

イオン液体の電子顕微鏡応用

Availability of Ionic Liquid for Electron Microscopy

桑畑 進^{a, c}, 鳥本 司^{b, c}, 中澤 英子^d

Susumu Kuwabata, Tsukasa Torimoto and Hideko Nakazawa

^a大阪大学大学院工学研究科

^b名古屋大学大学院工学研究科

^c科学技術振興機構-CREST

^d株式会社日立ハイテクノロジーズ

要 旨 常温で液体状態の塩であるイオン液体は、蒸気圧が無視できるほど小さいゆえ、真空下でも全く蒸発しない。この性質に着目し、イオン液体を走査型電子顕微鏡の真空チャンバに入れて観察したところ、全く帯電しないことを発見した。すなわち、イオン液体は電子顕微鏡観察において、導電性液体のように振舞う。この性質を利用して、さまざまな新規の電子顕微鏡観察法を開発している。

キーワード：イオン液体、常温熔融塩、導電性付与、その場電子顕微鏡観察、濡れた試料の電子顕微鏡観察

1. はじめに

代表的な塩である NaCl の融点は 801°C であり、それ以上の温度で熱すると液状となる。液状になった塩を熔融塩と呼び、古くから研究されている。いっぽう、1992 年に常温で液状の有機化合物（常温熔融塩）の合成が報告された¹⁾。それをきっかけに、さまざまな常温熔融塩の合成が開始された。イオンだけで構成されている液体ということから、イオン液体とも呼ばれ、今ではこの名称の方がポピュラーになっている。そして、水、有機溶媒に続く「第 3 の液体」という地位を得、十数年の間に数多くのイオン液体が合成され、数年前から国内外の試薬会社も競って販売し始めるようになった。

揮発性が極めて低いこと、難燃性であること、イオン伝導性を有していること、がイオン液体の主な特徴としてあげられる。親水性のもの、疎水性のもの、さらには水にも有機溶媒にも混ざらないものも合成されている。それらを使い分け

ることで、有機合成におけるクリーンな溶媒としての利用が注目されている。また、電解質として機能することから、電池やキャパシターを始めとする種々の電気化学デバイスへの利用に関する研究も行われている。

筆者らは、電気化学および光電気化学的手法を用いてナノ材料を合成する方法を開発してきた。その中で、イオン液体を電解液として用いる研究も行っていた。そんな折、ふとしたきっかけでイオン液体を SEM で観察することになり、興味深い現象を発見した。そして、それを基にイオン液体を積極的に電子顕微鏡観察に利用する技術の開発を開始した。

2. イオン液体の SEM 観察

図 1 は、SEM のサンプル台に比較的粘性の高いイオン液体である BMI-PF₆（イオン液体の略称の正式名は、本稿の最後の部分に列記）を数滴垂らして観察した画像である。図 1a の画像下部には大きなイオン液体滴の一部が見えており、中・上部には、小さい滴が存在する。全ての液滴は、サンプル台のアルミニウムよりも黒く、イオン液体が帯電しないことが解った。サンプル台を傾けると、大きな液滴のみが画面上部方向へ移動して小さな液滴を飲み込み、サンプル台を元に戻すと小さな液滴が無くなっている様子が観察された

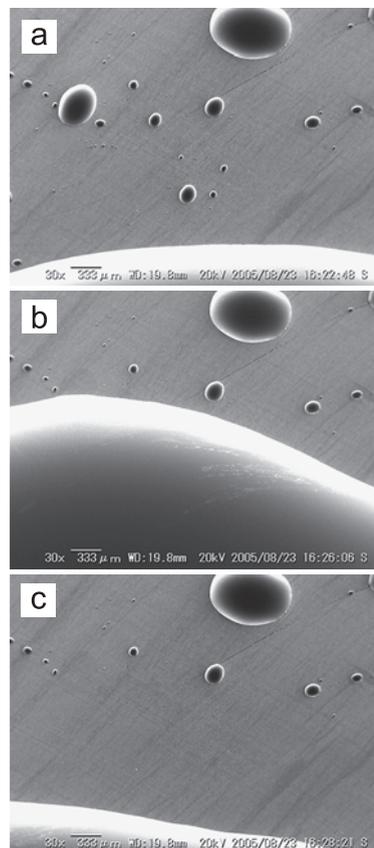


図 1 イオン液体である BMI-PF₆ の SEM 像。(a) の状態から試料台を傾けて大きな BMI-PF₆ 液滴を動かし (b)、試料台を元に戻して液滴の位置を戻した (c)。

