

イオン液体の液状導電付与剤としての電子顕微鏡観察への応用

Application of Ionic Liquid as a Liquid Conductive Material to Electron Microscopy

桑 畑 進^{a, b}

Susumu Kuwabata

^a大阪大学大学院工学研究科

^b科学技術振興機構-CREST

要 旨 常温でも液体状態であるイオン液体は、蒸気圧が極めて小さく真空下でも蒸発しない。これを走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察すると帯電せずに観察できるという筆者の発見より、イオン液体を液状の導電付与剤に用いる提案を行っている。柔軟かく複雑な表面構造を有する、あるいは乾燥すると変形する生体材料等への適用は非常に効果的であり、液状ゆえに微小な箇所まで液体が広がり、さらに試料中にも入り込むことによって、少量で帯電を完全に防ぐことが可能である。また透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察の場合、TEM グリッドにイオン液体の液膜を作製し、その中に試料が存在させれば試料の形状を崩すことなく観察が可能となる。さらにイオン液体中で化学反応を行い、その反応を電子顕微鏡、あるいは EDX で in situ 観察することができる。例えば金属の電解析出のその場観察や、電気化学反応に伴うイオン濃度の変化等を調査してきた。

キーワード：イオン液体、液状導電付与剤、その場観察、その場計測

1. はじめに

イオン液体とは常温でも液体状態である塩である。1992年に常温でも安定な塩である $[\text{EMI}^+][\text{BF}_4^-]$ が合成されて¹⁾から、さまざまなイオン液体が合成されており、その種類は数百種類にも達している。揮発性が極めて低いこと、難燃性であること、種々の試薬や物質を溶解できること等の特徴があるので、エコフレンドリーな化学溶媒としての研究等、色々な用途の開発が行われ^{2,3)}、それらに適したイオン液体が開発されている。

筆者は、イオン液体の蒸気圧が測定不能なくらいに低く真空状態でも蒸発しないことに着眼し、2005年に少量のイオン液体の液滴を SEM の中へ入れ観察を行ってみた。するとイオン液体の液滴が全く帯電せずに観察できること、それゆえイオン液体を液状の導電付与剤として用いることができることを発見し、翌年に速報としてその事実を発表した⁴⁾。金属や炭素の蒸着とは異なり、液状ゆえ特殊な装置を用いずに絶縁性試料に導電性を付与できること、試料をイオン液体で濡らしたまま電子顕微鏡観察が可能なこと、イオン液体中で化学反応を行いながらその反応を電子顕微鏡観察できること、などの特徴的な電子顕微鏡観察が行えることを見出した。それらの初期の研究については、2009年に本誌の「最近の研究と技術」で紹介した⁵⁾。その後、多くの共同研究者を得

て色々な角度からイオン液体を電子顕微鏡の導電付与剤として用いることの有効性を確認するとともに、実際の研究での利用についても数多くの結果を出してきている。

そこで本稿では、この数年で大きく展開してきた電子顕微鏡へのイオン液体の応用についてさまざまな具体例を示すことで、電子顕微鏡を用いた研究に携わっているより多くの方々にその有効性を紹介したい。

2. 試料へのイオン液体の塗布

イオン液体を導電付与剤として用いる場合、どの程度の量を塗布すれば良いのか、量が多いとイオン液体が観察の邪魔をしないのか、ということがひとつの疑問点となる。それを調べた結果を図1に示す。これは、TEM グリッドに約 $1\ \mu\text{m}$ の厚みの $[\text{BMI}^+][\text{BF}_4^-]$ を塗布したものを SEM 観察した画像である。加速電圧が低いときにはイオン液体の表面しか観察できないが、加速電圧を上げていくと徐々にイオン液体の下に隠れていた TEM グリッドの形状が見え始め、15 kV 以上ではイオン液体の影響を受けずに観察できた。すなわち SEM の電子ビームがイオン液体を透過すると、その下に存在する試料からの二次電子を検知できるようになり、イオン液体の影響を最小限にすることができる⁶⁾。電子ビーム等の量子ビームが物質をどれだけ透過できるかは「ion range (イオン飛程)」と呼ばれており、理論式から見積もることが可能である⁷⁾。15 kV で加速された電子ビームの場合、有機物質であるイオン液体は $10\ \mu\text{m}$ 程度まで透過できる。しかし SEM 観察に関しては、これまでの色々な実験結果より、 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 程度の厚みに抑えた方が、より解像度の高い SEM

^a 〒565-0872 吹田市山田丘 2-1

^b 〒332-0012 川口市本町 4-1-8

TEL: 06-6879-7372; FAX: 06-6879-7373

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

2013年4月16日受付

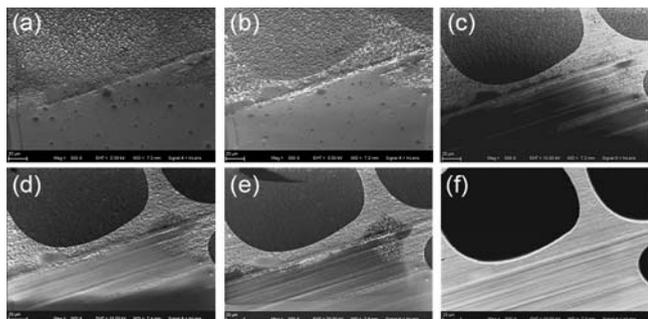


図1 [BMI][BF₄]を薄く塗布したTEMグリッドのSEM画像。加速電圧=2 (a), 5 (b), 10 (c), 15 (d), 20 (e), 30 (f) kV。

