

「ナノ科学を基盤とした革新的製造技術の創成」  
平成19年度採択研究代表者

桑畑 進

大阪大学大学院工学研究科・教授

## 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

### § 1. 研究実施の概要

本研究課題は、イオン液体と真空技術を組み合わせることによるナノ材料創成を、反応を観察しながら行うことを目的としており、本年度の研究としては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、Ⅱ．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創成、Ⅲ．イオン液体中の反応プロセスの光電子分光測定、Ⅳ．イオン液体を塗布した試料の電子顕微鏡観察、に分類される。いずれの研究においても、以下に示すように着実に進捗しており、今年度は計 18 報の原著論文を発表し、3件の特許出願を行った。

Ⅰ に関しては、昨年度にイオン液体へのスパッタによる単一金属や合金のナノ粒子合成法を確立した。その方法を詳細に検討し、望むサイズのナノ粒子合成法を確立した。また、その類似の方法により、本年度は中空ナノ粒子の合成法の開発に成功した(特許出願済)。さらに、放射線照射による金属のナノ粒子の大量生産法を確立した。イオン液体へのスパッタによって合成したナノ粒子に関しては、炭素系担体に固定することにより、電極触媒として利用する方法を確立した。また、昨年度に、金属イオンを溶解したイオン液体を電子顕微鏡で観察することによる金属ナノ粒子の生成という、新規の発見があった。これを基に、イオンビームおよび電子ビームによる金属や高分子のパターン形成法を確立した。

Ⅱ に関しては、金属の電解析出を電子顕微鏡で観察しながら行う方法については、SEM を用いる方法により、リチウム金属析出の研究を開始した。さらに、電解液中のイオンの濃度プロファイル EDX で調べられることを見出し、その方法論を確立した。いっぽう、TEM による観察しながらの反応については、それを目的としたプローブを完成させ、それが機能することの確認を行った。

Ⅲ に関しては、電気化学反応を行いながら光電子分光測定を行う方法を開発し、それが機能することを調査して、ナノ材料へのイオン液体の配向状態を調べられる段階となった。

Ⅳ に関しては、当研究チーム内に留まらず、生物試料の電子顕微鏡観察を専門とする複数の研究者達と共同研究体制を整え、それぞれの所で得意とする観察技術におけるイオン液体の利用

に関して調査した。そして、SEM については、植物やその組織、動物細胞等の観察に関して、イオン液体によって塗らすことで帯電を全く防ぎ、かつ、濡れた状態でそれらを観察することの意義を見出した。TEM については、固定法とイオン液体による帯電防止を組み合わせることの意義を見出し、また、イオン液体中に浮遊させた生体試料を観察すると、真空にすることによる試料の変形等を避けて、そのままの姿を観察できることを見出した。この方法により、ウィルスの観察等の新規な方法を開発した。

## § 2. 研究実施体制

### (1) 桑畑グループ

① 研究分担グループ長: 桑畑 進 (大阪大学 教授)

② 研究項目

イオン液体と真空技術を組み合わせた単体ナノ材料の創成  
SEM 観察, TEM 観察しながらのナノ材料の電気化学創成法の確立

### (2) 鳥本グループ

① 研究分担グループ長: 鳥本 司 (名古屋大学 教授)

② 研究項目

イオン液体に分散したナノ粒子の構造精密制御法の開発

### (3) 伊藤グループ

① 研究分担グループ長: 伊藤 香 (東京工業大学 助教)

② 研究項目

イオン液体-高分子ハイブリッドによるナノ構造形成とその機能

### (4) 今西グループ

① 研究分担グループ長: 今西 哲士 (大阪大学 准教授)

② 研究項目:

