

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、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．量子ビーム照射によるナノ粒子の合成とパターン形成、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、Ⅳ．イオン液体中の反応プロセスの光電子分光測定、Ⅴ．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報の原著論文を公表し、1件の特許出願を行った。

Ⅰ に関しては、イオン液体へのスパッタによる金属のナノ粒子合成法を利用し、金属に加えて金属酸化物の合成、ならびに中空のナノ粒子の合成も成功した。そして、触媒能を有するナノ粒子については、炭素系担体に固定する方法を考案し、さらに、カーボンナノチューブ表面にナノ粒子を固定する方法へと展開し、その電極触媒能を確認した。Ⅱ については、イオンビーム照射でモノマーの重合を行うことによる3次元パターンの形成法を確立し、その解像度も着実に上げている。Ⅲ に関しては、電気化学反応やモノマー重合反応を行いながら、SEM、TEM の観察をすすめる技術を向上させて、具体的な反応を取り扱えるようになってきた。Ⅳ に関しては、特にイオン液体中における金属イオンの存在分布を調べる手法を確立し、それと金属析出との関係について調査した。Ⅴ については、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を行い、植物、動物組織、細胞、ウイルス等、幅広い観察を行うことにより、それぞれの試料に適したイオン液体の選択法について調査している。

## §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 (大阪大学大学院工学研究科、教授)

② 研究項目

・イオン液体と真空技術を組み合わせたナノ単体材料の創成と真空計測

### (2)「鳥本」グループ

① 研究分担グループ長: 鳥本 司 (名古屋大学大学院工学研究科、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と機能材料への応用

### (3)「伊藤」グループ

① 研究分担グループ長: 伊藤 香織 (東京工業大学資源化学研究所、助教)

② 研究項目

・イオン液体—高分子ハイブリッドのナノ構造構築と機能化

### (4)「今西」グループ

① 研究分担グループ長: 今西 哲士 (大阪大学大学院基礎工学研究科、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

イオン液体への金属スパッタによる金属ナノ粒子の合成について、今年度は種々の金属のスパッタを試み、表1に示すように種々の合金や中空のナノ粒子が生成することを確認した<sup>1),2),4),7)</sup>。また、W, Mo, Nb, Tiの金属をイオン液体にスパッタした場合、生成したナノ粒子をXPSで調べるとそれぞれの金属の酸化物ナノ粒子が合成されることが解った<sup>3)</sup>。これら合成したナノ粒子について、活用方法についても検討した。

金属や合金のナノ粒子は、種々の利用法があり、燃料電池等の電極触媒としての利用は非常に重要な研究課題となっている。イオン液体に分散したナノ粒子は、カーボン電極やカーボン粉末等の炭素材料に接触させて加熱すると、炭素材料に強く吸着することをすでに見出している<sup>8),11)</sup>。さらに、白金ナノ粒子を分散させたイオン液体にカーボンナノチューブ(CNT)を入れて攪拌し加熱することにより、CNT表面に多量のPtナノ粒子が吸着することを見出した(図1)。これをナフィオンと混合し、炭素電極に塗りつけて酸素還元触媒能を調べたところ、市販の燃料電池用Pt-カーボン電極触媒より高い触媒能を示した。また、Au, Pd, ならびにPd-Au合金のナノ粒子をイオン液体へのスパッタにより合成し、炭素電極表面に吸着させてエタノール酸化の電極触媒能を調査した。その結果、Au, Pdそれぞれ単独のナノ粒子より、合金ナノ粒子が最も触媒能が高いことを見出した(図2)。

表1イオン液体へのスパッタにより合成した金属ナノ粒子

金属	合成目的
Au	イオン液体-スパッタ法によるナノ粒子合成法の確立
Au-Ag 合金	合金ナノ粒子合成法の確立
Pt	電極触媒(酸素還元)
Pd	鈴木-宮浦カップリング用触媒
Au-Pd 合金	電極触媒(エタノール酸化)
Au-Cu 合金	結晶構造転移の調査
In, InO <sub>2</sub>	ナノ中空粒子の合成