像が得られることが分かっている。

試料に塗布するイオン液体の量の調整は、イオン液体の原液を塗布する場合、極めて少量の液体を滴下することとなり非常に困難である。イオン液体を水やアルコール等の溶媒で薄めて、それを塗布、あるいはそれに試料を浸漬して取り出し、溶媒を乾燥すれば蒸発しない少量のイオン液体が試料表面に残る。それぞれの試料に適した濃度があるが、1～数wt%の濃度が最適であるとの報告が多い。

3. 生体試料のSEM観察

液状の導電付与剤を用いることの利点は多く、そのひとつは液体ゆえに塗布すると窪み、溝、孔等のあらゆる箇所に広がっていくことである。これは、複雑な表面を有する生体資料の電子顕微鏡観察に適している。図2に一例を示す。昆虫は体表が細かい毛で覆われていることが多く、また植物も毛や孔が存在する複雑な表面を有している。そこへ金属や炭素を蒸着しても、表面から陰になるゆえ蒸着されない部分はどうしてもできてしまい、SEM観察時には部分的な帯電を生じる。イオン液体のエタノール溶液を塗布してエタノールを蒸発させると、図2に示すように低倍率でも高倍率でも全く帯電することなく微細な構造の観察ができる⁸⁾。

イオン液体の使用は、単に導電付与剤を容易に試料の表面全体に塗布できることだけに留まらない。試料を蒸着装置に入れずに済むことは、図3Aの蝶の羽のようなデリケートな試料には好都合である。羽の鱗粉は蒸着装置に入れるとどうしても乱れを生じる。かつ、蒸着は完全に行えないので画像は全体的に帯電してしまう。じゃがいもを薄く切ったものをSEM観察すると、でんぷんが観察できる。繊維質の試料ゆえ帯電を完全に除ぐためには多めに蒸着しなければならず、それが繊維のネットワークの孔をふさいでしまう。しかし、イオン液体処理を行えば、それらの問題は解決してクリアなSEM画像が得られる(図3B)。稲の葉の表面のSEM画像は、十分な乾燥処理と蒸着を行ったものはゴワゴワな状態で観察される。一方、イオン液体処理を行うと綿状の構造が観察される。稲の葉の表面は極めて高いはっ水性を有しているため、その事実から考えればイオン液体処理で観察された画像の方が妥当であると考えられている(図3C)。