イオン液体と電気化学手法を組み合わせたナノ構造体の創成と反応プロセスの光電子分光測定

### § 3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

#### 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

イオン液体へのスパッタリングによる金属のナノ粒子合成について、スパッタ時の電流、真空度、ならびにイオン液体の種類を変化させて行い、合成されたナノ粒子の大きさにおよぼす影響を調べた。その結果、スパッタ時の電流を増加する、ならびに真空度を下げるにつれて、粒子サイズが大きくなることを見出し、スパッタの速度を増加させることが粒子径を大きくする最大の因子であることをつきとめた<sup>6)</sup>。本法が望むサイズの金属粒子を作製できる手法となり、それによって種々の金属や合金のナノ粒子を作製したところ、インジウムのナノ粒子を合成し、それを加熱することにより、図1に示す中空構造のナノ粒子が合成できることを見出した。これは、インジウム金属のナノ粒子の合成時に、表面に酸化インジウム膜が生成し、加熱によって中のインジウム金属が溶け出すことで生成したことを突き止めた。このような中空ナノ粒子の合成方法は、世界で初めてのものでありゆえ、特許出願を行った(11月11日出願:特願2009-258325)また、金属イオンを溶解したイオン液体にガンマ線や電子線等の放射線を照射することで、金属ナノ粒子を大量に合成できるという新規な手法も開発した<sup>15)</sup>。また、スパッタによる金属ナノ粒子の合成については、イオン液体に限らず、真空中で蒸発しない液晶材料に対しても行えることを見出し、これが、液晶の機能を向上させるのに有効なことを、電子工学専攻の尾崎教授との共同研究で明らかにした<sup>18)</sup>。

イオン液体にスパッタすることで合成した金属ナノ粒子は、炭素系担体に単粒子層で吸着することを、昨年度の研究で見出した<sup>2)</sup>。本年度は吸着させた金属ナノ粒子の電極触媒能を調査したところ、白金ナノ粒子については、従来法によって炭素に吸着させた白金粒子と同等の酸素還元能を有していることを見出した(図2)<sup>7)</sup>。また、金とパラジウムの合金ナノ粒子がエタノール酸化反応に対して非常に高い触媒能を示し、その触媒能は金およびパラジウムそれぞれの単体のナノ粒子の触媒能よりもはるかに高いという、特異的な挙動を明らかにした。金属イオンを溶解したイオン液体を電子顕微鏡観察したところ、還元反応が進行して金属ナノ粒子が生成することを昨年度の研究で見出し<sup>8)</sup>、それを基に金属イオンやモノマー分子を溶解したイオン液体にイオンビームや電子ビームをパターン走査させることによるパターン形成を今年度の研究課題とした。思惑通り、金属イオンやモノマー分子を含むイオン液

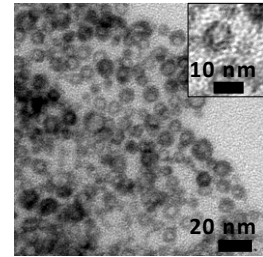


図1 EMI-BF<sub>4</sub>にインジウムをスパッタし、250℃で加熱することにより合成した酸化インジウム中空ナノ粒子。

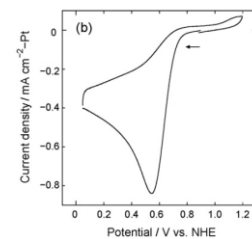


図2 イオン液体+スパッタ法で合成したPtナノ粒子を固定したグラッシーカーボンによる酸素還元反応を示すボルタモグラム。電解液：酸素を飽和させたH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。走査速度 10 mV s<sup>-1</sup>。

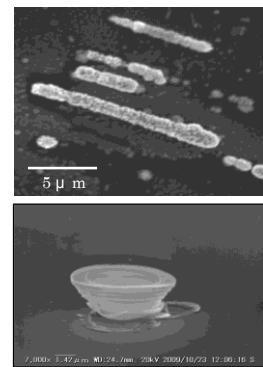


図3 金イオン、またはモノマーを含むイオン液体に、電子ビームまたはイオンビームを照射することによる金パターン(上)と高分子パターン(下)の形成。

体を塗布したシリコンウェハをFIB装置やEB装置の真空チャンバに入れ、ビームのパターン照射を行うことで、金属や高分子のパターンを形成することができた(図3)。種々の条件下で実験を行うことにより、綺麗な金属パターンは電子線照射で形成でき、モノマーを含むイオン液体にイオンビームのパターンを照射することにより、3次元の高分子パターンを形成できることを発見した。この場合、図3のような逆サヤ構造やブリッジ構造のパターンも形成できる世界初の手法ゆえ、PCT 出願を行った(12月4日出願、番号未定)。

