

FM-AFM/LFM 同時測定によるイオン液体分子吸着層の摩擦特性調査
Investigation of Frictional Properties of Adsorption Layers by Ionic Liquids
Using Simultaneous FM-AFM/LFM Measurement Method

東理大・工（院）*山口 湧矢 東理大・工（正）佐藤 魁星 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

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

*Graduate School of Tokyo University of Science, **Tokyo University of Science, ***Shimadzu Corporation

1. 緒言

イオン液体はカチオンとアニオンから構成される常温で液体の塩である。イオン液体は優れた物理的・化学的特性を有しており、カチオンとアニオンの組み合わせにより、異なる潤滑特性を発現させることが可能であると考えられている¹⁾。先行研究では、ホウ素系含有イオン液体[BOB][P₆₆₆₁₄]が摩擦係数 0.01 以下の超低摩擦を示すことが報告されている²⁾。また、しゅう動面の表面電位を変化させることで摩擦を制御する試みも行われている³⁾。イオン液体の潤滑特性は、固体表面に形成する分子吸着層によって大きく支配される。イオン液体分子吸着層は、電気二重層から成るとされ、その構造はイオン液体分子のイオン半径や電荷分布、摩擦面の表面状態や表面電位の影響を強く受ける。

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により、ナノレベルの表面形状測定が可能な走査型プローブ顕微鏡である。AFM 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-modulation atomic force microscopy : FM-AFM）がある。特に高い分解能を有する FM-AFM は、液中における相互作用力や分子密度を可視化できるため、新たな界面構造観察手法として応用が期待されている。そこで筆者らは、FM-AFM と LFM を組み合わせ、固液界面における分子吸着層と摩擦特性を同時に測定可能なシステムを開発した⁴⁾。

本研究では、イオン液体の潤滑メカニズムの解明を目的に、開発した FM-AFM/LFM システムを用いて、[EMIM][DCN] が形成する分子吸着層の構造と摩擦特性との関係を調べた結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 FM-AFM/LFM システムによる測定

Figure 1 に FM-AFM/LFM システム（SPM-8100, SHIMADZU, JP）の概略を示す。FM-AFM 測定では、カンチレバーを piezo 素子により Z 軸方向に励振させ、その周波数変化 (Δf) を検出する。この時、ファンクションジェネレータを用い XYZ スキャナを Y 軸方向に振動させて基板とカンチレバー先端との間に相対運動を誘起し、カンチレバーのねじれから摩擦力を測定する。ねじれ信号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するとともに、ロックインアンプ(LI5660, NF, JP)を用いて信号検出を行った。測定には、シリコン製カンチレバー(PPP-NCLAuD, ばね定数 $C=386$ N/m, 共振周波数 $f=114$ kHz) を使用し、18℃の環境下で深さ方向の斥力ならびに水平力を同時取得した。斥力の算出には、Sader が提案した近似式⁵⁾を用いた。Table 1 に FM-AFM 測定条件、Table 2 に LFM 測定条件を示す。

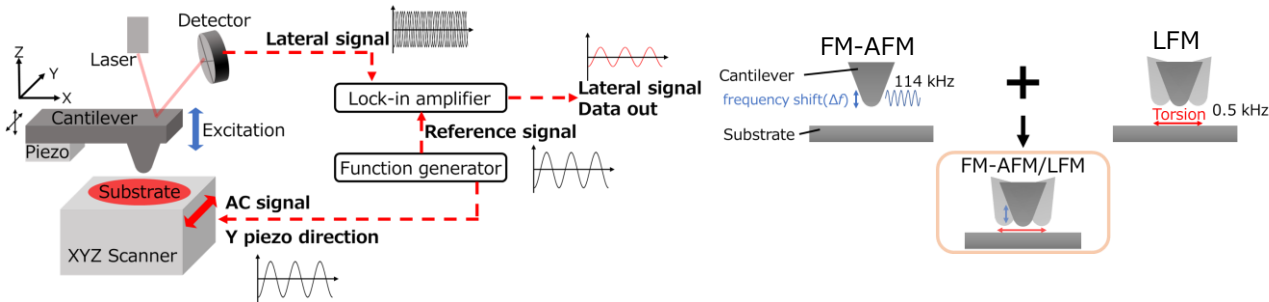


Fig. 1 Schematic of FM-AFM/LFM simultaneous measurement system

Table 1 FM-AFM observation conditions

Amplitude, nm	0.5 (40, mV)
Resonant frequency, kHz	114

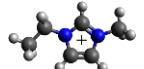
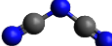
Table 2 LFM observation conditions