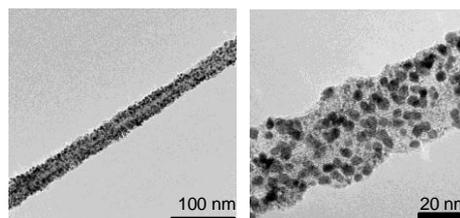


図1 Pt ナノ粒子を吸着させたカーボンナノチューブのTEM像。

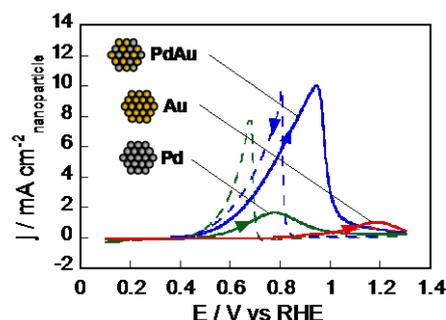


図2 Au, Pd, ならびにPdAu合金ナノ粒子によるエタノール酸化反応のサイクリックボルタモグラム。

#### 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

昨年度、金イオンを溶解したイオン液体やアリール基を有するモノマーを含むイオン液体をSi基板に塗り、それへ集束イオンビーム(FIB)や電子ビーム(EB)を照射すると、パターンを形成できることを見出した。特にアリール基を有するモノマーの重合の場合、3次元のパターンを生成できることを見出した。本年度は、それをより高い精度で制御する方法を検討した。

図3は、「Osaka」というパターンを、イオンビームのラス  
 タスキャンで70と210のスキャン数により作製したもので  
 ある。これより、パターンの高さはスキャン数に比例して  
 大きくなることが明らかとなった。そこで、スキャンを繰り  
 返すことでパターンの高さを増加させる際に、描画図形  
 の大きさや形状を変えることにより種々の3次元パター  
 ンの形成を試みたところ、図4のように逆さや、ブリッジなど、  
 意図する形状の3次元パターンを自由に作製できる手法  
 を確立した。

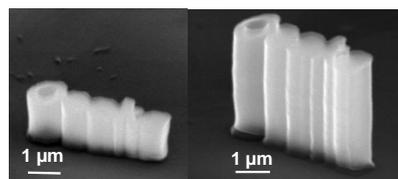


図3 スキャン数70(左)、210(右)  
 で作製した3次元パターン。

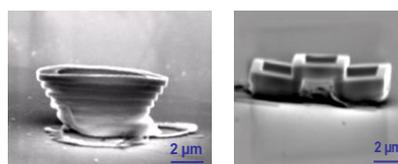


図4 種々の形状の3次元パターン。

### 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

これまでの研究で確立した、イオン液体中での電気化  
 学的反応を電子顕微鏡で観察する技術<sup>9),10),16)</sup>の実用  
 的な利用として、リチウム二次電池の開発に必要なリチウ  
 ム金属の電解析出のSEM観察を行った。Li<sup>+</sup>イオンを含  
 むEMI-FSA中でNi電極表面へのLi析出の様子を  
 SEMで観察した結果を図5に示す。実際は動画で記録  
 しており、図5はそこから抜き出した写真ゆえ、少し解像  
 度が落ちている。FSA<sup>-</sup>イオン存在下では、Liはデンドリ  
 マー形状になりにくい事が知られているが、それを示す  
 結果が得られた。

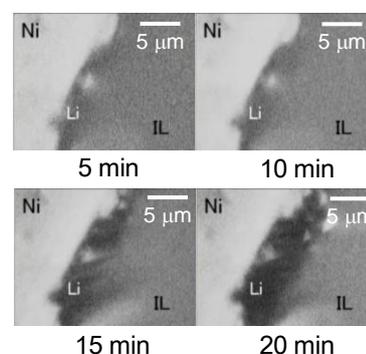


図5 Li<sup>+</sup>を含むEMI-FSA中のLi  
 金属析出のin situ電気化学SEM  
 観察。

### IV. イオン液体中の反応プロセスの光電子分光測定

Ag<sup>+</sup>を溶解したイオン液体のXPS計測により、液体表面におけるAg<sup>+</sup>の濃度が、液中のAg<sup>+</sup>  
 濃度より高いことが解った。そのような表面濃縮作用があれば、Ag<sup>+</sup>の電解還元反応を行えば、  
 液表面に沿って反応が起こる可能性がある。そこで、それを実際に行って、液表面金属析出を  
 行うことに成功した。