## II. 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創成

SEMで観察しながらの電気化学的ナノ材料の創成については、種々の金属析出で手法の完成度を高めている。金属の中でも、特にイオン液体中でのリチウムの還元析出に関して研究を進めている。これは、リチウム二次電池の作製に関して、重要な知見となり得るものである。

TEMで観察しながらの電気化学反応を行うため、それを可能とする試料プローブの開発を行った。これは、試料グリッドに加熱と電圧印加ができるもので、加熱に関してはモノマーの重合による高分子生成の in situ TEM観察に成功している。

## III. イオン液体中の反応プロセスの光電子分光測定

イオン液体中で反応を行いながら光電子分光を行うためのシステムを開発した(図5)。これにより、イオン液体に電場を印加しながら光電子分光を行った。そして、正電位を印加した電極表面にはマイナスイオンの、負の電位を印加した電極表面にはプラスイオンの濃度が多くなることを検知することができ、システムが正常に動作していることが確認された。

## IV. イオン液体を塗布した試料の電子顕微鏡観察

わかめ等の生体試料をイオン液体で塗らせて電子顕微鏡観察すると、濡れた状態で帯電せずに観察出来ることを昨年度の研究で明らかとした。その結果を電子顕微鏡関係の学会やシンポジウムにて発表したところ、生体試料の観察の専門家らに興味を持って頂き、数名の研究者らと共同研究グループを作ることになり、色々な生体試料を観察して情報交換をするようになった。

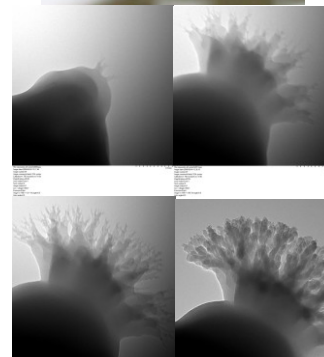


図4 In situ TEM用プローブ(上)とそれを用いたモノマー重合の経時観察(下の4枚の写真)。

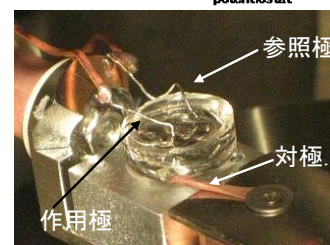
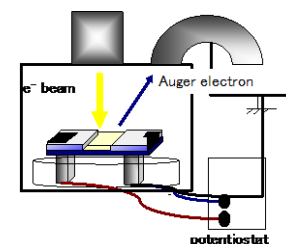


図5 In situ 電気化学光電子分光計測システム。

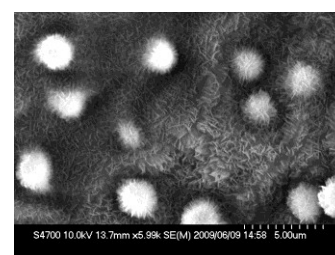


図6 イオン液体を塗布した稲の葉のSEM画像。

主に植物試料を観察しているグループは、稲の葉の表面の観察にイオン液体を塗布することを試みた。稲の葉は非常に高い撥水作用があり、微細な毛が存在することが予測されていたが、脱水と金属蒸着を施す従来の方法では、その予測とは全く異なる画像が得られていた。しかし、イオン液体を塗布した試料を SEM 観察すると、図6のように、全面に毛が存在する表面状態が観察でき、イオン液体を用いることの有効性が確かめられた。その他、脱水作用や金属蒸着で状況が変わってしまう、さまざまな植物や動物の組織、細胞等の SEM 観察により、イオン液体が生体試料観察に適した帯電防止剤であることが確かめられた。また、TEM 観察については、桑畑グループでのウイルス観察にイオン液体を用いており、図7に示すようにヘルペスウイルスを明確に観察できることを見出した。この形状は、ヘルペスウイルスをクライオ TEM で観察されたものと全く同じであり、高い技術と長時間を要するクライオ TEM に比べて、簡便にウイルス観察を可能にする手法になりそうである。