^a 〒 565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

TEL & FAX: 06-6879-7372

E-mail: kuwabata@chem.eng.osaka-u.ac.jp

^b 〒 464-8603 愛知県名古屋市中種区不老町

^c 〒 332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8

^d 〒 312-0057 茨城県ひたちなか市石川町 11-1

2008 年 11 月 26 日受付

(図 1b, c)²⁾. すなわち、真空中で流動性のある液体を見ることができたのである. 他の種々のイオン液体も SEM 観察を行ったところ、同様な画像が得られた. 電子ビームの加速電圧を 1 ~ 20 kV と変化させて観察しても、イオン液体は帯電する様子は全く無く、液体中に電子が通過していると考えざるを得ない結果となった. では、本当に電子を通していいのか? パルスラジオリシスを用いたイオン液体の研究で、液体中に生じた電子が、溶媒和によって安定化されることが知られている. 同様な状況が、電子顕微鏡観察でも起こっていると考えている.

3. SEM への応用³⁾

イオン液体が、電子顕微鏡観察において導電体物質のように振舞うという発見は、色々な応用を思いつかせてくれた. 最も簡単な使い道は、絶縁性試料に導電性を付与して帯電を防止することである. すなわち、金属や炭素の蒸着に代わる方法である. 多孔質な炭酸カルシウムである有孔虫の殻である「星の砂」は、そのままを SEM 観察すれば、絶縁性ゆえ帯電して真っ白な画像となる (図 2 右の画像). いっぽう、星の砂に比較的粘性の低いイオン液体である EMI-TFSA に漬けて内部に浸み込ませ、余分な液体を拭き取りサンプル台に固定したものが左の画像である. 星の砂は帯電することなく、凹凸のある表面の構造が観察できた. 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たのである^{2~5)}.

浸み込ませることにより伝導性を付与する方法に加えて、絶縁試料に塗布する方法も開発した. 試料表面へのイオン液体の塗布量を出来るだけ少なくするために、アルコールのような適当な溶媒にイオン液体を溶かし、それを塗布して溶媒を蒸発させれば良いことを見出した. 図 3 は、金スパッタを施した綿と、0.1 M BMI-TFSA のエタノール溶液に綿を浸し、出した後、空气中でエタノールを蒸発させた綿の表面と断面の SEM 像である. 金スパッタだと金が内部まで充分に入り込めないため断面の像は帯電しているのに対し、後者の試料では全ての繊維表面にイオン液体がコートされており、

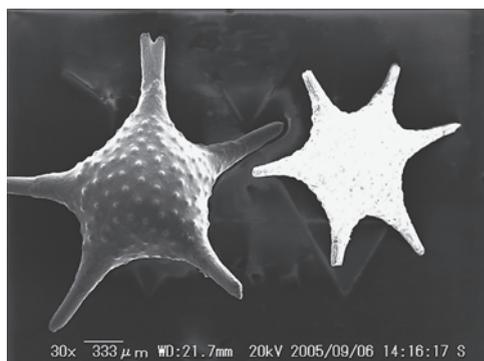


図 2 無処理の星の砂 (右) と EMI-TFSA を染み込ませた星の砂 (左) の SEM 像.

断面の画像にも帯電は全く見られなかった.

乾燥状態と濡れた状態で形態が全く異なる、生体試料などの SEM 観察にも利用できる. 一例として、わかめを選んだ. 図 4 (a) は、金スパッタを施した乾燥わかめの断面の SEM 像である. わかめを水中で膨潤させ、それを BMI-BF₄ 浴に移して 2 時間浸漬した後、真空乾燥を 1 時間施すことで水とイオン液体とを置き換えた. その断面を SEM 観察した画像を (b) に示す. 乾燥わかめの数倍の厚みがあり、膨潤した状態のままわかめを観察することができた^{5~7)}.

4. 化学反応の SEM 観察法の開発

真空チャンバ内のイオン液体中で種々の化学反応を行うことができることから、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. そこで、反応の開始や終了が容易に行える電気化学反応を行いながら、反応のその場観察を行うことを試みた. それを行うため、図 5 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 の改造を行った^{8,9)}. 具体的な反応として、Ag-TFSA を溶解した BMI-TFSA の電解還元による電極表面への銀の析出反応を行った. 観察時にイオン液体が邪魔にならないように、イオン液体の表面から約 1 μm までの範囲で反応が起こるように工夫した電解セルを作製し、図 6 に示すように銀のデンドリマー成長をリアルタイムで SEM 観察することに成功した^{10,11)}. また、導電

