

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760027

研究課題名(和文) 周波数変調AFMによるイオン液体 電極界面の単一イオン解析

研究課題名(英文) High-resolution analysis on ionic-liquid/electrode interfaces by frequency modulation AFM

研究代表者

一井 崇 (Ichii, Takashi)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30447908

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：イオン液体-電極界面の電気化学挙動の微視的分析のため、電気化学原子間力顕微鏡(EC-AFM)を開発した。金属探針を有する音叉型水晶振動子をフォースセンサとすることで、高粘度のイオン液体中での分析を可能とするとともに、探針走査型の装置構成として自由度の高い電気化学セルの設計を可能とした。さらに、イオン液体の難揮発性に着目し、真空中で測定可能とすることで、イオン液体中の水分の影響を除去した。このような装置開発の結果、電位に対応した、イオン液体-電極界面におけるイオンの組み替えの直接可視化に成功した。

研究成果の概要(英文)：We newly developed an electrochemical frequency modulation atomic force microscope (EC-FM-AFM) for imaging on ionic-liquid(IL)/electrode interfaces. A quartz tuning fork sensor was used as a force sensor instead of a Si cantilever, which enabled atomic-resolution imaging even in viscous ionic liquid. In addition, the AFM system was installed in a vacuum chamber in order to reduce the effect of water. By using this AFM, reconstruction of ions on the IL/electrode interface was directly visualized.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キーワード：イオン液体 固-液界面 電気化学 原子間力顕微鏡 走査プローブ顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

イオン液体とは、イオンのみを構成単位とする室温付近で液体状物質の総称である。イオン液体構成イオンは多様であり、組み合わせ次第で多種多様なイオン液体が得られる。イオン液体は難燃性・難揮発性という特徴に加え、イオン伝導性・電気化学的安定性を有する。このことを応用し、キャパシタや化学電池などの電気化学デバイス向けの機能性溶媒としての研究が進んでいる。

一方、イオン液体の多くは、水溶液や有機溶媒とは異なる電気化学的挙動を示し、その系統的理解は学術・技術両面から重要である。本申請課題では、電気化学において最も重要な役目を果たす、固-液界面（電極-電解液界面）に着目する。水・イオン液体いずれも、固-液界面においては、分子もしくはイオンが、ある種の決まった配列構造（溶媒和）を形成する。しかし、その様相は大きく異なる。水は分子であり、その大きさは小さく（約 55 mol/L）、その数は溶質イオン（KCl など、高々 1 mol/L）に比べてはるかに多い。また、溶媒和層（水和層）の厚さは 3~5 層程度（1.5 nm 程度）と薄い。一方、イオン液体はアニオンとカチオンのみからなり、構成イオンの占有体積が大きく（3 mol/L 程度）、溶質イオンに比べて著しく多くはない。また、溶媒和層は水に比べて厚く、5 nm に達するものもある。さらに、イオン液体中では溶質イオンがどのように溶解しているか明らかでない。このように、イオン液体と水溶液ではその固-液界面の様相が大きく異なるため、既存の電気化学的知見だけではその理解は不十分である。

一方、水や有機溶媒中において、周波数変調原子間力顕微鏡(Frequency-modulation Atomic Force Microscopy; FM-AFM) による固-液界面分析の研究が進んでいる。この手法をイオン液体に応用できると考えられるが、ここに一つの問題がある。FM-AFM では一般に、鋭い探針を有する Si 製のカンチレバーを共振周波数で振動させ、探針-試料間相互作用力を共振周波数の変化として検出する。その感度と安定性は振動の Q 値に依存し、Q 値が大きいほど高感度で安定である。典型的な Si カンチレバーの Q 値は真空中で 10000 以上、大気中でも数百であるが、水や有機溶媒中での Q 値は 10 程度まで低下する。Q 値は粘性抵抗に反比例するため、典型的に粘性が水の 100 倍にも達するイオン液体中では、Q 値は著しく小さくなり、従来の FM-AFM では高感度な分析は期待できない。そこで申請者は、Si カンチレバーではなく、先鋭化した金属探針を取り付けた音叉型水晶振動子をセンサとする FM-AFM を開発し、イオン液体中で固体基板（マイカ）の原子分解能観察および表面吸着イオンの可視化に成功した。このような高粘度液体中での原子分解能観察は世界に例がない。また、この吸着イオンは 0.5 nm 間隔で三回対称に配列