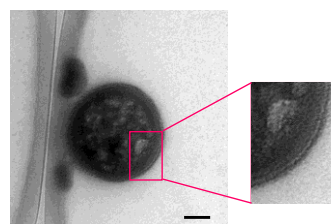


図7 イオン液体を塗布した稲の葉の SEM 画像。

## § 4. 成果発表等

### (4-1) 原著論文発表

#### ● 論文詳細情報

- (1) “Small-Angle X-ray Scattering Study of Au Nanoparticles Dispersed in the Ionic Liquids 1-Alkyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate”, Yoshikiyo Hatakeyama, Maimi Okamoto, Tsukasa Torimoto, Susumu Kuwabata, and Keiko Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, 113, 3917-3922 (2009). DOI: 10.1021/jp807046u
- (2) “Thermally Induced Self-assembly of Gold Nanoparticles Sputter-deposited in Ionic Liquids on Highly Ordered Pyrolytic Graphite Surfaces”, Ken-ichi Okazaki, Tomonori Kiyama, Toshimasa Suzuki, Susumu Kuwabata, and Tsukasa Torimoto, *Chem. Lett.*, 38, 330-331 (2009). doi:10.1246/cl.2009.330
- (3) “Electrochemical Deposition of Gold Frame Structure on Silver Nanocubes”, Ken-ichi Okazaki, Jun-ichi Yasui, and Tsukasa Torimoto, *Chem. Commun.*, 2917-2919 (2009). DOI: 10.1039/b901469a
- (4) “Stacked-Structure-Dependent Photoelectrochemical Properties of CdS Nanoparticle / Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheet Multilayer Films Prepared by Layer-by-layer Accumulation”, Tatsuya Kameyama, Ken-ichi Okazaki, Katsuhiko Takagi, and Tsukasa Torimoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 5369-5376 (2009). DOI: 10.1039/b902023c
- (5) “A Facile Synthesis of AuAg Alloy Nanoparticles Using a Chemical Reaction Induced by Sputter Deposition of Metal onto Ionic Liquids”, Toshimasa Suzuki, Ken-ichi Okazaki, Tomonori Kiyama, Susumu Kuwabata, and Tsukasa Torimoto, *Electrochemistry*, 77, 636-638 (2009).