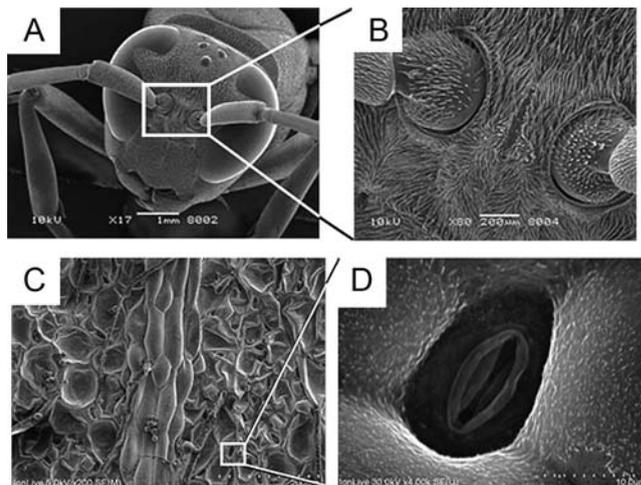


図2 [BMI][TFSA]/エタノール溶液を塗布したすずめ蜂(A)とその部分拡大(B)、ならびに葉の裏面(C)と気孔(D)のSEM像。

通常処理

イオン液体処理

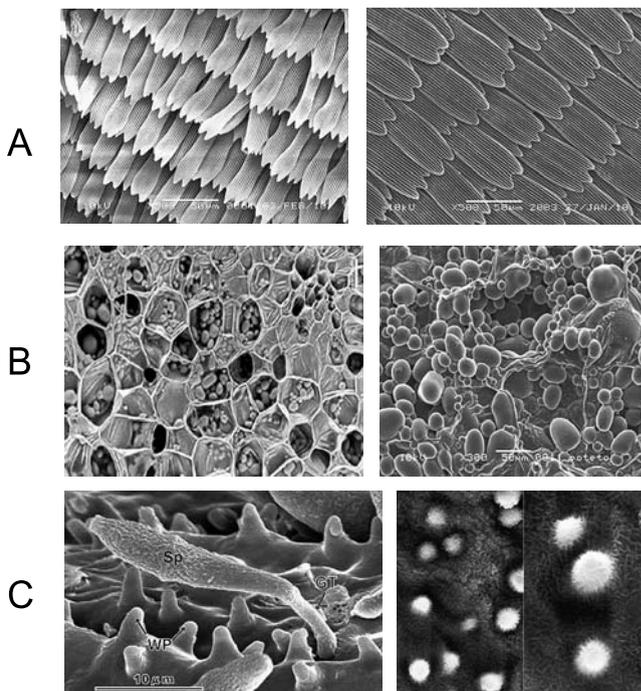


図3 乾燥・蒸着等の通常処理した試料とイオン液体処理した試料のSEM画像の違い。(A) 蝶の羽(鱗粉)、(B) じゃがいものでんぷん、(C) 稲の葉の表面。

このようなイオン液体を導電付与剤に用いる基本的な方法を開発し報告することによって、本方法は色々な分野において利用されるようになってきた。鳥取大学農学部附属 菌類きのこ遺伝資源研究センターの霜村教授らは、きのこの胞子の観察にイオン液体を利用した。きのこの胞子も蝶の羽の鱗粉同様にデリケートゆえ金属スパッタで導電性を付与することが難しい。よって白金スパッタにより導電付与を行うと、図4(a)の矢印で示すような白金によるアーティファクトが

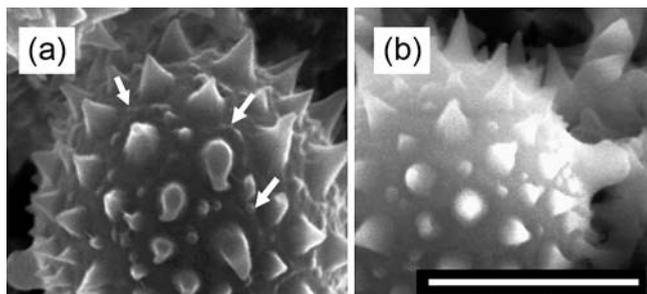


図4 マッシュルームの胞子. a: スパッタ法, b: イオン液体処理法. スケールバー: 5 μ m.

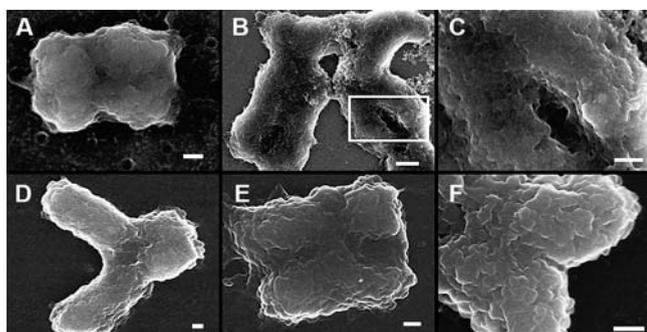


図5 染色体のSEM画像: イオン液体処理法 (A~C) と白金スパッタ法 (D~F) の比較. スケールバー: 250 nm.

できてしまうのに対して、イオン液体で処理したものはそのような余計なものは現れず、胞子そのものの姿を明瞭に画像化できる⁹⁾。大阪大学の福井教授らは、染色体のSEM観察にイオン液体を適用した(図5)。得られた画像は、従来の固定・乾燥・染色・白金スパッタ法の処理を施した試料と遜色無いものであったが、従来法では試料の処理に数時間~1日、場合によってはそれ以上の時間を要するのに対し、イオン液体での処理は30分程度で終わり研究が極めて効率よく行うことができる¹⁰⁾。

金沢医科大学の石垣グループは、細胞のSEM観察により細胞形状からそれらの機能を調べている。人の肺の上皮細胞をイオン液体処理を行って観察したところ、図6(C)に示すように細胞から数多くの微絨毛が出ている様子が綺麗に観察され、それによって近傍の細胞とネットワークを形成していることが分かった。微絨毛が存在しているであろうことは、光学顕微鏡観察等で薄く影が見える事で予測されていたが、通常固定・乾燥・蒸着処理を行った試料では、その過程で微絨毛は剥ぎ取られてしまうため電子顕微鏡で正確に観察することは極めて難しいことであった¹¹⁾。さらにこの細胞をTGF β 1処理し、いわゆる癌化した場合には、細胞の微絨毛はほとんど観察できなかった(F)。正常の細胞は、分裂・成長時に細胞同士が遊離することは無いが、癌化した細胞は分裂・成長によって離れてしまい、それが癌の転移をもたらす。その差異の理由について、細胞同士のネットワーク形成の有無と予測されていたが、図6の結果はその予測を証明する初めてのSEM画像である¹²⁾。

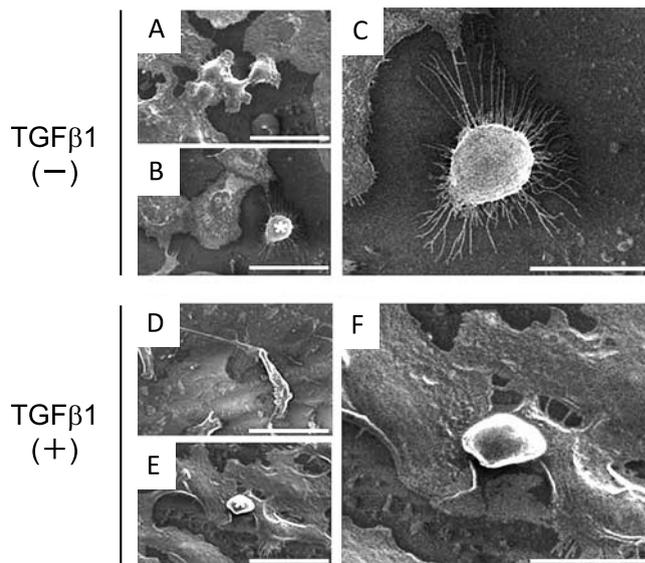


図6 イオン液体処理を行った人の肺の上皮細胞(A549)のSEM画像: TGF β 1処理していない細胞(A~C)と処理した細胞(D~F). スケールバー: 50 μ m.

