

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「ナノ科学を基盤とした革新的製造技術
の創成」
研究課題「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」

研究終了報告書

研究期間 平成19年10月～平成25年3月

研究代表者：桑畑 進
(大阪大学大学院工学研究科、教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 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てる方法を見出し、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。

(2) 顕著な成果

1. "Platinum nanoparticle immobilization onto carbon nanotubes using Pt-sputtered room-temperature ionic liquid", *RSC Advances*, 2(22), 8262-8264 (2012)

概要: 白金ナノ粒子を、何も前処理をしていないカーボンナノチューブ表面に簡単に吸着さ

せる方法を開発し、その材料が酸素還元反応に高い活性を示すことを見出した。

2. “SEM Observation of Wet Biological Specimens Pretreated with Room Temperature Ionic Liquid”, ChemBioChem 2011, 12, 2547 – 2550, November 25, 2011

概要: 生体試料にイオン液体を塗布または含浸させて電子顕微鏡観察を行うと、生体試料を固定しなくても自然の状態に近い形状で観察することができることを紹介した。

3. 「花粉の世界をのぞいてみたら」医学生物学電子顕微鏡技術学会編, 2012年8月, NTS出版。

概要: 255種類の花粉のTEMとSEM画像を掲載した花粉アトラス。SEM観察時には花粉にイオン液体を塗布して撮影。イオン液体を用いた電子顕微鏡観察を紹介した初の一般書。

§ 2. 研究構想

(1) 当初の研究構想

真空中でも蒸発しないイオン液体を電子顕微鏡で観察すると、帯電せずに液体を観ることができると、ならびにイオン液体を真空下で金のスパッタリングを行うと、金ナノ粒子が合成できることの2つの発見を基に、イオン液体を種々の真空機器と組み合わせ、革新的なナノ材料法制技術とナノレベルの反応のその場分析技術を開発することを目的とした。主として次の課題を遂行する。

- 1) イオン液体へのスパッタによるナノ粒子合成で、より価値のあるナノ粒子の合成を行い、高活性な触媒等を作る。
- 2) スパッタ以外の蒸着、レーザーアブレーション、化学反応、電気化学反応を真空下で行うことで、種々のナノ材料作製法を開発する。
- 3) イオン液体内で化学反応や電気化学反応を行い、それを電子顕微鏡でその場観察ができるシステムを開発する。
- 4) EDX, XPSをはじめとする、種々の真空計測器にイオン液体を導入して、新規なその場分析法を開発する。

(2) 新たに追加・修正など変更した研究構想

研究を進める上で、次の追加・変更を行った。

- 研究総括の強い勧めで、イオン液体で帯電を防ぐ方法について、バイオ試料への適用を研究課題とし、バイオ試料の電子顕微鏡観察を行う研究者達と交流を図った。
 - イオン液体の電子顕微鏡観察中に、液体中に溶存していた金イオンが還元される様子が見られた。この発見を基に、真空中のイオン液体 n 量子ビーム (FIB, EB) を照射して、ナノパターン形成を行う。
 - 以上の研究を進めるため、当初の計画のうち、2) を中止した。
- 中間評価では、これらの変更は妥当であるとのことで、そのまま研究を続けるようにというのが主たる内容であった。

§ 3 研究実施体制

(1)「桑畑」グループ

① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
桑畑 進	大阪大学大学院工学研究科	教授	H19.10～H.25.3
上松 太郎	大阪大学大学院工学研究科	助教	H19.10～H.25.3
望月 衛子	大阪大学大学院工学研究科	教務職員	H19.10～H.25.3
吉井 一記	大阪大学大学院工学研究科	D2	H21.4～H.25.3
南本 大穂	大阪大学大学院工学研究科	D1	H21.4～H.25.3
梶 勇輔	大阪大学大学院工学研究科	M2	H23.4～H.25.3
鐘築 司	大阪大学大学院工学研究科	M2	H23.4～H.25.3
川畑 政勝	大阪大学大学院工学研究科	M2	H23.4～H.25.3
馬場 正博	大阪大学大学院工学研究科	M2	H23.4～H.25.3
岩崎 悠紀	大阪大学大学院工学研究科	M1	H24.4～H.25.3
笹谷 昌誠	大阪大学大学院工学研究科	M1	H24.4～H.25.3
妻鳥 友樹	大阪大学大学院工学研究科	M1	H24.4～H.25.3
成川 晴紀	大阪大学大学院工学研究科	M1	H24.4～H.25.3
石垣 靖人	大阪大学大学院工学研究科	准教授	H24.4～H.25.3
青木 潤	大阪大学大学院工学研究科	特任研究員	H21.4～H.25.3
根本 典子	北里大学医学部	職員	H22.4～H.25.3
早川 枝李	自治医科大学 医学部	職員	H23.4～H.25.3
野口 秀典	北海道大学大学院理学研究科	助教	H20.4～H.25.3
近藤 孝四郎	大阪大学大学院工学研究科	M1～M2	H21.4～H.23.3
坂本 大気	大阪大学大学院工学研究科	M1～M2	H21.4～H.23.3
川上 皓史	大阪大学大学院工学研究科	M1～M2	H21.4～H.23.3
池田 祐一	大阪大学大学院工学研究科	M1～M2	H22.4～H.24.3
道幸 明久	大阪大学大学院工学研究科	M1～M2	H22.4～H.24.3
西村 良知	大阪大学大学院工学研究科	M1～M2	H22.4～H.24.3
HAN JUN TAE	大阪大学大学院工学研究科	M1～M2	H22.4～H.24.3
土井 利浩	大阪大学大学院工学研究科	M1～M2	H20.4～H22.3
井上 浩輔	大阪大学大学院工学研究科	M1～M2	H20.4～H22.3
幕田 悟史	大阪大学大学院工学研究科	M1～M2	H20.4～H22.3
樋口 貴久	大阪大学大学院工学研究科	M1～M2	H20.4～H22.3
橘 泰宏	大阪大学大学院工学研究科	講師	H19.10～H21.11
梅北 和也	大阪大学大学院工学研究科	M1～M2	H19.10～H21.3
蔭山 仁志	大阪大学大学院工学研究科	M1～M2	H19.10～H21.3
栗原 理輔	大阪大学大学院工学研究科	M1～M2	H19.10～H21.3
佐藤 雄一	大阪大学大学院工学研究科	M1～M2	H19.10～H21.3

谷口 翔平	大阪大学大学院工学研究科	M1~M2	H19.10~H21.3
有本 聡	大阪大学大学院工学研究科	D2~D3	H19.10~H21.3
大塚 康秀	大阪大学大学院工学研究科	M1~M2	H19.10~H21.3
杉村 昌治	大阪大学大学院工学研究科	M1~M2	H19.10~H21.4
天明 裕	大阪大学大学院工学研究科	M1~M2	H19.10~H21.4
脇 貴裕	大阪大学大学院工学研究科	M1~M2	H19.10~H21.5

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

(2)「鎌田」グループ

① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
鎌田 香織	東京工業大学資源化学研究所	助教	H19.10~H24.3
彌田 智一	東京工業大学資源化学研究所	教授	H22.4~H24.3
込山 英秋	東京工業大学資源化学研究所	M1~D3	H19.10~H24.3
鈴木 壮一郎	東京工業大学資源化学研究所	M2~D3	H20.4~H24.3
吉武 篤史	東京工業大学資源化学研究所	M1~M2	H21.4~H23.3
宋 立軍	東京工業大学資源化学研究所	D3	H22.7~H22.12
趙 永彬	東京工業大学資源化学研究所	D1~D3	H22.4~H24.3
渡辺 亮子	東京工業大学資源化学研究所	D1~D3	H19.10~H21.3

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

(3)「今西」グループ

① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
今西 哲士	大阪大学大学院基礎工学研究科	准教授	H19.10~
有村 孝	大阪大学大学院基礎工学研究科	M1~M2	H23.4~H25.3
廣垣 匡紀	大阪大学大学院基礎工学研究科	M1~M1	H24.4~H25.3
高木 康司	大阪大学大学院基礎工学研究科	M1~M2	H23.4~H25.3
辻 悦司	大阪大学大学院基礎工学研究科	M1~D3	H19.10~H23.3
能瀬 隆行	大阪大学大学院基礎工学研究科	M1~M2	H21.4~H23.3
田村 欣章	大阪大学大学院基礎工学研究科	M2	H19.10~H20.3
市川 雅章	大阪大学大学院基礎工学研究科	M1~M2	H19.10~H21.3
川口 和輝	大阪大学大学院基礎工学研究科	B4~M2	H19.10~H22.3
言水 志信	大阪大学大学院基礎工学研究科	B4~M2	H19.10~H22.3
坂尾 俊宜	大阪大学大学院基礎工学研究科	B4~M2	H19.10~H22.3

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

(4)「鈴木」グループ(旧リーダー「岡崎」H23.4～H.24.5、「鳥本」H19.10～H.23.3)

① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
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
笹村 哲也	名古屋大学大学院工学研究科	M1～D3	H21.4～H.25.3
戴 美林	名古屋大学大学院工学研究科	D1～D3	H23.3～H.25.3
世古 佳也	名古屋大学大学院工学研究科	M1～M2	H23.4～H.25.3
高橋 拓也	名古屋大学大学院工学研究科	M1～M2	H23.4～H.25.35
中野 愛	名古屋大学大学院工学研究科	M1～M2	H23.4～H.25.3
長野 貴仁	名古屋大学大学院工学研究科	M1～M2	H23.4～H.25.3
藤田 繁稔	名古屋大学大学院工学研究科	M1～M2	H23.4～H.25.3
榎田 和起	名古屋大学大学院工学研究科	M1	H24.5～H.25.3
児玉 大輔	名古屋大学大学院工学研究科	M1	H24.5～H.25.3
杉岡 大輔	名古屋大学大学院工学研究科	M1	H24.5～H.25.3
道家 佑介	名古屋大学大学院工学研究科	M1	H24.5～H.25.3
岡崎 健一	名古屋大学大学院工学研究科	助教	H23.4～H.24.5
高見 尚平	名古屋大学大学院工学研究科	M2	H23.4～H.24.3
太田 康弘	名古屋大学大学院工学研究科	B4～M2	H21.4～H.24.3
多田 真樹	名古屋大学大学院工学研究科	M1～M2	H22.4～H.24.3
古川 浩司	名古屋大学大学院工学研究科	M1～M2	H22.4～H.24.3
酒井 敬之	名古屋大学大学院工学研究科	M1～M2	H22.4～H.24.3
鳥本 司	名古屋大学大学院工学研究科	教授	H19.10～H.23.3
亀山 達矢	名古屋大学大学院工学研究科	D1～D3	H20.4～H.23.3
鈴木 俊正	名古屋大学大学院工学研究科	D1～D3	H20.4～H.23.3
大木 信	名古屋大学大学院工学研究科	M1～M2	H21.4～H.23.3
岡田 昌也	名古屋大学大学院工学研究科	M1～M2	H21.4～H.23.3
尾崎 嵩哲	名古屋大学大学院工学研究科	M1～M2	H21.4～H.23.3
平野 公則	名古屋大学大学院工学研究科	M1～M2	H21.4～H.23.3
富田 庸介	名古屋大学大学院工学研究科	M1～M2	H21.4～H.23.3
小川 翔史	名古屋大学大学院工学研究科	M1～M2	H21.4～H.23.3
栗本 卓	名古屋大学大学院工学研究科	M1～M2	H21.4～H.23.3
堀部 大輝	名古屋大学大学院工学研究科	M1～M2	H21.4～H.23.3

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

§ 4 研究実施内容及び成果

本研究課題は、「§ 2- (3) 達成状況」の表に示したように、研究代表者の主導のもと、各研究項目について複数のグループが戦略的に取り組んで成果を出している。この事実は、発表した論文にも複数のグループの研究者が共著者になっていることで解って頂けると思う。それゆえ、研究グループごとの研究内容を記載するより、達成状況表に記した各研究項目について、それぞれのグループがどのように関わったかを示しながら記載した方が理解しやすいと考え、そのようなスタイルを選択した。

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)

(1) 研究実施内容及び成果

イオン液体に金属スパッタを行って金属のナノ粒子を合成する(図1:この方法を「イオン液体—スパッタ法」と呼ぶ)研究については、金スパッタによる金のナノ粒子合成から開始した。当初の研究目標として、種々の金属への適用、ナノ粒子生成の原理の解明、ナノ粒子生成の反応制御、ナノ粒子の実用的利用を掲げた。それらに向けて、各グループがそれぞれ独自に、あるいは共同で取り組んだ。

(i) 種々の真空技術と組み合わせたナノ材料合成

金のナノ粒子合成については、他研究グループから興味を寄せられ、共同研究を開始した。西川教授(千葉大)グループとの X 線小角散乱法を用いた実験より、粒径生長はイオン液体の種類とスパッタ量の増加による金濃度の上昇に影響されることが解った。図2のように、イミダゾリウムカチオンのアルキル基が短くなるほど粒径は大きくなり、また、スパッタ量を多くしても粒径が大きくなることを見出された。これについて、イオン液体の表面張力との関係で議論した。表面張力は、アルキル基が長いほど小さくなる。スパッタにより生じた金原子または金クラスターがイオン液体表面に達したとき、そこに滞在する時間はイオン液体の表面張力が小さいほど短くなる。表面張力が小さいほどナノ粒子の粒径が小さくなることより、ナノ粒子はイオン液体表面で原子あるいはクラスターが凝集することで生成すると考えるのが妥当である。それが液中に沈降した段階で、粒径の生長が終了すると結論した。濃度の上昇によって粒径が大きくなることについては、薄めると粒径が減少するという可逆的な挙動を示した。すなわち、濃度上昇でナノ粒子同士が弱い力でお互にくっつきあっている様子を、X 線小角散乱法で捉えたのだと考えている。

合成できるナノ粒子の種類に関する調査は、桑畑・鈴木らの2グループが色々な金属をイオン液体へスパッタすることにより、可能性を徹底的に調査した。単独の金属としては、Au, Ag, Cu, Pd, In, Nb, W, Mo, Ti, Fe, Ni を試した。スパッタした金属のナノ粒子が合成できたのは、Au, Ag, Pd, Cu であった。しかし、Cu ナノ粒子の場合、スパッタ装置から取り出し、空気に曝した時点から、図3のように銅色から緑色へと変化し、Cu の Cu_2O への酸化反応が起こることが解った。Cu より速く酸化される金属ナノ粒子の場合、最終生成物は金属酸化物

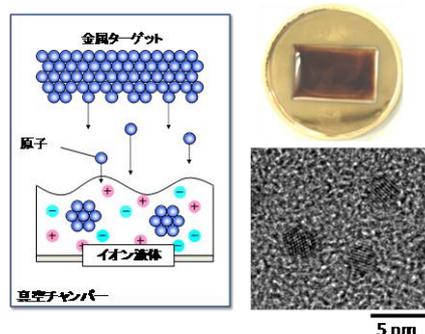


図1 金のスパッタリングを施した EMI-BF_4 の写真(右上)とその TEM 像(右下)。

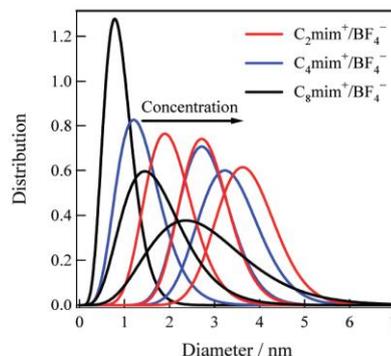


図2 スパッタで合成した金ナノ粒子のサイズ分布に対するイオン液体の種類と蒸着量の関係。

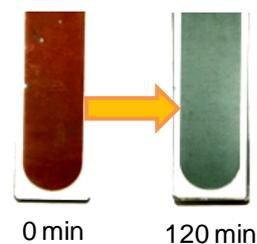


図3 スパッタで合成した Cu ナノ粒子の空気中における色変化。

ナノ粒子ということになり、 WO_x , MoO_x , NbO_x , TiO_x ナノ粒子をスパッタ法で合成することができた。

酸化されない金属の場合、それらの合金の合成にも成功した(鈴木グループ)。図4は Au-Ag 合金のスパッタ合成についてのスキームである。ターゲットとして、Ag と Au を張り付け、両者を同時にイオン液体へスパッタすることによって、簡単に合金ナノ粒子を合成することができる。そして、合金の組成はターゲットに張り付けた両金属の面積比に一致することが確認された。同様の方法により、Au-Pd, Au-Cu, Au-Pt, Pt-Pd の合金にも成功した(桑畑・鈴木グループ)。特に Au-Pt 合金については、他の化学的方法では Pt コア-Au シェル構造になることが熱力学的に証明されているのに対し、イオン液体-スパッタ法では均一な合金が合成できることは大きな特徴である。

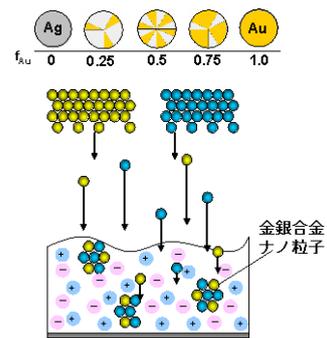


図4 Au と Ag を同時にイオン液体にスパッタすることによる Au-Ag 合金ナノ粒子の合成。

In のイオン液体へのスパッタを行った後イオン液体を TEM 観察したところ、図5の画像が得られた(鈴木グループ)。各粒子が黒い内部とグレーの外部を示しており、コア-シェル構造を有していることが分かった。XRD 分析より、内部は In 金属であり、XPS によるナノ粒子の表面分析を行うことにより、外部はアモルフォス構造の In_2O_3 の酸化物であることが解った。すなわち、Cu ナノ粒子の場合と同様に、In をスパッタした時にはイオン液体中に In ナノ粒子が合成されるが、空气中に曝した時に表面がゆっくりと酸化されるため、このようなコアシェル構造が合成されたのである。In 金属の融点は、 158°C と比較的低い。そこで、このナノ粒子が分散しているイオン液体を 250°C で加熱し、それを TEM 観察した。図6に示すように、内部が中空のナノ粒子が合成された。XPS 分析により、得られたナノ粒子は In_2O_3 の中空ナノ粒子であった。すなわち、予期したように内部の In 金属が加熱により溶解し、アモルフォス構造の In_2O_3 シェルの細孔を通過して外部に抜けだしたと考えられる。そして、下図のように、溶出した In 金属も空気酸化

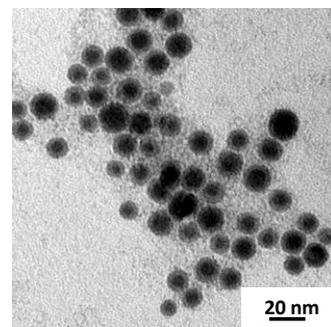
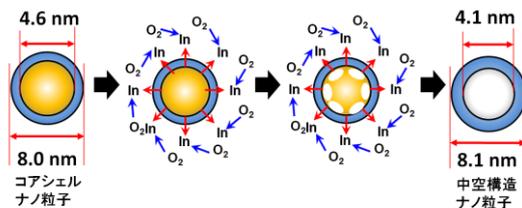