### V. イオン液体を塗布した試料の電子顕微鏡観察

イオン液体をコートすることによる細胞の観察で、今年度の  
 特筆すべき成果を図6に示す。培養した人の肺上皮細胞  
 (A549細胞)にイオン液体(EMI-BF<sub>4</sub>)をコートしてSEM観察  
 した結果である<sup>17)</sup>。細胞表面には、数多くの微絨毛が観察され、  
 その中には細胞間を橋がけしているものもあることが観察されて  
 いる。このような細胞の相互作用の様子をSEM観察によってこ  
 れほどクリアに観察されたのは、これが初めての例である。

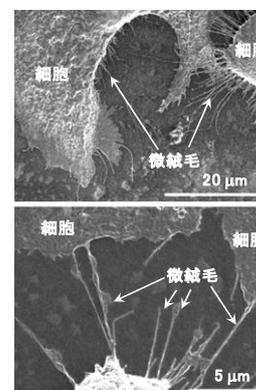


図6 EMI-BF<sub>4</sub> コートした、  
 A549細胞のSEM画像。

#### §4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Tetsuya Sasamura, Ken-ichi Okazaki, Ryuta Tsunoda, Akihiko Kudo, Susumu Kuwabata, and Tsukasa Torimoto, “Immobilization of ZnS-AgInS<sub>2</sub> Solid Solution Nanoparticles on ZnO Rod Array Electrodes and Their Photoresponse with Visible Light Irradiation”, *Chem. Lett.*, 39, 619-621 (2010). DOI:10.1246/cl.2010.619.
2. Tatsuya Kameyama, Takaaki Osaki, Ken-ichi Okazaki, Tamaki Shibayama, Akihiko Kudo, Susumu Kuwabata and Tsukasa Torimoto “Preparation and Photoelectrochemical Properties of Densely Immobilized Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Nanoparticle Films”, *J. Mater. Chem.*, 20, 5319-5324 (2010). DOI: 10.1039/c0jm00454e.
3. Toshimasa Suzuki, Shushi Suzuki, Yousuke Tomita, Ken-ichi Okazaki, Tamaki Shibayama, Susumu Kuwabata, and Tsukasa Torimoto, “Fabrication of Transition Metal Oxide Nanoparticles Highly Dispersed in Ionic Liquids by Sputter Deposition”, *Chem. Lett.*, 39, 1072-1074 (2010). DOI:10.1246/cl.2010.1072.
4. Toshimasa Suzuki, Ken-ichi Okazaki, Shushi Suzuki, Tamaki Shibayama, Susumu Kuwabata, and Tsukasa Torimoto\*, “Nanosize-Controlled Syntheses of Indium Metal Particles and Hollow Indium Oxide Particles via the Sputter Deposition Technique in Ionic Liquids”, *Chem. Mater.*, 22, 5209-5215 (2010). DOI:10.1021/cm101164r.
5. Haimei Liu, Akihito Imanishi, Wensheng Yang, Yoshihiro Nakato, “Enhancement of photocurrents due to the oxidation of water and organic compounds at BiZn<sub>2</sub>VO<sub>6</sub> particulate thin film electrodes by treatment with a TiCl<sub>4</sub> solution”, *Electrochimica Acta*, vol. 55, pp.4130-4136, 2010 (DOI: doi:10.1016/j.electacta.2010.02.083)
6. Tetsuya Tsuda, Taiki Sakamoto, Takayuki Nose, Satoshi Seino, Akihito Imanishi, Taro Uematsu, and Susumu Kuwabata, “Irradiation-Induced Metal Nanoparticles in Room-Temperature Ionic Liquid”, *ECS Transactions*, vol. 33, pp. 543-554, 2010
7. Tsuda, Tetsuya; Arimoto, Satoshi; Kuwabata, Susumu. Fundamental Research on Biomedical Application of Al-Mo-Ti Alloy Electrodeposited from AlCl<sub>3</sub>-1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride Melt. *Transactions of Material Research Society of Japan*, 35(1), 43-46 (2010).
8. Tsuda, Tetsuya; Yoshii, Kazuki; Torimoto, Tsukasa; Kuwabata, Susumu. Oxygen-reduction catalytic ability of platinum nanoparticles prepared by room-temperature ionic liquid-sputtering method. *Journal of Power Sources*, 195(18), 5980-5985(2010). DOI: 10.1016/j.jpowsour.
9. Tsuda, Tetsuya; Sato, Yuichi; Kuwabata, Susumu. *Electroanalytical Chemistry in*

