

FM-AFMを用いた電気二重層トランジスタ表面上での 表面電荷と溶媒和構造の相関の解明

Relationship Between Surface Charge and Solvation Structures on
Electric Double Layer Transistor Studied by FM-AFM

H27助自19

代表研究者 梅 田 健 一 東京大学 新領域創成科学研究科 学振PD
Kenichi Umeda JSPS PD, Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo
共同研究者 小 林 圭 京都大学 工学研究科 准教授
Kei Kobayashi Associate professor, Faculty of Engineering, Kyoto University

Electric double layers (EDL) formed on the solid-liquid interfaces are gaining attention as a solution for the resource and energy problems because of those high-energy efficiencies utilizing the specific physical properties. Therefore, the operation mechanism of the EDL devices at the atomic scale is required for the realization and high functionality of those devices. For this reason, we investigated the solvation structures formed on the several surfaces in ionic liquid solutions by 3D-frequency modulation atomic force microscopy.

First, we succeeded in visualizing 3D-solvation structures of two kinds of ionic solution: Ethylammonium nitrate (EAN) as a protic molecule and 1-Ethyl-3-methyl-imidazolium-dicyanamide (emim-DCA) as an aprotic molecule on a mica surface. As a result, we found that difference of the protic properties reflects the size of the cluster on the ionic liquid molecules. Second, we succeeded in obtaining 2D-force map data on a heterogeneously charged clinocllore surface. As a result, we found that the orientation of the ionic molecule reflects the spacing of the solvation peaks. Third, we measured a solvation structure on a strontium titanate (SrTiO_3), which is a common substrate for the EDL transistor. Although we developed two kinds of surfaces: titanium dioxide (TiO_2) and strontium oxide (SrO) on the same surface, we could not measure the distinct solvation peaks as measured on the surfaces described above. The knowledge obtained in this study is contributed to the development and progress of the EDL devices.

研究目的

昨今のエネルギー問題の一つの解決策として、固液界面で起きる原子スケールでの微視的な分極構造である電気二重層(Electric Double Layer: EDL)を利用した電気化学デバイスに注目が集まっている。EDLデバイスの実現および更なる性能向上のためには、原子ス

ケールでの動作原理解明が求められる。しかしながら従来から用いられてきた分光学的手法では原子スケールでのEDL内における物理現象は可視化することができない。一方で、研究代表者らが開発を行った3次元周波数変調型原子間力顕微鏡(3D-Frequency Modulation Atomic Force Microscopy: 3D-FM-AFM)を用いれば、原子スケールでEDL内部の局所水和構造を可

視化することが可能であり、表面物性と水和構造の相関に関する知見を得ることもできる。これまで主にKClなどの弱電解質水溶液中においてのみ局所水和構造可視化を行ってきたが、電気化学的な実デバイスへの応用を視野に入れると難揮発性・難燃性という特徴をもったイオン液体中での溶媒和構造計測が求められる。本研究では、実デバイスへの応用が可能なイオン液体中において、3次元溶媒和構造計測を行い、EDLデバイスの動作原理と表面電荷の相関を解明することを目的として研究を行った。

概 要

近年の周波数変調型原子間力顕微鏡 (FM-AFM) 計測技術の急速な発展により、2009年頃から溶液中において原子スケールでの3次元局所水和・溶媒和構造計測が可能となった(図1)。これまでに、主として弱電解質水溶液中において様々な無機鉱物表面上で水和構造計測を行うとともに、分子動力学(MD)計算を用いた理論シミュレーションを行い、水溶液中において実験的に観察される水和構造と表面電荷および原子構造などの表面物性の相関を解明することに成功した。一方で、電気化学などの実デバイスへの応用への観点

からは、難揮発性・難燃性の特徴をもったイオン液体中での溶媒和構造計測が求められる。本研究では、電気化学デバイスの動作原理解明のために、イオン液体中での表面電荷密度と溶媒和構造の相関の解明を目標として研究を行った。

まず前段階として、これまで再現性良く3次元水和構造計測が行われている負帯電のマイカ表面を用いて、プロトン性および非プロトン性の二種のイオン液体の水溶液中において3次元溶媒和構造計測を行った。得られた実験結果の比較を行ったところ、プロトン性を有する場合には、水素結合ネットワークを形成するため、カチオンとアニオンのペアリングが強固で分子数個程度のクラスター構造を形成するが、非プロトン性の場合には、そのような構造を形成せず、分子径程度の大きさのクラスター構造を形成することが分かった。

次に、正帯電のハイドロタルサイトと負帯電のマイカの二種の表面をもつクリノクロア上において二次元溶媒和構造計測を行った。それらの比較を行ったところ、負帯電表面と比べて正帯電表面上において溶媒和ピーク間隔が広くなることが分かった。これは溶媒和力のピーク位置が分子の重心と一致するが、分子の配向によって重心の位置が異なるということが反映されたと考えられる。

最後に、電気二重層(EDL)トランジスタの基板材料として一般的に用いられるチタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)上において溶媒和構造計測を行った。 SrTiO_3 は、マイカなどと比べると帯電が弱いため、明瞭な原子像や振動的な溶媒和構造を可視化することができなかった。今後は、実験条件を変えるなどして更に検討していく必要がある。

— 以下割愛 —

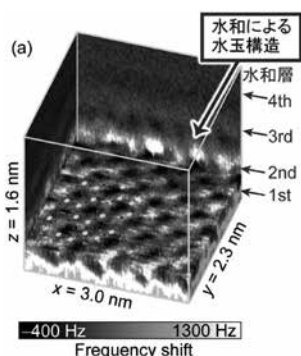


図1 (a) 100 mM KCl水溶液中におけるマイカの3Dフォースマップ像。水玉状に観察された構造が水分子密度の高い領域を示す。