

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. 研究実施体制

(1)「桑畑」グループ

① 研究代表者: 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)「岡崎」グループ

① 主たる共同研究者: 岡崎 健一 (名古屋大学大学院工学研究科、助教)

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 主たる共同研究者: 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 主たる共同研究者: 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

§ 2. 研究実施内容

(2-1) 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、2種類の金属を逐次的にスパッタすることによるコアシェル構造ナノ粒子の合成法を確立した。例えばイオン液体(EMI-BF₄)にまずAuをスパッタし、続いてInをスパッタしたものをTEMで観察すると、図1のような画像が得られた。観察された格子縞の間隔を正確に測定すると、コアのそれはAu(111)面に対応する0.24 nmであり、シェルのそれはIn₂O₃の(110)面に対応する0.27 nmであった。この結果およびXPS測定の結果等より、得られたナノ粒子がAuコア/In₂O₃シェルのナノ粒子であることが解った。同様の方法によって、Ptコア/In₂O₃シェルのナノ粒子の合成にも成功した。そこで、得られたナノ粒子をグラッシーカーボン電極表面に担持して、酸素還元反応の電極触媒能を調査したところ、図2に示すようにPt粒子を担持した電極より大きな還元電流が得られた。すなわち、In₂O₃シェルは電導性を有していること、ならびに酸素ガスはIn₂O₃シェルを通りぬけてPt表面で反応が起こることが明らかになった。この結果は、酸素還元反応の際に、触媒のPtによる炭素劣化を防止できる事を示唆しており、詳細については今後調査を行っていく。

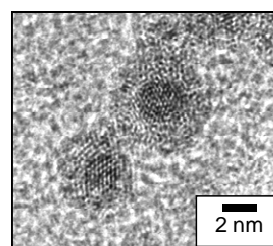


図1 Au コア/In₂O₃ シェル構造ナノ粒子の高分解能TEM像。

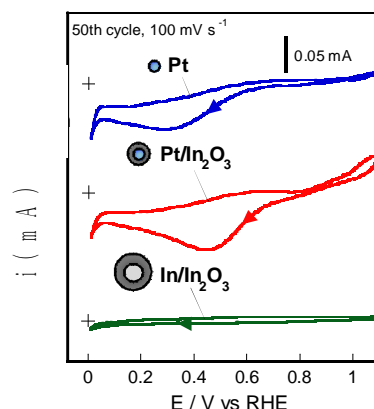


図2 Pt, Pt/In₂O₃, In/In₂O₃ を担持したGC電極の酸素飽和電解液中でのサイクリックボルタモグラム。

(2-2) 量子ビーム照射によるナノ粒子の合成とパターン形成

アリル基を有するモノマーへ集束イオンビーム(FIB)を照射することで重合を行うと、3次元のパターンを形成できることをこれまでの研究で見出してきた。しかも、ラスタースキャン照射であっても図3に示すような突き出し構造といった複雑な構造がスキャンの方向とは関係なく形成できることは、FIBの基本原則から考えると理解できない現象である。そこで、種々の条件で種々のパターンを形成させることにより、複雑3次元パターンの形成機構について考察したところ、図4に示すスキームのような機構が有力であることが解った。すなわち、イオン液体にFIBを照射すると、イオン液体の表面に高分子が生成し、スキャンを繰り返すことによってその厚みが増加し、やがてはSi基板まで達す

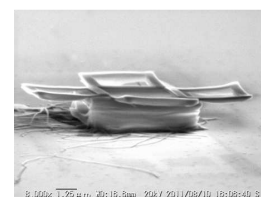


図3 アリルメチルイミダゾリウム-TFSA へのFIB照射による3次元パターン形成。

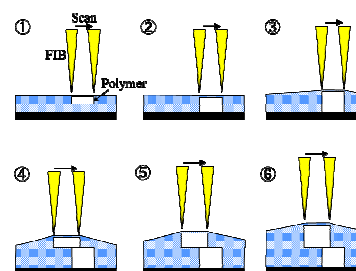


図4 パターン形成の機構。

る(①、②)。さらにスキャンを繰り返せば、今度は高分子の高さが増加し、イオン液体はその表面張力で高分子の表面を覆うことができる。その状態で元の高分子とは重なりつつ、違う位置にFIBをスキャンすると、重なった部分が融着して高分子が形成され、スキャンを繰り返すとその厚みが増加する(④～⑥)。このような仕組みによって、突き出し構造やブリッジ構造の形成が可能となっていると推察される。今後、この機構の妥当性について調査する。