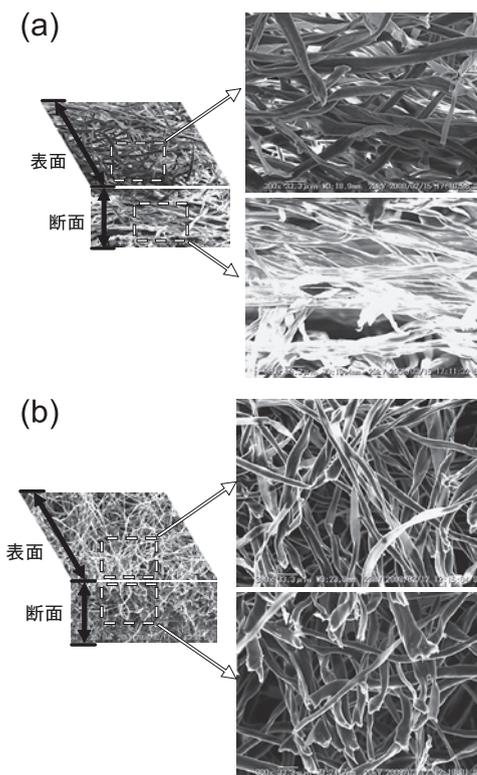


図 3 金スパッタを施した綿と、0.1 M BMI-TFSA のエタノール溶液に浸けた後、エタノールを蒸発させた綿の表面と断面の SEM 像.

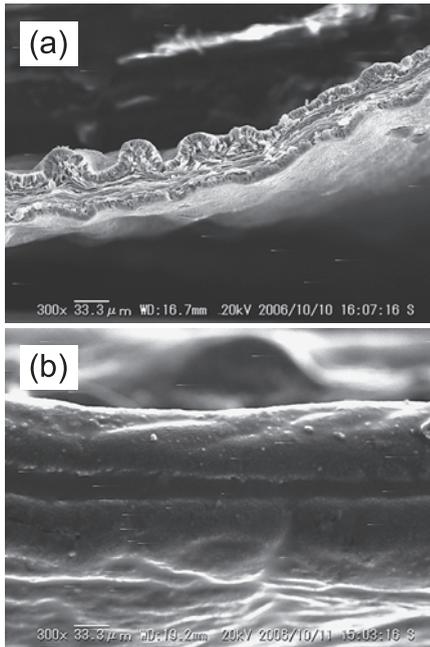


図4 金をスパッタした乾燥わかめ (a) と、水で膨潤させた後に水と BMI-BF₄ を置換したわかめ (b) の断面の SEM 像。

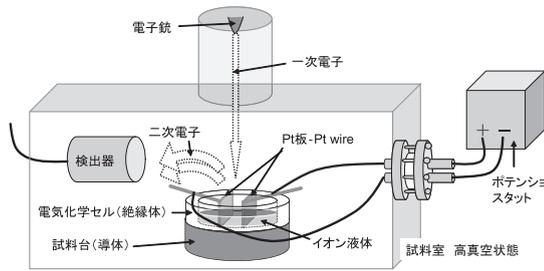


図5 イオン液体を用いた電気化学反応観察用 SEM 装置。

性高分子であるポリピロール膜を真空チャンバ内のイオン液体中で酸化還元することにより、イオンの出入りによる膜厚変化の観察と EDX による膜中のイオンの量の変化を検知することができた⁷⁾。

5. TEM への応用¹²⁾

イオン液体を初めて TEM に入れたのは、イオン液体に金のスパッタを施すと、イオン液体の色が黄色あるいは赤紫色に変わることを見出し、それらの液体中に金がどのように存在しているかを調べるためであった。図7はその時に得られた TEM 像である。比較的粒径が揃った金のナノ粒子が観察され、非常に驚いた^{13~16)}。さらに、金と銀の合金のナノ粒子が合成できることを見出したが、その際にも TEM 観察は重要な役割を果たした¹⁷⁾。

上記のイオン液体中に分散させた金属のナノ粒子を観察している際、画像が非常に安定であることに気が付いた。これは、イオン液体が帯電しないことに由来するものと考えられる。そこで、この点を積極的に利用し、液体中に試料を分散

