

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名「イオン液体と真空技術による革新的ナノ材料創成法の開発」

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名（研究機関名・職名は研究参加期間終了時点）：

研究代表者 桑畑 進（大阪大学大学院工学研究科、教授）

主たる共同研究者

鎌田 香織（東京工業大学資源化学研究所、助教） H19.10～H24.3

今西 哲士（大阪大学大学院基礎工学研究科、准教授）

鈴木 秀士（名古屋大学大学院工学研究科、准教授） H24.5～H.25.3

鳥本 司（名古屋大学大学院工学研究科、教授） H19.10～H.23.3

岡崎 健一（名古屋大学大学院工学研究科、助教） H23.4～H.24.5

3. 研究実施概要

真空中でも蒸発しないイオン液体を、真空を必要とする材料作製装置や分析機器に入れることで、新しいナノ材料創製法と分析方法を開発し、ナノ材料については、その物性調査と活用法についても検討した。4グループの綿密かつ戦略的な共同研究で、5年間にあげた主な成果は、次の通りである。

I. イオン液体と真空技術を組み合わせたナノ材料の創成（桑畑・鈴木グループ）

金属スパッタ装置にイオン液体を入れ、金属のスパッタを行なうことで、金属、合金、金属酸化物のナノ粒子、さらには中空のナノ粒子を合成する方法を開発した。触媒活性のある金属ナノ粒子（Pt, Au, Pd など）については、それらを炭素材料に吸着させる方法を見出し、触媒能を評価した。Pt ナノ粒子については、カーボンナノチューブに吸着させる方法を開発し、燃料電池用酸素還元触媒として高い機能を示すことを明らかとした。

II. 量子ビーム照射によるナノ粒子の合成とパターン形成（今西・桑畑グループ）

金イオンを溶解したイオン液体に電子線またはX線を照射することで、Au 粒子を合成する方法を開発した。そして、このイオン液体をメソポーラスシリコンの細孔中に入れて X 線照射することで、細孔径の粒径を有する Au ナノ粒子の合成に成功した。一方、重合可能なイオン液をシリコン基板に塗布し、収束イオンビーム装置（FIB）や電子ビーム装置（EB）に入れて、ビームをラスタスキャンでパターン走査すると、突き出し構造や橋かけ構造を含む高分子の3次元構造体を短時間で形成することに成功した。同様の方法で金属イオンの還元による金属パターンの形成が可能であることも見出している。

III. イオン液体と電気化学手法を組み合わせたナノ材料およびナノ構造材料の観察

（桑畑・鎌田・今西グループ）

電子顕微鏡の真空試料室にイオン液体を入れ、その中で電気化学反応や熱重合反応を行うことで、反応をリアルタイムで電子顕微鏡観察または EDX 計測できるシステムを作り、種々の反応の解析に使用できるようにした。それらを用いて、金属析出挙動（ムービー）、電気化学反応が作りだす濃度プロファイル、アクチュエータ作動におけるイオン移動、重合反応、金属ナノ粒子の生成と凝集挙動（ムービー）などを調査した。

IV. イオン液体中の反応プロセスの光電子分光測定（桑畑・今西グループ）

光電子分光装置（XPS）中で電気化学反応を行いながら、イオン液体の表面成分を XPS 計測できるシステムを構築し、電位印加によるイオン液体の挙動を調べた。また、IIの X 線照射による Au ナノ粒子の合成については、イオン濃度変化をリアルタイムに検出することで反応速度を見積り、それを基に反応機構を明らかにした。

V. イオン液体を塗布した試料の電子顕微鏡観察（桑畑・鈴木・鎌田グループ）

生体試料にイオン液体をコートまたは浸透させることで、濡れた状態の生体試料を帯電することなく走査型（SEM）および透過型（TEM）電子顕微鏡観察する方法を確立した。そして、医学・生物学分野で電子顕微鏡を用いた研究を行っている全国の研究者へイオン液体を供給するシステムを作り、全く種類の異なる種々の生体試料へのイオン液体適用の可能性とそのメリットについて検証

