

## イオン液体を真空中で上手く使う



研究室紹介

桑畑 進\*

Beneficial use of ionic liquid under vacuum conditions

Key Words : ionic liquid, electron microscopy, in situ observation, nano material

## はじめに

本誌の読者であれば、本稿のタイトルを読んだら「アレ?」と思うことでしょう。水であろうが、液状の有機化合物であろうが、液体を真空の中に入れば蒸発して無くなるのが常識。そういう状態になると、真空を必要とする装置の中は液体で濡れてしまって、下手すると高価な装置が壊れる可能性もでてきます。ましてや、高真空を必要とする電子顕微鏡の中に液体をそのまま入れるなんて、頭がおかしい人がすること。そういうことを、私どもの研究室では日常茶飯にやっております。そのような研究の一端を紹介いたしましょう。

イオン液体とは、有機化合物の塩です。塩と言えばNaCl(融点:801°C)に代表されるように、固体の結晶であります。しかし、ある種の塩は融点が非常に低く常温でも液体状態です。図1にイオン液体の一例を示しますが、「普通の液体」という言葉がピッタリな液状物質です。イオン液体の主な特徴は、蒸気圧が無視できる程度に小さく難燃性である、色々な有機・無機化合物を溶解する、イオン伝導性を有する、などであり、特に1番目の特徴は注目されています。すなわち、この特徴は液体であるのに全く蒸発しないことを意味しています。

筆者も、この特徴に大いに注目しました。そして、真空の部屋の中に入れても飛ばないなら、真空技術

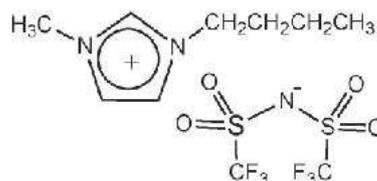


図1 イオン液体の例: BMI-TFSIの構造式(上)と写真(下)。(注:略称の正式名は、本稿の最後にまとめて記載する)

とイオン液体の組合せで何か面白いことはできないかという思いから、タイトルの行為へとつながっていきました。

## 最初の実験

電極材料等の観察をするために、走査型電子顕微鏡(SEM)を手に入れました。試料を入れてスイッチをオンにすると、軽やかな真空ポンプの音がして試料室が真空になっていく。当時、すでにイオン液体を用いた電気化学的研究を開始しており、イオン液体が蒸発しないことに大きな興味を持っていた筆者は、この液体をSEMの試料室に入れて真空にできることが非常に気になっておりました。「SEMに入れて、真空にして、イオン液体を観察したら、どう観えるのだろうか?」と。そんな折、当研究室



\*Susumu KUWABATA

1958年5月生  
大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻  
前期課程修了(1984年)  
現在、大阪大学大学院工学研究科 応用  
化学専攻 教授 工学博士 電気化学  
TEL: 06-6879-7372  
FAX: 06-6879-7372  
E-mail: kuwabata@chem.eng.osaka-u.ac.jp

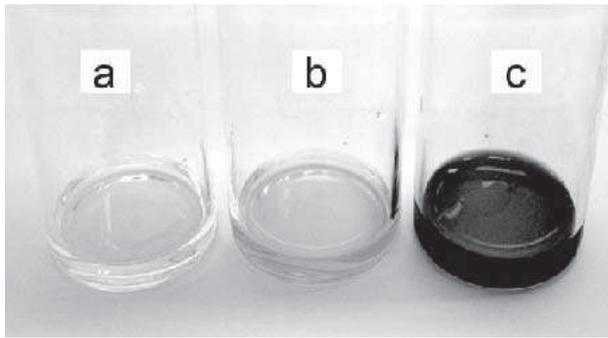


図2 TMPA-TFSI(a)の写真、ならびに金スパッタを施したTMPA-TFSI(b)とEMI-BF<sub>4</sub>(c)の写真。

出身の、筆者の後輩である鳥本教授（名古屋大学）と話す機会があり、私の疑問を話すとともに、電子電導性を有しないイオン液体の場合、SEM観察すると帯電するはず、という予想を話しました。すると、「それなら金属の蒸着を施して、電子伝導性を付与しますか」と鳥本教授。確かに、真空でも蒸発しないのだから、蒸着装置やスパッタ装置に入れて液体に蒸着するという行為はできます。では、蒸着したらどうなるのか？2人でいくつもの仮説を立てたけれど、結論は「やってみなければわからない」ということで、早速、イオン液体に金の蒸着を行ってみました。すると、図2に示すように、透明なイオン液体は黄色や赤色に変色し、液中に金の微粒子が溶け込んでいるように感じさせる、非常に興味をそそる液体になりました。これが真空系にイオン液体を入れて行った最初の実験でした。