図5 In のスパッタを施した EMI-BF₄ の TEM 画像。



空气中250°C 加熱

を受け、 In_2O_3 として粒子表面に析出したと考えられる。イオン液体にスパッタを施し、加熱するという、極めて簡単な方法で金属酸化物の中空のナノ粒子ができるという本法は、他の金属にも適用できると思われる。そこで、既述した Cu ナノ粒子を用いて試してみた。Cu ナノ粒子は酸化される速度が速いので、合成後速やかに加熱を行った所、図7に示すように Cu_2O の中空ナノ粒子を簡単に合成することができた(鈴木グループ)。これらの金属酸化物粒子は、水素還元を行う事で金属の中空ナノ粒子に変換できることも予備的な実験で確認している。

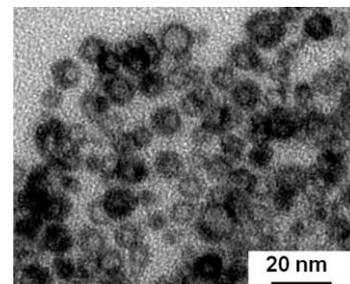


図6 In 金属のスパッタと加熱により合成した中空 In_2O_3 ナノ粒子の TEM 画像。

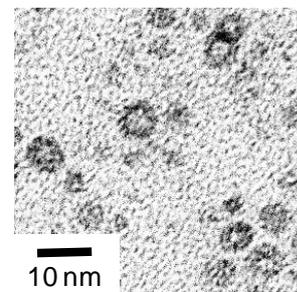
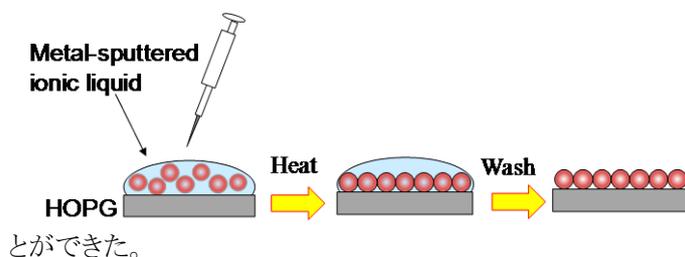


図7 Cu_2O の中空ナノ粒子の TEM 画像。

(ii) 実用的ナノ材料の合成法確立およびナノ材料の利用法の開発

イオン液体にスパッタを施して合成するナノ粒子は、極めて安定にイオン液体内に分散している。この状態でどのようにしてナノ粒子を使用するのかという質問は、本研究を開始した当初から受けており、重要な研究課題であった。そのブレイクスルーとなったものが、ナノ粒子の炭素材料への担持であった。下図のように、金ナノ粒子を分散させたイオン液体を高配行熱分解黒鉛(HOPG)表面に垂らし、それを100°Cで熱したところ、図8のSTM画像が示すように、極めて高密度にAuナノ粒子が吸着した(岡崎グループ)。イオン液体中のナノ粒子は、高濃度のイオンの静電気によって安定化されているが、その表面には共有結合している分子等は全く存在しない。したがって、炭素基板上で加熱することにより、イオン液体の吸着が解けて炭素へ吸着したと思われる。この方法は、炭素の種類によらず、グラッシーカーボン、ケッチェンブラックをはじめとする炭素粉末表面にも吸着させるこ



とができた。そこで、イオン液体-スパッタ法により白金ナノ粒子を合成し、それをグラッシーカーボンに吸着させることで、Ptナノ粒子/グラッシーカーボン電極を調製した。これを用いて酸素還元反応を行って見たところ、高い電極触媒能を示し、本法で合成した白金ナノ粒子が白金の能力を十分に発揮することが解った。よって、この方法を基本として、合成したナノ粒子の電極触媒能を調査することにした。

上述した、通常の方法では合成が困難であるが、イオン液体-スパッタ法で容易に合成できるPt-Au合金の電極触媒能を、PtおよびAuの単体ナノ粒子と比較して調査した。図9は、メタノール酸化反応を比較した結果である。Pt単体ナノ粒子は、エタノール酸化触媒能が非常に低い。Auナノ粒子電極では、酸化電流ピークが1Vの電位辺りに見られるが、活性は高くない。しかし、50wt% Pt - 50wt% Auの合金ナノ粒子は、図9(b)に示すように、アルカリ中のエタノール酸化に対して極めて高い電極触媒能を示した。Pt-Au合金がアルカリ水溶液中でメタノール酸化に電極触媒を発現することは、スパッタで調製した薄膜電極による実験で確かめられているが、合金ナノ粒子を合成する方法は今まで無かった。よって、この合金の触媒活性をナノ粒子として確認した初めての実験結果であると言える。

既述したように、イオン液体-スパッタ法で合成したナノ粒子は、反応部位がほとんど無いHOPGにも高密度に吸着した。そこで、吸着させる担体として、カーボンナノチューブを選択した。すなわち、下図に示すようにPtナノ粒子が分散したイオン液体をスパッタ法で合成し、それとカーボンナノチューブ(SWCNT)とを混合すると、両者のゲルができる。それを300°Cに加熱しながら攪拌し、イオン液体を洗浄してSWCNTを単離した。得られたSWCNTのTEM画像を図10に示す。SWCNT表面に、Ptナノ粒子が高密度に吸着している様子が観察された(桑畑グループ)。調製

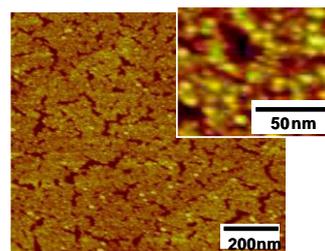


図8 Auナノ粒子を固定したHOPG板のSTM画像。

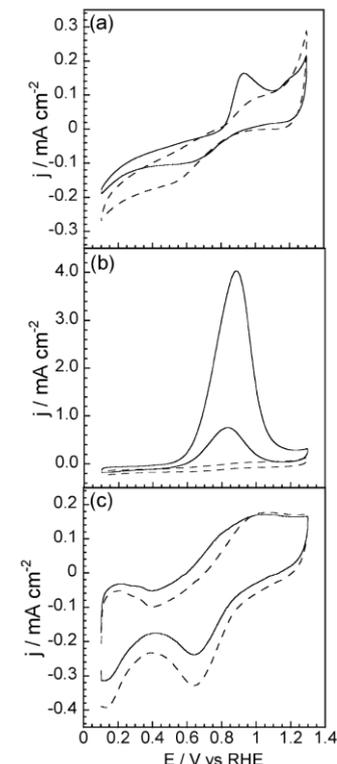
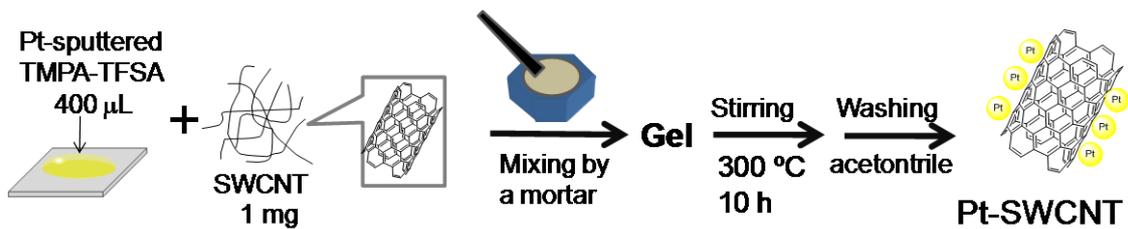


図9 Auナノ粒子、Au-Ptナノ粒子、Ptナノ粒子を吸着した電極のKOH水溶液中のサイクリックボルタモグラム。メタノール無し(破線)と0.5 Mメタノールを溶解した(実線)時の結果。



後、アセトニトリルによる洗浄を繰り返しても Pt ナノ粒子が脱離することが無かった。しかし、その試料の表面を XPS 分析したところ、微量ながらイオン液体が付着しているのが解った。すなわち、イオン液体が強固に吸着しており、それが Pt ナノ粒子を安定に固定していることが解った。その様子を描いたスキームを図 11 に示す。

調製した Pt-SWCNT を適量取り、カーボンディスク-白金リング電極のカーボンディスク電極上に置き、ナフィオン溶液を滴下することで固定した。それを 0.1 M HClO₄ 水溶液に漬け、回転させて RRDE 計測を行った。得られたボルタモグラムを図 12 に示す。+0.9 V より負側で酸素還元反応が十分な速度で起こっており、SWCNT 上の Pt ナノ粒子が十分な酸素還元触媒能を有していることがわかった。また、ディスク電極上で H₂O₂ が発生した時、リング電極に酸化電流が観測されるようにリング電極の電位を設定した。しかし、+0.6 V より正側の電位ではほとんど酸化電流が観測されず、+0.2 V の電位でも H₂O₂ の生成比率は 5% に満たず、この酸素還元反応は 4 電子還元による O₂ + 4H⁺ + 4e⁻ → 2H₂O の反応が主反応であり、吸着した Pt ナノ粒子の酸素の 4 電子還元反応を起こす電極触媒能が充分に利用できていることを示している。現在、この材料の耐久性を調査しているが、通常の Pt 吸着炭素粉末材料よりも耐久性が優れていることを示唆する結果が得られている(桑畑グループ)。

(2) 研究成果の今後期待される展開

触媒として多用されている、金属あるいは金属酸化物ナノ粒子が非常に簡単に合成でき、かつ担体への担持も簡単にできることは、触媒そのものの合成法としての価値は大きい。また、金属ナノ粒子については、ナノ導電線の作製という方向性についても興味を持たれている。事実、自動車用触媒、電池用触媒、ナノ導電線の作製に関して、3 企業と 4 件の共同研究を進めている。

触媒の担持に関しては、HOPG や SWCNT など、表面に結合できる部位が全く無い材料表面にもナノ粒子を固定できたという事実は高価値な結果であると考えている。これらの材料は酸化反応等に対する耐久性が大きいことが知られており、たとえば燃料電池の正極材料として理想的な

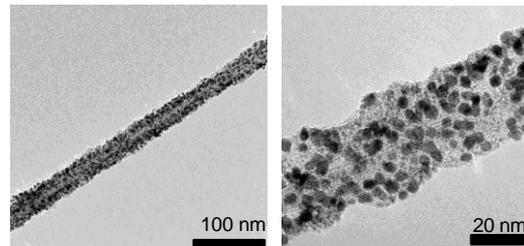


図 10 Pt ナノ粒子を吸着させたカーボンナノチューブの TEM 像。

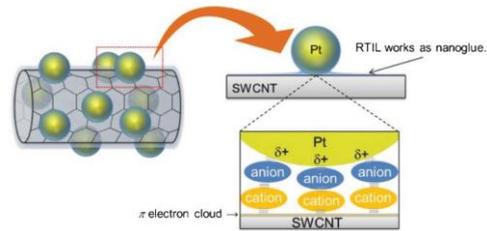


図 11 SWCNT への白金ナノ粒子の吸着スキーム。

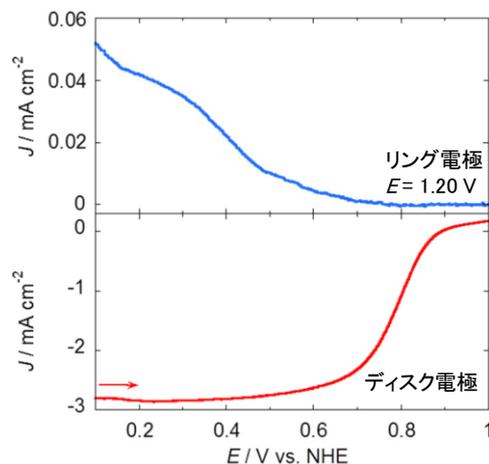


図 12 Pt ナノ粒子-SWCNT を修飾したカーボンディスク電極の 0.1 M HClO₄ 水溶液中での RRDE 測定。回転数: 1200 rpm。

担体と考えられている。しかし、結合できる部位が無いということは、触媒の固定が非常に困難となり、触媒分野の研究者は、そのジレンマに苦しんでいる。イオン液体-スパッタ法によって合成したナノ粒子は、イオン液体がグルーの働きをすることで、HOPGやSWCNTの表面にナノ粒子を固定でき、かつ、ナノ粒子は触媒活性を十分に発揮する。よって、酸化反応に対して極めて安定な触媒である可能性が極めて高い。この点については、現在も研究を続行しており、その特徴を徹底的に究明するつもりである。

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)

(1) 研究実施内容及び成果

この課題は、本研究課題が戦略的創造研究推進事業に採択された後、電子顕微鏡の研究を進めている時に見出された新課題である。すなわち、 NaAuCl_4 を含むイオン液体を電子顕微鏡で観察していたところ、図 13 に示すように液体表面に白い線や点が現れ、それが金の粒子であることを発見した(今西グループ)。そこで、真空中のイオン液体へ電子ビームを照射して化学反応を誘起し、スパッタとは異なる新規な粒子合成を開発すること、ならびに量子ビームでパターン描画することにより、化学反応によるパターン形成を行うことの可能性を追求した。

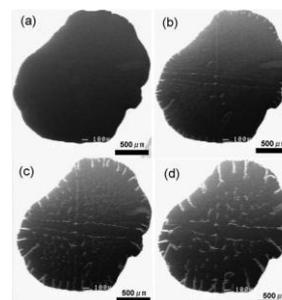


図 13 0.1 M NaAuCl_4 を溶かしたイオン液体(BMI-TFSA)ドロップのSEM 観察による金粒子の析出。0 (a), 90 (b), 180 (c), 300 (d)秒後。

(i) 電子ビームによる金属ナノ粒子とパターンの形成

図 13 の現象は、イオン液体中で金イオンが還元されて図 14 に示す金粒子の生成によって現れた現象であることが解った。その量や粒径に及ぼす影響を調査したところ、電子ビームを照射することによってイオン液体中に二次電子が生じ、それが金イオンを還元していることが解った。この現象を利用して、サイズ制御した金属粒子の合成と、電子ビーム走査によるパターンの形成という2つの課題が浮上した。パターン形成については、電子ビームだけでなくイオンビームを用いた研究も開始しており、両ビームによるパターンの差異も考察する必要があるので、後述することにする。

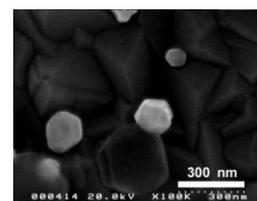


図 14 NaAuCl_4 を溶解したイオン液体に電子線を照射することで合成した Au 粒子(上)と。

電子ビーム照射による化学反応誘起ということから本研究課題は開始したが、実際には上記のようにイオン液体中に生じた2次電子が反応を誘起していることが解った。それゆえ、照射する量子ビームの種類にバリエーションが広がった。そこで、ナノ粒子合成については、メソポーラスシリカを鋳型に用いた X 線照射による金ナノ粒子の合成を試みた。すなわち、0.1 M NaAuCl_4 を溶解したイオン液体を、メソポーラスシリカの孔中に入れて、それを XPS 装置に入れ、X 線を照射する(図 15 上)。すると、イオン液体中で生じる二次電子によって NaAuCl_4 の還元反応が誘起され、図 15 下に示す TEM 像のように、Au ナノ粒子が合成された(今西グループ)。Au ナノ粒子の粒径は比較的揃っており、平均細孔径が 1.8 nm のメソポーラスシリカの場合は 1.5~2.0 nm の Au ナノ粒子が、平均細孔径が 4.2 nm の場合は 3.5~4.5 nm の Au ナノ粒子が生成しており、メソポーラスシリカの細孔径が Au ナノ粒子の粒径を決定していることが解った。

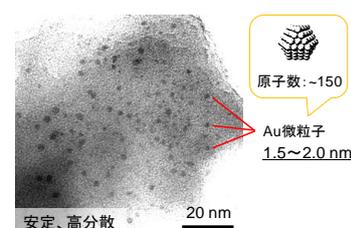


図 15 メソポーラスシリカを鋳型に用いた Au ナノ粒子の合成。

Au ナノ粒子の数は、一つの細孔内にはほぼ一つずつ合成されていた。例えば、平均細孔径が 1.8 nm のメソポーラス (TEMPS-1.5) をモデル的に描くと図 16 のようになり、細孔の長さは約 10 nm であることが TEM 観察で解っている。ここに 0.1 M の NaAuCl_4 が溶解したイオン液体を細孔内に入れたとすると、ひとつの細孔内に存在する NaAuCl_4 分子の数は 1~2 個と計算される。それに X 線を照射すると、1.8 nm の粒径の Au ナノ粒子が合成されるが、それに必要な Au 原子の数は 150 個程度となる。すなわち、メソポーラスシリカ内には、 NaAuCl_6 が極めて高く濃縮されているという興味深い結果が得られた。

細孔径: 1.8 nm
細孔間壁厚: 1 nm未満

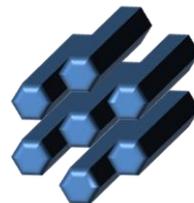


図 16 メソポーラスシリカ (TEMPS-1.5) のモデル図。

(ii) イオンビームによる高分子パターン形成

Ga イオンの集束イオンビーム (FIB) も、照射することで材料に二次電子を生じさせ、たとえばポリマー薄膜上に集束ビームを走査すると、照射部位で高分子の分解、あるいは架橋反応が進行する。そして、それをエッチングすることで高分子パターンが形成される。そこで、FIB 装置にイオン液体を導入し、それへビームをスキャンさせて、イオン液体中で化学反応を誘起することによってパターンを形成することを試みた。シリコンウェハを基板に用い、その表面に金属イオンやビニルモノマーを溶解したイオン液体を約 $1 \mu\text{m}$ の厚みになるように滴下し、その表面に FIB をラスタスキャンした。すると、予期したように図 17 に示すパターンが形成され、化学反応によって二次元パターンを形成する新しい方法になると考えた (桑畑グループ)。

しかし、色々な試みを行っている中、図 18 の上部に示したアリル基を有する重合可能なイオン液体を用い、この場合は液体中に何も溶解せずにシリコンウェハの上に滴下し、それへ FIB をラスタスキャン照射した。この場合もスキャンパターン通りの高分子パターンが形成されたが、図 18 のように顕著な厚みを有していた。ラスタスキャンは、同じパターンを繰り返してスキャンすることが可能である。そこで、スキャン回数を変えた実験を行ったところ、スキャン回数に比例して高くなることが解った。すなわち、イオン液体モノマーが重合されつつ、スキャンを繰り返すことで高分子層が積み上がって行くことで 3 次元パターンが形成されるのである。

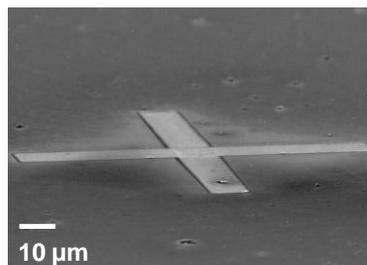


図 17 ビニルモノマーを溶解したイオン液体への FIB 走査により作成した高分子パターンの SEM 像。

それならば、スキャンを繰り返す際にパターンの大きさや形状を変えれば 3 次元プリンターのように様々な形状の 3D パターンが形成できるのかを試した所、図 19 に示すような、ピラミッド、逆テーパー、ブリッジ、ログパイル等の微小 3D 高分子フィギュアを作製することができた。パターンサイズを徐々に小さくすることで形成されるピラミッド構造がラスタスキャンで作製される様子を想像することは容易であるが、逆テーパー構造やブリッジ構造が一方向のスキャンであるラスタスキャンで形成できることは容易に説明できない。