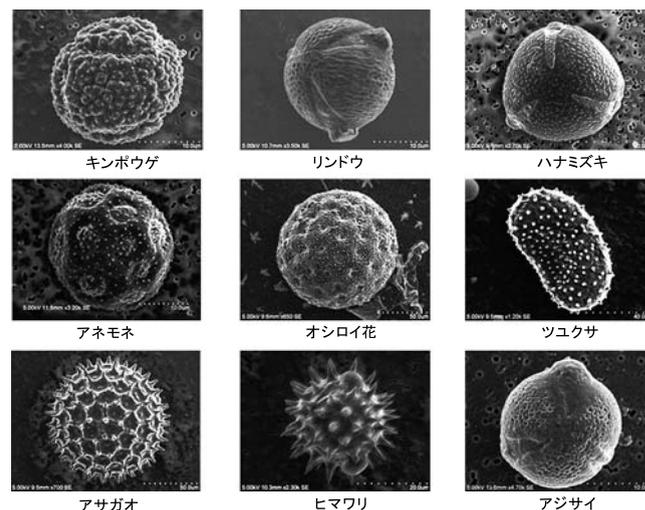


図7 イオン液体処理を行った種々の花粉のSEM像。

2012年8月23-30日に東京で国際花粉学会が開催された。それに合わせて、種々の花粉の電子顕微鏡画像を集めた「花粉アトラス」を出版する企画が出された。200種類を超える花粉について、それぞれSEM画像、TEM画像を掲載し、花粉に関する色々な情報も掲載するという、実用的かつ啓蒙的な書籍にすることが決まった。SEM観察については、生体試料に最適なイオン液体処理法を導電付与の方法のひとつとして採用された。そして全国の40名を超える研究者・技術者により、一年間で255種類の花粉の顕微鏡観察が行われ(一例を図7に示す)、2012年8月20日に「花粉の世界をのぞいてみたら」という書名で出版された¹³⁾。本の中にはイオン液体についての説明や、生体材料のイオン液体処理法の基本的な方法も示され、イオン液体処理が電子顕微鏡観察に有効なことを説明した初めての一般書となった。

4. 生体試料の TEM 観察

TEM は試料に電子線を透過させるので、孔のあいたグリッド上に試料を乗せて観察する。図 8 に示すようにマイクログリッドの孔にイオン液体の液膜を張ると、蒸発しないので TEM 中でも安定に存在する。その中に観察試料を存在させると液中に浮かんだ状態で観察できるので、グリッド壁面や支持体に付着して試料が変形することを防ぐことができる^{2,5,14,15}。いくつかの例を図 9 に示す。A の TiO_2 粉末の場合、絶縁物質であるのにも関わらず、極めて安定に TEM 観察できた。これはイオン液体が TiO_2 の帯電を防いだ効果である。浮かんだ状態での観察は、特に球状の試料には好条件であり、リポソーム (B) や球状ウィルス (C) などにも変形せずに TEM 観察できる。ヘルペスウィルスの場合、得られた画像は cryo-TEM で得られた画像 (D) に匹敵するものであった。

5. 化学反応の観察

イオン液体中で起こる電気化学反応を観る場合、イオン液体が観察の邪魔をする。上述したようにイオン液体の厚みが

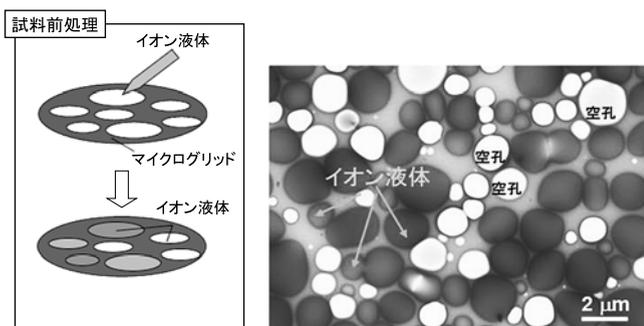


図 8 TEM グリッドのイオン液体膜法。

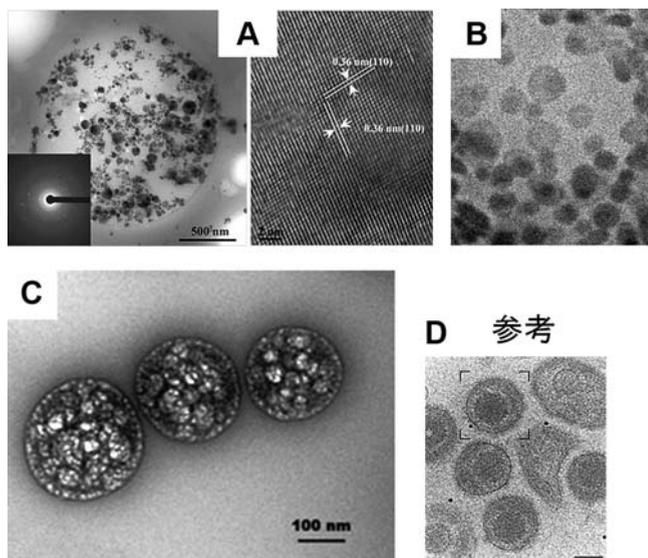


図 9 イオン液体膜法を用いた TEM 観察: TiO_2 粉末 (A), リポソーム (B), ヘルペスウィルス (C). (D) は cryostat を用いたヘルペスウィルスの TEM 像。