しており、これはマイカの結晶構造によく対応している。すなわち、イオン液体の溶媒和構造は、バルクの液体の構造とは異なり、基板との相互作用により決定されたことが明らかとなった。探針を基板水平方向（XY 方向）に走査することで得られる表面形状像のみならず、XZ 方向に走査する、いわゆる 2 次元フォースマッピングにより、詳細にイオン液体-マイカ界面を分析した。その結果、基板最表面への吸着イオンだけでなく、その 0.65 nm 上方に存在する溶媒和層が明瞭に可視化された。これらの情報は、原子分解能を有する本システムを用いることではじめて確認されたものであり、申請者の開発した装置の有用性が示された。

2. 研究の目的

イオン液体は電気化学における新規溶媒として強く期待されているが、従来の巨視的な電気化学測定では未解明な点が多い。例えば、水溶液とイオン液体では酸化還元電位が異なる系があるが、その起源は明らかではない。電気化学反応を支配するのは固-液界面でのイオン液体溶媒和の構造・挙動である。巨視的な電気化学測定で得られるのは、個々の電気化学活性種の電気化学反応の総和にすぎない。その本質的な理解には、個々の電気化学活性種とその溶媒和の電気化学的挙動を単一イオンレベルで解析する必要がある。申請者が開発を進めてきた FM-AFM は、この要求を満たす。そこで本課題では、これまでに申請者が確立してきた技術を発展させ、イオン液体溶媒和の電気化学的挙動を単一イオンレベルで解析可能な FM-AFM を開発し、イオン液体を用いた電気化学の基礎を解明する。

3. 研究の方法

イオン液体-電極界面分析するための電気化学 FM-AFM を開発した。そのフォースセンサには、AFM で一般的に用いられる Si カンチレバーではなく、これまでにイオン液体中での高分解能観察に実績を重ねてきた、金属探針を有する音叉型水晶振動子センサ（いわゆる q-Plus センサ; 図 1）を用いた。フォースセンサに Si カンチレバーを用いる、多くの AFM においては、その変位検出にレーザーの反射を利用する、いわゆる光てこ法を用いる。この変位検出系のため、フォースセンサを走査するのではなく、試料を走査する方式が用いられる。しかし、電気化学 AFM においては、試料に電気化学セル（測定対象としての作用極に加え、参照電極と対極を含む）を用いる必要がある。すなわち、その試料サイズは大きくなるため、試料走査型の AFM では制限が大きい。一方、音叉型水晶振動子センサの場合、その変位検出には、水晶の圧電性を利用し、振動に対応した圧電電流をトランスインピーダンスアンプにより電氣的に検出することができる。すなわち、変位検