した。

4. 事後評価結果

4-1. 研究の達成状況及び得られた研究成果（論文・口頭発表等の外部発表、特許の取得状況等を含む）

真空中で不揮発であり、導電性を示すイオン液体を用いた当初の目的であるナノ製造技術について、真空中での計測・観察機器、プロセス機器にイオン液体を持ちこみ、興味ある研究展開を行い、多くの優れた応用を提示したことは高く評価される。具体的には、①イオン液体への金属スパッタにより、種々の金属単体や酸化物ナノ粒子や In_2O_3 中空ナノ粒子が生成された。これらのナノ粒子で、HOPG 固定化 Au による酸化還元反応、Pt 粒子のカーボンや SWCNT 表面への固定化による酸素還元反応、Au-Pd 合金ナノ粒子のエタノール酸化、Au-Pt 合金ナノ粒子のメタノール酸化など種々の高機能が発現させている、② $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ を溶解させたイオン液体への EB 照射により Au ナノ粒子が生成され、塗布した基板への EB や FIB の照射による二次元パターン生成を見出した、③更に、FIB のラスタ照射で三次元の構造体の形成とその機構の解明を行った。本方法は、FIB 照射の重合中に蛍光粒子を入れてコンポジット化すると緑、黄、赤などの励起光の発光を見出し、これには二社の企業が興味を抱いている、④イオン液体の不揮発、導電性の特性を活かし、電気化学的手法を組み合わせ、ポリピロールの酸化還元反応や金属析出反応の in-situ SEM 観察や Ag のイオン液体中への溶出過程の in-situ EDX 分析、イオン液体の重合反応の in-situ TEM 観察などを行い、これらの生成機構を研究した、⑤イオン液体と高分子複合体の板を作製し、電圧印加で動く電気化学アクチュエータの開発と動作機構の解明を行った、⑥ NaAuCl_4 を溶解したイオン液体の TEM による連続観察で、粒子が融合して双晶のナノ粒子が形成する様子がわかった、⑦イオン液体中でメゾポーラスシリカ中での Au ナノ粒子合成を in-situ XPS 測定を行い、シリカ細孔径とほぼ同じサイズの Au ナノ粒子が生成され、しかも高分散し、Au 粒子に CO が吸着することを見出した、そして、特筆されるのは、⑧イオン液体技術のバイオ分野への適用である。従来、TEM や SEM による生物観察の試料作製に 1~2 週間を要していたが、試料にイオン液体を塗布するだけの数秒後に生体試料を“ウェットに近い状態”で電子顕微鏡観察を可能にしたことは、世界的にも画期的な成果であり、新しい分野を切り開いただけでなく、既存分野への波及効果も大きい。この結果、従来法では見えなかったナノ構造も発見された。一部の成果については、既に企業との共同研究が開始されている。本チームは異分野の医学生物学電子顕微鏡技術学会とも連携し、毒性の無いイオン液体の開発も行い、本方法の積極的な展開を図っている。その結果、(1)阪大と染色体の直接 SEM 観察、(2)鳥取大の菌類きのこ遺伝資源研究センターとの「きのこ胞子観察」、(3)茨木第一高校の「ひかりごけ SEM 観察」などの共同研究も行われ、(4)北里大では臨床にも使われ始め、(5)金沢医大との共同研究では、有糸分裂細胞が細胞増殖抑制作用を持つ TGF β 1 が無いときには繊毛を有しているが、TGF β 1 の存在下で鞭毛が取れ、細胞が自由に動き始めることが判明し、これががんの転移の可能性を示唆するなどの具体的成果が出始めている。また、世界初の花粉の写真図鑑が当グループで開発されたイオン液体による手法で撮影されるなど、高く評価される成果を生んでいる。

このように、種々のナノ粒子生成やナノ空間反応場での in-situ 観察から生体試料観察などイオン液体と真空技術を組み合わせ、広範囲な研究が実施された。この「反応がナノレベルで見える」ことは、今後、新物質や材料の創製と反応メカニズムの解明などへの貢献はこれからも多くあると期待される。

学術的な発表は、その質・量とも十分になされ、国内ではイオン液体の特集号を通して認知度を上げ、外国雑誌への招待レビューを受け、高いサイテーション数を得て、新しい分野の発展に寄与した。また啓蒙的な本も出版しており、新聞等への発信も適切に行われたと評価する。

- ① 原著論文（国内 3 件、海外 6 3 件）、その他の著作物・総説、書籍 2 2 件
- ② 学会招待講演（国内会議 1 1 件、国際会議 1 5 件）
- ③ 学会口頭発表（国内会議 5 4 件、国際会議 3 2 件）、ポスター発表（国内会議 9 件、国際会議 3 9 件）
- ④ 国内特許出願（8 件）、海外特許出願（3 件）
- ⑤ 受賞 2 件、新聞報道等 1 3 件