(2-3) 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

イオン液体と高分子を複合することで作るイオン液体-高分子ゲル膜の表裏に金箔を付けて作成される電気化学アクチュエータの研究が幅広く行われている(図5)。しかし、その動作原理についてはまだ明らかにされていなかった。そこで、このアクチュエータを走査型電子顕微鏡(SEM)の中に入れ、エネルギー分散X線分光法(EDX)で金箔付近のイオンの動きを調べることによって、動作機構を明らかにすることができた。

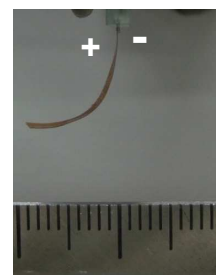


図5 イオン液体-高分子ゲルを金箔で挟んで作ったアクチュエータ。

(2-4) イオン液体中の反応プロセスの光電子分光測定

X線光電子分光法(XPS)は、試料にX線を照射する計測法であるが、金属イオンが溶解したイオン液体にX線を照射すると、金属ナノ粒子が生成することを見出した。この現象を利用して、金属ナノ粒子の形成過程をXPSで調べる技法を開発するとともに、光や電子を通過させない物質の中に金属ナノ粒子を生成させるという、新規のナノ粒子複合材料の合成方法を開発した。

(2-5) イオン液体を塗布した試料の電子顕微鏡観察

イオン液体を用いることによって、生体試料を濡れた状態で電子顕微鏡観察できる技術は、利用する人が全国でどんどん増えており、その真価が認められるようになってきた。試料のバリエーションも広がっており、たとえば図6はマウスの胎児のSEM像であり、固定・乾燥したものでは決して解らない詳細な構造が明確に観察することができている。

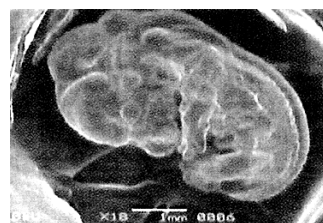


図6 マウスの胎児をイオン液体処理して観察したSEM像。

全国的なプロジェクトとして、花粉の電子顕微鏡観察アトラスの作成が挙げられる。これは、2012年8月に開催される国際花粉学会に向けて出版することが目的で、180種類以上の花粉を、全国の20人以上の研究者が手分けして電顕写真撮影を行っている。この試料作成には、真空でも花粉の元の形が保たれるイオン液体処理法を施しており、イオン液体を用いることによって初めて可能となったプロジェクトである。

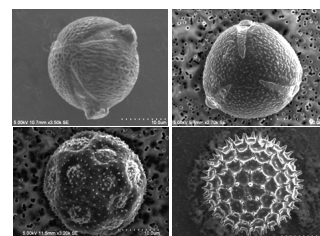


図7 イオン液体処理をしたリンドウ(左上) ハナミズキ(右上)、アネモネ(左下)、アサガオ(右下)の花粉のSEM像。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