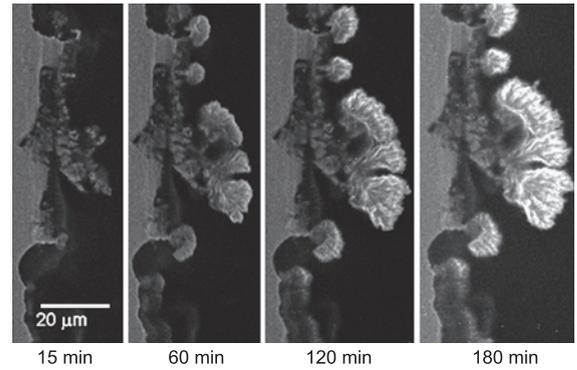


図6 20 mM Ag-TFSA を溶かした BMI-TFSA からの銀析出による dendritic 成長の SEM 観察。

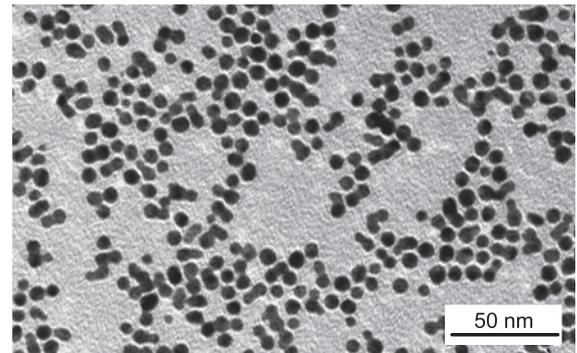


図7 金スパッタリングを施した EMI-BF₄ の TEM 画像。

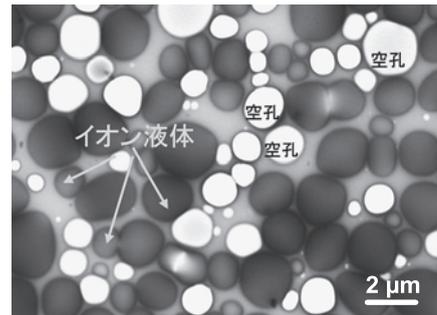


図8 イオン液体を滴下したグリッドの TEM 像。

させて行う TEM 観察法の開発を開始した。マイクログリッドにイオン液体を垂らすと、マイクログリッドの開口に表面張力でイオン液体が保持される。その TEM 像を図8に示す。イオン液体が保持されている開口は、黒っぽくなっている。

次に、イオン液体中に TiO₂ 粉末を分散させ、それをマイクログリッドの開口に保持し、その TEM 観察を行った。図9(a)は、ひとつの開口に保持されている TiO₂ が分散したイオン液体である。TiO₂ は絶縁性物質であるが、画像は極めて安定であり、初期のドリフトも非常に小さいものであった。また、ひとつの TiO₂ 粉末を直接倍率 500 k 倍で観察した結果、TiO₂ (110) 面の 0.32 nm の格子像を明瞭に観察することができ、イオン液体を TEM 支持剤として用いるこ

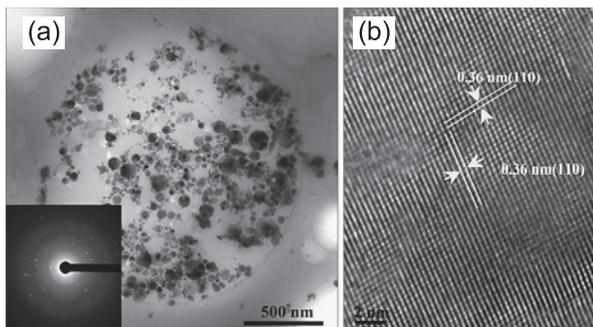


図9 イオン液体中に分散させたTiO₂のTEM像(a)と、その高分解能像(b)。直接倍率：(a) 7,000倍(100 kV)，(b) 500,000倍(300 kV)。