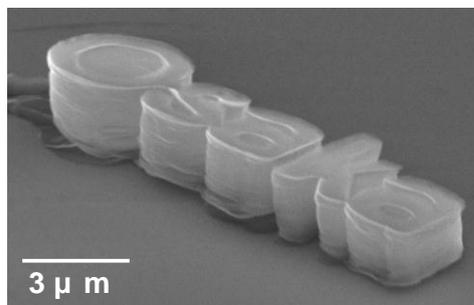
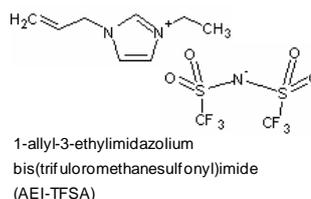


図 18 重合可能なイオン液体の構造式(上)と、FIB を照射することで作製した 3 次元パターンの SEM 像(下)。

キャンを行った。得られた構造体を図 20 に示す。ラスタスキャンは手前から奥に向かって行ったが、土台の四角構造体のいずれの方向にも上部の四角構造体は突き出した形で乗っていた。これは、土台の無い所に FIB 照射を行っても、浮いた状態でパターンが形成されると考えるしかない。

その考えを基に、3D 構造体が作製される機構を考察し、図 21 に示すスキームを提案した。イオン液体の薄膜に FIB を照射すると、液表面で重合反応が起こり、そこに高分子膜が形成される。スキャンを繰り返すと高分子膜は下へ生長し、やがて基板へ達して付着する。同じパターンを繰り返してスキャンすれば、構造体はさらに高くなるが、イオン液体の表面張力で常に構造体の表面は液体に覆われ、モノマーが供給されることになるので、重合が引き続き起こり、構造体は高くなる。ここで、④に示すように基礎となる構造体が存在しない所から FIB スキャンを行ったとしても、高分子は液体表面で形成されるので、その一部でも基礎の構造体と重なるようにすれば、突き出し構造が形成される。よって、逆テーパ構造やブリッジ構造も作製可能となるのである。

図 21 の①において、FIB がイオン液体層を通過して基板上に高分子が形成されず、液体表面に形成されるという考えを理論的に検証した。量子ビームを試料に照射した場合、加速された量子が試料の表面から侵入し、その運動エネルギーが消失されるまでに侵入できる距離はイオン・レンジ (R) と呼ばれており、下記の式で求められる。イオン液体のイオンエネルギー、分子量、イオン化エネルギー、Ga-FIB のビームの強度、速度等を代入すると、本研究で用いているイオン液体への Ga-FIB の侵入距離は約 40 nm と求められる。

$$R = \int_0^{E_0} \frac{1}{dE/dx} dE \quad -\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi Z_1^2 e^4}{m_0 v_1^2} N Z_2 \ln \left[\frac{2m_0 v_0^2}{I(1-\beta^2)} - \beta^2 \right]$$

よって、厚みが約 $1\mu\text{m}$ のイオン液体を通過することはできず、液体表面で重合反応が起こり、そこに高分子が形成されるという上記の考えは妥当であることが解った。

一方、Ga イオンよりはるかにサイズが小さな電子を照射する電子ビーム (EB) の場合、イオン液体へ侵入できる距離は約 $13\mu\text{m}$ と算出され、本研究で用いている約 $1\mu\text{m}$ の厚みのイオン液体層

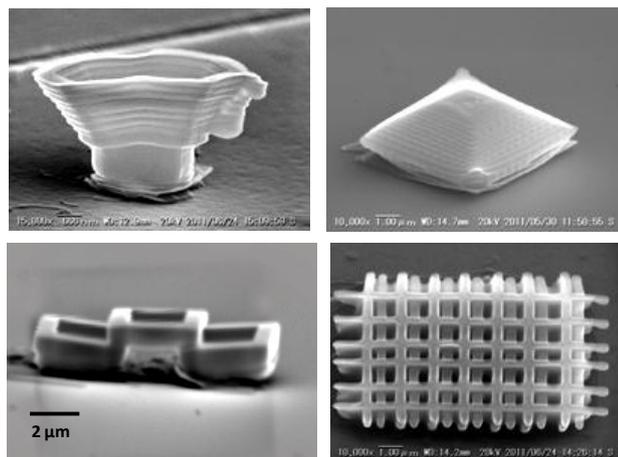


図 19 重合性イオン液体への FIB 照射で作製した、さまざまな 3D 高分子パターン。

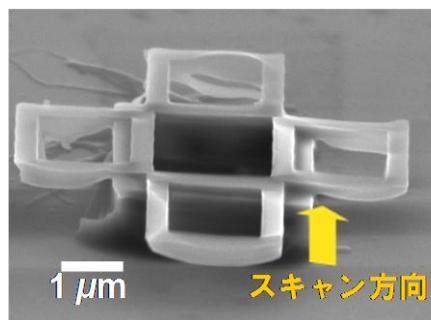


図 20 突き出し構造の 3D パターン

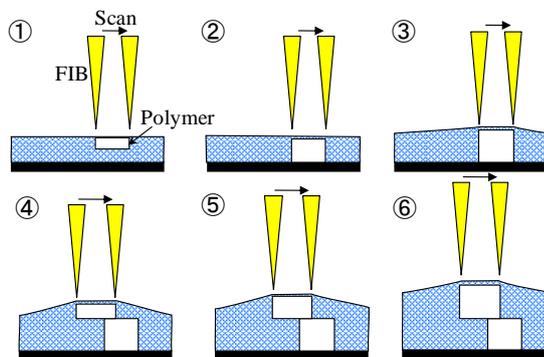


図 21 重合性イオン液体への FIB 照射で作られる 3D 高分子構造体のできるモデルスキーム。

であれば基板にまで到達することになる。よって、その場合はより二次電子の発生しやすい基板から重合反応が起こり、図 22 の上図のスキームのようにスキャン初期から高分子が基板上に析出することが予測される。そこで、図 20 と同じパターン照射を EB を用いて重合性イオン液体に行ったところ、FIB の場合とは異なり、図 22 の下図の SEM 像のような突き出し構造は形成されず、全ての高分子は基板表面に付着している形状となり、上記の考え方が支持された。このように、FIB と EB を使い分けることにより、さまざまな形状の微小造形物を使い分けることが出来るようになった。

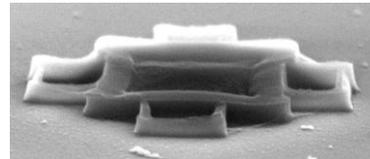
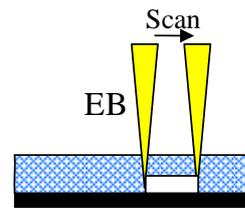


図 22 重合性イオン液体への EB 照射で起こる重合反応モデルスキーム(上)と実際に行って得られた高分子構造体。

(ii) パターンの実用的利用

イオン液体へのビーム照射によるパターン形成の場合、イオン液体が蒸発しないので、反応前の状況を長時間保存できること、量子ビームを照射した所だけ反応させてパターンを形成できること、が注目を引き、4社から本技術の特許(「パターン形成方法」特願 2008-309825)の利用を前提とする共同研究を開始している。特に1社は、マイクロ参照電極の作製が目的で、製品作製のためのひとつのステップに本法を採用することを検討している。

さらに、図 19 右下図のような3次元パターンは、非線形光学材料への利用が見込まれるので、それに視点を置いた共同研究も開始した。

(2) 研究成果の今後期待される展開

量子ビームによる微小構造体の作製については、現状では2つの方式が開発されている。

- 1) 基板に高分子膜を被覆し、それへ量子ビームを照射することで高分子の分解あるいは架橋反応を引き起こし、その後エッチングによってパターン状に溶解あるいは高分子層を保持させる。
- 2) ベクトルモードで FIB を望む箇所に照射できるようにして、反応性ガスを真空中に導入しながら FIB 照射を行い、3D 微小構造体を作る。

1) は、LSI 等のパターン形成時のマスク等に使われている、実用的パターン形成法である。基板全体に均一な膜厚を有する高分子膜を塗布することが前提の技術ゆえ、望む箇所に必要な形状の構造体を作る、という作業には適さない。2) は松井教授(兵庫県立大学)らが開発した方法である。FIB の照射箇所と反応基質となるガスの供給箇所をベクトル的に制御して、土台から上部に向かって徐々に構造物を作製する方法である。望む形状の微小構造物を作る初めの方法として優れている。しかし、最適な照射箇所とガス供給箇所を探りながら構造物を作製するため、構造物の完成に比較的時間を要すること、ならびに真空中に原料ガスを供給するため、構造物に使用されずに排気されてしまう原料の量が多い。本研究で開発したイオン液体を原料に用いる量子ビームスキャンによる微小構造物の作製法は、量子ビーム装置のノーマルモードであるラスタースキャンで 3D 微小構造物が形成できる。この際、1)の方法に比べてドーズ量を増やす必要もないので作製時間は極めて短い。また、原料は蒸発しないイオン液体ゆえ、反応をしない限り量子ビームの真空チャンバ内に保持されているので、原料の無駄は出ない。

現在のナノテクノロジーの市場で、複雑な形状の 3D 微小構造体を大量に必要とする場面はまだまだ少ない。しかし、ナノテクノロジーで作られる製品が増えるに従って、構造部品、光学部品、機能性部品としての微小構造体の需要は増えることに疑いは無い。その際、大量生産が可能で経済的な本法が、他方を凌いで注目されると確信している。

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)

(1) 研究実施内容及び成果

イオン液体を SEM ならびに TEM で観察したところ、液体が帯電せずに観ることができるという研究代表者らの発見を基に、イオン液体中で電気化学反応を起こし、その反応をその場で SEM や TEM で観察するシステムを構築することが本研究項目の目的である。in situ SEM 観察については、初期の段階から研究が順調に進み、3年目の中間評価時に方法論はほぼ確立した。その後、エネルギー分散型 X 線分析(EDX)を組み合わせ、実際の実験系で強力な分析法として利用し始めている。いっぽう、in situ TEM 分析については、まずモノマーの重合による高分子生長から着手し、化学反応の in situ 観察法の確立を目指した。最近では、金属塩の還元による金属ナノ粒子の生成とそれらの凝集の観察を行えるシステムを構築しつつある。

(i) in situ SEM 観察法の確立

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。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 μm 程度の所で起こるようにすることが必要である。図 23 は、そのことを考慮して設計した電気化学セルである。フッ素ドーパド酸化スズ層(FTO 層、厚み:0.9 μm)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ができる。

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 24 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「デンドリマー成長」が起こるが、図 24(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(桑畑グループ)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することによる動画による観察も行うことができた(鎌田グループ)。その後、in situ SEM を行える色々な電気化学セルを組み立てたが、基本的な構成は図 23 のものと同じであることが必要であると解った。

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、測定に有利に働く状況もある。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 25(a)は、一般的に良く知られており、市販されている $[\text{EMI}^+][\text{TFSA}^-]$ 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

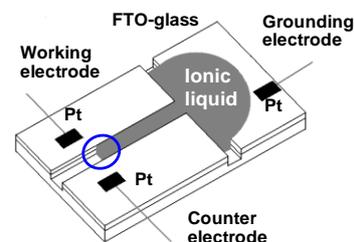


図 23 金属の電解析出を、その場 SEM 観察するために設計した電気化学セル。

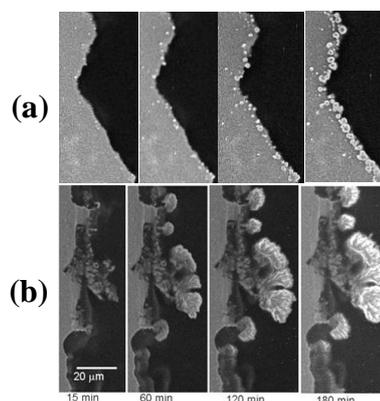


図 24 Ag-TFSA を溶かした BMI-TFSA からの銀析出の in situ SEM 観察. 印加電位 $E = -0.25$ (a), -0.70 (b) V vs. Ag/Ag^+ .

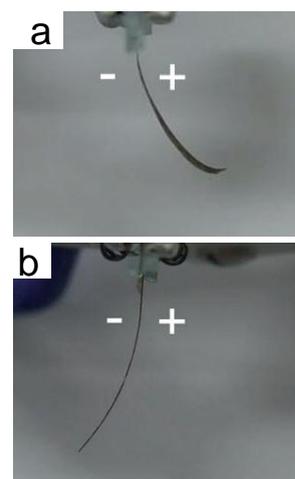


図 25 $\text{Au}[\text{EMI}^+][\text{TFSA}^-]\text{-polymer}/\text{Au}$ (a) と $\text{Au}[\text{EMI}^+][\text{(FH)}_{2,3}\text{F}^-]\text{-polymer}/\text{Au}$ (b) に 3.5 V の電圧を印加した際のアクチュエータ動作。

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解る。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いので、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、桑畑グループにおけるアクチュエータの研究で、グループ内で合成したふっ酸系の $[EMI^+][FH]_{2.3}F^-$ 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 25(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 26 に示すように SEM 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 27 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が、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かったことが解った。

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、輸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解っており、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 28 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する。したがって膜は正極の方に曲がる状況となる。 $[EMI^+][FH]_{2.3}F^-$ 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状況が作られる、と

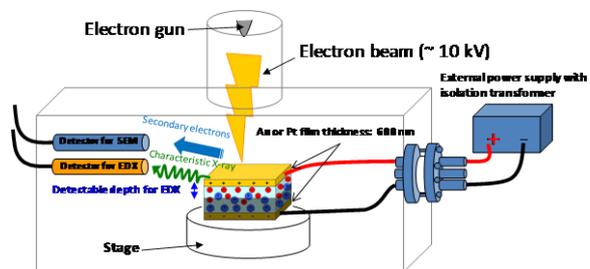


図 26 アクチュエータの動作機構を調べるための EDX 計測方法のスキーム。

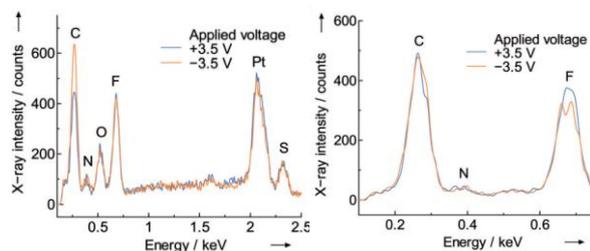


図 27 Au|[EMI⁺][TFSA⁻]-polymer|Au (左) と Au|[EMI⁺][FH]_{2.3}F-polymer|Au (右) に電圧を印加しながら行った EDX 分析。

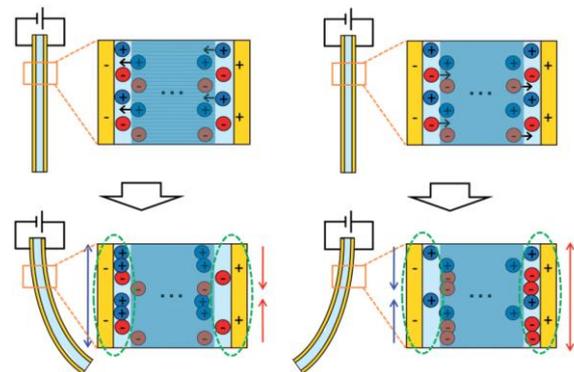


図 28 Au|[EMI⁺][TFSA⁻]-polymer|Au (左) と Au|[EMI⁺][FH]_{2.3}F-polymer|Au (右) に電圧を印加した時のイオンの動きを表すスキーム。

のように、実験結果をうまく説明できた(桑畑・今西グループ)。

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、図 29 に示す電気化学セルを作製した(桑畑グループ)。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 30 の赤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、電極から離れて沖合に行く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的に計測する事ができた。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 30 の結果では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 30 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 30 の結果は Ag 電極に近づくに連れて拡散係数が低下しているため、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ったのである。そこで、拡散係数が変数として扱い、種々な方法で実験結果のフィッティングを行うことで、図 31 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。

反応を電子顕微鏡で観察することについて、TEM で行うための装置改造や反応の選定を行ってきた。本研究課題で購入した TEM のグリッドに、電位を印加、および温度を変化できるようにした。そのホルダーの写真を図 32 に示す。反応としては、FIB ならびに EB によって重合し、3D 構造体の形成が可能であった、重合性イオン液体である AEI-TFSA を観察した。TEM 観察で用いる電子ビームでは、電流が充分ではないので、重合は迅速には起こらなかった。そこで、電子ビーム照射でラジカルを生成する AIBN を溶解して TEM 観察したところ、図 33 に示すように高分子の生長のその場観察に成功した(桑畑グループ)。

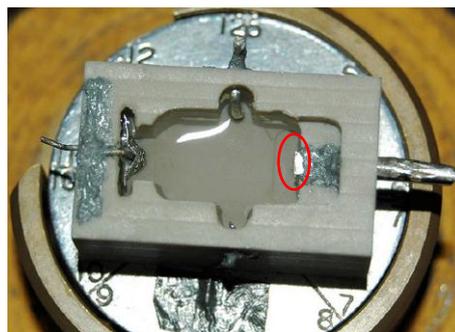


図 29 イオン液体 Ag⁺イオンの濃度プロファイル EDX 分析するための電気化学セル。赤丸が Ag 試料電極。

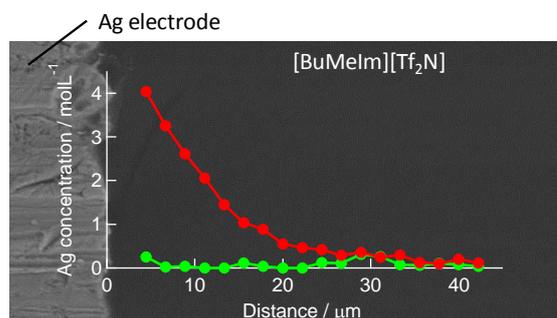


図 30 Ag 電極を酸化溶解したときの電極近傍における Ag⁺ イオン濃度の EDX 線分析結果。緑線: Ag 電極への電位印加前、赤線: Ag 電極に +0.1 V vs. Ag の電位を印加しながら測定。

