

FM-AFM/LFM 同時測定システムを用いたイオン液体の固液界面構造観察

Cross-sectional observation of interfacial structure in ionic liquid
using FM-AFM/LFM measurement system

東理大・工（正）佐藤 魁星 東理大・院（学）*山口 淳矢 島津（非）小暮 亮雅

島津（非）新井 浩 島津（非）大田 昌弘 東理大・工（正）佐々木 信也

Kaisei Sato*, Yuya Yamaguchi*, Akinori Kogure**, Hiroshi Arai**, Masahiro Ota**, Shinya Sasaki*

*Tokyo University of Science, **Shimadzu Corporation

1. 緒言

イオン液体は、カチオンとアニオンで構成される常温で液体の塩であり、その物理的・化学的特性は、カチオン、アニオンならびにその組み合わせによって変化する、また、組み合わせを容易に変更できることから、任意の潤滑特性の付与が可能になると考えられている¹⁾。特に、イオン液体が固体表面に形成する吸着膜は、電気化学的特性やトライボロジー特性に直接影響を及ぼす重要な界面構造であると考えられている。この吸着膜は、電気二重層として理解されるが、その構造はイオンの大きさ、形状、電荷分布、さらには電極の表面状態や外部電圧の影響を強く受け、複雑かつ高度に秩序だったナノスケールの層状構造を形成することが知られているが、その界面構造と摩擦特性を可視化した例は少ないのが現状である。

原子間力顕微鏡（Atomic force microscopy: AFM）は、カンチレバー探針と試料表面間に働く原子間力を検知することで、ナノスケールで表面形状を取得する走査型プローブ顕微鏡である。原子間力顕微鏡には、摩擦力を検出できる水平力顕微鏡（Lateral force microscopy: LFM）や、カンチレバー励振の共振周波数変化を検知する周波数変調原子間力顕微鏡（Frequency-modulated atomic force microscopy : FM-AFM）がある。特に、FM-AFMは、表面の相互作用力に對し、極めて敏感であることから、液中における相互作用力や分子密度を可視化でき、新たな界面構造観察手法として応用が期待されている。

本研究では、開発したFM-AFMとLFMを組み合わせた新たな原子間力顕微鏡システムを用いてイオン液体中における固液界面構造と摩擦特性を同時測定した結果を報告する。

2. 実験装置

2.1 開発装置の概要

Figure 1にFM-AFMとLFMの同時測定システムの概略図を示す。FM-AFM測定では、カンチレバーをピエゾ素子でZ方向に励振させ、共振周波数変化を検出した。また、FM-AFM測定と同時にファンクションジェネレータにより、XYZスキャナをY方向に振動させた状態で摩擦を行い、ロックインアンプ（LI5660, NF, JP）を用いてカンチレバーのノイズを低減してねじれ信号を検出した。なお、Y方向の横ねじれのノイズ低減のため、カンチレバーは2次共振周波数で励振させた。

2.2 試料の概要

基板にはマイカ、イオン液体には、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム=ジシアナミド（[EMIM][DCN]）を用いた。[EMIM][DCN]を用いた。

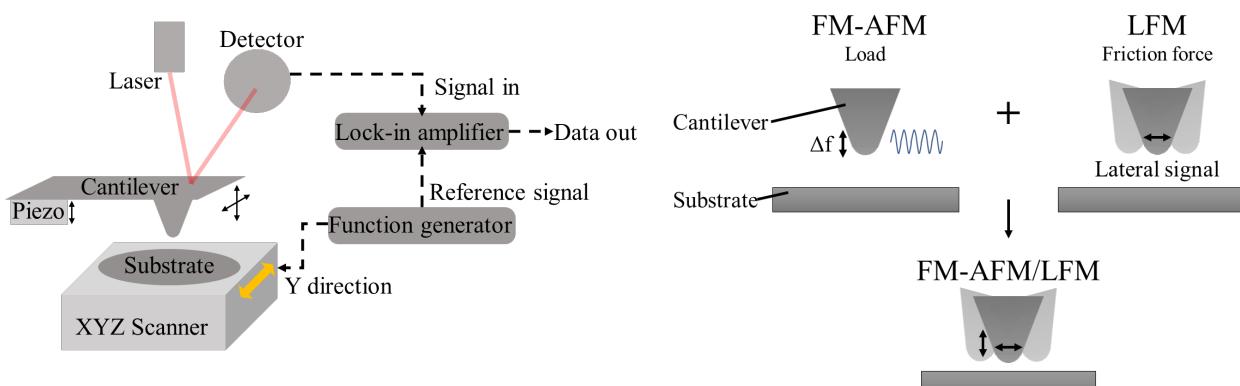


Fig.1 Schematic of FM-AFM/LFM system

2.3 FM-AFM/LFM の同時測定

FM-AFM/LFM 同時測定には、SPM-8100FM (SHIMADZU, JP) を用いた。実験には、シリコン製カンチレバー (PPP-NCLAuD, ばね定数 C: 20 N/m, 共振周波数 f: 78-80 kHz) を使用し、室温環境下で深さ方向の斥力層分布ならびに摩擦力変化を同時取得した。