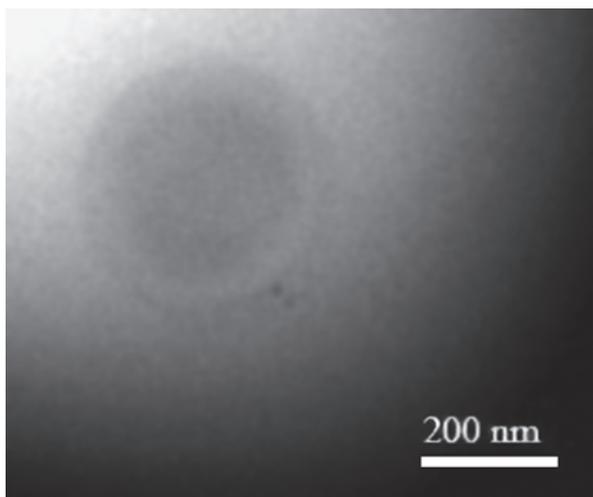


図10 イオン液体(BMI-BF₄)中に浮遊しているホスファチジルコリンのリポソームのTEM像。

との有効性が確認された¹⁸⁾。

この方法の場合、試料はイオン液体中に存在しているので、柔らかい試料であっても3次元の形状がそのまま維持されることが期待される。そのような例として、細胞膜のモデルである、脂質(ホスファチジルコリン)のリポソームをイオン液体(EMI-BF₄)に分散させたものを観察したところ、図10に示すように、球形のリポソームが観察された¹⁸⁾。これは、支持膜に保持することなく、イオン液体中に浮遊した状態のものを観ていることを意味している。この方法を展開して、今後はバイオマテリアルやソフトマテリアルのTEM観察を容易に行える方法を開発していく。

6. おわりに

SEMでイオン液体を観察したら、帯電せずに観ることができたという発見が発端となり、イオン液体を電子顕微鏡観察に利用する種々の方法の開発を開始した。濡れたものを観察できるという点では、生体試料を始め、いままで乾燥状態

でしか見られなかった種々の材料を濡れた状態で観察できるようになることから、SEM観察、TEM観察ともに大きな進展をもたらすと自負している。また、イオン液体中での分子やナノ材料の合成の種類も日々増えており、それらの反応を電子顕微鏡で観察することで、今まで解らなかった反応機構の解明につながって行く可能性もあり、毎日、ワクワクしながら研究に取り組んでいる。そのようにして開発されていく技術が、電子顕微鏡を使っている研究者達に恩恵もたらすことになれば、これほど幸せなことはない。

イオン液体の名称の略号

- BMI: 1-butyl-3-methylimidazolium (cation)
- EMI: 1-ethyl-3-methylimidazolium (cation)
- TMPA: trimethyl-*n*-propylammonium (cation)
- TFSA: bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (anion)
- BF₄: tetrafluoroborate (anion)
- PF₆: hexafluorophosphate (anion)

文 献

- 1) Wilkes, J.S. and Zaworotko, M. J.: *Chem. Commun.*, 965 (1992)
- 2) Kuwabata, S., Kongkanand, A., Oyamatsu, D. and Torimoto, T.: *Chem. Lett.*, 35, 600 (2006)
- 3) 発明者：桑畑 進，鳥本 司，PCT特願：PCT/JP2007/050816，出願日：平成19年1月19日。
- 4) 桑畑 進：現代化学，No. 432，58 (2007)
- 5) 桑畑 進，鳥本 司：表面科学，28，322 (2007)
- 6) Arimoto, S., Sugimura, M., Kageyama, H., Torimoto, T. and Kuwabata, S.: *Electrochim. Acta*, 53, 6228 (2008)
- 7) 桑畑 進：機能材料，27，6 (2007)
- 8) Arimoto, S., Oyamatsu, D., Torimoto, T. and Kuwabata, S.: *ChemPhysChem*, 9, 763 (2008)
- 9) 桑畑 進：溶融塩および高温化学，51，142 (2008)
- 10) 桑畑 進，有本 聡，杉村昌治，蔭山仁志，鳥本 司：日本顕微鏡学会予稿集，p. 135 (2008)
- 11) Arimoto, S., Kageyama, H., Torimoto, T. and Kuwabata, S.: *Electrochem. Commun.*, 10, 1901 (2008)
- 12) 発明者：中澤英子，小林弘幸，桑畑 進，特願2008-117547，出願日：平成20年4月28日。
- 13) Torimoto, T., Okazaki, K., Kiyama, T., Hirahara, K., Tanaka, N. and Kuwabata, S.: *Appl. Phys. Lett.*, 89(24), 243117/1 (2006)
- 14) 岡崎健一，桑畑 進，鳥本 司：触媒，49，630 (2007)
- 15) 鳥本 司，木山朋紀，岡崎健一，平原佳織，田中信夫，桑畑 進：64th 日本顕微鏡学会予稿集，p. 135 (2008)
- 16) Khatri, O.P., Adachi, K., Murase, K., Okazaki, K., Torimoto, T., Tanaka, N., Kuwabata, S. and Sugimura, H.: *Langmuir*, 24, 7785 (2008)
- 17) Okazaki, K., Kiyama, T., Hirahara, K., Tanaka, N., Kuwabata, S. and Torimoto, T.: *Chem. Commun.*, 691 (2008)
- 18) 中澤英子，藤澤亜希子，佐藤高広，小林弘幸，桑畑 進，鳥本 司：日本顕微鏡学会予稿集，p. 136 (2008)