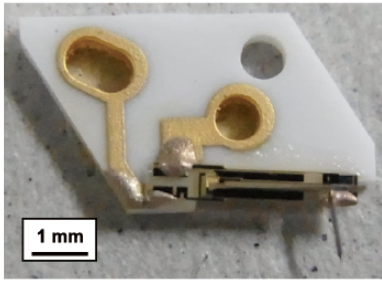


図 1. イオン液体中 FM-AFM 用音叉型水晶振動子センサの写真

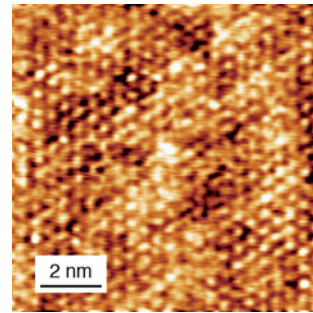


図 4. 開発した装置で撮像したマイカ劈開面の表面形状像

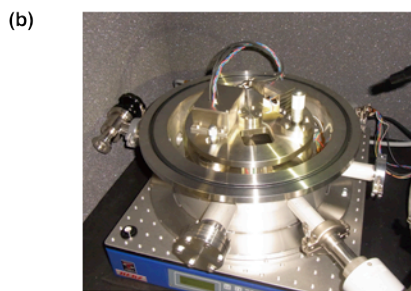
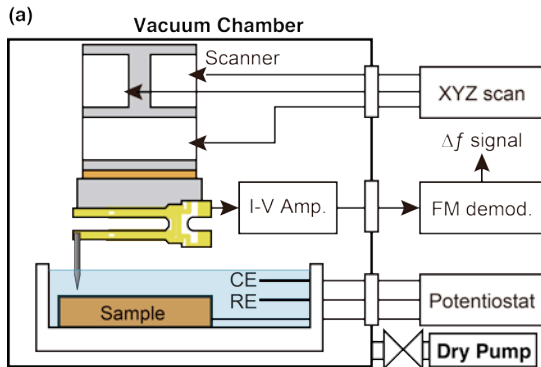


図 2. (a) 開発した真空電気化学 AFM の装置構成, (b) その外観写真

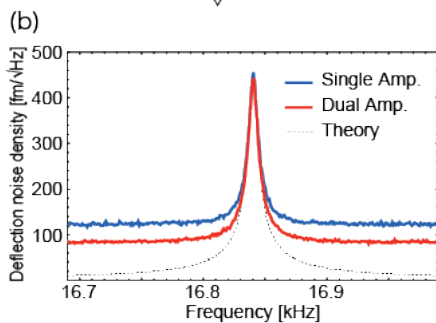
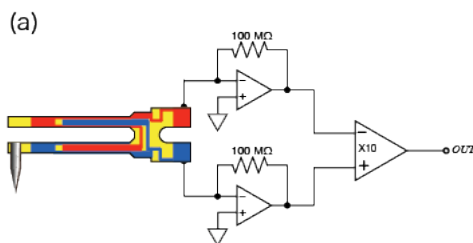


図 3 (a) 変位検出回路の構成, (b) 音叉型水晶振動子センサの熱振動スペクトル

出系の小型化が可能であり、探針走査型の装置構成をとることが可能となる。そのため、試料である電気化学セルの設計に試料走査型のような制限が無くなる。そこで、本研究では、探針走査型の電気化学 FM-AFM を開発した。

さらに、イオン液体の特徴として、極めて蒸気圧が低く、真空中においても揮発しないという特徴がある。イオン液体はたとえ疎水性のものであっても、大気中では数百 ppm 程度の水分を含む。そこで、その水分を除去するため、AFM 装置全体を真空チャンバーに納めた、真空電気化学 AFM を開発した。その装置概観を図 2 に示す。変位検出には、自作のトランスインピーダンスアンプ (帰還抵抗 100 MΩ) を用いた。ここで、従来機では、1 つのアンプで水晶振動子の片腕の電流のみ検出していたが、これを 2 つとし、両腕からの圧電電流の差分をとることで、従来よりも変位換算ノイズを約 30 % 低減した (83 fm Hz^{-1/2}, 図 3)。また、装置の分解能を検証するため、水溶液 (KCl 1 mol L⁻¹) 中でマイカ劈開面の観察をおこなった結果、図 4 に示すとおり、原子分解能を有することが確認された。

4. 研究成果

上記の装置を用い、イオン液体 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate ([Py1,4]FAP) と Au(111) 界面の電気化学挙動を調査した。真空の影響を調査するため、大気中および真空中で Cyclic voltammogram を取得した。その結果を図 5 に示す。大気中と比較して、真空中では電流値が劇的に減少しており、大気中におけるイオン液体に含まれる不純物 (水分など) の影響を、真空にすることで十分に除去できていることが確認できる。そこで、真空中において、[Py1,4]FAP/ Au(111) 界面の 2 次元フォースマッピングをおこなった。その結果を図 6 に示す。

はじめ、電極電位を -0.4 V vs. Pt 擬参照電極 (以下、V と記載) とし、走査途中に電位を -1.6 V に変化させた。その結果、いずれの電位においても、層状の構造が形成されている確認できる。その周期は約 0.9 nm であ

り、これは [Py1,4]FAP のイオンペアサイズとよく一致する。すなわち、いずれの電位においても、イオンペアサイズを周期とする層状構造が界面に形成されていることが確認された。さらに、電位を変化させることで、その周期構造の位相がシフトしていることがわかる。このシフト量を詳細に解析した結果、これは固液界面のイオンの組み替えを反映していることが示唆された。すなわち、-0.4 V では Au(111) 表面に FAP アニオンが、-1.6 V では [Py1,4] カチオンが吸着していることが確認された。この結果は、イオン液体/電極界面において、電位に依存したイオンの組み替えを直接可視化したはじめての研究例であり、開発した装置の有用性が確認された。

