



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	水溶液中観察の高空間分解能化を目的としたグラフェンベース液体セルの開発 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	屋嶋, 悠河
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第16250号
Issue Date	2025-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/95327
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Yuga_Yashima_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士(理学) 氏名 屋嶋 悠 河

学位論文題名

水溶液中観察の高空間分解能化を目的としたグラフェンベース液体セルの開発

液中における化学反応や結晶化等の物理現象は、よりミクロな領域に関心が集まるようになってきている。例えば、冷却により液体が凍結する場合、溶質や溶媒がナノスケールで核形成することが結晶化の起点となる。このような微小領域でのダイナミクスを可視化する方法として、液体セルを用いた透過型電子顕微鏡 (TEM; Transmission Electron Microscope) による“その場”観察が注目されている。従来型の TEM 液体セルは、アモルファス窒化ケイ素膜を隔膜として用いる。観察対象の液体を 2 枚の隔膜の間にトラップすることで、真空状態にある TEM 鏡筒内での液中試料の観察を実現している。従来型液体セルの高空間分解能化には技術的制約があり、特に軽元素で構成されるナノスケールの結晶核を捉えることは難しい。その解決策として、グラフェン液体セル (GLC; Graphene Liquid Cell) が検討されている。窒化ケイ素膜の代替として、グラフェン膜を隔膜に用いた液体セルである。液体セル自体の厚みが抑制されることから、従来型セルに比べて高空間分解能観察が期待される。加えて、グラフェンにはラジカルの捕捉能があり、液体試料の電子線損傷を効果的に抑制できる利点もある。本研究は従来の GLC を参考として、グラフェンをベース素材に用いた独自の液体セルの開発を行い、希薄水溶液あるいは純水中におけるミクロ現象の“その場”観察を最終的な目標とした。

純水を用いて先行研究の再現を試みた結果、そもそも GLC に純水がトラップされる確率は著しく低いことが判明した。観察試料が液体であるならば、意図的に電子線照射量を上げた際に放射線分解が起こることで泡が発生し、それが動き回ることが期待される。本研究で行った追実験の大半において、液体のトラップを示唆するような TEM 像のコントラストは得られず、泡の発生も観察されなかった。GLC の作製方法を変更、あるいは、アモルファス窒化ケイ素膜を組み合わせたグラフェンベース液体セルを開発しても結果は同様であった。一方で、先行研究の報告例に類似する現象を観察できる GLC が稀に形成した。そこで、当該 GLC を冷却しながら TEM 観察を行った。氷結晶が形成するという予測に反し、硫酸アンモニウム結晶に対応する電子回折図形が得られた。硫酸アンモニウムは、グラフェン膜を剥離する際に用いるエッチング液に由来する成分である。つまり、GLC にトラップされた液体はエッチング液のコンタミが主成分であり、少なくとも純水あるいは希薄水溶液ではないことを示している。実は、数十件ある GLC 先行研究の大半において、溶液濃度はトラップ前後で大きく変化する可能性は検討されてこなかった。希薄水溶液を GLC にトラップすると溶液濃度が顕著に上昇する問題が最近になって報告されており、本研究における冷却実験の結果と合致している。

一方、エッチング液を直接トラップすると、多数のグラフェンベース液体セルが TEM グリッド全体に形成することを発見した。個々の液体セルはナノ～ミクロンスケールであり、電子線照射により発生させた気泡がセル内を動き回る様子も捉えられた。エッチング液が高濃度の過硫酸アンモニウム水溶液であることから類推し、高濃度の硫酸アンモニウム水溶液を直接トラップしたところ同様の結果が得られた。高濃度塩水溶液のグラフェンベース液体セルが高い再現性で形成することにより、微小領域における気泡や分散粒子の運動を液中観察することに成功した。

純水あるいは希薄水溶液のトラップ確率を上げるために、高濃度塩水溶液の場合にトラップ確率が高い要因を考察した。まず、隔膜でトラップせず真空環境にオープンな状態で、高濃度塩水溶液を TEM 観察した。真空下にある液体試料は、当然のことながら最終的に蒸発した。一方、その過程で、電子線照射により発生させた気泡同士が、合体する様子が観察された。高濃度塩水溶液は、真空に対して開放状態であっても水の蒸発を一定程度抑制する効果があることが示唆され

る。裏返せば、GLC やグラフェンベース液体セル中で泡の運動が捉えられたとしても、意図した組成を保った液体試料が観察されているとは限らないということである。すなわち、それら液体セルの密閉性には慎重な議論が必要であることを意味する。高濃度硫酸アンモニウム水溶液をトラップした場合、液体セル中の気泡面積は電子線照射下で緩やかに減少した。またエッチピット法を用いて、セル作製に通常用いられるグラフェンに欠陥が点在することを確認した。液中観察を行うまでには、常圧下での液体セル作製・TEM 真空鏡筒へのセル挿入による減圧・真空下での保持という段階を踏む必要がある。気泡面積の減少とグラフェン欠陥の確認により、これらの段階において水分子が液体セルからリークしている可能性が判明した。

本研究は、先行研究で報告されてきた GLC の再現性検証を足掛かりとして、実用的に液中観察が可能となるような液体セルの形成条件を解明した。純水と高濃度塩水溶液それぞれのトラップ確率が大きく異なることに焦点を当て、現状の GLC 及びグラフェンベース液体セルからは水がリークしてしまうという問題を提起した。また、グラフェン欠陥を被覆することによって水のリークを抑制する試みを行っている。グラフェンベース液体セルの密閉性が向上すれば、純水中または濃度制御した希薄水溶液中におけるマイクロ現象の“その場”観察が最終的に実現すると期待される。