$1 \mu\text{m}$ 程度であれば、観察を邪魔することを最小限に抑えることができる。それゆえ、例えば電極上の金属の析出を観察する場合、反応がイオン液体の液面から $1 \mu\text{m}$ 程度までの深さで起こるようにすることが必要である。図 10 は、そのようなことを考慮して設計した電気化学セルである。フッ素ドーパード酸化スズ層 (FTO 層, 厚み: $0.9 \mu\text{m}$) がコートされたガラス板 (導電性透明ガラス板) の断面のみを電極にて電気化学反応を行えば、反応はイオン液体表面から FTO 層の厚み内で起こるので、SEM 観察に適した状況をつくることのできる。

このセルを用いて銀の電解析出の過程を in situ SEM で観察したものを図 11 に示す。 $E = -0.25 \text{ V}$ と比較的過電圧が小さい条件でゆっくりと Ag 析出を行うと、核生成と核成長が主となることが知られているが、まさにそれを示す画像が得られた。また、 $-0.70 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$ と過電圧を大きくすると、Ag が針状で析出する「デンドライト成長」が起こるが、図 11 (b) に示すように、その成長過程を拡大像として克明に観察することができた¹⁶。これらの画像については、SEM のモニター画面をキャプチャした動画としても観察できた。

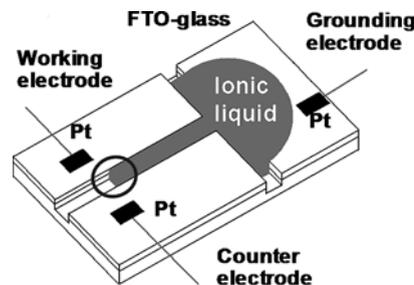


図 10 金属の電解析出を、その場 SEM 観察するために設計した電気化学セル。

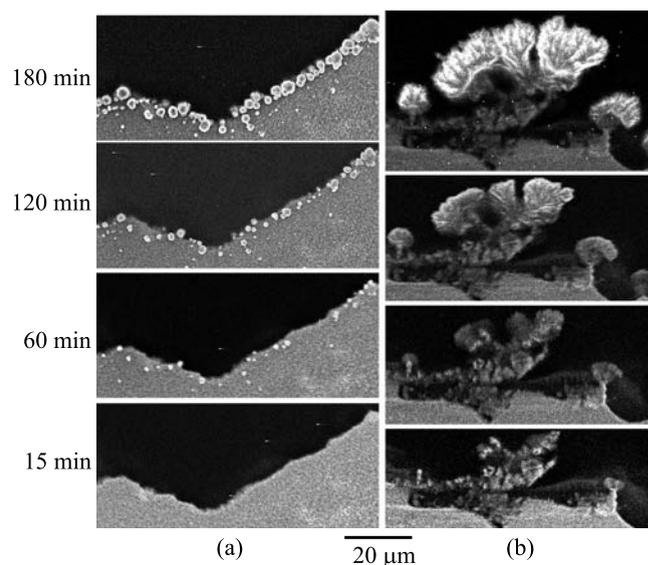


図 11 Ag-TFSA を溶かした BMI-TFSA からの銀析出の in situ SEM 観察。印加電位 $E = -0.25$ (a), -0.70 (b) V vs. Ag/Ag^+ 。

その後、in situ SEM が可能な色々な電気化学セルを組み立てたが、基本的な構成は図 10 と同じであることが必要であると分った^{17,18)}。

イオン液体の存在により液面近傍のみの情報が得られるということが、測定に有利に働く場合もある。このことはイオン液体と高分子のコンポジットで形成するアクチュエータの反応機構を EDX で明らかにする研究で有効に利用した。イオン液体と高分子のコンポジットの薄膜を 2 枚の薄い電極で挟んだものを作製し、電極に直流電圧を印加すると膜全体が曲がるアクチュエータとして機能する。図 12 (a) は一般的に良く知られており、市販されている [EMI⁺][TFSA⁻] と PVdF-HFP 高分子とのコンポジットフィルム膜の両面に Au スパッタで電極を析出させて作製したアクチュエータである。3.5 V の電圧を印加すると、プラス側の電極の方向へ膜が曲がるアクチュエータ動作を示すことが分る。このイオン液体以外の数種類のイオン液体を用いて作製したアクチュエータもプラス側に曲がる。それらのイオン液体はいずれも正イオンのサイズが負イオンのサイズよりも大きく、電極に電圧を印加するとより大きな正イオンがマイナス電極へ、より小さな負イオンがプラス電極へ集まるので、プラス電極側に曲がると説明されていた。しかし、ふっ酸系の [EMI⁺][(FH)_{2.3}F⁻] イオン液体と PVdF-HFP コンポジットを用いて作製したアクチュエータに電圧を印加すると、図 12 (b) に示すようにマイナス電極側に曲がった。このイオン液体の負イオンは [TFSA⁻] よりも小さいので、上記のアクチュエータの動作説明に当てはめることはできず、新たな動作機構を提案する必要がでてきた。

