

Title	Electrochemical Study of Ionic Liquids Aiming at Development of In Situ Electron Microscope Technologies
Author(s)	有本, 聡
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2103
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	ありもと まとし 有本 聡
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 22913 号
学位授与年月日	平成21年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用化学専攻
学位論文名	Electrochemical Study of Ionic Liquids Aiming at Development of In Situ Electron Microscope Technologies (電子顕微鏡その場観察技術の開発を目的としたイオン液体の電気化学的研究)
論文審査委員	(主査) 教授 桑畑 進 (副査) 教授 田川 精一 教授 宇山 浩 教授 井上 豪 教授 大島 巧 教授 林 高史 教授 今中 信人 教授 平尾 俊一 教授 町田 憲一 教授 安藤 陽一

論文内容の要旨

本研究は、イオン液体を電気化学反応および電子顕微鏡観察に利用し、その特異的な挙動を評価するとともに、そのイオン液体を用いて走査型電子顕微鏡 (SEM) の観察系中で電気化学反応を行い、電極上での微細な変化をその場で観察できるシステムの開発を目的とした。以下に得られた主な成果をまとめた。

第一章では、アルカンチオール自己集合単分子膜 (SAM) の還元脱離反応ならびに、アルミニウム合金の電析を取り上げ、溶媒が存在しない電解液としてイオン液体を用いた電気化学反応について調べた実験について記した。アルカンチオールSAMの還元脱離のイオン液体中での挙動は、水溶液系とは異なり、特にイオン液体を構成するアニオンの種類に大きく依存することが分かった。また、Mo (II) およびTi (II) を含んだAlCl₃系イオン液体をめっき液に使い、種々の組成比を有する三元系合金Al-Mo-Tiを調製することができ、Al-Mo、Al-Tiよりも高い耐腐食性を示すことがわかった。

第二章では、SEM観察におけるイオン液体の利用法について記した。イオン液体を用いることで、試料を濡れたままの状態を観察可能な、従来法に代わる簡便な前処理法の開発を試み、イオン液体のSEM観察への利用を検討した。エタノールで希釈したイオン液体を塗布するという方法で、金属スパッタリングと同等に、絶縁性試料の表面形状を明瞭に観察することができた。また、親水性のイオン液体は、水分を多量に含む軟質な生体試料を濡れた状態のまま観察できる、新規な導電付加処理法に応用できることを明らかにした。

第三章では、イオン液体を電解液として用いた電気化学反応をSEMの観察するシステムの開発について記した。ここでは、導電性高分子の酸化還元反応を取り上げ、本法に適したセルおよび観察システムの設計を行った。これによって、導電性高分子の酸化還元反応に伴う膜厚の微小な変化を、SEMによって直接観察することができた。

また、エネルギー分散型X線分析を組み合わせ、電極に電位を印加することによる高分子膜のイオンの挙動を検知することにも成功した。

第四章では、フッ素ドーパ型導電性ガラス電極をベースに用い、金属の電解還元析出反応を観察するためのセルの設計と、銀析出の観察について記した。このセルでは、銀の析出部位をイオン液体の液面から非常に浅い部分に限定することができ、金属の電解析出をSEMによって観察することが可能となった。

論文審査の結果の要旨

本論文は、イオン液体を電解液に用いた電気化学反応を、走査型電子顕微鏡 (SEM) によってその場観察するシステムの開発を目的としたものである。主な結果を要約すると、以下の通りである。

- 1、アルカンチオール自己集合単分子膜 (SAM) の還元脱離反応ならびに、アルミニウム合金の電析を取上げ、イオン液体が溶媒の存在しない電解液として用いることができ、一般的な水溶液系や有機溶媒系と異なる挙動を示すことを明らかにしている。また、反応中の各イオンの役割についても示している。
- 2、イオン液体を用いることで、試料を濡れたままの状態を観察可能な、従来法に代わる簡便な前処理法について評価している。エタノールで希釈したイオン液体を塗布すると、金属スパッタリングと同等に、絶縁性試料の表面形状を明瞭に観察することができ、特に、親水性のイオン液体が、水分を多量に含む軟質な生体試料を濡れた状態のまま観察できる新規な導電付加処理法に応用できることを明らかにしている。
- 3、イオン液体を電解液として用いた電気化学反応をSEMによってその場で観察できることを明らかにしている。導電性高分子の酸化還元反応を取上げ、本法に適したセルおよび観察システムを設計し、反応に伴う膜厚の微細な変化を捉える手法を明らかにしている。また、エネルギー分散型 X 線分析を導入し、電極に電位を印加することによる高分子膜のイオンの挙動を検知できることも明らかにしている。
- 4、フッ素ドーパ型導電性ガラス電極をベースに用い、金属の電解還元析出反応を観察するためのセルの設計と、銀析出の観察手法を明らかにしている。このセルでは、銀の析出部位をイオン液体の液面から非常に浅い部分に限定することが可能であるために、その様子をSEMによって捉えられることを明らかにしている。

以上のように、本論文は、イオン液体を電気化学反応、電子顕微鏡観察に利用し、その特異的な挙動を評価するとともに、SEMの観察系中で電気化学反応を行い、電極上での微細な表面形状の変化および組成の変化をその場で詳細に検討している。本研究で得られた知見は、これまでに不明瞭であった種々の化学反応の反応機構の解明に、大きく貢献できるものである。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。