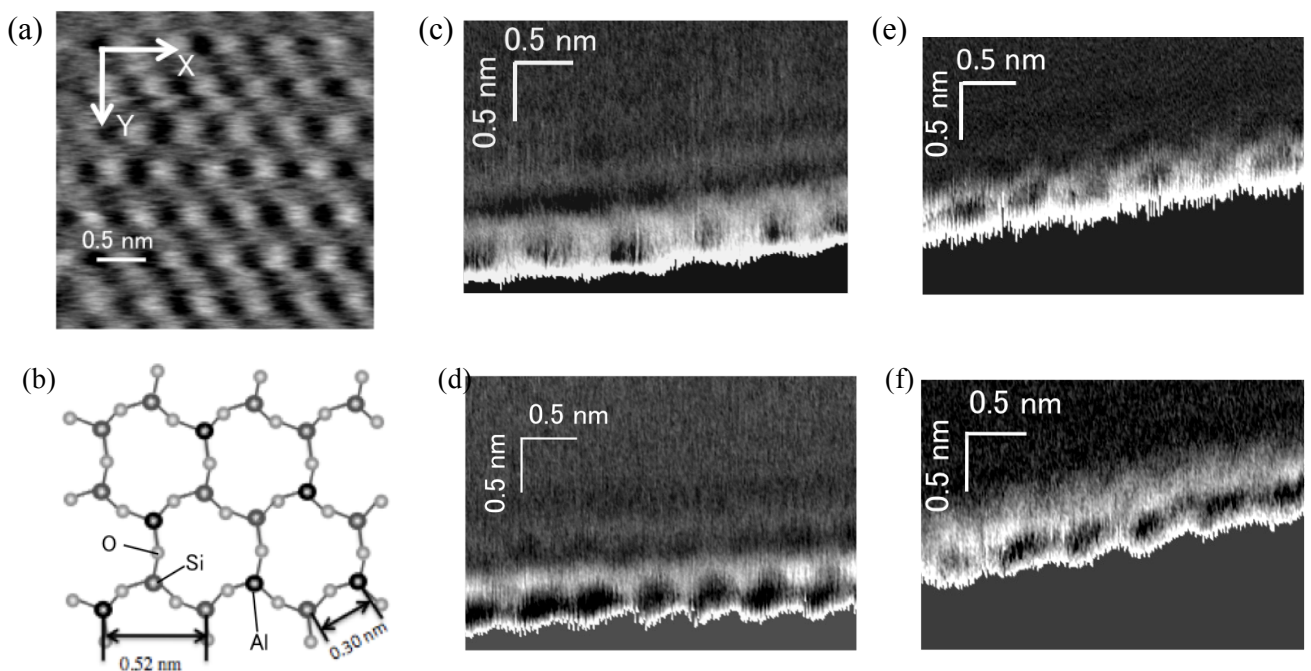


図 2. FM-AFM による測定結果. (a) KNO₃ 水溶液中で計測したマイカ表面の形状像. NCH カンチレバー, カンチレバーの振動振幅 $A=0.5$ nm, $\Delta f = 75.1$ Hz. (b) マイカ (001) 面の構造モデル. (c) KCl 水溶液 (d) KNO₃ 水溶液 (e) NH₄Cl 水溶液 (f) NH₄NO₃ 水溶液の XZ 断面. 正の Δf (探針に斥力がかかったことをあらわす) を白で表示した. Tap300GD または NCH カンチレバーを用いて $A=0.19-0.23$ nm で測定した.

【参考文献】 [1] 大西洋, 顕微鏡, in press (2016).

[2] M. A. Osman, et al., *J. Coll. Int. Sci.* **224**, 112–115 (2000)