そこで作製したアクチュエータを図 13 に示すように SEM

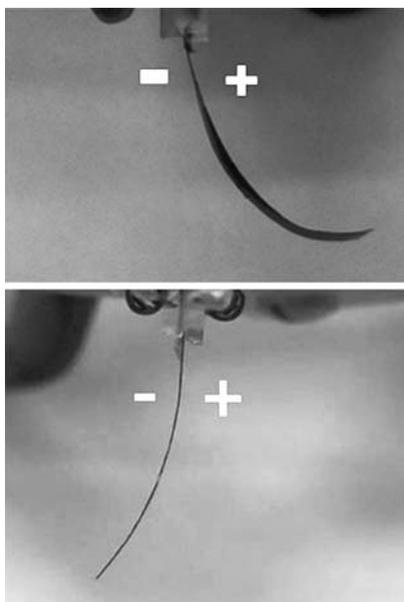


図12 Au|[EMI⁺][TFSA⁻]-polymer|Au (a) と Au|[EMI⁺][(FH)_{2.3}F⁻]-polymer|Au (b) に 3.5 V の電圧を印加した際のアクチュエータ動作。

装置内に入れて固定し、一方の電極のみを観察および EDX 分析できる状況にした。電極は薄いスパッタ膜ゆえ、電子線は内部のイオン液体—高分子コンポジットまで容易に達する。しかしコンポジット内にはイオン液体が存在するので、電子線はあまり侵入しない。それゆえ電極とコンポジットの界面のごく狭い範囲の情報のみが得られることになる。SEM 中でアクチュエータに電圧を印加し、EDX 分析を行う電極の極性をプラスおよびマイナスと変化させ、in situ EDX 分析を行った。両アクチュエータの結果を図 14 に示す。[EMI⁺][TFSA⁻] の場合、分析している電極の極性をマイナスからプラスへ変化させると、負イオンが有する F の強度はほとんど変化しないのに対し、正イオンが多く有する C が大きく減少したことから、電極をプラスにすると電極近傍に存在する正イオンが電極から離れ、マイナスにすると正イオンが電極に近づくと考えるのが妥当なようである。一方、[EMI⁺][(FH)_{2.3}F⁻] は全く逆の動きをしており、電極の極性をマイナスからプラスにすると、F の変化より負イオンが電極近傍で増加し、C が全く変化しないことから正イオンは動かないことが分った。イオンの場合、電気を通じると正イオンと負イオンの両方が動くことが可能であるが、どちらの方が主に動くかという指標として、輪率というパラメータがある。その値から [EMI⁺][TFSA⁻] は正イオンの方が動きやすいこと、[EMI⁺][(FH)_{2.3}F⁻] は負イオンが動きやすいことが分っており、今回の実験結果に一致する。それらの結果からアクチュエータの作動機構は図 15 のように考察した。すなわち電圧を印加すると、[EMI⁺][TFSA⁻] の場合は正イオンが動くので、負

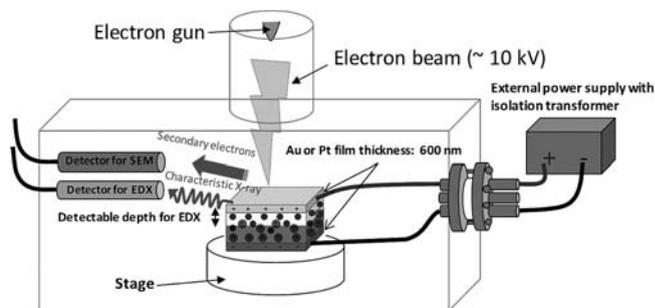


図 13 アクチュエータの動作機構を調べるための EDX 計測方法のスキーム。

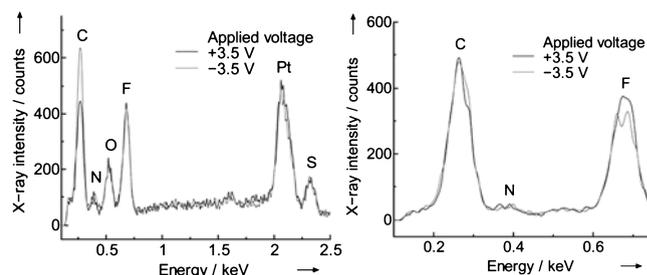


図14 Au|[EMI⁺][TFSA⁻]-polymer|Au (左) と Au|[EMI⁺][(FH)_{2.3}F⁻]-polymer|Au (右) に電圧を印加しながら行った EDX 分析。