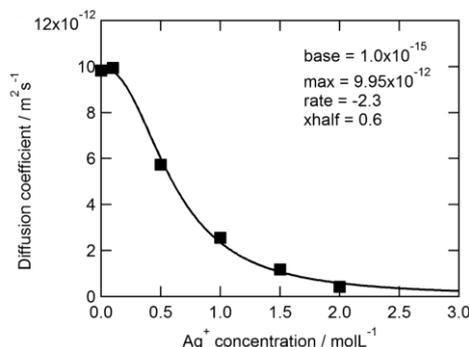


図 31 in situ EDX 計測より得られた、[BMI⁺][TfSA⁻]中の Ag⁺の拡散係数の Ag⁺ 濃度による変化のグラフ。



図 32 グリッドの温度変化とグリッドに電位を印加できるように改造したホルダー(上)と、それを取り付けた TEM(下)。

これにより、重合しながら架橋反応も同時に起こっていることが解り、3D 構造体は架橋した剛直な高分子で形成されていることが明らかになった。

電子ビーム照射で引き起こされる金属イオンの還元による金属ナノ粒子の生成の TEM 観察を開始し、ごく最近に反応過程を観察できるようになった。図 34 はその一例である。NaAuCl₄ を [TMPA⁺][TFSA] に溶解し、それを TEM グリッドに乗せて TEM 観察を行った。時間と共に Au ナノ粒子が生成し、それが液体中で動き、2つのナノ粒子が近づいて凝集する様子がビデオの動画として明確に捉えることに成功した(桑畑グループ)。さらに 300 kV の高解像度 TEM で観察したところ、図 34(b)に示す画像が得られた。高解像度ゆえ、それぞれのナノ粒子の結晶格子を示すフリンジのコントラストが見えている。これをフーリエ変換することによって電子回折パターンが得られ、結晶格子の帰属ができる。それによると、(111)と(100)格子が観察できるナノ粒子間で凝集が起こり、接触とともに新たな結晶相である M が生じ、徐々に凝集が進んで1つの粒子となっていく。そして、最終的な粒子もその中には格子の方向が異なる2相が見られていることから、双晶のナノ粒子となって安定化することが分かった。電子顕微鏡用溶液セル等の高価な装置や器具、高度な技術を使わずに、このような粒子の凝集の TEM ムービーを得る事ができたのは、これが世界初である。

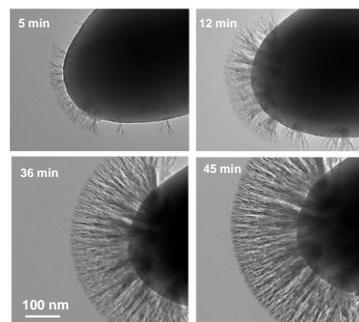


図 33 AEI-TFSA の AIBN による加熱重合反応の in situ TEM 観察。

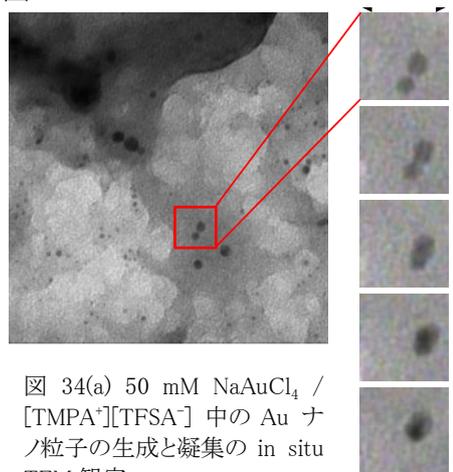


図 34(a) 50 mM NaAuCl₄ / [TMPA⁺][TFSA] 中の Au ナノ粒子の生成と凝集の in situ TEM 観察。

(2) 研究成果の今後期待される展開

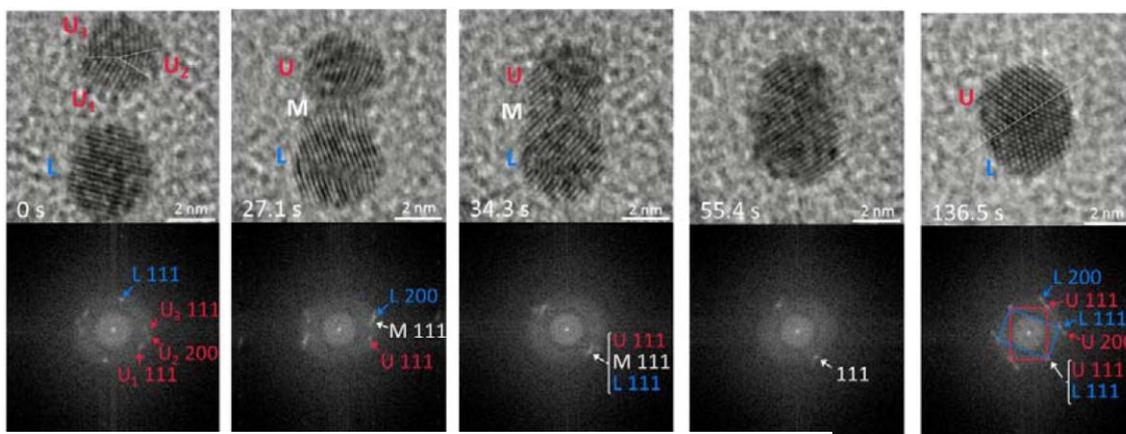


図 34 (b) 300 kV HRTEM による Au ナノ粒子の凝集の in situ 観察。

「百聞は一見にしかず」と言われるように、分子、原子レベルの反応も見る事が出来れば、反応機構解明やそれに基づいた新反応の開発が促進されるであろう。何よりも、人の「見てみたい」という欲求を満たしてくれる。本 CREST 研究課題を開始した時は、SEM での in situ 観察がマイルストーンであり、研究開始後すぐに購入した TEM で in situ 観察を行う事が最終目標のひとつであった。5年間の研究によって、それを達成できたことには満足している。この手法が化学反応をリアルタイムに見る方法へとさらに成長させ、多くの科学者に利用して貰うことを目指したい。

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)

(1) 研究実施内容及び成果

真空中で試料分析を行う光電子分光(XPS)測定も、イオン液体中での化学反応の in situ 分析に適用可能であると考え、この研究課題に取り組んだ。図 35 に示すような電気化学セルを XPS 装置内に入れ、電気化学反応の観測を行う事で、in situ XPS 分析の可能性を追求した。その結果、本計測を可能にするためのイオン液体量や液中での反応場所等の条件を明らかとし、これについては中間評価時に報告した。その後、具体的な反応への適用を課題として取り組んだ。この課題と同時に取り組んでいた課題は、II-(i)で記したX線照射でAuイオンを還元することによるAuナノ粒子の合成であった。XPS装置をX線源として用いたので、XPSにより反応の経過のその場モニターが可能であった。

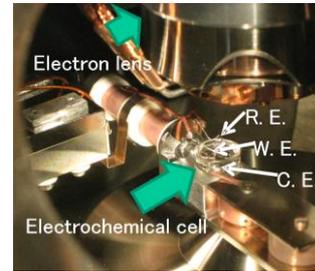


図 35 XPS 装置への電気化学セルの導入。

(i) in situ XPS 測定の確立

II-(i)に記載したメソポーラスシリコン内でのX線照射によるAuナノ粒子の合成は、まさにXPS装置内で反応を行ったので、反応の過程をXPSで観察することを考えた。イオン液体に溶解した NaAuCl_4 は、 Au^{3+} イオンで構成されており、生成するAuナノ粒子の構成原子は当然ながら Au^0 である。しかし、Auナノ粒子のXPSスペクトルは、 Au^0 と Au^+ の混合ピークとして観測された。そこで、X線照射による還元反応を行いながら Au(III) と Au(0, +) のピーク強度の経時変化をモニターしたところ、図 36 に示すように、ナノ細孔中の反応にも関わらず、各イオン種の濃度の経時変化をリアルタイムに調べることが可能であった(今西グループ)。

原料である Au(III) イオンは、反応時間とともに減少し、生成物である Au(0) の量が増えている。しかし、この反応は単純に行えば、 Au(III) イオンの濃度に反応速度が比例する一次反応であるが、 Au(III) 量が減少しても Au(0, +) の生成速度はあまり減少しなかった。言い換えれば、 Au(III) の濃度が低いと反応速度定数が増加した。この結果は、ナノ細孔中での反応の特徴であると考えられ、ホール理論を用いることで解釈が可能と思われる。すなわち、 Au(III) イオンの濃度が薄い方が細孔中におけるイオン液体の構造緩和は速くなり、 Au(III) の動けるスペース、つまりホールが広がる。これによって、 Au(III) が還元される速度が速くなると解釈できる。

Au(0,+) の $4f_{7/2}$ のピークエネルギー位置に注目したところ、図 37 に示す経時変化が得られた。これは、より高いエネルギー位置を有する Au^+ の量が減少し、 Au^0 の量が増加していることを示している。すなわち、 Au^{3+} の線照射による還元反応は、 Au^+ を中間体として経て、 $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^+ \rightarrow \text{Au}^0$ というステップ・バイ・ステップ反応で進行していることが解った。また、反応を完全に終了させても、 Au(+) のピークが無くならなかった。これは、合成したAuナノ粒子が、メソポーラスシリコンの細孔内壁と接触し、ナノ粒子表面に Au-O の結合が存在していることを意味する。

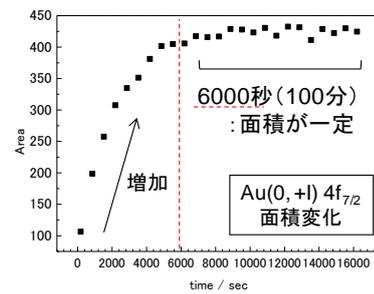
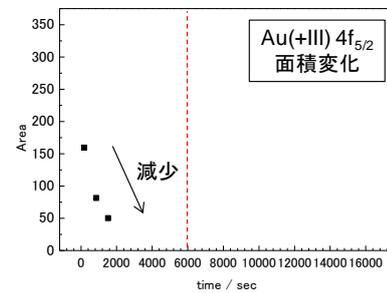


図 36 $\text{NaAuCl}_4/[\text{BMI}][\text{TFSA}]$ を入れたメソポーラスシリコンへのX線照射による Au(III) イオンと Au(0, +) イオンの量の経時変化。

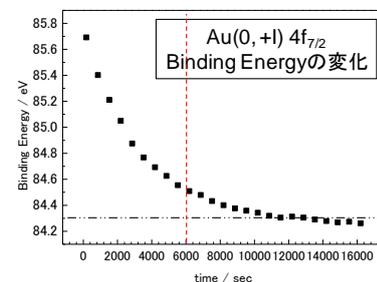


図 37 Au(0, +) $4f_{7/2}$ のエネルギーの経時変化。

(2) 研究成果の今後期待される展開

化学反応、あるいは電気化学反応において、原子の価数変化は重要な要素変化である。XPS は原子の価数変化を定性的かつ定量的に測定できる唯一の汎用分析機器である。しかし、光電子を高感度に検出する必要性から真空中での計測が必須であるゆえ、固体試料が対象の機器に留まらざるを得なかった。上述のように、本研究課題にて、メソポーラスシリコンの細孔中での Au^{3+} イオンの Au ナノ粒子への還元反応を XPS でその場計測を行い、原子の価数変化をモニターすることによって、反応速度を評価できること、それより反応機構が考察できたことを示した。そして何よりも特徴的なのは、メソポーラスの細孔という外から光学的に見えない所の反応をモニター出来たことであり、これは X 線をプローブに用いている計測器の最大の強みである。これだけの特徴を示せば、酸化還元反応を取り扱っているあらゆる研究者が興味を示さない訳はなく、汎用的測定法となるようにさらなる開発を続けたい。

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)

(1) 研究実施内容及び成果

本研究課題が採択され、研究を開始した時点で、生体試料の電子顕微鏡観察へのイオン液体の適用に関しては、図 38 に示す結果が得られていた。すなわち、乾燥状態と膨潤状態では体積が数倍も異なるわかめについて、膨潤状態で内部の水とイオン液体を交換することで、膨潤状態のわかめを帯電させずに SEM 観察できるというものである。この結果を基に、領域代表から「イオン液体の生体試料への適用」の研究を行うことを、強く勧められて開始した。生体試料の顕微鏡観察が専門で無い研究チームの状況から、医学および生物学の多くの研究者と幅広く交流を広げ、イオン液体の適用に関して色々な議論を行った。その結果、5年間の研究で、多くの研究協力者を得て、種々の生体試料に対してイオン液体の利用が極めて有効であることを徐々に明らかとした。加えて、全国の電子顕微鏡を利用している研究者と技術者に、安全なイオン液体を届けることのできる状況を徐々に作り上げている。それらも含めて報告する。

(i) 生体材料の観察

図 38 のわかめの場合、イオン液体を試料内に含浸させての利用になる。しかし、試料によってはイオン液体を塗布する必要性もある。この点についての調査を最初に行った。試料としては、表面の起伏が多く、導電性を有しないエミーペーパー(紙やすり)を用いた。単順にイオン液体をそのまま表面に塗布した場合、図 39 の(C)に示すようにイオン液体がエミーペーパーの凹部分に入ってしまう、その部分の観察が不可能となる。しかし、凹部に入り込んだイオン液体を取り除くことは難しく、また少量のイオン液体をエミーペーパーの表面全体に均一に塗布することは不可能であった。しかし、簡単な方法でこの問題は解決した。イオン液体をエタノール等の揮発性溶媒で薄めて、それを塗布するのである。塗布後、試料を放置すれば、溶媒は揮発するが少量のイオン液体は蒸発することなく試料表面に残る。そのような処理をしたエミーペーパーの SEM 画像が図 39(B)であり、スパッタで金被覆した試料(A)と遜色ない画像が得られた。単純な工夫であるが、この方法を見つけたことが、イオン液体を電子顕微鏡観察に適用することに拍車をかけた。

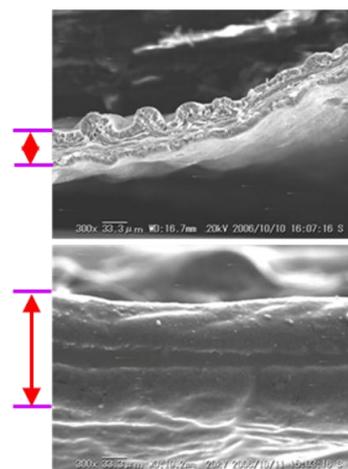


図 38 金コートした乾燥わかめの断面(上)と BMI-BF₄ で膨潤させたわかめの断面(下)の SEM 像。

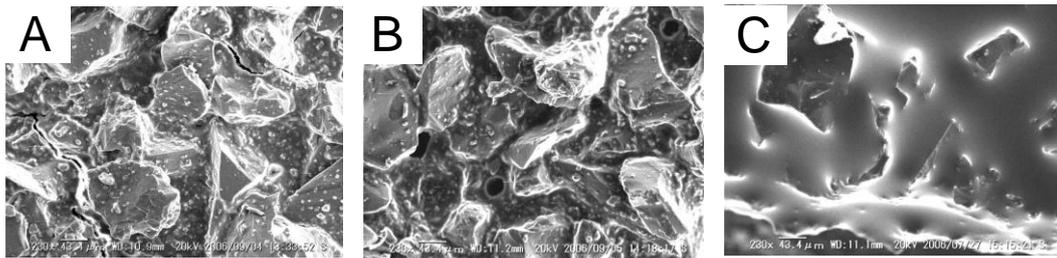


図 39 金スパッタを施したエメリーペーパー (A)、1 M [EMI⁺][TFSA⁻]/エタノールを塗布したエメリーペーパー (B)、ならびに [EMI⁺][TFSA⁻] を塗布したエメリーペーパー (C) の SEM 画像。

たとえば、繊維状の試料として脱脂綿を用いた場合、金スパッタを施した時には、それを行った表面は帯電せずに SEM 観察できるが、断面は完全に帯電してしまう (図 40 (A))。それに対して、イオン液体のエタノール溶液を綿に吸収させ、軽く絞った後乾燥させたものを試料とした場合、図 40 (B) のように表面も断面も帯電せずに SEM 観察できる。すなわち、全ての繊維の表面にイオン液体がコートされており、帯電を防いでいるのである。

これらの結果を電子顕微鏡関係の学会やシンポジウムで発表したところ、複雑な形状の生体材料の電子顕微鏡観察を行っている研究者達の注意を引いた。生体材料は、凹凸が多くかつ毛があるものも多いため、金属やカーボンの蒸着をしても表面全体を覆うことが難しい。よって、SEM 観察では帯電しがちであり、特に拡大像でそれが顕著である。それに対してイオン液体は、表面全体に容易に広がるので、図 41 のような複雑な表面の生体材料でも帯電を完全に抑えて SEM 観察することが可能となる。

さらに複雑な表面や形状を有するバイオ材料の場合、乾燥や蒸着等の通常処理を行った試料とイオン液体処理した試料の SEM 像には明らかな差異がみられた。いくつかの例を図 42 に示す。蝶の羽のりんぷん (A) のような粉状の試料は、蒸着する際に真空チャンバに入れると、どうしても乱れを生じたり脱離する。かつ、蒸着は完全に行えないので帯電してしまうという、SEM 観察が難しい試料のひとつである。じゃがいもを薄く切ったものを SEM 観察すると澱粉が観察できるが、繊維質の試料の帯電を防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。稲の葉の表面の SEM 画像は、乾燥と蒸着を行ったものはゴワゴワな状態であるが、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ので、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。

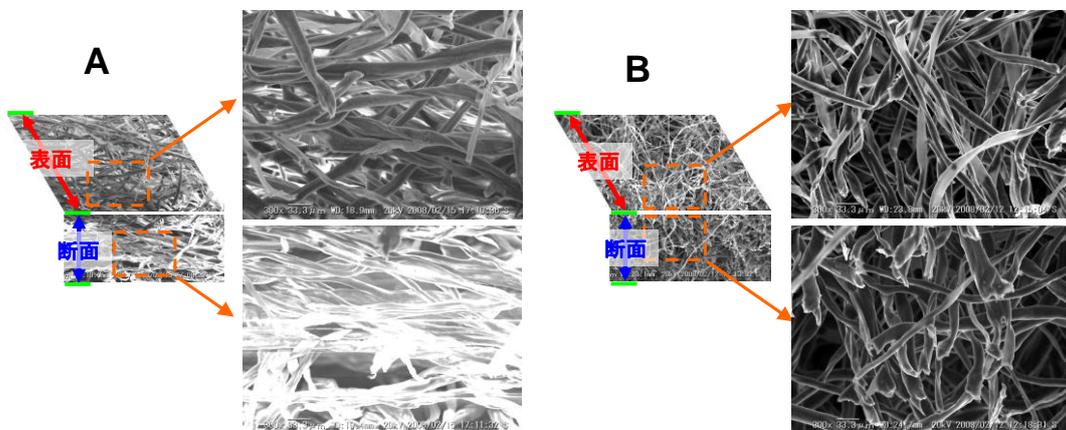


図 40 金スパッタを施した綿 (A) と 0.1 M [BMI⁺][TFSA⁻]/エタノール溶液を含浸させ、乾燥した綿 (B) の表面と断面の SEM 像。

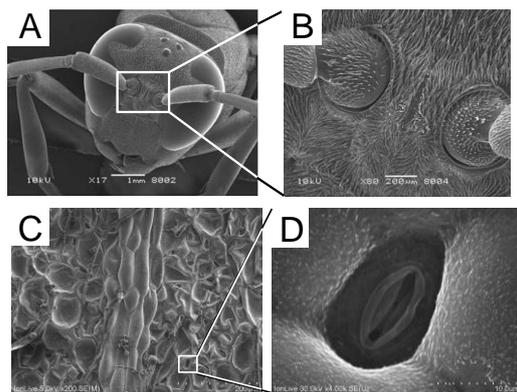


図 41 [BMI⁺][TFSA⁻]/エタノール溶液を塗布したすずめ蜂(A)とその部分拡大(B)、ならびに葉の裏面(C)と気孔(D)のSEM像。

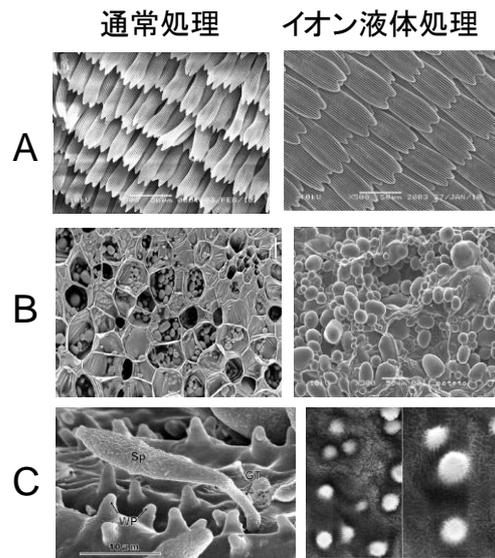


図 42 乾燥・蒸着等の通常処理した試料とイオン液体処理した試料のSEM画像の違い。(A)蝶の羽(燐粉)、(B)ジャガイモのでんぷん、(C)稲の葉の表面。

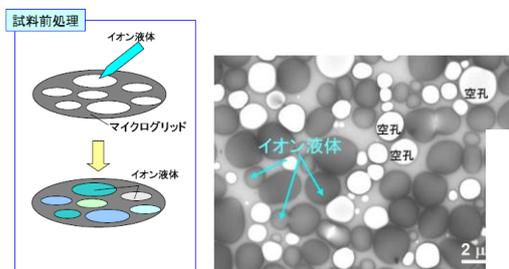


図 43 TEM グリッドのイオン液体膜法。

SEM観察のみならず、TEM観察でもイオン液体の使用は極めて有効である。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43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げる。いくつかの例を図44に示す。AのTiO₂粉末の場合、絶縁性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TiO₂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)や球状ウイルス(C)なども球状のままTEM観察できる。ヘルペスウイルスの場合、得られた画像はcryostatで試料を凍らせながら観察する、高価なcryo-TEMで得られた画像に匹敵するものであった。