● 論文詳細情報

1. Tatsuya Kameyama, Yumi Ohno, Ken-ichi Okazaki, Taro Uematsu, Susumu Kuwabata, Tsukasa Torimoto, “Surface-plasmon-enhanced Photocurrent Generation of CdTe Nanoparticle/Titania Nanosheet Composite Layers on Au Particulate Films”, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 221, 244-249, 2011 (DOI: 10.1016/j.jphotochem.2011.03.013).
2. Shushi Suzuki, Yasuhiro Ohta, Takashi Kurimoto, Susumu Kuwabata, and Tsukasa Torimoto, “Modulating the Immobilization process of Au nanoparticles on TiO₂(110) by Electrostatic Interaction Between the Surface and Ionic Liquids”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 13585–13593, 2011 (DOI: 10.1039/c1cp20814d).
3. Meilin Dai, Ken-ichi Okazaki, Akihiko Kudo, Susumu Kuwabata, Tsukasa Torimoto, “One-Pot Synthesis of Water-Soluble Nanoparticles of ZnS-AgInS₂ Solid Solution with Controllable Photoluminescence”, *Electrochemistry*, 79, 790-792, 2011.
4. Tetsuya Sasamura, Ken-ichi Okazaki, Akihiko Kudo, Susumu Kuwabata and Tsukasa Torimoto, “Photosensitization of ZnO Rod Electrodes with AgInS₂ Nanoparticles and ZnS-AgInS₂ Solid Solution Nanoparticles for Solar Cell Application”, *RSC Adv.*, 2, 552-559, 2012 (DOI: 10.1039/c1ra00423a).
5. H. Komiyama, T. Iyoda, and K. Kamata, “Perpendicularly Oriented Cylinder Nanostructure of Liquid Crystalline Block Copolymer Film on Si Substrate with Various Surface Wettability”, *Chemistry Letters* 41, 110-112 (2011). (DOI:10.1246/cl.2012.110)
6. H. Komiyama, T. Iyoda, and K. Kamata, “Polypyrrole Nanowire Array with High Aspect Ratio Fabricated by Block-Copolymer-Templated Electropolymerization”, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 1312, mrsf10-1312-jj03-02 (2011). (DOI: 10.1557/opl.2011.507)
7. W. Zou, Y. Wang, Z. Wang, A. Zhou, J.-Z. Li, A. Chang, Q. Wang, M. Komura, K. Ito, T. Iyoda, “Solvent Induced Formation of an Ordered Nanorod Array of Gold/Polymer Composite by Block Copolymer Film Templating”, *Nanotechnology* 22, 335306 (2011). (DOI:10.1088/0957-4484/22/33/335301)
8. Etsushi Tsuji, Akihito Imanishi, Ken-ichi Fukui, Yoshihiro Nakato, “Electrocatalytic Activity of Amorphous RuO₂ Electrode for Oxygen Evolution in an Aqueous Solution”, *Electrochimica Acta*, vol. 56, pp.2009–2016, 2011 (DOI:10.1016/j.electacta.2010.11.062)