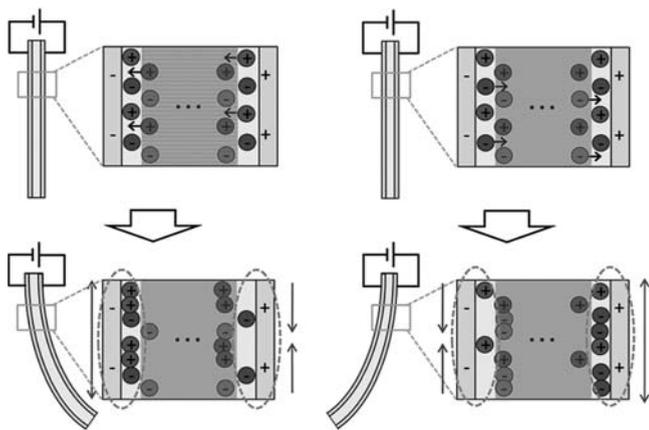


図15 Au|[EMI⁺][TFSA⁻]-polymer|Au (左) と Au|[EMI⁺][(FH)_{2.3}F]-polymer|Au (右) に電圧を印加した時のイオンの動きを表すスキーム。

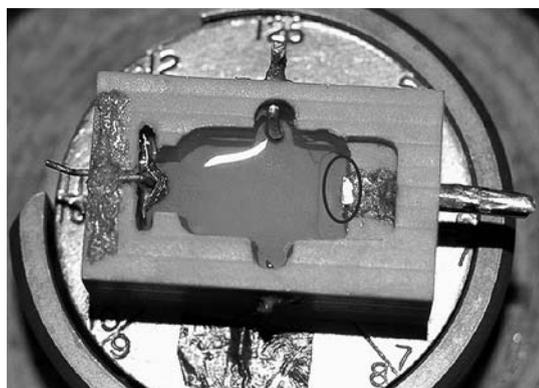


図16 イオン液体Ag⁺イオンの濃度プロファイルをEDX分析するための電気化学セル。黒丸がAg試料電極部。

極付近のイオンの総数が増加し、正極付近のイオンの総数は減少し、膜は正極の方に曲がる。[EMI⁺][(FH)_{2.3}F]の場合はその逆で、負イオンのみが動くため、正極近傍のイオン総数が増加し、負極近傍のイオン総数が減少するので負極側に曲がる。このように実験結果をうまく説明できた¹⁹⁾。

イオン液体へのEDX測定の適用は、イオン液体そのものの分析のみならず、液中に溶解しているイオンの定量分析も可能であることを見出した。これを利用して、電気化学反応によって生じるイオン濃度のプロファイルの計測を試みた。その為に筆者らは図16に示す電気化学セルを作製した。これは、Ag試料電極の上部が平坦になっており、それとイオン液体の表面が同一面となるように設計してある。セルに[BMI⁺][TFSA⁻]を満たし、これをSEMの真空チャンバに入れて、SEM観察によりAg電極上部とイオン液体表面がマイクロオーダーで平面になっていることを確認した。そしてAg電極にAgが溶解する電位を印加しながらEDX線分析を行ったところ、図17の白いプロットと線で示した濃度プロファイルが得られた。すなわち、電極表面部分ではAg⁺濃度が高く、電極から離れるに連れて濃度が減少するという、電気化学の教科書で見られる典型的な濃度プロファイルが直接

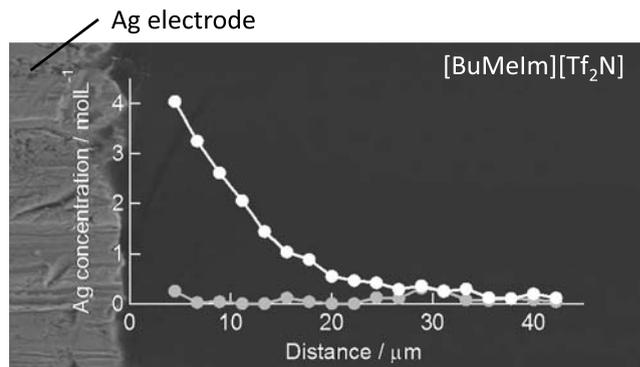


図17 Ag電極を酸化溶解したときの電極近傍におけるAg⁺イオン濃度のEDX線分析結果。灰色線:Ag電極への電位印加前、白線:Ag電極に+0.1 V vs. Agの電位を印加しながら測定。

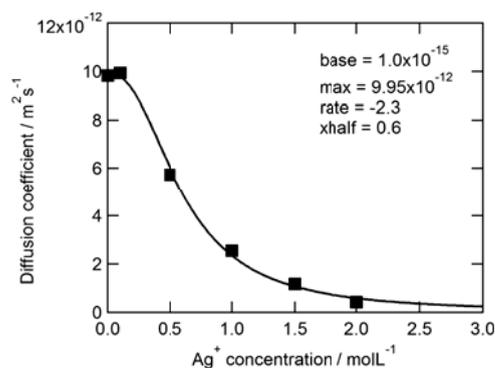


図18 [BMI⁺][TFSA⁻]中のAg⁺の拡散係数のAg⁺濃度による変化のグラフ。

的に計測できた。このように電気化学反応によって生じる濃度プロファイルはエラー関数でシミュレーションすることができるが、残念ながら図17の結果では、電気化学反応で得られる濃度プロファイルを表すエラー関数でフィッティングすることは出来なかった。