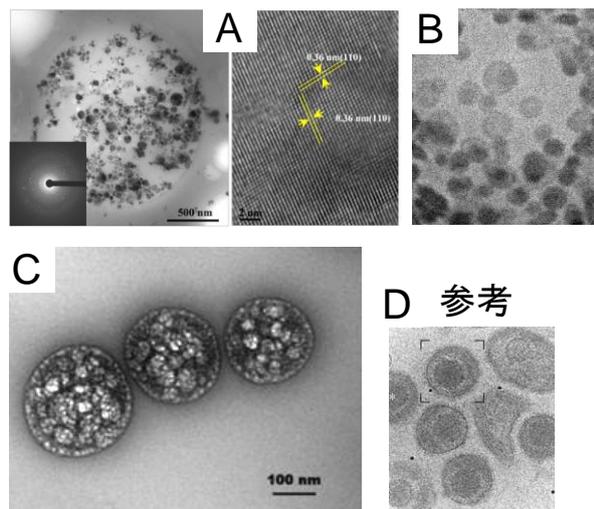


図 44 イオン液体膜法を用いたTEM観察:TiO₂粉末(A)、リポソーム(B)、ヘルペスウイルス(C)。(D)はcryostatを用いたヘルペスウイルスのTEM像。

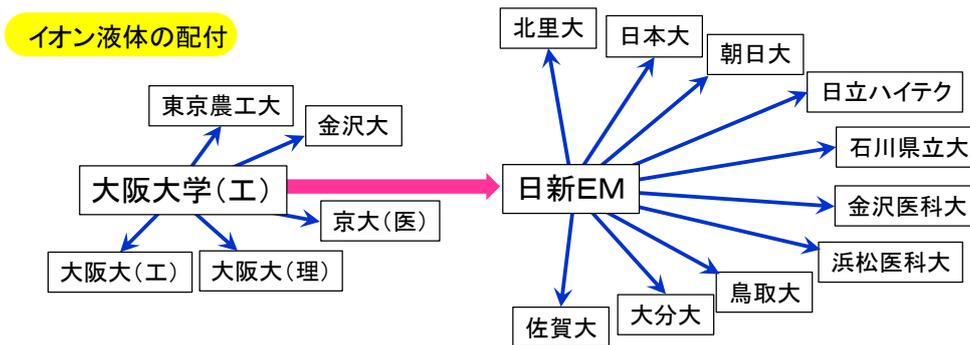


図 45 電子顕微鏡を使っている研究者へのイオン液体の配付システム。

このように、電子顕微鏡観察にイオン液体を用いることの有効性を発表するにつれ、イオン液体を用いたいと問合せが徐々に増えてきた。最初は我々から直接渡していたが、そのペースを上回るペースになってきたので、「医学・生物学電子顕微鏡技術学会」の世話人の方々と相談して、日進 EM 社を通じて全国に配付するシステムを構築した(図 45)。また、電子顕微鏡に用いても問題無いことを確認した高純度のイオン液体を、図 46 のように厳密に密封し、使用の際の注意事項等を同封してサンプル提供している。そして、イオン液体を配付した所とは、情報交換を行える状況を作っており、結果的には全国的な共同研究体制ができあがった。その代表的な研究を紹介する。

鳥取大学農学部附属菌類きのこ遺伝資源研究センターとの共同研究で、きのこの胞子の SEM 観察へのイオン液体利用を試みた。図 47 に示すように、イオン液体を用いて観察したものは蒸着した胞子同様に帯電せずに SEM 観察できる。しかも、蒸着したものより不要な析出物(蒸着金属)が観察されず、状態が良い。さらなる研究で、きのこの傘のひだについていた状態の胞子を観察するのにも、イオン液体を用いた方がはるかに状態の良い SEM 画像が得られるとのことで、その研究を進めている。

大阪大学大学院応用生物学専攻の福井グループとの共同研究では、染色体の SEM 観察を行っている。図 48 に示すように、この場合も白金スパッタ法と比べて微細な構造部分も含めて全く遜色が無い。この場合、白金スパッタ法では染色体の固定・乾燥処理が必要のため数時間を要するのに対し、イオン液体処



図 46 配付しているイオン液体(電子顕微鏡用)サンプルの一例。

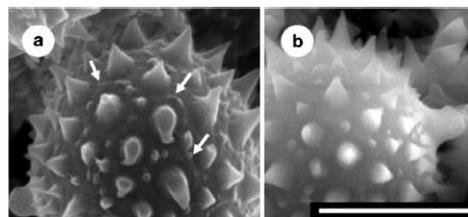


図 47 マッシュルームの胞子。a: スパッタ法、b: イオン液体処理法。

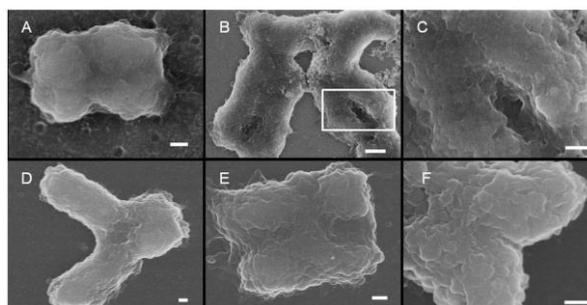


図 48 染色体の SEM 画像: イオン液体処理法(A~C)と白金スパッタ法(D~F)の比較。

理法は 30 分以内で終了するため、観察の効率が極めて良い。現在、染色体の分類に関する研究を、イオン液体処理法を全ての試料に用いて遂行している。

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 49(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解った。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、通常の固定・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、電子顕微鏡で直接的に観察されたことが無かった。さらに、この細胞を TGFβ1 処理し、いわゆる癌化した場合には、細胞の微絨毛は完全に消失していた(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ないが、癌化した細胞は分裂・成長によって離れてしまう。それが癌の転移をもたらす。何故その差異があるのかについて、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 49 の結果は、その説を証明する初めての直接証拠である。

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、2011 年 3 月に最初の会合が開かれた。300 種類以上の花粉について、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、実用的かつ啓蒙的本にすることが決まった。そして、SEM 観察については、帯電防止には生体試料に最適なイオン液体処理法を採用することになった。図 45 に示した共同研究を行っている機関をはじめ、十数か所の機関で統一した処理を行った 255 種類の花の顕微鏡観察が行われ(一例を図 50 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(図 51)。本の中にはイオン液体について

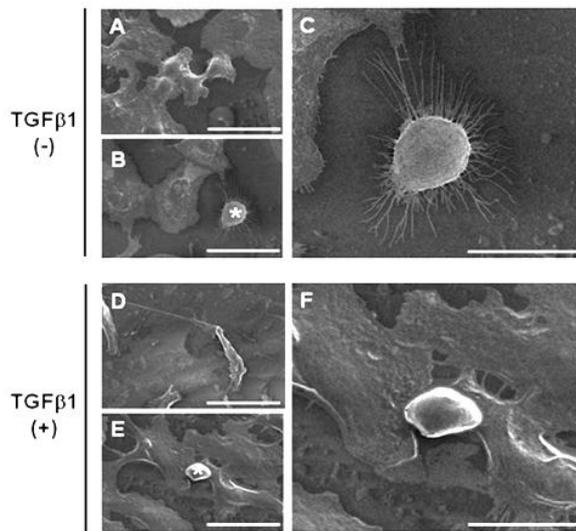


図 49 イオン液体処理を行った人の肺の上皮細胞(A549)の SEM 画像:TGFβ1 処理を行っていない細胞(A~C)と行った細胞(D~F)。

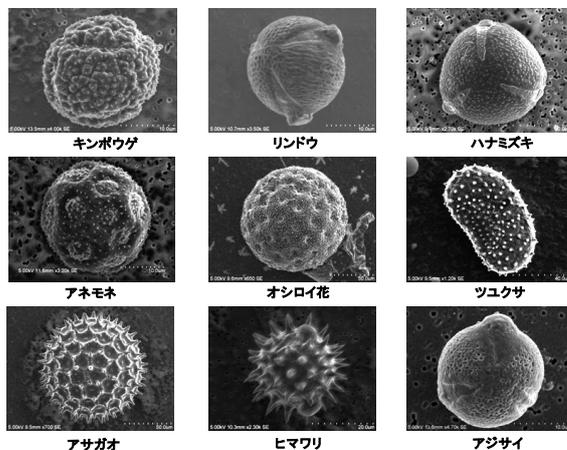


図 50 イオン液体処理を行った種々の花粉の SEM 像。 図 51 「花粉の世界をのぞいてみたら」NTS 出版。

の説明や、生体材料のイオン液体処理法の基本的なやり方も示され、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である。

(ii) 生体反応の観察

生体材料の観察の最終目標は、生きた生物を生きたまま電子顕微鏡で観察することである。残念ながら、その最終目標に達したとは、現段階では言えないが、それへ向けた研究も着実に進んできた。その際、最も重要となる因子は、イオン液体の生体適合性であろう。このことについて、繊維芽細胞に対するイオン液体の毒性と言う観点から調査した。培地で育成したマウスの繊維芽細胞を、緩衝剤とイオン液体を種々の割合で混合した溶液で調製した培地に移し、30分後の細胞の生体活性を調べた。その値を水中での活性に対する比率(%)として示したのが表1である。イオン液体濃度が高くなるにつれて活性は低下するという現象は、全イオン液体共通の傾向であり、イオン液体は基本的には繊維芽細胞にダメージを与える薬品である。しかし、その度合いはイオン液体の種類によって異なっており、中でも酪酸イオンを陰イオンに有するイオン液体が細胞へのダメージが比較的小さかった。

そこで、これらのイオン液体で細胞に導電性を付加してSEMで観察した。典型的な結果を図52に示す。光学顕微鏡で観察された生きている繊維芽細胞の形状と比較すると、表1-4の[BMI⁺][BF₄⁻]で処理した細胞のSEM像(C)は、全ての細胞が丸状でサイズも小さくなっており、明らかに生きている時の形状と異なったものであった。それに対して表1-6のコリン・ラクテート([Ch⁺][CH₃C(OH)CO₂⁻])イオン液体で処理した細胞のSEM像(B)は、光学顕微鏡で観察した細胞と変わらないものであった。残念ながら、SEM観察時に細胞が生きているか否かは確認できなかったが、少なくとも生きている時の形状を維持させたままSEM観察を可能にするイオン液体があることが解った。

イオン液体の生体材料への影響について、どのような因子が関係しているかを調査した。分子性溶媒において、その水素結合能や極性の大きさを示す指標として、下式に示すKamlet-Taftパラメータというものが求められている。

$$\alpha = 0.0649 E_T(30) - 2.03 - 0.72\pi^*$$

$$\beta = (1.035 v_{(N,N\text{-diethyl-4-nitroaniline})} + 2.64 - v_{(4\text{-nitroaniline})}) / 2.80$$

表1 繊維芽細胞(L929)のイオン液体耐性テスト

RTIL	RTIL concentration [% (v/v)] ^[a]			
	100	75	50	25
1 [EtMelm][CH ₃ CO ₂]	< 1.0	1.1	1.4	9.4
2 [EtMelm][CH ₃ C(OH)CO ₂]	-	1.6	2.9	11.5
3 [EtMelm][BF ₄]	-	18.3	4.7	1.4
4 [BuMelm][BF ₄]	-	2.1 ^[b]	1.0	1.2
5 [BuMelm][CO ₂]	-	< 1.0 ^[b]	< 1.0	1.1
6 [Ch][CH ₃ C(OH)CO ₂]	2.7	< 1.0	5.8	30.9
7 [Ch][Lev]	n.d.	< 1.0 ^[b]	1.7	7.3
8 [Ch][C ₄ H ₉ CO ₂]	n.d.	n.d.	1.9	2.4
9 [Ch][C ₅ H ₁₁ CO ₂]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
10 [BuMelm][(CF ₃ SO ₂) ₂ N]	[c]	[c]	[c]	[c]

[a] RTIL concentration [% (v/v)] = (RTIL [μL]/DMEM solution [μL]) × 100.

[b] The events were less than 10000. n.d.: We could not detect the cells.

[c] The solutions could not be mixed with the solution for the viability analysis due to the hydrophobicity of the RTIL.

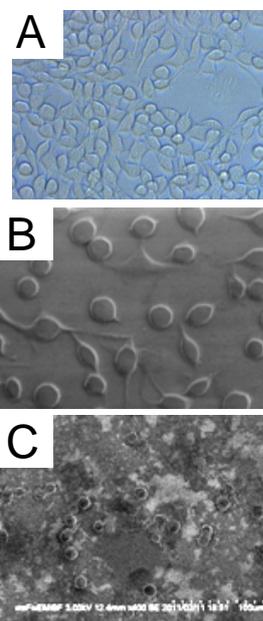


図52 マウスの繊維芽細胞(L929)の光学顕微鏡像(A)ならびに表1-6(B), 1-4(C)で処理した細胞とのSEM画像。

表2 Kamlet-Taft パラメータの値と TEM 観察結果。

	α	β	Liposome	HSV
◆ [Ch][Lac]	0.59	0.80	○	×
◆ [Ch][Lv]	0.55	0.98	○	○
◆ [Ch][Val]	0.71	0.94	○	×
● [EtMelm][OAc]	0.47	1.07	○	○
● [EtMelm][Lac]	0.50	0.95	○	○
● [EtMelm][BF ₄]	0.65	0.34	×	×
■ [BuMelm][BF ₄]	0.63	0.38	×	×
▲ [C13][BF ₄]	0.52	0.31	×	×

α は「水素結合供与性」を、 β は「水素結合受容性」の大きさを示す。イオン液体についても、これらの値を求めた(表2)。これらのイオン液体中にリポソームとヘルペスウイルス(HSV)を入れ、それをTEM観察した結果も同表に示した。○は試料が崩壊することなく球状に観察できたことを示し、試料が潰れたり、融合したイオン液体は×で示してある。パラメータと観察結果との関係を知るために、各イオン液体の α と β の関係のプロットを行い、その中にTEM観察結果を書き込んだものを図53に示す。用いたイオン液体は、 α の値はさほど大きな差のないものであった。いっぽう、 β の値は大きく異なっており、 β の値が小さいと、ウイルスは変形もしくは破裂し、リポソームは迅速に融合した。 β の値が大きいと、リポソームの融合が起こらなくなり、ヘルペスウイルスも図43(c)のように球状に観察できた。すなわち、水素結合受容性の高いイオン液体ほど生体試料の形状を生きている時の形状に維持できる能力が高いと言える。おそらく、細胞の活性を維持できるイオン液体の指標としても、このような相互作用を示すパラメータが関係しているものと思われる。

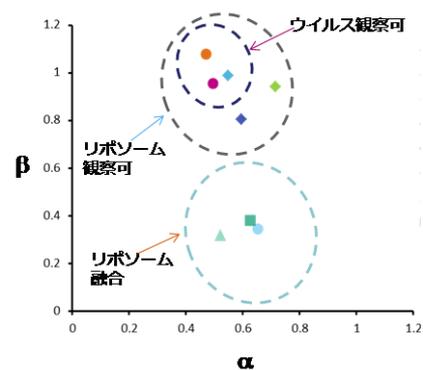


図53 イオン液体の α と β の関係と、TEM観察結果。

(2) 研究成果の今後期待される展開

電子顕微鏡観察に関して、導電性物質として振舞うイオン液体を用いて生体試料を観察することは、これまでの固定・乾燥・伝導性付与という通常の処理に比べて、処理時間が非常に短縮される。かつ、えられる画像はより自然のままの姿に近い状態であるということが、生体試料の電子顕微鏡観察を行っている医学・生物学の多くの研究者によって確認されている。そういう意味では我が国の中では徐々に普及が進んでいる。いっぽう、海外からの問い合わせも増えており、イオン液体を用いた研究の中で、我々の研究を引用した論文が増えつつある。

電子顕微鏡観察にイオン液体を用いるということ自身は、電子顕微鏡観察における新しい技法に過ぎない。大切なことは、それを行う事で今まで見ることが出来なかったものが見られるようになり、その分野の研究が急速に進むことである。上記の報告の中で言えば、石垣グループ(金沢医科歯科大)の人の肺の上皮細胞の研究が一例であろう。イオン液体を用いることのメリットが、広く認知されるようになれば、そのような新しい発見が次々生み出されることが期待される。それゆえ、我々は生体にとってより優しいイオン液体の開発を行い、生体試料を生きのまま電子顕微鏡で観察するという最終目標に向けての研究と、イオン液体を電子顕微鏡観察に利用することを普及させるのに注力し、まずは国内の医学・生物学の研究において重大な発見とそれによる飛躍的な学術、医術の進歩に貢献していきたい。

【参考】

イオン液体の名称は、長いものが多いので、通常は、カチオンとアニオンの略称を組み合わせで示す場合が多い。本報告書も通常に使われる略称でイオン液体の名称を記した。そこで、カチオンとアニオンの略称と名称をここに記しておく。

カチオン(陽イオン)

BMI⁺: 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム
EMI⁺: 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム
AEI⁺: 1-アリル-3-メチルイミダゾリウム
DDMI⁺: 1-ドデシル-3-メチルイミダゾリウム
Ch⁺: コリン