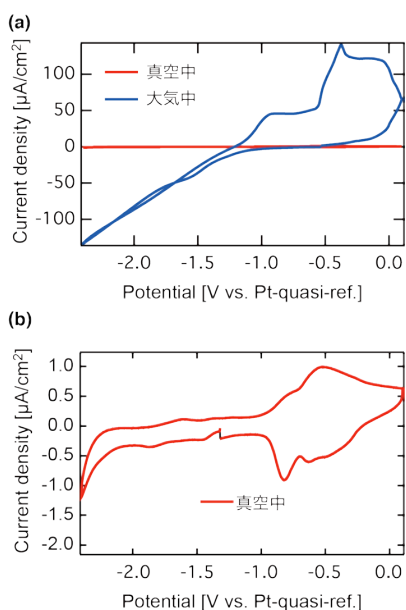


図 5. (a) イオン液体[Py1,4]FAP 中で取得した Au(111) 基板の Cyclic voltammogram, 大気中と真空中の比較, (b) (a) で取得した真空中での結果を拡大したもの.

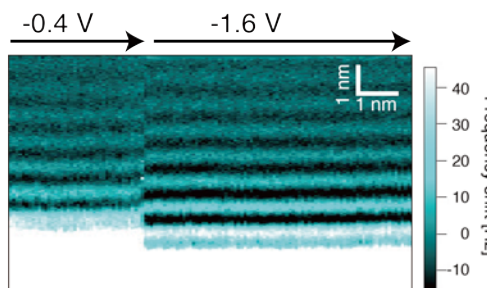


図 6. Au(111)/[Py1,4]FAP 界面で取得した 2 次元周波数シフトマップ

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

1. Takashi Ichii, Masahiro Negami, Motohiko Fujimura, Kuniaki Murase, Hiroyuki Sugimura, “Structural Analysis of Ionic-Liquid/Organic-Monolayer Interface by Phase Modulation Atomic Force Microscopy Utilizing a Quartz Tuning Fork Sensor”, *Electrochemistry*, **82**(5), (2014) 380-384.
2. Masahiro Negami, Takashi Ichii, Kuniaki Murase, and Hiroyuki Sugimura, “Visualization of Ionic-Liquid/Solid Interfaces by Frequency Modulation Atomic Force Microscopy”, *ECS Trans.* **50**(11), (2012) 349-355.

[学会発表] (計 19 件)

1. 一井 崇, “qPlus センサ”, 平成 25 年度 SPM 実践セミナー, 2014 年 1 月, 産業技術総合研究所 (招待講演)
2. 一井 崇, 根上 将大, 杉村 博之, “周波数変調 AFM によるイオン液体/アルカリハライド界面の構造分析”, 第 4 回イオン液体圏討論会, 2013 年 11 月, 慶応義塾大学
3. 下崎博貴, 一井 崇, 杉村 博之, “光干渉計を用いた液中 FM-AFM の低ノイズ化”, 第 15 回関西表面技術フォーラム, 2013 年 11 月, 岡山大学
4. Takashi Ichii, Masahiro Negami, Hiroyuki Sugimura, “High-resolution FM-AFM Analysis on Ionic-Liquid/Ionic-Crystal Interfaces”, *12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures*, Dec. 2013, Tsukuba, Japan
5. 下崎博貴, 一井 崇, 杉村 博之, “光干渉計を用いた液中 FM-AFM の低ノイズ化”, 2013 年秋季第 74 回応用物理学会学術講演会, 2013 年 9 月, 同志社大学

6. 一井 崇, 根上 将大, 杉村 博之, “FM-AFM によるイオン液体/イオン結晶界面の構造分析”, 2013 年秋季第 74 回応用物理学会学術講演会, 2013 年 9 月, 同志社大学

7. Hiroki Shitazaki, Masahiro Negami, Takashi Ichii, Hiroyuki Sugimura, “Low-noise deflection detection system of AFM with quartz tuning fork sensor for imaging in viscous liquid”, *19th International Vacuum Congress/International Conference on Nanoscience and Technology*, Sep. 2013, France