図17に示したように、電極近傍では、Ag⁺の濃度は、4 mol L⁻¹にも達している。イオン液体中にイオン液体の構成イオン以外のイオンを溶解し、その濃度を高くするとイオン液体の粘度が上昇することは良く知られている。粘度が上昇すれば液中に溶解したイオンの拡散係数は低下するため、図17の結果はAg電極に近づくに連れて拡散係数が低下することにより、拡散係数が定数であるときに成立するエラー関数ではフィッティングできなかつたと考察できる。そこで拡散係数を変数として扱い、種々な方法で実験結果をフィッティングすることによって、図18に示すイオン液体中でのAg⁺の拡散係数と濃度の関係を描くことに成功した²⁰⁾。

6. おわりに

真空の電子顕微鏡試料室に液体を導入できることは、今までに得られなかった電子顕微鏡画像が得られる可能性がある。生体試料の観察については、試料がどのように見えるかについての報告が出揃ったところである。これからは、この手法

を具体的な研究に用いて、今までに得られなかった研究成果を得られるようになることに大きな期待が寄せられている。

材料科学分野においては、本稿に示したように溶液中における反応の追跡を行うことができる。これは、まさに今までの電子顕微鏡観察法では得ることができなかった結果である。現在、われわれの研究室では、SEMのみならずTEMによる化学反応の観察法を開発しており、化学反応をナノオーダーで観察することに注力している。

イオン液体を導電付与剤、あるいは反応溶液として用いる電子顕微鏡観察法は、従来の方法に取って代わるものとは考えていない。従来法にも長年培われた重要なノウハウがある。それに並んで、イオン液体を用いた電子顕微鏡観察法で新たな電子顕微鏡技術が開発されて行くことが、筆者の願いである。

文 献

- 1) Wilkes, J.S. and Zaworotko, M.J.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 965 (1992)
- 2) Torimoto, T., Tsuda, T., Okazaki, K. and Kuwabata, S.: *Adv. Mater.*, 22, 1196 (2010)
- 3) Kuwabata, S., Tsuda, T. and Torimoto, T.: *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 3177 (2010)
- 4) Kuwabata, S., Kongkanand, A., Oyamatsu, D. and Torimoto, T.: *Chem. Lett.*, 35, 600 (2006)
- 5) 桑畑 進, 鳥本 司, 中澤英子: 顕微鏡, 44, 61-64 (2009)
- 6) Tsuda, T., Mochizuki, E., Kishida, S., Sakagami, H., Tachibana, S., Ebisawa, M., Nemoto, N., Nishimura, Y. and Kuwabata, S.: *Electrochemistry*, 80, 308-311 (2012)
- 7) Biersack, J. and Haggmark, L.: *Nucl. Instrum. Methods*, 174, 257 (1980)
- 8) Tsuda, T., Nemoto, N., Kawakami, K., Mochizuki, E., Kishida, S., Tajiri, T., Kushibiki, T. and Kuwabata, S.: *Chem. Bio. Chem.*, 12, 2547 (2011)
- 9) Yanaga, K., Maekawa, N., Shimomura, N., Ishigaki, Y., Nakamura, Y., Takegami, T., Tomosugi, N., Miyazawa, S. and Kuwabata, S.: *Mycol. Prog.*, 11, 343-347 (2012)
- 10) Dwiranti, A., Lin, L., Mochizuki, E., Kuwabata, S., Takaoka, A., Uchiyama, S. and Fkui, K.: *Microscop. Res. Tech.*, 75, 1113-1118 (2012)
- 11) Ishigaki, Y., Nakamura, Y., Takehara, T., Nemoto, N., Kurihara, T., Koga, H., Nakagawa, H., Takegami, T., Tomosugi, N., Miyazawa, S. and Kuwabata, S.: *Microscop. Res. Tech.*, 74, 415 (2010)
- 12) Ishigaki, Y., Nakamura, Y., Takehara, T., Kurihara, T., Koga, H., Takegami, T., Nakagawa, H., Nemoto, N., Tomosugi, N., Kuwabata, S. and Miyazawa, S.: *Microscop. Res. Tech.*, 74, 1024 (2011)
- 13) 宮澤七郎, 中村澄夫 監修: 花粉の世界をのぞいてみたら, NTS 出版 (2012)
- 14) Torimoto, T., Okazaki, K., Kiyama, T., Hirahara, K., Tanaka N. and Kuwabata, S.: *Appl. Phys. Lett.*, 89, 243117/1 (2006)
- 15) Suzuki, T., Okazaki, K., Suzuki, S., Shibayama, T., Kuwabata, S. and Torimoto, T.: *Chem. Mater.*, 22, 5209-5215 (2010)
- 16) Arimoto, S., Kageyama, H., Torimoto, T. and Kuwabata, S.: *Electrochem. Commun.*, 10, 1901 (2008)
- 17) Arimoto, S., Sugimura, M., Kageyama, H., Torimoto T. and Kuwabata, S.: *Electrochim. Acta*, 53, 6228 (2008)
- 18) Arimoto, S., Oyamatsu, D., Torimoto, T. and Kuwabata, S.: *Chem. Phys. Chem.*, 9, 763 (2008)
- 19) Tsuda, T., Baba, M., Sato, Y., Sakao, R., Matsumoto, K., Hagiwara, R. and Kuwabata, S.: *Chem. Eur. J.*, 17, 11122-11126 (2011)
- 20) Uematsu, T., Han, J-T., Tsuda, T. and Kuwabata, S.: *J. Phys. Chem. C*, 116, 20902 (2012)