アニオン(陰イオン)

BF₄⁻: テトラフルオロボレート
TFSI⁻: ビス(トリフルオロメチルスルフォニル)アミド
FSA⁻: ビス(フルオロメチルスルフォニル)アミド
acetate: 酢酸イオン
lactate: 乳酸イオン

イオン液体を示す時は、カチオンとアニオンを組み合わせで表示し、EMI-BF₄や[EMI⁺][BF₄⁻]と示す。本報告書は、それらの表記法が混在しているが、お許し頂きたい。

本報告書に登場する主なイオン液体

EMI-BF₄, EMI-FSA, EMI-lactate, EMI-acetate, BMI-TFSA, AEI-TFSA, DDMI-TFSA
Ch-acetate, Ch-lactate

§ 5 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 2 件、国際(欧文)誌 63 件)

1. “Single-step synthesis of gold–silver alloy nanoparticles in ionic liquids by a sputter deposition technique,” Okazaki, Ken-ichi; Kiyama, Tomonori; Hirahara, Kaori; Tanaka, Nobuo; Kuwabata, Susumu; Torimoto, Tsukasa, *Chem. Commun.*, (6), 637-784 (2008). DOI: 10.1039/b714761a
2. “Development of In Situ Electrochemical Scanning Electron Microscopy Using Ionic Liquid as an Electrolyte,” Arimoto, Satoshi; Oyamatsu, Daisuke; Torimoto, Tsukasa; Kuwabata, Susumu, *ChemPhysChem.*, **9**,763 (2008).DOI: 10.1002/cphc.200700758
3. “Development of New Techniques for Scanning Electron Microscope Observation Using Ionic Liquid,” Arimoto, Satoshi; Sugimura, Masaharu; Kageyama, Hitoshi; Torimoto, Tsukasa; Kuwabata, Susumu, *J. Electrochim. Acta*, **53**(21), 6228-6234 (2008). DOI:10.1016/ j.electacta.2008.01.001
4. “Electrochemical desorption of a self-assembled monolayer of alkanethiol in ionic liquids,” Oyamatsu, Daisuke; Fujita, Takeshi; Arimoto, Satoshi; Munakata, Hirokazu; Matsumoto, Hajime; Kuwabata, Susumu, *J. Electroanal. Chem.*, **615**,110 (2008). 10.1016/j.jelechem. 2007.12.003
5. “Electrodeposition of Al–Mo–Ti Ternary Alloys in the Lewis Acidic Aluminum Chloride-1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride Room-Temperature Ionic Liquid,” Tsuda, Tetsuya; Arimoto, Satoshi; Kuwabata, Susumu; Hussey, Charles L., *J. Electrochem. Soc.*, **155**(4), D256-D262 (2008). DOI: 10.1016/j.jelechem. 2007.12.003
6. “Polyacrylic acid coating of highly luminescent CdS nanocrystals for biological labeling applications,” Sato, Keiichi; Tachibana, Yasuhiro; Hattori, Shinya; Chiba, Taeko; Kuwabata, Susumu, *J. Coll. Inter. Sci.*, **324** (1-2), 257-260 (2008).DOI: 10.1016/j.jcis.2008.04.075
7. “Self-Assembly of Ionic Liquid (BMI-PF₆)-Stabilized Gold Nanoparticles on a Silicon Surface: Chemical and Structural Aspects,” Khatri, Om P.; Adachi, Kosaku; Murase, Kuniaki; Okazaki, Ken-ichi; Torimoto, Tsukasa; Tanaka, Nobuo; Kuwabata, Susumu; Sugimura, Hiroyuki, *Langmuir*, **24**(15),7785-7792 (2008). DOI: 10.1021/la800678m
8. “Highly Active Photocatalyst BixTi_yV_xO_{4x+2y} (x≅y) for Oxygen Evolution under Visible-Light Illumination”, Haimei Liu, Akihito Imanishi, Ryuhei Nakamura, Yoshihiro Nakato, *Pysica Status Solidi B*, **245**, 1807-1815 (2008). DOI: 10.1002/pssb.200879535
9. “Si(111) Surfaces Modified with α, β -unsaturated Carboxyl Group Studied by MIR-FTIR”, Akihito Imanishi, Satoshi Yamane and Yoshihiro Nakato, *Langmuir*, **24**, 10755-10761(2008). DOI: 10.1021/la801586d
10. “Temperature Dependence of Competitive Reaction of Iodine Ions on H-Terminated Si(111) Surface in a Concentrated HI Solution”, Akihito Imanishi, Takeshi Hayashi, Kenta Amemiya, Toshiaki Ohta, Yoshihiro Nakato, , *J. Phys. Chem. C*, **112**, 19005-19011 (2008) DOI: 10.1021/jp805586y
11. “Photoluminescence Enhancement of ZnS–AgInS₂ Solid Solution Nanoparticles Layer-by-layer-assembled in Inorganic Multilayer Thin Films” Tatsuya Kameyama, Ken-ichi Okazaki, Yuji Ichikawa, Akihiko Kudo, Susumu Kuwabata, and Tsukasa Torimoto, *Chem. Lett*, **37**(7), 700-701 (2008). DOI: 10.1246/ cl.2008. 700
12. “In Situ Surface Plasmon Resonance Measurements of Self-assembled Monolayers of Ferrocenylalkylthiols under Constant Potentials,” Uematsu, Taro; Kuwabata,

- Susumu, *Anal. Sci.*, **24** (3), 307-312 (2008). DOI: 10.2116/analsci.24.307
13. "Photochemical Shape Control of Cadmium Sulfide Nanorods Coated with an Amorphous Silica Thin Layer", Tsukasa Torimoto, Masayuki Hashitani, Takahito Konishi, Ken-ichi Okazaki, Tamaki Shibayama, and Bunsho Ohtani, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**(1), 506–513 (2009). DOI: 10.1166/ jnn.2009.J010
 14. "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
 15. "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
 16. "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
 17. "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
 18. "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).
 19. "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).
 20. "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
 21. "Pretreatment Dependence of Adsorption Properties of Merocyanine Dye at Rutile (110) and (100) TiO₂ 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
 22. "Charge recombination kinetics at an in situ chemical bath-deposited CdS/nanocrystalline TiO₂ interface," Tachibana, Y.; Umekita, K.; Otsuka, Y.; Kuwabata, S., *J. Phys. Chem. C*, **113**(16), 6852-6858 (2009). DOI: 10.1021/jp809042z
 23. "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
 24. "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).
 25. "Organic conducting wire formation on a TiO₂ 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

26. "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
27. "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
28. "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 .
29. 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
30. "Electrochemistry of copper(I) oxide in the 66.7-33.3 mol % urea-choline chloride room- temperature eutectic melt," Tsuda, Tetsuya; Boyd, Laura E.; Kuwabata, Susumu; Hussey, Charles L., *J. Electrochem. Soc.* **157**(8), F96-F103 (2010).
31. "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*, **195** (18), 5980-5985 (2010). DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.027
32. "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
33. Fundamental Research on Biomedical Application of Al-Mo-Ti Alloy Electrodeposited from AlCl₃ 1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride Melt, Tsuda, Tetsuya; Arimoto, Satoshi; Kuwabata, Susumu, *Transactions of Material Research Society of Japan* (2010), 35(1), 43-46.
34. "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
35. "Nanosize-controlled Syntheses of Indium Metal Particles and Hollow Indium Oxide Particles via the Sputter Deposition Technique in Ionic Liquids," Suzuki, Toshimasa; Okazaki, Ken-ichi; Suzuki, Shushi; Shibayama, Tamaki; Kuwabata, Susumu; Torimoto, Tsukasa, *J. Mater. Chem.*, Volume 22, Issue 18, 28, Pages 5209-5215 (2010). DOI: 10.1021/cm101164r
36. "Fabrication of Transition Metal Oxide Nanoparticles Highly Dispersed in Ionic Liquids by a Sputter Deposition Technique," Suzuki, Toshimasa; Suzuki, Shushi; Tomita, Yousuke; Okazaki Ken-ichi; Shibayama, Tamaki; Kuwabata, Susumu; Torimoto, Tsukasa, *Chem. Lett.*, Volume 39, Issue 10, Pages 1072-1074 (2010). DOI: 10.1246/cl.2010.1072
37. "Palladium nanoparticles in ionic liquid by sputter deposition as catalysts for Suzuki-Miyaura coupling S in water," Oda, Yoshiro; Hirano, Koji; Yoshii, Kazuki; Kuwabata, Susumu; Torimoto, Tsukasa; Miura, Masahiro, *Chem. Lett.*, 39(10), 1069-1071 (2010). DOI: 10.1246/ cl.2010.1069
38. "Surface-plasmon-enhanced Photocurrent Generation of CdTe Nanoparticle/ Titania Nanosheet Composite Layers on Au Particulate Films", Tatsuya Kameyama, Yumi Ohno, Ken-ichi Okazaki, Taro Uematsu, Susumu Kuwabata, Tsukasa Torimoto, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 221, 244-249, 2011 (DOI: 10.1016/j.jphotochem.2011.03.013).
39. "Modulating the Immobilization process of Au nanoparticles on TiO₂(110) by

- Electrostatic Interaction Between the Surface and Ionic Liquids”, Shushi Suzuki, Yasuhiro Ohta, Takashi Kurimoto, Susumu Kuwabata, and Tsukasa Torimoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 13585– 13593, 2011 (DOI: 10.1039/c1cp20814d).
40. “One-Pot Synthesis of Water-Soluble Nanoparticles of ZnS-AgInS₂ Solid Solution with Controllable Photoluminescence”, Meilin Dai, Ken-ichi Okazaki, Akihiko Kudo, Susumu Kuwabata, Tsukasa Torimoto, *Electrochemistry*, 79, 790-792, 2011.
 41. “Photosensitization of ZnO Rod Electrodes with AgInS₂ Nanoparticles and ZnS-AgInS₂ Solid Solution Nanoparticles for Solar Cell Application”, Tetsuya Sasamura, Ken-ichi Okazaki, Akihiko Kudo, Susumu Kuwabata and Tsukasa Torimoto, *RSC Adv.*, 2, 552-559, 2012 (DOI: 10.1039/c1ra00423a).
 42. “Perpendicularly Oriented Cylinder Nanostructure of Liquid Crystalline Block Copolymer Film on Si Substrate with Various Surface Wettability”, H. Komiyama, T. Iyoda, and K. Kamata, *Chemistry Letters* 41, 110-112 (2011). (DOI:10.1246/cl.2012.110)
 43. “Polypyrrole Nanowire Array with High Aspect Ratio Fabricated by Block-Copolymer-Templated Electropolymerization”, H. Komiyama, T. Iyoda, and K. Kamata, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 1312, mrsf10-1312-jj03-02 (2011). (DOI: 10.1557/opl.2011.507)
 44. “Solvent Induced Formation of an Ordered Nanorod Array of Gold/Polymer Composite by Block Copolymer Film Templating”, W. Zou, Y. Wang, Z. Wang, A. Zhou, J.-Z. Li, A. Chang, Q. Wang, M. Komura, K. Ito, T. Iyoda, *Nanotechnology* 22, 335306 (2011). (DOI: 10.1088/0957-4484/22/33/335301)
 45. “Electrocatalytic Activity of Amorphous RuO₂ Electrode for Oxygen Evolution in an Aqueous Solution”, Etsushi Tsuji, Akihito Imanishi, Ken-ichi Fukui, Yoshihiro Nakato, *Electrochimica Acta*, vol. 56, pp.2009–2016, 2011 (DOI:10.1016/j.electacta.2010.11.062)
 46. “In-situ MIR-IR Observation of Peroxo Species on Anatase TiO₂ Particle during Oxygen Photoevolution Reaction”, Etsushi Tsuji, Ken-ichi Fukui and Akihito Imanishi, *Electrochemistry*, vol. 79, 787-789, 2011
 47. “Size and shape of Au nanoparticles formed in ionic liquids by electron beam irradiation”, Akihito Imanishi, Shinobu Gonsui, Tetsuya Tsuda, Susumu Kuwabata, Ken-ichi Fukui, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, 14823 – 14830, 2011 (DOI: 10.1039/c1cp20643e)
 48. “Bistability in the surface dipole of silicon grafted with copper nanoparticles: an in-situ electrochemical MIR-FTIR study *Electrochemistry Communications*”, Kazuhide Kamiya, Etsushi Tsuji, Akihito Imanishi, Kazuhito Hashimoto, Shuji Nakanishi, *Electrochem. Commun.*, vol. 13, 1447-1450, 2011 (DOI:10.1016/j.elecom.2011.09.027)
 49. “Ionic Liquid Enables Simple and Rapid Sample Preparation of Human Culturing Cells for Scanning Electron Microscope Analysis”. Ishigaki, Yasuhito; Nakamura, Yuka; Takehara, Teruaki; Nemoto, Noriko; Kurihara, Takayuki; Koga, Hironori; Nakagawa, Hideaki; Takegami, Tsutomu; Tomosugi, Naohisa; Miyazawa, Shichiro; Kuwabata, Susumu, *Microscop. Res. Tech.*, 74(5), 415-420 (2011)., (DOI 10.1002/jemt.20924)
 50. “Scanning Electron Microscopy With an Ionic Liquid Reveals the Loss of Mitotic Protrusions of Cells During the Epithelial–Mesenchymal Transition”. Y Ishigaki, Yasuhito; Nakamura, Yuka, Takeo Shimazaki, Takanori Tatsuno, Fumihide Tkano, Yoshimichi Ueda, Yoshiharu Motoo, Tsutomu Takegami, Hideaki Nakagawa, Susumu Kuwabata, Noriko Nemoto, Naohisa Tomosugi, and Shichiro Miyazawa , *Microscopy Research and Technique*, Volume 74, Issue 11, pages 1024–1031, November 2011. (DOI 10.1002/jemt.20989)
 51. “Comparative Study of Hydrophilic and Hydrophobic Ionic Liquids for Observing

- Cultured Human Cells by Scanning Electron Microscopy”, Ishigaki, Yasuhito; Nakamura, Yuka; Takehara, Teruaki; Kurihara, Takayuki; Koga, Hironori; Takegami, Tsutomu; Nakagawa, Hideaki; Nemoto, Noriko; Tomosugi, Naohisa; Kuwabata, Susumu; Miyazawa, Shichiro, , *Microscop. Res. Tech*, 74(12), 1104-1108 (2011). (DOI 10.1002/jemt.21001)
52. “Synthesis, and Electrochemistry of Room-Temperature Ionic Liquids Functionalized with Propylene Carbonate”, Tetsuya Tsuda, Koshiro Kondo, Takashi Tomioka, Yusuke Takahashi, Hajime Matsumoto, Susumu Kuwabata, and Charles L. Hussey, *Design, Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 1310–1313 (DOI: 10.1002/anie.201005208)
 53. “Fabrication of Nanoframe Structures by Site-selective Assembly of Gold Nanoparticles on Silver Cubes in an Ionic Liquid”, Ken-ichi Okazaki, Junya Sakuma, Jun-ichi Yasui, Susumu Kuwabata, Kaori Hirahara, Nobuo Tanaka, and Tsukasa Torimoto, **Chemistry Letters**, Vol. 40 (2011) , No. 1 p.84 (doi:10.1246/cl.2011.84)
 54. “Electrochemical synthesis and superconducting phase diagram of $Cu_xBi_2Se_3$ ”, M. Kriener, Kouji Segawa, Zhi Ren, Satoshi Sasaki, Shohei Wada, Susumu Kuwabata, and Yoichi Ando, *PHYSICAL REVIEW B* 84, 054513 (2011), (DOI: 10.1103/PhysRevB.84.054513)
 55. “Nonvolatile RTIL-Based Artificial Muscle: Actuation Mechanism Identified by In Situ EDX Analysis”, Tetsuya Tsuda, Masahiro Baba, Yuichi Sato, Rentaro Sakao, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara, and Susumu Kuwabata, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 11122 – 11126, DOI: 10.1002/chem.201101240
 56. “SEM Observation of Wet Biological Specimens Pretreated with Room Temperature Ionic Liquid”, Tetsuya Tsuda, Noriko Nemoto, Koshi Kawakami, Eiko Mochizuki, Shoko Kishida, Takako Tajiri, Toshihiro Kushibiki, and Susumu Kuwabata, *ChemBioChem* 2011, 12, 2547 – 2550, November 25, (2011), DOI: 10.1002/cbic.201100476
 57. "Observation of live ticks (*Haemaphysalis flava*) by scanning electron microscopy under high vacuum pressure", Ishigaki, Yasuhito; Nakamura, Yuka; Oikawa, Yosaburo; Yano, Yasuhiro; Kuwabata, Susumu; Nakagawa, Hideaki; Tomosugi, Naohisa; Takegami, Tsutomu, *PLoS One*, 7(3), e32676 (2012). DOI: 10.1371/journal.pone.0032676
 58. "Use of ionic liquid in fungal taxonomic study of ultrastructure of basidiospore ornamentation" , Yanaga, Konomi, Maekawa, Nituro, Shimomura, Norihiro, Ishigaki, Yasuhito, Nakamura, Yuka, Takegami, Tsutomu, Tomosugi, Naohisa, Miyazawa, Shichiro, Kuwabata, Susumu, *Mycolog. Prog.*, 11(1), 343-347 (2012). DOI: 10.1007/s11557-011- 0794-6
 59. "Various metal nanoparticles produced by accelerated electron beam irradiation of room-temperature ionic liquid", Tsuda, T., Sakamoto, T., Nishimura, Y., Seino, S., Imanishi, A., Kuwabata, S. *Chem. Commun.*, 48(13), 1925-1927 (2012). DOI: 10.1039/c2cc16183d
 60. "Observation of electrochemical reaction and biological specimen by novel analytical technique combined with room-temperature ionic liquid and scanning electron microscope ", Tsuda, T., Mochizuki, E., Kishida, S., Sakagami, H., Tachibana, S., Ebisawa, M., Nemoto, N., Kuwabata, S., *Electrochemistry*, 80(5), 308-311 (2012). DOI: 10.5796/electrochemistry.80. 308
 61. "Introduction of ionic liquid to vacuum conditions for development of material productions and analyses", Kuwabata, S., Torimoto, T., Imanishi, A., Tsuda, T., *Electrochemistry*, 80(7) 498-503 (2012).
 62. "Solution-phase synthesis of stannite-type Ag_2ZnSnS_4 nanoparticles for application to photoelectrode materials", Sasamura, T., Osaki, T., Kameyama, T., Shibayama, T., Kudo, A., Kuwabata, S., Torimoto, T., *Chem. Lett.*, 41(9), 1009-

1011 (2012). DOI: 10.1246/cl.2012. 1009

63. "Platinum nanoparticle immobilization onto carbon nanotubes using Pt-sputtered room-temperature ionic liquid", Yoshii, K., Tsuda, T., Arimura, T., Imanishi, A., Torimoto, T., Kuwabata, S., *RSC Advances*, 2(22), 8262-8264 (2012). DOI: 10.1039/c2ra21243a.
64. "Physicochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride-urea melts", Tsuda, T., Kondo, K., Baba, M., Suwa, S., Ikeda, Y., Sakamoto, T., Seino, S., Yoshida, H., Ozaki, M., Imanishi, A., Kuwabata, S., *Electrochimica Acta*, Web Published / doi: 10.1016/j.electacta. 2012.05.156 (2012).
65. "Compositional Control of AuPt Nanoparticles Synthesized in Ionic Liquids by the Sputter Deposition Technique", S. Suzuki, T. Suzuki, Y. Tomita, M. Hirano, K. Okazaki, T. Shibayama, S. Kuwabata, and T. Torimoto, *CrystEngComm.*, 14, 4922-4926, 2012. DOI: 10.1039/c2ce25235j

