

多結晶性イオン液体薄膜の作製とその固液相転移とイオン伝導

Fabrication of ionic liquid polycrystalline nano thin films and their ion conducting properties accompanied by solid-liquid phase transition

東北大院工¹, 高輝度光科学研究セ² ○松本 祐司¹, 吉井 彩¹, 丸山 伸伍¹,
小金澤 智之², 鳥屋部 果穂¹, 高澤 亮二¹

Tohoku Univ.¹, Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI)².

○Yuji Matsumoto¹, Aya Yoshii¹, Shingo Maruyama¹, Tomoyuki Koganezawa²,
Kaho Toyabe¹, Ryoji Takazawa¹

E-mail: y-matsumoto@tohoku.ac.jp

【緒言】イオン液体(IL)は、イオン導電性、難燃性、不揮発性といった特性を有し、電極反応や触媒反応への応用が期待されている。これらの反応において、IL/固体界面が非常に重要な役割を果たすことが報告されている。これまで当研究室では、融点(T_m)が室温以下の IL を固体基板上に蒸着し、その構造やイオン伝導性等を評価する実験に取り組んできた[1]。しかし、室温で固体の IL については未だそのような実験は十分に試みられていない。そこで、本研究では、真空下で固体基板上に室温で固体の IL を真空蒸着し、蒸着膜の構造とイオン伝導性の温度依存性について評価したので報告する。

【実験】基板には α - Al_2O_3 (0001) 単結晶を、IL に $T_m=109^\circ\text{C}$ の ethyltrimethylammonium bis(tri-fluoromethylsulfonyl)imide ([N1112][TFSA])を用いた。 α - Al_2O_3 (0001)基板表面はバルク量のイオン液体 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([emim][TFSA])を塗布し真空蒸発させることで、イオン液体の濡れ性を向上させた(濡れ処理)。蒸着は室温、真空下で行い、赤外レーザー蒸着法を用いて IL を加熱蒸発させた。蒸着した IL の構造と形態調査には、*ex-situ* で原子間力顕微鏡(AFM)と斜入射 X 線回折(SPring-8, BL46XU))、固液相転移観察には *in-situ* のレーザー顕微鏡を用いた。また、イオン伝導測定には、楕形電極を前もってパターン化し濡れ処理した α - Al_2O_3 (0001)基板上に IL を蒸着後、大気暴露せずに試料温度を変化させてインピーダンス測定を行なった。

【結果と考察】[N1112][TFSA]IL の蒸着過程で熱分解は確認されず、濡れ処理した基板上でグラニューラ状の多結晶膜を形成した (Fig.1 左)。イオン伝導測定では、室温においても、わずかなイオン伝導が確認され、温度の上昇とともにイオン伝導が指数関数的に上昇し、融点直下 100°C を境に大きく増大した。また、冷却時では過冷却状態が観察され、およそ $60\sim 70^\circ\text{C}$ でイオン伝導性が急激に低下するようすが観測された (Fig.1 右)。レーザー顕微鏡による相転移観察では、イオン伝導の温度依存性に対応した表面形状の変化が観察され、特に融点を境に均一な液体膜が形成されるようすが確認された。発表当日は、濡れ処理していない α - Al_2O_3 (0001)基板上的 IL 膜の温度変化に対する膜形状やイオン伝導性について比較しながら、固体のイオン液体膜の固液相転移挙動について議論する。

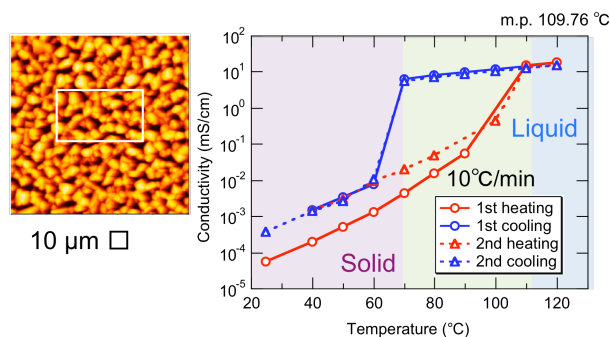


Fig. 1 [N1112][TFSA]膜のAFM像とイオン伝導特性

[1] S. Maruyama, T. Koganezawa, M. Kubo, and Y. Matsumoto et al, *ACS Nano* **12** (2018) 9596-9607.