液中動作 FM-AFM を用いた イオン液体の局所溶媒和構造と表面構造/電荷との相関に関する研究

Relationship between local solvation structure and surface structure/charge in ionic liquids studied by liquid-FM-AFM

京大工 [1]，京大白眉セ [2]　○(PC)梅田健一 [1]，小林圭 [1,2]，山田啓文 [1]
Dept. of Electronic Sci. & Eng., Kyoto Univ.[1], The Hakubi Center for Adv. Res., Kyoto Univ.[2]
°K. Umeda[1], K. Kobayashi[1,2], H. Yamada[1]
E-mail: umeda.k@piezo.kuee.kyoto-u.ac.jp

われわれは液中動作の周波数変調検出方式 AFM (FM-AFM) の高感度化に成功し、これまでに様々な試料を対象に原子・分子スケールで局所水和構造および表面電荷密度の計測を行ってきた。前回の講演では、劈開表面に正に帯電した Hydrotalcite (Hy) 領域と負に帯電した Mica (Mc) 領域があらわれる層状珪酸塩鉱物 Clinochlore を用いて、100 mM KCl 水溶液中における局所水和構造と表面構造・電荷との相関の議論を行った[1]。その結果、試料表面上に形成された水和構造に起因する水和力と電荷密度の違いに起因する静電気力が重畳した相互作用力が検出され、水和力の振動ピーク間隔に違いは見られなかったが、水和力の振幅に違いが見られた。溶媒和力に関する包括的な知見を得るためには、1 M (≒ 2 mol%)以上の高濃度の溶液中で同様の議論を行う必要があるため、水溶性イオン液体に着目した。これまでにイオン液体の溶媒和構造と表面電荷との議論はなされているが[2]、水溶液濃度依存性や表面組成の異なる領域を含む表面における測定はなされていない。本講演では、水溶性のイオン液体中において Clinochlore 表面を対象に FM-AFM による局所溶媒和構造評価を行い、局所溶媒和構造と表面構造・電荷との相関を比較・議論する。

図 1(a)に、水溶性の非プロトン性イオン液体の一種である 1-Ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide (EMIM-DCA)の 20 mol%水溶液中で観察を行った Clinochlore の表面形状像を示す。このように 100 mM KCl 水溶液中と同様のドメイン構造が明瞭に観察された。図 1(b)に、この表面上で観察を行った 2 次元周波数シフトマップ像を示す。表面全体で溶媒和構造が可視化されているが、Hy 領域上と Mc 領域上とで溶媒和力の振動ピーク強度・間隔が異なることが分かる。赤破線で示したステップは強吸着した水和層表面であり[1]、それぞれの表面上において原子像が得られた。図 1(c)に、このデータから抽出した周波数シフトの距離曲線を示す。第一と第二の溶媒和ピーク間隔はそれぞれの表面で同程度であるのに対し、Mc 領域表面と第一ピークの間隔は Hy 領域上と比べておよそ半分であることが分かり、各領域で溶媒和構造が異なっていることが分かった。

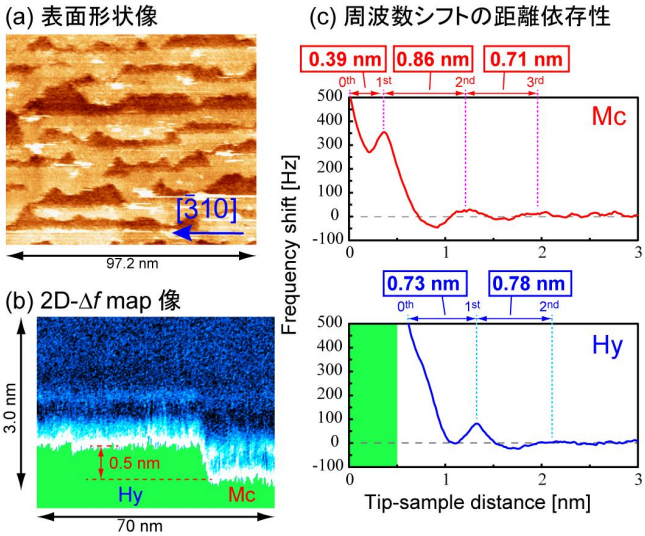

図 1: Clinochlore 表面の(a) 形状像および(b)2 次元周波数シフトマップ像。 (c) それぞれの表面上において得られた周波数シフトの距離依存性。

[1] 梅田ほか, 第 75 回応用物理学会秋期学術講演会, 19p-A8-4 (2014).
[2] M. Negami et al., ECS Trans. 50, 349 (2013).

© 2015年 応用物理学会