### イオン液体のSEM観察<sup>3)</sup>

何がどうなっているのかは解りませんが、とにかく、金を蒸着？したイオン液体ができたので、いよいよ決死の覚悟でそれをSEMに入れ、真空にして観察したところ、黒い液滴がSEMの画面に出現し、驚きました。これは、液体が帯電していないことを示しているからです。金を蒸着することによって、イオン液体に電子伝導性が付与されたのかと思い、次に蒸着処理を施していないイオン液体についてもSEM観察を行ってみたところ、さらに驚いたことに、それも帯電することなく同様な画像が得られました(図3)。真空中に液体を入れることができ、それを電子顕微鏡で観察しても帯電しないということから、色々な利用法のアイデアが頭に沸いてきました。それを片っ端から実現しているというのが、現在、

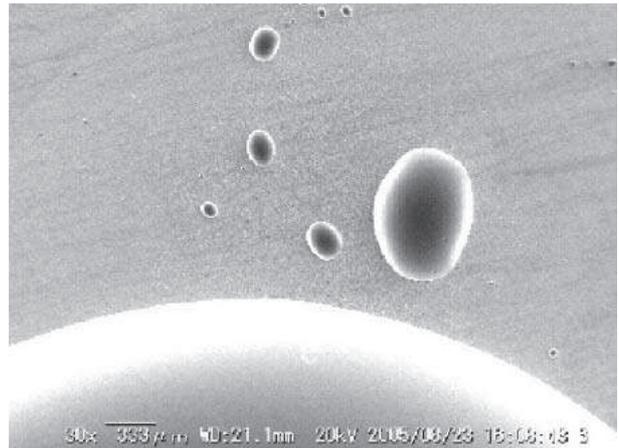


図3 BMI-PF<sub>6</sub>液滴のSEM像。

研究室で展開されているさまざまな研究テーマであります。

### SEMの可視化剤としての利用

図4の右側の試料は、何の処理もしていない星の砂をサンプル台にくっつけたものであり、絶縁性ゆえ、SEMでは帯電して真っ白に観えます。いっぽう、星の砂を比較的粘性の低いEMI-TFSIに漬け、内部に浸み込ませ、余分な液体を拭き取りサンプル台に固定したものが左側のSEM像であります。星の砂は帯電することなく、凹凸のある表面の構造までちゃんと観察できました。つまり、サンプルをイオン液体で濡らすことにより、サンプルの帯電を防止して電子顕微鏡観察を可能としました。絶縁性試料をSEMで観察する場合、金やカーボンを真空蒸着することで電導性を付与しますが、その代わりに何の装置も用いることなく、空気中でイオン液体を塗り

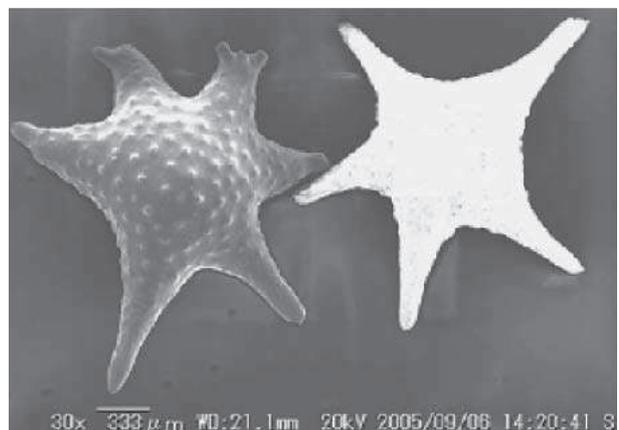


図4 無処理の星の砂(右)と、EMI-TFSIを染み込ませた星の砂(左)のSEM像。

付けるだけでSEM観察が可能になります。

### 金属ナノ粒子の新規合成法の開発

イオン液体をSEMで観察できることがわかったので、透過型電子顕微鏡 (TEM) の中に入れて観察することもできるであろうと考え、最初の試料として上記の金をスパッタ蒸着したイオン液体を観察してみました。すると、図5に示すように液中に多数の金のナノ粒子が分散している様子が観察されました。通常の金属のナノ粒子の合成は、精密に制御した化学反応で行いますが、本法は、イオン液体をスパッタ装置に入れてスイッチをオンにするだけで合成できてしまい、極めて簡単なナノ粒子合成法となります。