3. 結果

3.1 摩擦未印加時のイオン液体の FM-AFM 測定

Figure 2 に、摩擦未印加時における FM-AFM 測定のフォースカーブの結果を示す。横軸が押し込み深さ縦軸が周波数変化に対応している。この測定結果より、押し込み深さ 0.5 ~ 2.0 nm 付近で、周波数が変化していることが確認される。イオン液体の大きさは 2.0 nm 程度であることから、これはイオン液体が界面に吸着していることを示している。また、0 ~ 1.0 nm 付近においても、周波数が増加している傾向から、二層のイオン液体が存在しているものと考えられ、これは、イオン液体が界面で電気二重層を形成していることを示しているものと考えられる。

3.2 摩擦印加時のイオン液体の FM-AFM 測定

Figure 3 に、摩擦印加時における FM-AFM 測定のフォースカーブの結果を示す。この結果から、摩擦印加時においても、0.5 ~ 2.0 nm

付近で、周波数が変化する領域が存在することが確認される。これは、摩擦場においても、イオン液体が摩擦未印加時と同様な界面構造を維持していることを示している。しかしながら、周波数の変化の挙動が異なっている。これは、イオン液体の界面構造が不均一になったことに起因すると考えられる。

3.3 深さ方向のイオン液体の摩擦分布

Figure 4 に、深さ方向の摩擦分布を示す。本結果から、2.0 ~ 3.0 nm 領域で水平力が増加している一方で、2.0 nm 以下の領域で水平力が低下している傾向が確認される。2.0 ~ 3.0 nm 領域で水平力が増加した結果は、イオン液体の粘性の影響であると考えられる。また、2.0 nm 以下の領域において摩擦が低下したことから、イオン液体は界面付近で摩擦を低下させる効果があるものと考えられる。

4. 考察

イオン液体は、電気二重層を界面に形成していると考えられている。今回、基板には、マイカを使用しており、マイカ表面はマイナスにチャージしていると考えられている。そのため、イオン液体は、摩擦未印加時において、マイカ上で数層の電気二重層を形成したものと考えられる。また、摩擦印加時においても、吸着膜構造はいじされていることが確認された。このことから、摩擦場においても、イオン液体は、電気二重層を形成しているものと考えられる、また、摩擦分布と吸着膜構造の関係については、より

詳細に調査する予定である。

5. 結言

開発した FM-AFM と LFM を組み合わせた新たな原子間力顕微鏡システムを用いてイオン液体中のにおける固液界面構造と摩擦特性を同時測定した結果、以下の知見をえた。

- (1) 摩擦未印加時において、周波数変化する二層の領域が確認されたことから、マイカ上のイオン液体は二層の吸着膜構造をとるものと考えられる。
- (2) 摩擦印加時においても、摩擦未印加時と同様に二層の領域が確認されたことから、マイカ上のイオン液体あは、摩擦場においても二層構造をとるものと考えられる。

文献

- 1) H. Li et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 35 (2013) 14624.

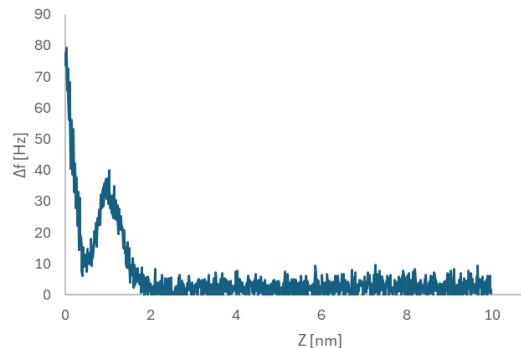


Fig. 2 ΔF curve of ionic liquid without friction

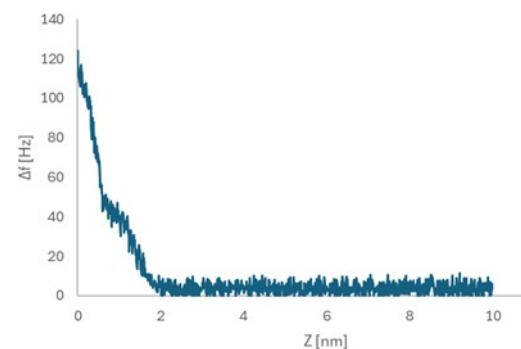


Fig. 3 ΔF curve of ionic liquid without friction

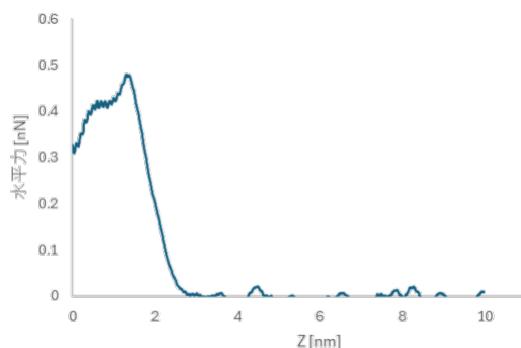


Fig. 4 Lateral force curve of ionic liquid