4-2. 研究成果の科学技術や社会へのインパクト、戦略目標への貢献

本研究では、イオン液体に関する深い洞察と、電子顕微鏡や真空技術、合成や触媒反応、バイオ試料の取り扱いなど幅広い取り組みが見事にマッチしており、新しいナノ粒子製造技術としての可能性、電気化学反応や重合反応のナノレベルでのその場観察の実証は大きな貢献であり、得られた成果は、金属ナノ粒子は触媒材料や、将来の原子テクノロジーに可能性を開くものとして大いに期待でき、内外の関連研究と比較して群を抜いている。特に、生体材料試料観察が素人でも直ぐに取り掛かれることを示したことは、未だ世界的には本方法に手が付けられず、我が国が先駆けて牽引している研究として他に類例のない独自の研究成果であり、その独創性は高く評価でき、その科学的、技術的インパクトは極めて大きい。また、本 CREST 研究では、種々の技術の組み合わせからイオン液体の反応基礎研究から種々の応用に関してイオン液体が有する多様性を提示されたが、これらの成果に触発され、研究・開発に携わる人々から全く新しい分野を拓ける可能性と様々な応用が波及的に出てくるのが想定され、今後の本分野研究の広がりが期待される。

社会への還元として、すぐに効果の上がる分野としては、生体試料の顕微鏡観察で、これまで見えなかったものが見えるようになり、新しい発見に繋がる可能性もある。FIB や EB によるパターン生成や三次元構造形成技術は、蛍光発光のコンポジット材料は大変評価できるが、本技術は他のレーザ法に比べて極めて微細性に富んでいるので、これを活かしたナノ構造を創り、効果が示せば、社会に還元できると期待される。

一方、ナノ粒子表面に残存しているイオン液体と触媒作用の関係、最近の成果の Au 粒子がイオン液体に囲われているにも関わらず合体して行く機構、正負のイオンの存在下での電気化学的な挙動、など興味深いテーマがたくさんあるが、今後は基礎研究の更なる深耕のために共同研究の相手を見つけ出すことも一法と考えられる。また、真空下での生体材料観察の素晴らしい成果には賞賛を送るが、もう一方の新規な触媒性を示すナノ粒子類の産業展開を図るとき、イオン液体を用いた方法以外に生成不可なら本方法が量産に対応でき、代替の無いものであり、費用対効果は優れているのかなどに関して明確な回答を有して無いと産業界に革新的な材料が創製できたとは言えない。

4-3. 総合的評価

本 CREST 研究は、当初まだ広く認知されていなかったイオン液体の不揮発性、導電性に着目して、真空内で取り扱える技術を探ることから始まった。その結果、イオン液体を電極としたスパッタによる新規な機能を有するナノ粒子を生成し、電子ビーム照射によるイオン液体内のナノ粒子生成や電気化学反応を TEM、SEM、XPS、EDS などによる in-situ 観察や計測を行い、それに基づく生成反応機構の研究、そして得られたナノ粒子の特に電極触媒性能の実証、EB や FIB 照射によって二次元、三次元のナノ構造を創製し、さらには、生物観察と幅広く研究を展開しており、得られた成果は、本 CREST 研究領域の戦略目標に合致し、「イオン液体ワールド」とも云うべき一つの新学術分野を切り拓いたものとして内外の関連研究と比較して群を抜いている。これは、学術的な発表がその質・量とも十分になされ、国内外に対してイオン液体の認知度を上げ、また啓蒙的な本も出版しており、内外の雑誌からも優れた評価を得、研究代表者のレビュー論文のサイテーション数も多いことから明らかである。本研究でイオン液体の夢ある可能性の一部を明らかにされたことは、今後、本分野の研究参加を加速する大きな波及効果を持っている。当初は電顕観察への応用が目立った成果であったが、継続的なチャレンジによりナノ粒子の作成、ナノパターン作成、生体試料観察への応用など幅広いイオン液体の応用を世界に先駆けて実現したもので、さらに大きな可能性も示唆する高いレベルの成果をあげている。特に、イオン液体の可能性を生体試料観察への適用を研究し、生物、医学の異分野の研究者と学会を巻き込み、新研究分野を創り上げ、医療への適用までもって行ったことは研究代表者の優れた知見とリーダーシップの発揮と高く評価される。

一方、研究成果のユニークさが顕著であるだけに、まだ解明されていないイオン液体の多様な挙動と量子ビーム照射反応などのベースとなっている基礎的な知見を今後とも明らかにする努力を続けて頂きたい。それにより得られる成果を基礎に、この分野の研究の発展が更に期待されるとともに、実用的には、イオン液体中で生成された一連の新機能ナノ粒子の産業への還元を促進されることを期待する所存である。