

# イオン液体を用いた固液界面の in situ 電子顕微鏡観察

(大阪大学大学院工学研究科) 桑畑 進

## 【はじめに】

イオン液体は、常温で液体状態の塩である。蒸気圧が限りなく 0 に近く、熱しても、真空下でも蒸発することが無い。それゆえ、揮発しない溶媒ならびに電解液として有機合成や電気化学反応のための溶液としての研究が盛んに行われている。

当研究グループは、種々の電気化学反応にイオン液体を利用する研究を行ってきた。その研究を推進する中で、イオン液体を電子顕微鏡で直接的に観察できることを発見した。この現象を利用するとイオン液体中での電気化学反応を in situ で電子顕微鏡観察することが可能となる。

## 【これまでの研究経緯】

1. イオン液体の電子顕微鏡観察：蒸発しないイオン液体を、走査型電子顕微鏡 (SEM) の真空チャンバに入れて観察したところ、イオン液体が帯電することなく観察できることを見出した。図 1 は BMI- $\text{PF}_6$  の SEM 像であるが、他のあらゆるイオン液体においても同様の結果が得られた。

この結果を基に、電子顕微鏡観察における種々のイオン液体の利用法を開発した。例えば、乾燥わかめは水で膨潤すると体積が大きく変化するが、水を含んだ状態で電子顕微鏡観察を行うことができない。しかし、膨潤したわかめをイオン液体に浸けて真空状態にすると、わかめは膨潤状態を保ちながら内部の水が蒸発してイオン液体で置換される。その試料を SEM で観察すると、図 2 のように十分に膨潤した SEM 像が得られた。すなわち、濡れた状態で、かつ帯電しないことから、濡れた状態の試料の電子顕微鏡観察法として優れた方法であることを明らかとした。

2. 電気化学反応の in situ 顕微鏡観察：SEM の真空チャンバ内のイオン液体中で、各種の電気化学反応を行うことができることから、電気化学反応を行いながらその場で電子顕微鏡観察が行うことが可能となる。それを行うため、図 3 に示すように SEM の真空チャンバ内に電気化学セルを入れ、電極に電圧を印加できるように SEM の改

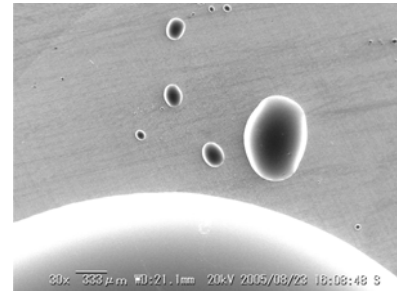


図 1 BMI- $\text{PF}_6$  の SEM 像写真。

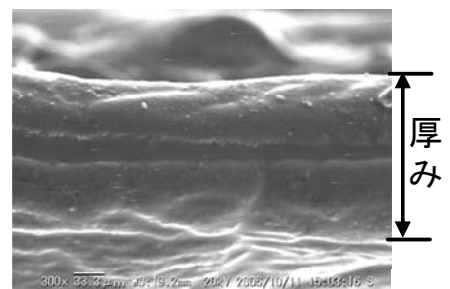


図 2 BMI- $\text{BF}_4$  を含んだわかめの SEM 像。

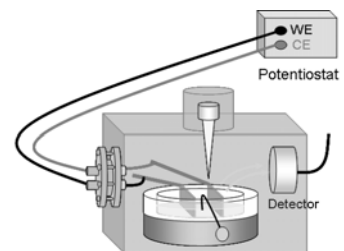


図 3 In situ ECSEM 装置。

造を行った。

電気化学反応として、酸化還元反応によって体積が変化する導電性高分子(ポリピロール)の観察を行った。白金電極表面に析出させたポリピロール膜をBMI-TFSIを入れたセルに垂直にセットし、それを上部からSEM観察することで、高分子の断面を観察するようにした。そして、電

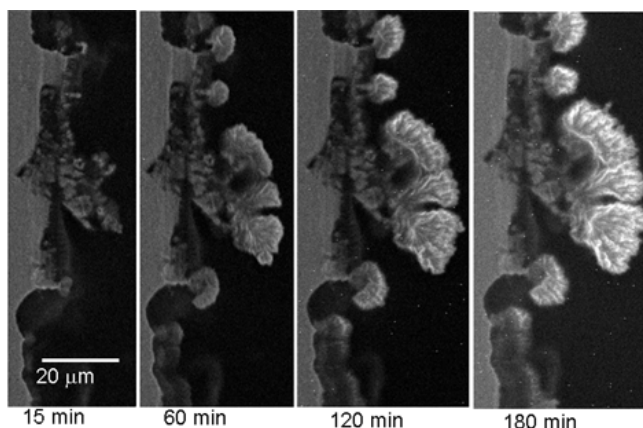


図4 銀析出によるデンドリマー成長のTEM観察。

極に電位を印加することで酸化還元反応を行ったところ、還元状態の高分子膜を酸化すると膜厚が増加し、再び還元すると減少するということが、繰り返して安定に観察できた。また、Ag-TFSIを溶解したBMI-TFSI中で銀の析出を行い、銀のデンドリマー成長を連続的に観察することができた(図4)。

#### 【参考文献】

- 1) S. Kuwabata, A. Kongkanand, D. Oyamatsu, T. Torimoto, *Chem. Lett.*, 35, 600-601 (2006).
- 2) T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 243117/1-243117/3 (2006).
- 3) 桑畑 進, *現代化学*, No.432, 58-59 (2007).
- 4) 桑畑 進, 鳥本 司, *表面科学*, 28, 322-326 (2007).
- 5) 岡崎健一, 桑畑 進, 鳥本 司, *触媒*, 49, 630-635. (2007)
- 6) D. Oyamatsu, T. Fujita, S. Arimoto, H. Munakata, H. Matsumoto, S. Kuwabata, *J. Electroanal. Chem.*, 615, 110-116 (2008).
- 7) K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata, T. Torimoto, *Chem. Commun.*, 637-784 (2008).
- 8) S. Arimoto, D. Oyamatsu, T. Torimoto, S. Kuwabata, *ChemPhysChem*, 9, 763-767 (2008).
- 9) S. Arimoto, M. Sugimura, H. Kageyama, T. Torimoto, S. Kuwabata, *J. Electrochim. Acta*, 53, 6228-6234 (2008).