金以外にも、白金、銀、パラジウム、銅、ルテニウムなど、さまざまな金属ナノ粒子の合成が可能であり、白金ナノ粒子については、それが酸素の電気化学還元反応の電極触媒として機能することを確認でき、燃料電池等の触媒を合成する方法となり得ることがわかりました。また、イオン液体にインジウム金属をスパッタした場合、それを熱することで酸化インジウムの中空ナノ粒子が合成できることも見出しました (図6)。

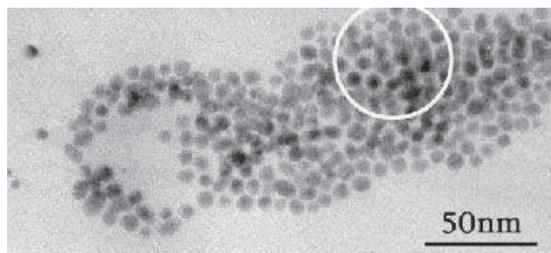


図5 金スパッタを施したTPA-TFSIのTEM画像。

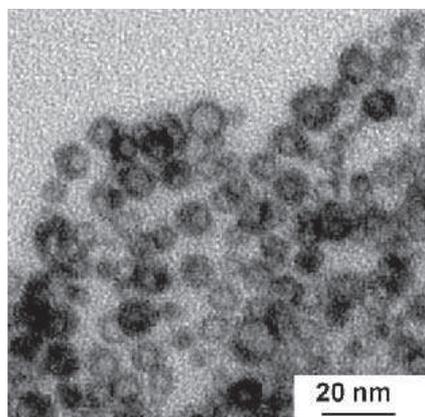


図6 インジウムスパッタを施し、250°Cで熱したEMI-BF<sub>4</sub>のTEM画像。

### 電子顕微鏡で化学反応を観る

イオン液体は、無機や有機の種々の化学物質を溶解することが出来るので、色々な化学反応を液体中に行わせることができます。その反応をSEMの中で行えば、反応をin situで観察できる可能性があります。図7は、銀イオンを溶解したイオン液体に電極を入れ、電解還元反応によって銀を析出させた際の連続写真です。SEMで連続的に観察すると、時間とともに枝分かれしながら成長していく様子を明確に確認することができました。

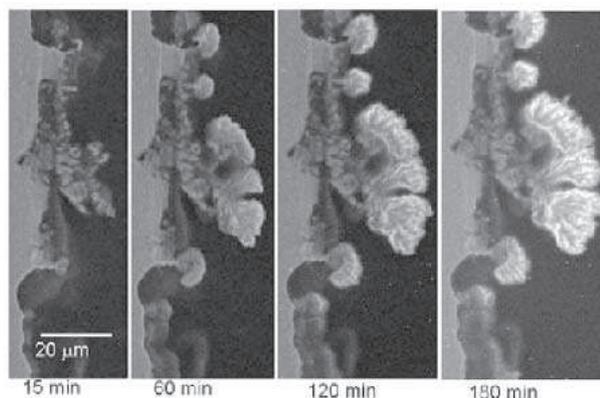


図7 20 mM Ag-TFSIを溶かしたBMI-TFSIからの銀析出による dendritic 成長のSEM観察。

### おわりに

真空には絶対に液体を入れることはできないという常識から、イオン液体の出現で非常識が生まれ出しました。この研究を進めるためには、固定概念を取り払って物を考えることが必要であり、そうすることによって、新たな非常識が目の前に現れてきます。これからも、面白い現象を探し求めて研究を続けていきたいと考えております。

もし、当研究室の研究にご興味をお持ちになりましたら、ぜひ、研究室のホームページ (<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~elechem/>) を覗いてみて下さい。発表した論文リスト等も掲載しております。

### イオン液体の名称の略号

BMI: 1-butyl-3-methylimidazolium (cation)

EMI: 1-ethyl-3-methylimidazolium (cation)

TPA: trimethyl-*n*-propylammonium (cation)

TFSI: bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (anion)