3D-FM-AFM を用いたイオン液体 3 次元溶媒和構造と分子種の相関に関する研究

Relationship between 3-dimesional solvation structures of ionic liquids and molecular species by 3D-FM-AFM

○(PC)梅田健一 [1,3]，小林圭 [1,2]，山田啓文 [1]（1. 京大工，2. 京大白眉セ，3. 東大新領域）
°Kenichi Umeda[1], Kei Kobayashi[1,2], Hirofumi Yamada[1]
(1. Dept. of Electronic Sci. & Eng., Kyoto Univ., 2. The Hakubi Center for Adv. Res., Kyoto Univ., 3. Dept. of Adv. Mater. Sci., Univ. of Tokyo)
E-mail: umeda.k@afm.k.u-tokyo.ac.jp

われわれは液中動作の 3D-周波数変調型 AFM (3D-FM-AFM) の開発に成功し、これまで主に KCl 水溶液中において 3 次元局所水和構造の可視化を行い、表面物性との相関について議論を行ってきた。一方で、工学的な応用への観点からは、不揮発性で且つ電気化学的にも安定なイオン液体中における 3 次元溶媒和構造計測が求められる。以前の講演において、イオン液体の 2 次元溶媒和構造の表面電荷との相関について議論を行ったが[1]、より詳細な現象解明のためには 3 次元的な溶媒和構造可視化が必要となる。本講演では、2 種類のイオン液体中においてマイカ表面上 3D-FM-AFM 測定を行い、局所溶媒和構造とイオン種の相関について議論する。

イオン液体としてプロトン性の ethylammonium nitrate (EAN)および非プロトン性の 1-ethyl-3-methyl-imidazolium-dicyanamide (emim-DCA)を用いた。EAN および emim-DCA はそれぞれ図 1(a,b)に示す分子構造をもち、分子対の平均直径は 0.53 および 0.65 nm である。これらのイオン液体の 40 mol%水溶液中においてマイカ上で 3D-FM-AFM 測定を行い、データの再構成によって得た 2D フォースマップおよび表面近傍における高さ一定像を図 1(c,d)に示す。いずれの結果においても明瞭なマイカの原子像が得られているが、水溶液中での測定であるため、原子像は表面原子構造ではなく水分子の吸着層の分布を表すと考えられる。EAN の結果においては、第 1 溶媒和層の xy 面内方向に密度分布が観られており、マイカの表面電荷分布を反映していると考えられる。一方で、emim-DCA の結果においては、第 1 水和層がカチオンおよびアニオンと思われる二層に分離し、それぞれの水玉構造も可視化されていることが分かる。図 1(e,f)に xy 面内平均することで得られた 1 次元フォースカーブを示す。このように EAN の結果においては、第 1～3 溶媒和層いずれも単一ピークであるが、emim-DCA の結果においては、第 1 溶媒和層のみが分離していることが分かる。これらの違いは、水素結合の有無やイオンサイズ比に起因していると考えられる。

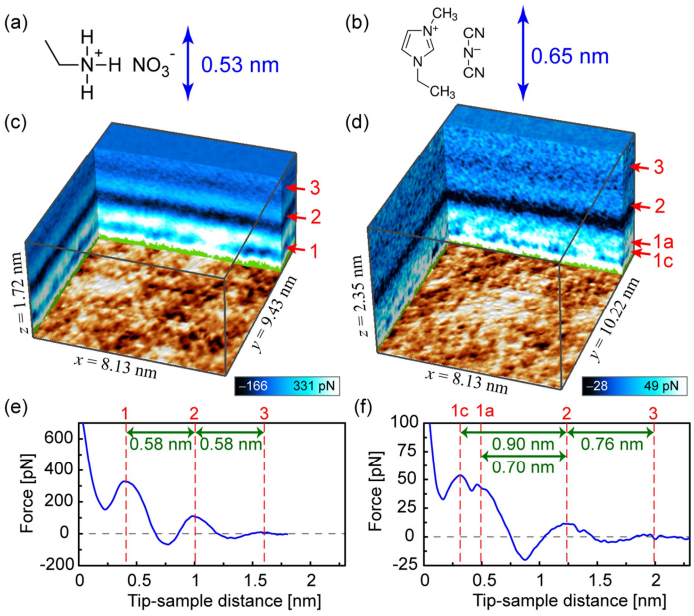

図 1: イオン液体の(a,b) 分子構造、(c,d) 3D フォースマップ像、1D フォースカーブ(e,f)。(a,c,e) EAN、(b,d,f) emim-DCA。1c および 1a はそれぞれカチオンおよびアニオン由来のピークを表す。

[1] 梅田ほか, 第 62 回応用物理学会春期学術講演会, 14p-D9-7 (2015).

© 2016年 応用物理学会