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 「イオン液体の電子顕微鏡観察」, 桑畑 進, 鳥本 司, *表面科学*, **28**(6), 322-326 (2007).
2. 「イオン液体の電子顕微鏡可視化剤としての利用」, 桑畑 進, *機能材料*, **27** (7), 6-12 (2007).
3. 「真空蒸着法を用いるイオン液体中でのナノ粒子合成」, 岡崎健一, 桑畑 進, 鳥本 司, *触媒*, **49** (8), 630-63 (2007) 5.
4. 「イオン液体と真空技術を用いたナノ技術の新技术開発」, 桑畑 進, *溶融塩および高温化学*, **51** (1), (2008) 142-147.
5. 「イオン液体を用いた in situ 電子顕微鏡観察法の開発」, 桑畑 進, 鳥本 司, *表面技術*, **59** (12), 801-805 (2008).
6. 「イオン液体へのスパッタ蒸着による金属ナノ粒子の合成」, 岡崎健一, 桑畑 進, 鳥本 司, *PETROTECH*, **32**, 328-333 (2009).
7. 「イオン液体を用いる金属ナノ粒子の新規合成法の開発」, 岡崎健一, 桑畑 進, 鳥本 司, ; 山田 淳 監修, *プラズモンナノ材料の最新技術*, シーエムシー出版, 45-57 (2009).
8. "New Frontiers in Materials Science Opened by Ionic Liquids", Tsukasa Torimoto, Tetsuya Tsuda, Ken-ichi Okazaki, Susumu Kuwabata, *Adv. Mater.*, **22** (2010) **1196 - 1221** DOI: 10.1002/adma.200902184.
9. 「イオン液体の電子顕微鏡応用」, 桑畑 進, 鳥本 司, 中澤 英子, *顕微鏡*, **44**(1), 61-64 (2009).
10. 「イオン液体が拓く新しい電子顕微鏡観察法」, 桑畑 進, 鳥本 司, *化学*, **64**(12), 46-50 (2009).
11. "Electron Microscope Observation for Nanomaterials in Ionic Liquid." Tsuda, Tetsuya; Kuwabata, Susumu. *Ionic Liquid III*, Ohno, Hiroyuki, ed., CMC, Chapter 7, pp. 51-60 (2010)
12. "Room-Temperature Ionic Liquid as New Medium for Material Production and Analyses under Vacuum Conditions," Kuwabata, Susumu; Tsuda, Tetsuya; Torimoto, Tsukasa, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1** (2010) 3177-3188. DOI: 10.1021/jz100876m
13. "Nanoparticle Preparation in Room-Temperature Ionic Liquid under Vacuum Condition" Tetsuya Tsuda, Akihito Imanishi, Tsukasa Torimoto, Susumu Kuwabata, *Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches*, InTech (Vienna, Austria)2011.
14. 「半導体ナノ粒子の液相合成・固定化と光機能材料への応用」, 鳥本 司, 笹村哲也, 亀山達矢, 岡崎健一, *光技術コンタクト*, **49**, 11-17 (2011).
15. 「イオン液体に高分散した金属ナノ粒子の合成と光機能材料への応用」, 岡崎健一, 鳥本 司, *高分子*, **60**, 391-392 (2011).

16. 「高効率で発光する低毒性半導体ナノ粒子の液相合成と応用」, 鳥本 司, 岡崎健一, 未来材料, 11(8), 5-11 (2011).
17. 「イオン液体への金属スパッタリングによるナノ複合粒子の作製」, 鳥本 司, 岡崎健一, Colloid & Interface Communication, 36(3), 11-12 (2011).
18. 「イオン液体と真空技術との組み合わせによる新技術創出」, 桑畑 進, 化学工学, 75(7), 463-5 (2011).
19. 「イオン液体を用いた新しい電子顕微鏡観察法の開発」, 桑畑 進, 高分子, 61(3), 142-146 (2012).
20. 「イオン液体中での量子線照射還元による金属微粒子形成」今西哲士, 化学工業, 化学工業社 Vol.63, p.51-57, 2012
21. 「原子レベル平坦化 TiO₂ 単結晶表面上の湿式光反応プロセス」表面科学, 今西哲士, 日本表面科学会, vol.33(2012)6月号, p.328-333.
22. 最先端材料システム One Point「イオン液体」第8章”真空技術との共存”, 桑畑進, 2012年5月, 共立出版
23. 「花粉の世界をのぞいてみたら」医学生物学電子顕微鏡技術学会, 2012年8月, NTS出版。

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 11 件、国際会議 15 件)

1. 鳥本 司, 桑畑 進 “真空中での固液界面における反応と観察 - イオン液体の利用によるナノ構造体作製と電子顕微鏡によるその場観察”, 第28回表面科学学術講演会(東京, 2007.11.13-15)
2. Kuwabata, Susumu; Arimoto, Satoshi; Oyamatsu, Daisuke, “Fabrication of In Situ Electrochemical SEM System Using Ionic Liquid,” International Conference on Electrified Interfaces 2007, Hokkaido (Japan) June (2007).
3. Kuwabata, Susumu, “Development of in situ Electrochemical Electron Microscopy Using Ionic Liquid as Electrolyte – SEM Observation of Redox Reaction of Conducting Polymer –,” 2nd International Congress on Ionic Liquids, Yokohama (Japan) August (2007).
4. Kuwabata, Susumu; Kohma, Takuya; Kimura, Ren; Uematsu, Taro, “Biosensing by Fluorescent CdTe Semiconductor Q-dots,” The 212th Electrochemical Society, Washington D.C. (USA) October (2007).
5. Tsukasa Torimoto, Ken-ichi Okazaki, Tomonori Kiyama, Kaori Hirahara, Nobuo Tanaka, and Susumu Kuwabata, “Sputter Deposition of Ultrafine Metal Nanoparticles into Ionic Liquids” International Symposium on Task-Specific Ionic Liquids (Yokohama, Japan, August 3-4, 2007).
6. Tsukasa Torimoto, Ken-ichi Okazaki, Tomonori Kiyama, Kaori Hirahara, Nobuo Tanaka, and Susumu Kuwabata, “Synthesis of Ultrafine Metal Nanoparticles Dispersed in Ionic Liquids by a Sputter Deposition Technique” 2nd International Congress on Ionic Liquids (COIL-2) (Yokohama, Japan, August 5-10, 2007).
7. Tsukasa Torimoto, Ken-ichi Okazaki, Tomonori Kiyama, Kaori Hirahara, Nobuo Tanaka, and Susumu Kuwabata “Clean Synthesis of Highly Dispersed Metal Nanoparticles in Ionic Liquids Using a Sputter Deposition Technique” 3rd International Workshop on Polymer/Metal Nanocomposites; Nano Workshop 2007 in Kobe (Kobe, Japan, October 3-5, 2007).
8. 桑畑 進, “イオン液体と真空技術とを組み合わせた材料創成法と計測技術の開発“, 2009 電気化学秋季大会 (9/10(木)~9/11(金)、東京、東京農工大)
9. 桑畑 進「電気化学的ナノ技術による界面電子移動の機能化」、電気化学会第 75 回大会、山梨、2008年3月31日
10. 桑畑 進「In Situ Electrochemical Electron Microscope Using Ionic Liquid (I)

- Design of In Situ Electrochemical SEM instrument–]6th Asian Conference on Electrochemistry in Taipei (台湾)、2008年5月
11. 今西哲士”液体中におけるナノ表面構造形成およびナノ微粒子形成の研究”2008 EPMA・表面分析ユーザーズミーティング、東京大学、2008年10月3日
 12. Akihito Imanishi, “PL emission and water photooxidation reaction at well-defined surface of rutile-TiO₂ single crystal electrode”, CRC International Symposium on "Innovation Driven by Catalysis-past, present and future", Hokkaido, Japan, December, 2009.
 13. Susumu Kuwabata, “Utilization of RTIL for Scanning Electron Microscope Technology“, Third Congress on Ionic Liquids (COIL3), Cairns, Australia, May 29-May 30, 2009
 14. Susumu Kuwabata, “Combination of Ionic Liquids with Vacuum Technologies Toward Development of New Analytical Methods and New Nanomaterial Synthesis Methods“ International Symposium on Integrated Molecular/Materials Engineering (ISIMME) 2009 (October 26-29, 2009, Chengdu, China)
 15. S. Kuwabata, K. Sugimura, S. Arimoto, T. Tsuda, “Use of ionic liquid for developing new techniques for electron microscopy“, 6th International Symposium on Electron Microscopy in Medicine and Biology 2009, (6th ISEM09), September 16-18, 2009, Kobe in Japan.
 16. 桑畑 進「イオン液体と真空技術とを組み合わせた界面観察とナノ表面デザイン」電気化学会第77回大会(2010年3月30日、富山大学)
 17. Susumu Kuwabata, Taro Uematsu, and Tsukasa Torimoto, "Emission Quenching of Semiconductor Quantum Dots and Its Application to Biosensing," 217th Meeting of the Electrochemical Society, Vancouver, Canada, April 25-30, 2010
 18. 桑畑 進「イオン液体を用いた電子顕微鏡観察技術」医学生物学電子顕微鏡技術学会第26回学術講演会、(2010年5月14-16日、大分、別府ビーコンプラザ)
 19. 桑畑 進「イオン液体と真空技術とを組み合わせた界面観察とナノ表面デザイン」第71回分析化学討論会(2010年5月15-16日、島根大学松江キャンパス)
 20. 今西哲士, “液相～固液界面における電子移動反応と分子論的アプローチ”2011年黒田・太田シンポジウム、理化学研究所播磨研究所 (SPring-8)、2011年8月6日
 21. Susumu Kuwabata, Akihito Imanishi, Ken-ichi Okazaki, Shu Seki, Tsukasa Torimoto, Utilization of Room-Temperature Ionic Liquid as a New Medium under Vacuum, Condition, 62nd International Society of Electrochemistry Annual Meeting, (September 13 (Tue), 2011) Niigata (Japan)
 22. Susumu Kuwabata, Development of New Technologies with Ionic Liquid in Vacuum, Japan-Taiwan Bilateral Workshop on Nano-Science 2011 November 21 (Wed) – 22(Thu), 2011, Tainan (Taiwan)
 23. 岡崎 健一, “新しい光電変換デバイスの創製を目指した金属ナノ構造体の作製”, 第1回CSJ化学フェスター2011世界化学年記念大会～将来の化学産業を切り拓く先進技術～, 早稲田大学, 東京, 2011.11.14.
 24. Ken-ichi Okazaki, “Electrocatalytic oxidation of ethanol on AuPd alloy nanoparticles prepared by sputter deposition in ionic liquid”, 日本化学会第92回春季年会アジア国際シンポジウム, 慶応大学, 横浜, 2012.03.26.
 25. 桑畑進、イオン液体中での重合および高分子モルフォロジーの電子顕微鏡観察、第61回高分子討論会、名古屋、2012年9月19日
 26. Susumu Kuwabata, Akihito Imanishi, Tsukasa Torimoto, and Tetsuya Tsuda, Use of Ionic Liquid as a New Medium under Vacuum Conditions, 222nd The Electrochemical Society Meeting, October 12 (Fri), 2012

② 口頭発表 (国内会議 53件、国際会議 33件)

1. Arimoto, Satoshi; Oyamatsu, Daisuke; Kuwabata, Susumu, "In situ Electrochemical Electron Microscopy (3) – SEM Observation of Redox Reaction of Conducting Polymer –," The 211th Electrochemical Society, Chicago (USA) May (2007).
2. Arimoto, Satoshi; Kuwabata, Susumu, "In situ Electrochemical Electron Microscopy (4) – Combination of SEM and EDX for Redox Reaction at Electrode Surface –," The 212th Electrochemical Society, Washington D.C. (USA) October (2007).
3. 天明裕 (大阪大学), 「イオン液体中での酸素還元反応におけるプロトン濃度の影響」、2007年電気化学秋季大会、東京工業大学、2007年9月19日
4. 有本聡 (大阪大学), 「走査型電子顕微鏡を用いた酸化還元反応の in-situ 観察(3) エネルギー分散型 X 線分光法による電気化学反応の観察」、2007年電気化学秋季大会、東京工業大学、2007年9月20日
5. 杉村昌治 (大阪大学), 「New Application of Ionic Liquid for Scanning Electron Microscopy Observation」、北京、2007年10月25日
6. Meeting of the International Society of Electrochemistry, Seville(蔭山「走査型電子顕微鏡を用いた酸化還元反応の in-situ 観察(4) –イオン液体中における金属電析の観察–」、電気化学会第75回大会、山梨、2008年3月31日
7. 天明 裕、「プロトン性イオン液体中での電気化学反応」、電気化学会第75回大会、山梨、2008年3月31日
8. 佐藤 雄一、「イオン液体-高分子複合材料中における電気化学測定」、電気化学会第75回大会、山梨、2008年3月31日
9. 有本 聡、「In Situ Electrochemical Electron Microscope Using Ionic Liquid (II) -Observation of Electrochemical Reactions- 」6th Asian Conference on Electrochemistry in Taipei (台湾)、2008年5月
10. 桑畑 進「In situ Electrochemical Electron Microscopy (5) –Application to Observation of Metal Deposition-」PRiME 2008 (Joint International Meeting), Honolulu(Hawaii, USA), October 12-17, 2008.
11. 有本 聡「In Situ Electrochemical Scanning Electron Microscopy Using Ionic Liquids」3rd International Symposium on Integrated Molecular / Materials Engineering (西安) 2008年11月
12. 坂尾俊宜、福井賢一、今西哲士, "ルチル型 TiO₂ 単結晶表面における PL 現象とステップテラス構造との関連性", 第28回表面科学学術講演会、早稲田大学、2008年11月15日
13. 言水志信、桑畑進、福井賢一、今西哲士, "真空中での電子線照射によるイオン液体中の金微粒子析出反応の研究"第28回表面科学学術講演会、早稲田大学、2008年11月15日
14. 辻悦司、今西哲士、福井賢一"RuO₂ 電極表面の結晶性の違いによる酸素発生触媒能への影響"第28回表面科学学術講演会、早稲田大学、2008年11月15日
15. Akihito Imanishi, Tomoaki Okamura, Yoshihiro Nakato, "Mechanism of Photoinduced Oxygen Evolution on Well-defined Single Crystal (rutile)TiO₂ Surfaces Studied by PL Emission", 17th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Sydney(Australia), July(2008)
16. Tsukasa Torimoto, Tomohiro Adachi, Ken-ichi Okazaki, Bunsho Ohtani, Akihiko Kudo, and Susumu Kuwabata, "Color-Tunable Photoluminescence of ZnS–AgInS₂ Solid Solution Nanoparticles", PRiME 2008 (Joint International Meeting), Honolulu(Hawaii, USA), October 12-17, 2008.
17. Ken-ichi Okazaki, Tomonori Kiyama, Kaori Hirahara, Nobuo Tanaka, Susumu Kuwabata, and Tsukasa Torimoto, "Preparation of Alloy Nanoparticles by a Simultaneous Sputter Deposition of Au and Ag onto Ionic Liquids", PRiME 2008 (Joint International Meeting), Honolulu(Hawaii, USA), October 12-17, 2008.

18. 言水 志信、桑畑 進、福井 賢一、今西 哲士, "Au³⁺イオンを含むイオン液体への電子線照射による Au 微粒子還元析出反応", 電気化学会第 76 回大会、京都、2009 年 3 月 31 日
19. 市川雅章、福井賢一、今西哲士, "ハロゲンイオンによる H-Si(111)表面のステップフロー型修飾機構の解明と段階的有機分子修飾への応用", 電気化学会第 76 回大会、京都、2009 年 3 月 29 日
20. 言水 志信、井上 浩輔、福井 賢一、桑畑 進、今西 哲士, "イオン液体を用いた量子ビーム技術の開発ーナノ粒子合成ー", 2009 年電気化学秋季大会、東京、2009 年 9 月 10 日
21. 坂尾俊宜、福井賢一、今西哲士, "ルチル型 TiO₂ 単結晶からの PL 現象と表面ステップテラス構造依存性", 2009 年電気化学秋季大会、東京、2009 年 9 月 10 日
22. Tetsuya Tsuda, Yuichi Sato, and Susumu Kuwabata, "Electroanalytical Chemistry in Polymer-RTIL Composite with an in situ Electrochemical SEM System", 216th ECS (The Electrochemical Society) meeting, Vienna, Austria, October 4(Mon)~9(Fri), 2009
23. Taro Uematsu, Shohei Taniguchi, Toshihiro Doi, Tsukasa Torimoto, and Susumu Kuwabata, "Emission quench of ZnS-AgInS₂ semiconductor nanocrystals and its application to biosensors ", 216th ECS (The Electrochemical Society) meeting, Vienna, Austria, October 4(Mon)~9(Fri), 2009
24. 津田哲哉、桑畑 進、チャールズ L. ハッシー"尿素-塩化コリン-酸化銅(I)室温熔融体からの銅電析", 2009 電気化学秋季大会 (9/10(木)~9/11(金)、東京、東京農工大)
25. 井上 浩輔、津田 哲哉、今西 哲士、関 修平、鳥本 司、桑畑 進, "イオン液体を用いた量子ビーム技術の開発ーパターン作成", 2009 電気化学秋季大会 (9/10(木)~9/11(金)、東京、東京農工大)
26. 近藤 孝四郎、津田 哲哉、桑畑 進, "イオン液体中での電気化学反応により生じる濃度勾配の in situ EDX 測定", 2009 電気化学秋季大会 (9/10(木)~9/11(金)、東京、東京農工大)
27. 上松 太郎、谷口 翔平、土井 利浩、鳥本 司, "ZnS-AgInS₂ 半導体超微粒子の蛍光消光のバイオセンシングへの応用"桑畑 進, 2009 電気化学秋季大会 (9/10(木)~9/11(金)、東京、東京農工大)
28. 土井 利浩、上松 太郎、鳥本 司、桑畑 進, "AgGaxIn_{1-x}S₂ 量子ドット蛍光体の組成と構造", 2009 電気化学秋季大会 (9/10(木)~9/11(金)、東京、東京農工大)
29. 上松 太郎、脇 貴裕、土井 利浩、鳥本 司、桑畑 進"蛍光発光性半導体超微粒子 CdTe の消光と電子移動に関する考察", 第28 回 固体・表面光化学討論会 (2009 11/21(土)~22(日)、京都、京大会館)
30. 土井 利浩、上松 太郎、鳥本 司、桑畑 進, "AgGaxIn_{1-x}S₂ 量子ドット蛍光体の合成と耐久性に関する考察", 第28 回 固体・表面光化学討論会 (2009 11/21(土)~22(日)、京都、京大会館)
31. 津田 哲哉、佐藤 雄一、坂尾 連太郎、松本 一彦、萩原 理加、桑畑 進, "室温熔融塩を用いた電気化学アクチュエーターの作製とその動作原理の解明", 第41 回熔融塩化学討論会 (11/19(木)~11/20(金)、京都、京大会館)
32. 川上 皓史、上松 太郎、望月 衛子、田尻 貴子、櫛引 俊宏、津田 哲哉、隅田 泰生、桑畑 進, "室温イオン液体と電子顕微鏡を用いた新規な生物試料観察法", 第41 回熔融塩化学討論会 (11/19(木)~11/20(金)、京都、京大会館)
33. 津田哲哉、蔭山仁志、松本 一、桑畑 進"リチウム金属電析過程の in situ SEM 観察", 第 50 回電池討論会 (11/30(月)~12/2(水)、京都、京都国際会議場)
34. 吉井一記、栗原理輔、津田哲哉、鳥本 司、桑畑 進"イオン液体-スパッタ法を用いて調製した Pt ナノ粒子の電極触媒特性", 第50 回電池討論会 (11/30(月)~12/2(水)、京都、京都国際会議場)
35. 津田哲哉、田尻貴子、川上皓史、櫛引俊宏、望月衛子、桑畑 進, 生体試料の無固定観察に適したイオン液体の開発, 第27 回 医学生物学電子顕微鏡技術学会, 5/15(日)