- (6) “Electrocatalytic Activity of Platinum Nanoparticles Synthesized by Room-Temperature Ionic Liquid-Sputtering Method”, Tetsuya Tsusa, Takasuke Kurihara, Yasunori Hoshino, Tomonori Kiyama, Ken-ichi Ken-ichi Okazaki, Tsukasa Torimoto, and Susumu Kuwabata, *Electrochemistry*, 77, 693–695 (2009).
- (7) “Formation of Au nanoparticles in ionic liquid by electron beam irradiation”, Akihito Imanishi, Masaaki Tamura and Susumu Kuwabata, *Chem. Commun.* (2009)1775–1777. DOI: 10.1039/b821303h
- (8) “Efficient solar water splitting with a composite “n-Si/p-CuI/n-i-p a-Si/n-p GaP/RuO<sub>2</sub>” semiconductor electrode”, Satoshi Yamane, Naomichi Kato, Shinji Kojima, Akihito Imanishi, Shunsuke Ogawa, Norimitsu Yoshida, Shuichi Nonomura, Yoshihiro Nakato, *J. Phys. Chem. C*, 113, 14575–14581(2009). DOI: 10.1021/jp904297v
- (9) “Pretreatment Dependence of Adsorption Properties of Merocyanine Dye at Rutile (110) and (100) TiO<sub>2</sub> Surfaces studied by C K-edge NEXAFS”, Akihito Imanishi, Hidenori Suzuki, Naomichi Ohashi, Hiroshi Kondoh, Toshiaki Ohta and Yoshihiro Nakato, *J. Phys. Chem. C*, 113, 17254–17261 (2009). DOI: 10.1021/jp904993u
- (10) “Charge recombination kinetics at an in situ chemical bath-deposited cds/nanocrystalline TiO<sub>2</sub> interface,” Tachibana, Y.; Umekita, K.; Otsuka, Y.; Kuwabata, S., *J. Phys. Chem. C*, 113(16), 6852–6858 (2009). DOI: 10.1021/jp809042z
- (11) “Tuning of the fluorescence wavelength of CdTe quantum dots with 2 nm resolution by size selective photoetchng,” Uematsu, Taro; Kitajima, Hiroyuki; Kohma, Takuya; Torimoto, Tsukasa; Tachibana, Yasuhiro; Kuwabata, Susumu, *Nanotechnology*, 20(21), 215302 (2009). DOI: 10.1088/0957-4484/20/21/215302
- (12) “Functionalized Room-Temperature Ionic Liquids for Lithium Secondary Battery Electrolyte Materials,” Seki, S., Kihira, N.; Kobayashi, T.; Kobayashi, Y.; Mita, Y.; Takei, K.; Miyashiro, H.; Kuwabata, S., *Electrochemistry*, 77 (8), 690–692 (2009).
- (13) “Organic conducting wire formation on a TiO<sub>2</sub> nanocrystalline structure: Towards long-lived charge separated systems,” Tachibana, Y.; Makuta, S.; Otsuka, Y.; Terao, J.; Tsuda, S.; Kambe, N.; Seki, S.; Kuwabata, S., *Chem. Commun.* (29), 4360–4362 (2009). DOI: 10.1039/b905690d
- (14) “Gold nanoparticles prepared with a room-temperature ionic liquid-radiation irradiation method,” Tsuda, T., Seino, S., Kuwabata, S., *Chem. Commun.* (44), 6792–6794 (2009). DOI: 10.1039/b914759d
- (15) “Oxygen reduction catalytic ability of platinum nanoparticles prepared by room-temperature ionic liquid-sputtering method,” Tsuda, Tetsuya; Yoshii, Kazuki; Torimoto, Tsukasa; Kuwabata, Susumu, *Journal of Power Sources*, in press (web-published). DOI: 10.1016 / j.jpowsour. 2009. 11. 027. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.027
- (16) “Size Control and Immobilization of Gold Nanoparticles Stabilized in an Ionic Liquid on Glass Substrates for Plasmonic Applications”, Tatsuya Kameyama, Yumi Ohno, Takashi Kurimoto, Ken-ichi Okazaki, Taro Uematsu, Susumu Kuwabata and Tsukasa Torimoto, *Phys. Chem. Chem.*

Phys., 12, (2010), 1804-1811. DOI: 10.1039/b914230d

(17) “Nanoparticle-Dispersed Liquid Crystals Fabricated by Sputter Doping,” Yoshida, Hiroyuki; Kawamoto, Kosuke; Tsuda, Tetsuya; Fujii, Akihiko; Kuwabata, Susumu; Ozaki, Masanori, *Adv. Mater.*, (2009), 22(5), 622-626. DOI: 10.1002/adma.200902831

(18) “種々の操作電子顕微鏡を用いたイオン液体中での電極表面その場観察技術.” 有本聡; 蔭山仁志; 佐藤雄一; 幕田悟史; 津田哲哉; 桑畑 進; 鳥本 司, *表面科学* (2009), 30(7), 368-373 .

(19) Nanoparticle-Stabilized Cholesteric Blue Phases., Yoshida, Hiroyuki; Tanaka, Yuma; Kawamoto, Kosuke; Kubo, Hitoshi; Tsuda, Tetsuya; Fujii, Akihiko; Kuwabata, Susumu *Applied Physics Express* (2009), 2(12), 121501/1-3. DOI: 10.1143/APEX.2.121501

(20) Fundamental Research on Biomedical Application of Al-Mo-Ti Alloy Electrodeposited from AlCl<sub>3</sub> 1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride Melt, Tsuda, Tetsuya; Arimoto, Satoshi; Kuwabata, Susumu, *Transactions of Material Research Society of Japan* (2010), 35(1), 43-46.

(21) “室温イオン液体と真空技術を用いたナノテクノロジー.”, 津田哲哉; 清野智史; 櫛引 俊宏; 岡崎健一; 鳥本 司; 桑畑 進. *溶融塩および高温化学* (2010), 53(1), 27-34

#### (4-2) 知財出願

① 平成21年度特許出願件数(国内 2件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 3件)