Sliding speed, $\mu\text{m/s}$	2.5
Sliding distance, nm	2.5

2.2 測定試料

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、基板にはマイカの剥離面をそのまま用いた。Table 3 に[EMIM][DCN]の分子構造を示す。

Table 3 Chemical structure of lubricant molecules

Cation : [EMIM]	Anion : [DCN]
	
Molecular size : 0.7, nm	Molecular size : 0.4, nm
● Carbon ● Hydrogen ● Nitrogen	

3. 実験結果および考察

3.1 水平振動がない場合

水平振動をさせない場合の Z-X マッピングとフォースカーブを Fig. 2 に示す。Figure 2 (a)は、カンチレバーを溶液中からマイカ表面に近づけた際のカンチレバーの周波数変化 (Δf) を表している。明るい領域は、分子密度が高く秩序だった分子層が存在していることを示している。フォースカーブの傾き変化と周波数変化から、マイカ表面には、3 層 (1 層目 : 0.33 nm, 2 層目 : 0.79 nm, 3 層目 : 1.28 nm) の分子吸着層が存在する様子が観察された。

Figure 3 に、Z-X マッピングに対応した固液界面構造を示す。マイカ表面は、-0.1 V 程度の表面電位を有しているため、基板上から最も近い 1 層目はカチオンであると考えられる。イオン液体が形成する電気二重層は、カチオンとアニオンが交互に配列する構造を持つため、2 層目はアニオン、3 層目はカチオンであると考えられる。1 層目のカチオン層が分子サイズよりも狭いのは、チップ先端が基板表面まで達しておらず、カチオン層の一部しか測定できていないためと考えられる。また、2 層目のアニオン層および 3 層目のカチオン層が各分子サイズよりも大きいのは、密な分子吸着構造になっていないためと考えられる。