9. Etsushi Tsuji, Ken-ichi Fukui and Akihito Imanishi, "In-situ MIR-IR Observation of Peroxo Species on Anatase TiO₂ Particle during Oxygen Photoevolution Reaction", *Electrochemistry*, vol. 79, 787-789, 2011
10. Akihito Imanishi, Shinobu Gonsui, Tetsuya Tsuda, Susumu Kuwabata, Ken-ichi Fukui, "Size and shape of Au nanoparticles formed in ionic liquids by electron beam irradiation", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, 14823 – 14830, 2011 (DOI: 10.1039/c1cp20643e)
11. Kazuhide Kamiya, Etsushi Tsuji, Akihito Imanishi, Kazuhito Hashimoto, Shuji Nakanishi, "Bistability in the surface dipole of silicon grafted with copper nanoparticles: an in-situ electrochemical MIR-FTIR study *Electrochemistry Communications*", *Electrochem. Commun.*, vol. 13, 1447-1450, 2011 (DOI:10.1016/j.elecom.2011.09.027)
12. Tetsuya Tsuda, Taiki Sakamoto, Yoshitomo Nishimura, Satoshi Seino, Akihito Imanishi and Susumu Kuwabata, "Various metal nanoparticles produced by accelerated electron beam irradiation of room-temperature ionic liquid", *Chem. Commun*, vol. 48, 1925-1927, 2012(DOI: 10.1039/c2cc16183d).
13. Yasuhito Ishigaki, Yuka Nakamura, Teruaki Takehara, Noriko Nemoto, Takayuki Kurihara, Hironori Koga, Hideaki Nakagawa, Tsutomu Takegami, Naohisa Tomosugi, Shichiro Miyazawa, and Susumu Kuwabata, *Microscopy Research and Technique* 74:415–420 (2011) Ionic Liquid Enables Simple and Rapid Sample Preparation of Human Culturing Cells for Scanning Electron Microscope Analysis, *ChemBioChem* 2011,22547-2550,(DOI 10.1002/jemt.20924)
14. Yasuhito Ishigaki, Yuka Nakamura, Teruaki Takehara, Takeo Shimasaki, Takanori Tatsuno, Fumihide Takano, Yoshimichi Ueda, Yoshiharu Motoo, Tsutomu Takegami, Hideaki Nakagawa, Susumu Kuwabata, Noriko Nemoto, Naohisa Tomosugi, and Shichiro Miyazawa, *Scanning Electron Microscopy With an Ionic Liquid Reveals the Loss of Mitotic Protrusions of Cells During the Epithelial–Mesenchymal Transition* , *Microscopy Research and Technique*, Volume 74, Issue 11, pages 1024–1031, November 2011. (DOI 10.1002/jemt.20989)
15. Yasuhito Ishigaki, Yuka Nakamura, Teruaki Takehara, Takayuki Kurihara, Hironori Koga, Tsutomu Takegami, Hideaki Nakagawa, Noriko Nemoto, Naohisa Tomosugi, Susumu Kuwabata, and Shichiro Miyazawa, *Comparative Study of Hydrophilic and Hydrophobic Ionic Liquids for Observing Cultured Human Cells by Scanning Electron Microscopy*, *Microscopy Research and Technique* 74:1104– 1108 (2011),(DOI 10.1002/jemt.21001)

16. Tetsuya Tsuda, Koshiro Kondo, Takashi Tomioka, Yusuke Takahashi, Hajime Matsumoto, Susumu Kuwabata, and Charles L. Hussey, Design, Synthesis, and Electrochemistry of Room-Temperature Ionic Liquids Functionalized with Propylene Carbonate, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 1310 –1313 (DOI: 10.1002/anie. 201005208)
17. Ken-ichi Okazaki, Junya Sakuma, Jun-ichi Yasui, Susumu Kuwabata, Kaori Hirahara, Nobuo Tanaka, and Tsukasa Torimoto, Fabrication of Nanoframe Structures by Site-selective Assembly of Gold Nanoparticles on Silver Cubes in an Ionic Liquid, *Chemistry Letters*, Vol. 40 (2011), No. 1 p.84 (doi:10.1246/cl.2011.84)
18. M. Kriener, Kouji Segawa, Zhi Ren, Satoshi Sasaki, Shohei Wada, Susumu Kuwabata, and Yoichi Ando, Electrochemical synthesis and superconducting phase diagram of $Cu_xBi_2Se_3$, *PHYSICAL REVIEW B* 84, 054513 (2011), (DOI: 10.1103/PhysRevB.84.054513)
19. Tetsuya Tsuda, Masahiro Baba, Yuichi Sato, Rentaro Sakao, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara, and Susumu Kuwabata, Nonvolatile RTIL-Based Artificial Muscle: Actuation Mechanism Identified by In Situ EDX Analysis, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 11122 – 11126, DOI: 10.1002/chem.201101240
20. Tetsuya Tsuda, Noriko Nemoto, Koshi Kawakami, Eiko Mochizuki, Shoko Kishida, Takako Tajiri, Toshihiro Kushibiki, and Susumu Kuwabata, SEM Observation of Wet Biological Specimens Pretreated with Room Temperature Ionic Liquid, *ChemBioChem* 2011, 12, 2547 – 2550, November 25, 2011, DOI: 10.1002/cbic.201100476

(3-2) 知財出願

- ① 平成 23 年度特許出願件数(国内 0 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 4 件)