- Polymer-RTIL composite with an in situ Electrochemical SEM System. ECS Transactions, 25(39), 73-84 (2010).
10. Kuwabata, Susumu; Kondo, Koshiro; Tsuda, Tetsuya. Scanning Electron Microscope Observation of Concentration Profile in Ionic Liquid Caused by Electrochemical Reactions. ECS Transactions, 25(39), 15-22 (2010).
  11. Yoshii, Kazuki; Tsuda, Tetsuya; Torimoto, Tsukasa; Kuwabata, Susumu. Carbon Composite with Pt Nanoparticles Prepared by Room-Temperature Ionic Liquid-Sputtering Method. ECS Transactions, 33(7), 127-133 (2010).
  12. Tatsuya Kameyama, Yumi Ohno, Takashi Kurimoto, Ken-ichi Okazaki, Taro Uematsu, Susumu Kuwabata and Tsukasa Torimoto "Nanoparticles Stabilized in an Ionic Liquid on Glass Substrates for Plasmonic Applications", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, (2010), 1804-1811. DOI: 10.1039/b914230d
  13. Uematsu, T., Doi, T., Torimoto, T., Kuwabata, S. , Preparation of Luminescent AgInS<sub>2</sub>-AgGaS<sub>2</sub> solid solution nanoparticles and their optical properties 2010 Journal of Physical Chemistry Letters 1 (22), pp. 3283-3287 DOI: 10.1021/jz101295w
  14. Hagiwara, H., Sasaki, H., Tsubokawa, N., Hoshi, T., Suzuki, T., Tsuda, T., Kuwabata, S. Immobilization of Pd on nanosilica dendrimer as SILC: Highly active and sustainable cluster catalyst for suzuki-miyaura reaction, 2010 Synlett (13), pp. 1990-1996 DOI: 10.1055/s-0029-1219816
  15. Tsuda, T., Boyd, L.E., Kuwabata, S., Hussey, Electrochemistry of copper(I) oxide in the 66.7-33.3 mol % urea-choline chloride room-temperature eutectic melt C.L. 2010 Journal of the Electrochemical Society 157 (8), pp. F96-F103 DOI: 10.1149/1.3377117
  16. “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; 榎引 俊宏; 岡崎健一; 鳥本 司; 桑畑 進. 熔融塩および高温化学 (2010), 53(1), 27-34
  17. Ishigaki, Yasuhito; Nakamura, Yuka; Takehara, Teruaki; Nemoto, Noriko; Kurihara, Takayuki; Koga, Hironori; Nakagawa, Hideaki; Takegami, Tsutomu; Tomosugi, Naohisa; Miyazawa, Shichirou; Kuwabata, Susumu, "Ionic Liquid Enables Simple and Rapid Sample Preparation of Human Culturing Cells for Scanning Electron Microscope Analysis," *Microscop. Res. Tech.*, Web Published (2010). DOI: 10.1002/jemt.20924
  18. Yoshiro Oda, Koji Hirano, Kazuki Yoshii, Susumu Kuwabata, Tsukasa Torimoto, and Masahiro Miura, “Palladium Nanoparticles in Ionic Liquid by Sputter Deposition Technique as Catalysts forSuzuki-Miyaura Coupling in Water” *Chem.Lett*, 39, (10), 1069-1071 (2010). DOI: 10.1246/cl.2010.1069

(4-2)知財出願

- ① 平成22年度特許出願件数(国内 1 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 4 件)