8. Takashi Ichii, Masahiro Negami, Kuniaki Murase, Hiroyuki Sugimura, “Direct

Visualization of Electrochemical Behavior on Ionic-Liquid/Solid Interfaces by Frequency Modulation Atomic Force Microscopy”, *19th International Vacuum Congress/International Conference on Nanoscience and Technology, Sep. 2013, France*

9. Takashi Ichii, Masahiro Negami, Kuniaki Murase, Hiroyuki Sugimura, “QPlus FM-AFM for imaging in viscous ionic liquid”, *16th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, Aug. 2013, USA*

10. 一井 崇, “電気化学 AFM によるイオン液体-電極界面の構造分析”, 2013 年度第 1 回関西電気化学研究会, 2013 年 7 月, 神戸大学 (招待講演)

11. 根上 将大, 一井 崇, 邑瀬 邦明, 杉村博之, “真空電気化学 FM-AFM によるイオン液体-電極界面の構造分析”, 2013 年春季第 60 回応用物理学会学術講演会, 2013 年 3 月, 神奈川工科大学

12. 一井 崇, 根上 将大, 邑瀬 邦明, 杉村博之, “AFM で切り開くイオン液体の電気化学”, 2013 年春季第 60 回応用物理学会学術講演会, 2013 年 3 月, 神奈川工科大学 (招待講演)

13. 一井 崇, 根上 将大, 邑瀬 邦明, 杉村博之, “電気化学 FM-AFM によるイオン液体-電極界面の in situ 構造分析”, 第 3 回イオン液体討論会, 2012 年 12 月, 沖縄

14. Takashi Ichii, Masahiro Negami, Kuniaki Murase, and Hiroyuki Sugimura, “Ionic-Liquid/Electrode Interfaces Investigated by Electrochemical FM-AFM with a Quartz Tuning Fork Sensor”, *The 20th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Dec. 2012, Okinawa, Japan.*

15. Masahiro Negami, Takashi Ichii, Kuniaki Murase, and Hiroyuki Sugimura, “Development of Vacuum Electrochemical FM-AFM for Investigation of Ionic-Liquid/Electrode Interfaces”, *The 20th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Dec. 2012, Okinawa, Japan.*

16. Takashi Ichii, Masahiro Negami, Kuniaki Murase, Hiroyuki Sugimura, “Ionic-Liquid/Electrode Interfaces Investigated by Electrochemical Atomic Force Microscopy”, *KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2012, Aug. 2012, Sendai, Japan.*

17. 根上 将大, 一井 崇, 邑瀬 邦明, 杉村

博之, “電気化学 FM-AFM によるイオン液体-電極界面の in situ 測定”, 2012 年秋季第 73 回応用物理学会学術講演会, 2012 年 9 月, 愛媛大学

18. Masahiro Negami, Takashi Ichii, Kuniaki Murase, and Hiroyuki Sugimura, “Visualization of Ionic-Liquid/Solid Interfaces by Frequency Modulation Atomic Force Microscopy”, *Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science, Oct. 2012, USA*

19. Takashi Ichii, Masahiro Negami, Kuniaki Murase, Hiroyuki Sugimura, “Electrochemical Behavior of Ionic-Liquid/Electrode Interfaces Investigated by FM-AFM with Quartz Tuning Fork Sensors”, *15th International Conference on Non-contact Atomic Force Microscopy, July 2012, Czech Republic*

[図書] (計 2 件)

1. 秦信宏(著), 秋永広幸(監修), “走査型プローブ顕微鏡入門”, オーム社, 2013 年

2. “In-situ 測定/その場観察実例集~ 各種計測技術の実践テクニックおよび材料/デバイス別分析例” 情報機構, 2013 年

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.nsa.mtl.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

一井 崇 (ICHII, Takashi)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号 : 30447908

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

杉村 博之 (SUGIMURA, Hiroyuki)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号 : 10293656

邑瀬 邦明 (MURASE, Kuniaki)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号 : 30283633

根上 将大 (NEGAMI, Masahiro)

京都大学・大学院工学研究科・修士課程学

生 (現川崎重工業株式会社)