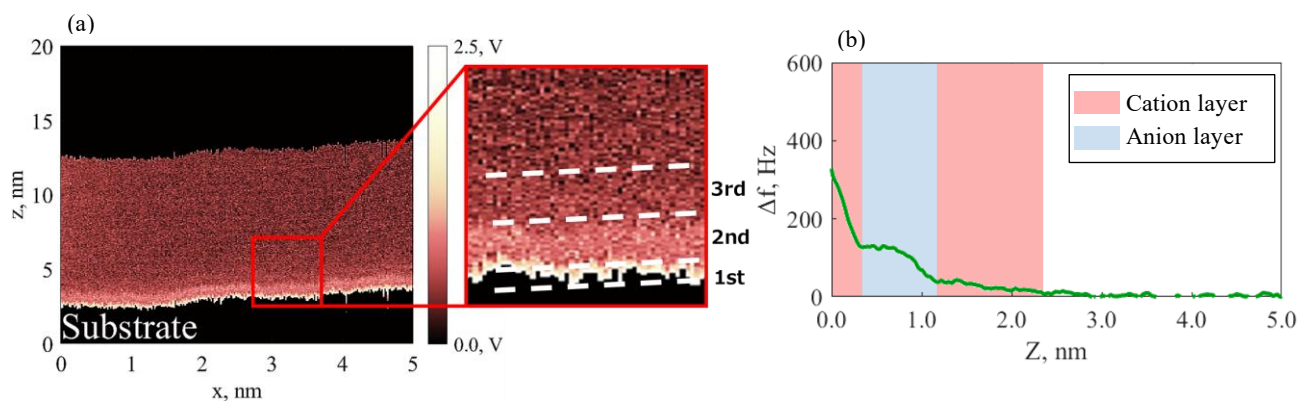


Fig. 2 Frequency shift (Δf) signal of FM-AFM
(a) Z-X mapping, (b) force curve

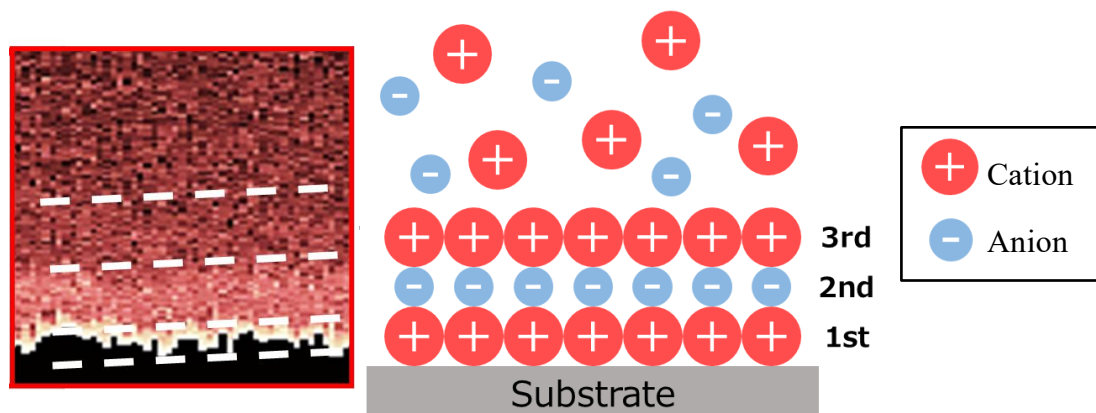


Fig. 3 Suggested the solid-liquid interface structure

3.2 水平振動させた場合

マイカ基板を水平振動させた場合の斥力と水平力のフォースカーブを Fig. 4 に示す。1 層目のカチオン層は 0.89 nm, 2 層目のアニオン層は 0.43 nm と、各分子サイズと一致する厚みが観察された一方で 3 層目は 1.51 nm とカチオンの分子サイズより厚い層が観察されたが、これはカチオンが密な吸着構造を形成していないためと考えられる。

また、斥力と水平力のフォースカーブから固液界面における深さ方向の摩擦係数を算出した。摩擦係数は、マイカ基板表面に近づくほど小さな値を示した。この理由については、現時点では不明である。計測した水平力の起源とともに今後の課題としたい。

4. 結言

FM-AFM と LFM を組み合わせた新規原子間力顕微鏡システムを開発し、イオン液体[EMIM][DCN]の固液界面構造と摩擦特性を調査した結果、以下の知見を得た。

- (1) FM-AFM/LFM 同時測定法を用い、イオン液体[EMIM][DCN]中におけるマイカ表面の斥力と水平力の同時測定が可能であることを確認した。
- (2) マイカ表面には、3 層からなる分子吸着層構造が観察された。
- (3) 斥力と水平力との間には、吸着層構造に起因すると考えられる関係が確認された。

なお、吸着構造と摩擦係数との関係については、今後の課題としたい。

文献

- 1) H. Li, F. Endres & R. Atkin: Effect of alkyl chain length and anion species on the interfacial nanostructure of ionic liquids at the Au(111)-ionic liquid interface as a function of potential, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013) 14624-14633.
- 2) H. Watanabe, K. Onodera, K. Sato, S. Kawada & S. Sasaki: Friction Reduction Effect of Boron-Containing Ionic Liquids, *Tribologist*, 67, 3 (2022) 191-200.
- 3) H. Li, MW. Rutland & R. Atkin: Ionic liquid lubrication: influence of ion structure, surface potential and sliding velocity, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013) 14616-14623.
- 4) 佐藤・山口・小暮・新井・大田・佐々木：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, トライボロジー会議 2025 春 東京, JP, 2025/5/26-28, B19.
- 5) J. E. Sader & P. J. Suzanne: Accurate formulas for interaction force and energy in frequency modulation force spectroscopy, *Applied Physics Letter*, 84, 10 (2004) 1801-1803.

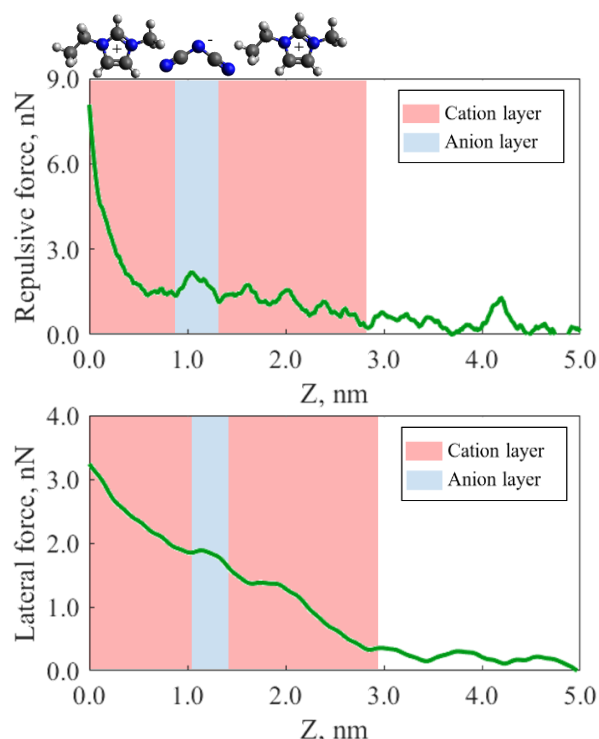


Fig. 4 FM-AFM/LFM simultaneous measurement results for [EMIM][DCN]