36. 望月衛子、川上皓史、上松太郎、津田哲哉、早川枝李、秋吉一成、桑畑 進、種々のイオン液体を用いたリポソームの観察, 5/15(日)
37. 津田哲哉、田尻貴子、川上皓史、榎引俊宏、望月衛子、桑畑 進、生体試料の無固定観察に適したイオン液体の開発, 第27回 医学生物学電子顕微鏡技術学会, 5/15(日)
38. 望月衛子、川上皓史、上松太郎、津田哲哉、早川枝李、秋吉一成、桑畑 進、種々のイオン液体を用いたリポソームの観察, 5/15(日)
39. 上松 太郎、道幸 明久、梶 勇輔、鳥本 司、桑畑 進、蛍光発光性 ZnS-AgInS₂ 固溶体ナノ粒子の消光と物質センシングへの応用, 2011 年光化学討論会, 9/7(水)
40. 込山英秋、小村元 憲、鎌田香 織、彌田智 一、「ブロック共重合体 PEO- \square -PMA(Az)薄膜中の PEO シリンダードメイン選択的電解重合」、2011 年電気化学秋季大会、朱鷺メッセ新潟、2011 年 9 月 9 日
41. 梶 勇輔、上松太郎、鳥本 司、桑畑 進、ZnS-AgInS₂ 固溶体ナノ粒子を用いた電極界面の濃度プロファイル観察, 2011 年電気化学秋季大会, 9 月 9 日(金)朱鷺メッセ新潟
42. 道幸明久、上松太郎、鳥本 司、桑畑 進、ZnS-AgInS₂ 固溶体ナノ粒子の蛍光消光を利用した電子移動に関する研究, 9 月 10 日(土)朱鷺メッセ新潟
43. 川畑政勝、吉井一記、津田哲哉、鳥本 司、桑畑 進、イオン液体-スパッタ法による金属ナノ粒子の調製とその炭素材料への担持. 9 月 10 日(土)朱鷺メッセ新潟
44. 鐘築 司、津田哲哉、桑畑 進、電析法により室温イオン液体中で作製した金属マイクロチューブ構造体, 9 月 10 日(土)朱鷺メッセ新潟
45. 馬場正博、佐藤雄一、坂尾連太郎、津田哲哉、桑畑 進、イオン液体ゲル・イオノマーを用いて作製した電気化学アクチュエータ, 9 月 10 日(土)朱鷺メッセ新潟
46. 有村孝、坂本大気、津田哲哉、桑畑進、福井賢一、今西哲士, "イオン液体中でのX線還元を利用したメソ細孔内へのAu微粒子担持", 電気化学会 2011 年秋期大会、新潟、2011 年 9 月 10 日
47. 込山英秋、酒井了平、鎌田香織、彌田智一、小村元憲、「液晶性ブロック共重合体 PEO_m- \square -PMA(Az)_n 薄膜の PEO マイクロドメイン制御」、第 60 回高分子討論会、岡山大学津島キャンパス、2011 年 9 月 29 日
48. 川畑政勝、吉井一記、津田哲哉、鳥本 司、桑畑 進、イオン液体-スパッタ法による Pt ナノ粒子の調製とカーボンナノチューブへの担持 -合成条件の検討、電極触媒能の評価-, 第 52 回電池討論会討論会, 10/17(月)東京、タワーホール船堀
49. 酒井敬之、岡崎健一、鈴木秀士、桑畑進、鳥本司, "イオン液体へのスパッタ蒸着を用いる In₂O₃-In₂S₃ 複合ナノ粒子の作製と光電気化学特性", 第 42 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 長野, 2011.11.05-06.
50. 今西 哲士、有村 孝、言水 志信、坂本 大気、津田 哲哉、桑畑 進、福井 賢一, "イオン液体中での量子線照射還元による金属微粒子形成", 第31回表面科学会、東京、2011 年 12 月 16 日
51. 津田哲哉、望月衛子、岸田祥子、早川枝李、石垣靖人、根本典子、桑畑 進、生物試料の迅速 SEM 観察に適した室温イオン液体の探索, 第 2 回イオン液体討論会, 12/17(土)京都キャンパスプラザ
52. 今西 哲士、有村 孝、言水 志信、坂本 大気、津田 哲哉、桑畑 進、福井 賢一, "量子線照射を用いたイオン液体内における Au 微粒子形成", 第21回日本MRSシンポジウム、横浜、2011 年 12 月 21 日
53. 味野純也、横田泰之、今西哲士、Matthäus Wolak, Rudy Schlaf, 福井賢一, "イオン液体/電極界面に固定した様々な Redox 活性分子の光電子分光による電子状態解析" 第 59 回応用物理学関係連合講演会、東京、2012 年 3 月 16 日
54. 有村孝、坂本大気、津田哲哉、桑畑進、福井賢一、今西哲士, "イオン液体中での X 線還元を利用したメソポーラスシリカ細孔内への Au 微粒子担持の研" 日本化学会第 92 春季年会、横浜、2012 年 3 月 27 日

55. 有村 孝, 坂本大気, 津田哲哉, 桑畑進, 福井賢一, 今西哲士, "ナノ細孔中の Au³⁺/イオン液体溶液の分子挙動とX線照射による微粒子還元形成"電気化学会第 79 回大会, 浜松, 2012 年 3 月 29 日
56. 上松太郎, 韓 準兌, 津田哲哉, 桑畑 進, 走査型電子顕微鏡とエネルギー分散型蛍光 X 線分光法によるイオン液体中の電気化学反応の観察, 電気化学会第 79 回大会, 浜松, 3 月 29 日
57. 吉井一記, 川畑政勝, 津田哲哉, 有村 孝, 今西哲士, 鳥本 司, 桑畑 進, イオン液体-スパッタリング法を用いた Pt-CNT 複合材料の創製, 電気化学会第 79 回大会, 浜松, 3 月 29 日
58. 津田哲哉, 池田祐一, 有村 孝, 今西哲士, 桑畑 進, G. R. Stafford, W. E. Cleland, Jr., L. Hussey, AlCl₃-[EtMeIm]Cl イオン液体を用いた Al-W 合金電析, 浜松, 電気化学会第 79 回大会, 3 月 31 日
59. H. Komiyama, T. Iyoda, K. Kamata, "Normally Oriented Nanocylindrical Array in Liquid Crystalline Block Copolymer Thin Film on SAM-Modified Substrate with Various Surface Wettability", International Symposium on Integrated Molecular/Materials Engineering (ISIME 2011), Beijing, China, Jun. 6, 2011.
60. Akihito Imanishi, Takayuki Nose, Tetsuya Tsuda, Susumu Kuwabata, Ken-ichi Fukui, "Interface segregation of metal ions in ionic liquids studied by photoelectron spectroscopy", 4th Congress on Ionic Liquids (COIL-4), Washington DC(U.S.A.), June(2011)
61. Tetsuya Tsuda, Yoshitomo Nishimura, Tsukasa Kanetsuku, Masahiro Baba, and Susumu Kuwabata, *in situ* SEM/EDX Analyses of Electrode Reactions in Room-Temperature Ionic Liquid by Using the ECSEM System, Molten Salts Chemistry and Technology 9 , June 8 , Trondheim (Norway)
62. H. Komiyama, M. Komura, T. Iyoda, K. Kamata, "Domain-Selective Electropolymerization through PEO Nanocylinders in PEO-*b*-PMA(Az) Template for Conducting Polymer Nanowire Array", 62nd Annual Meeting of International Society of Electrochemistry, Toki Messe Niigata Convention Center, Japan, Sep. 16, 2011.
63. Etsushi Tsuji, Ken-ichi Fukui and Akihito Imanishi, "Influence of Surface Roughening of Rutile TiO₂ Single Crystal on Photocatalytic Activity for Oxygen Evolution in Acidic and Alkaline Solutions", 62th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Niigata(Japan), September(2011)
64. Yasuyuki Yokota, Tomohiro Harada, Akihito Imanishi, and Ken-ichi Fukui, "Ionic Liquid / Graphite Interfaces Probed by FM-AFM: The Formation of Stable Layered Structures", 62th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Niigata(Japan), September(2011).
65. Taro UEMATSU, Akihisa DOKO, Yusuke KAJI, Tsukasa TORIMOTO, and Susumu KUWBATA, Detection of chemical reactions using emission quenching of semiconductor nanoparticles, 6th Photonics Center Symposium "Nanophotonics in Asia 2011" September 20 (Tue)-21(Wed), 2011, Mie (Japan)
66. Tetsuya Tsuda, Masahiro Baba, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara, and Susumu Kuwabata, Electrochemical Soft Actuator Using Soft Material Derived from Room-Temperature Ionic Liquid, 220th The Electrochemical Society Meeting, (October 11 (Tue), 2011) Boston (USA)
67. Akihito Imanishi, Takayuki Nose, Yasuyuki Yokota, Tetsuya Tsuda, Susumu Kuwabata, Ken-ichi Fukui, "Behavior of Metal Ions at Interface of Ionic Liquids Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy", 220th ECS(The Electrochemical Society) Meeting & Electrochemistry Energy Summit, Boston(U.S.A.), October(2011)
68. Ken-ichi Fukui, Tomohiro Harada, Akihito Imanishi, and Yasuyuki Yokota, "Inhomogeneous Layered Structure of Ionic Liquid Molecules at IL / Graphite

- Electrode Interfaces Observed by Electrochemical FM-AFM" 220th ECS (The Electrochemical Society) Meeting & Electrochemistry Energy Summit, Boston(U.S.A.), October(2011)
69. Akihito Imanishi, Takayuki Nose, Yasuyuki Yokota, Tetsuya Tsuda, Susumu Kuwabata, Ken-ichi Fukui, "Interface Segregation of Metal Ions in Ionic Liquids Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy", 6th International Symposium on Surface Science (ISSS-6), Tokyo(Japan), December(2011).
 70. Taro Uematsu, Akihisa Doko, Yusuke Kaji, Tsukasa Torimoto, Susumu Kuwabata, Synthesis of New Fluorescent Semiconductor Nanoparticles and Their Optical Uses, Japan-Taiwan Bilateral Workshop on Nano-Science 2011, November 21 (Wed), 2011), Taiwan,
 71. T. Tsuda, N. Nemoto, E. Mochizuki, S. Kishida, S. Kuwabata , Ionic Liquid-Based SEM Observation Technique for Biological Specimens, The 12th International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-12) (January 25 (Wed), 2012), Nagoya, (Japan)
 72. 有村孝、坂本大気、津田哲哉、桑畑進、福井賢一、今西哲士イオン液体中での X 線還元による担体メソ細孔内への Au 微粒子担持とキャラクターゼーション、第 32 回表面科学学術講演会、仙台、2012 年 11 月 22 日
 73. 廣垣匡紀、津田哲哉、桑畑進、福井賢一、今西哲士、電気化学 X 線光電子分光による電析中のイオン液体/電極界面近傍の拡散層の解析、第 32 回表面科学学術講演会、仙台、2012 年 11 月 22 日
 74. 今西哲士、有村孝、坂本大気、津田哲哉、桑畑進、福井賢一、量子線照射によるイオン液体中での Au 微粒子生成とナノ空間場の影響、第 3 回イオン液体討論会、那覇、2012 年 12 月 8 日
 75. T. Harada, Y. Kanai, Y. Mino, A. Imanishi, Y. Yokota, and K. Fukui Local Structure of Ionic Liquid / Electrode Interfaces Analyzed by Frequency-Modulation AFM and Photoelectron Spectroscopy, Pacific Rim Meeting(PRiME2012)(222nd Meeting of Electrochemical Society),Hawaii, USA, October, 7, 2012
 76. M. Hirogaki, T. Tsuda, S. Kuwabata, K. Fukui, and A. Imanishi ,Spatial Distribution of Chemical Species at Ionic Liquid / Electrode Interface Studied by In Situ X-ray Photoelectron Spectroscopy, Pacific Rim Meeting(PRiME2012)(222nd Meeting of Electrochemical Society), Hawaii, USA, October, 9, 2012
 77. T. Arimura, T. Sakamoto, T. Tsuda, S. Kuwabata, K. Fukui, and A. Imanishi, Characterization of Au Nanoparticles Prepared by X-ray-Induced Reduction in Ionic Liquid at Nanopore, Pacific Rim Meeting(PRiME2012)(222nd Meeting of Electrochemical Society), Hawaii, USA, October, 9, 2012
 78. Y. Kanai, Y. Mino, A. Imanishi, Y. Yokota, and K. Fukui, Electronic State Analyses of Redox-Active Molecule Tethered at Ionic Liquid / Electrode Interface by Photoelectron Spectroscopy, Pacific Rim Meeting(PRiME2012)(222nd Meeting of Electrochemical Society), Hawaii, USA, October, 10, 2012
 79. A. Imanishi, T. Arimura, T. Sakamoto, T. Tsuda, S. Kuwabata, and K. Fukui, Control of Formation Process of Au Nanoparticles Prepared by Low Energy Quantum Beam Irradiation in Ionic Liquid, Pacific Rim Meeting(PRiME2012)(222nd Meeting of Electrochemical Society), Hawaii, USA, October, 12, 2012
 80. Tetsuya Tsuda, Yuichi Ikeda, Takashi Arimura, Akihito Imanishi, Susumu Kuwabata, Charles L. Hussey, and Gery R. Stafford, Al-W Alloy Deposition from Lewis Acidic Room-Temperature Chloroaluminate Ionic Liquid (October 9 (Tue), 2012
 81. Kazuki Yoshii, Tetsuya Tsuda, Takashi Arimura, Akihito Imanishi, Tsukasa Torimoto, and Susumu Kuwabata, Simple Fabrication of Pt Nanoparticle-Carbon Nanotube Composite with Ionic Liquid-Sputtering Method October 12 (Fri), 2012

82. Hiroo Minamimoto, Kosuke Inoue, Tetsuya Tsuda, Akihito Imanishi, Shu Seki, and Susumu Kuwabata Fabrication of 3D Polymer Structures from Room-Temperature Ionic Liquid by Quantum Beam Techniques , Use of Ionic Liquid as a New Medium under Vacuum Conditions , October 12 (Fri), 2012
83. Tetsuya Tsuda, Eiko Mochizuki, Shoko Kishida, Koshi Kawakami, Yasuhito Ishigaki, Noriko Nemoto, Toshihiro Kushibiki, and Susumu Kuwabata, Scanning Electron Microscope Observation of Biological Specimens Pretreated with Ionic Liquid, Conference on Laser Surgery and Medicine 2012, Yokohama (Japan), April 26 (Thu), 2012
84. 津田哲哉、根本典子、望月衛子、岸田祥子、早川枝李、石垣靖人、阪上宏樹、新垣篤史、桑畑 進、電子顕微鏡技術への展開を志向したイオン液体の開発、第28回医学生物学電子顕微鏡技術学会、盛岡市、2012年5月12日、
85. 津田哲哉、岩.悠紀、馬場正博、桑畑 進、イオン液体-高分子不揮発性融合マテリアルを用いた電気化学アクチュエータ、第61回高分子討論会、名古屋、2012年9月20日
86. 津田哲哉、池田祐一、有村 孝、今西哲士、桑畑 進、チャールズ L.ハッシー、塩化アルミニウム系イオン液体を用いた Al-W合金めっき、表面技術協会 第126回講演大会室蘭市、室蘭工業大学、2012年9月28日

③ ポスター発表 (国内会議 11 件、国際会議 37 件)

1. Hiroshi Tenmyo, Takasuke Kurihara, and Susumu Kuwabata; Electrochemical Reduction of Oxygen in Ionic Liquid, International Conference on Electrified Interfaces, Hokkaido (Japan) June 2007.
2. Satoshi Arimoto, Daisuke Oyamatsu, and Susumu Kuwabata , In Situ SEM observation of Redox Reaction of Polypyrrole in Ionic Liquid,, International Conference on Electrified Interfaces, Hokkaido (Japan) June 2007.
3. Masaharu Sugimura, Satoshi Arimoto, and Susumu Kuwabata, Application of Ionic Liquid for Observing Biomaterials by Scanning Electron Microscopy, 2nd International Congress on Ionic Liquids, Yokohama (Japan) August 2007.
4. Hiroshi Tenmyo, Takasuke Kurihara, and Susumu Kuwabata. Studies on Oxygen Reduction Reaction in Protic Ionic Liquid, 2nd International Symposium on Integrated Molecular and Macromolecular Materials, Beijing (China) October 2007.
5. Masaharu Sugimura and Susumu Kuwabata, New Application of Ionic Liquid for Scanning Electron Microscopy Observation, 2nd International Symposium on Integrated Molecular and Macromolecular Materials, Beijing (China) October 2007
6. Etsushi Tsuji, Akihito Imanishi, Yoshihiro Nakato, "Work Function of Nano-structured TiO₂ (rutile) Surface Studied by a Scanning Auger Microprobe", 59th Annual Spain), September(2008)
7. Tatsuya Kameyama, Ken-ichi Okazaki, Yuji Ichikawa, Akihiko Kudo, Susumu Kuwabata, and Tsukasa Torimoto, "Photoluminescence of Layer-by-layer-assembled Semiconductor Nanoparticle-LDH Nanosheet Hybrid Films", XXII IUPAC Symposium on Photochemistry, Gothenburg (Sweden), July 28 – August 1, 2008.
8. Ken-ichi Okazaki, Tomonori Kiyama, Tatsuya Kameyama, Kaori Hirahara, Nobuo Tanaka, Susumu Kuwabata, and Tsukasa Torimoto, "Preparation of Ultrafine AuAg Alloy Nanoparticles in Ionic Liquids by a Sputter Deposition Technique", XXII IUPAC Symposium on Photochemistry, Gothenburg (Sweden), July 28 – August 1, 2008.
9. Tatsuya Kameyama, Ken-ichi Okazaki, Yuji Ichikawa, Akihiko Kudo, Susumu Kuwabata, and Tsukasa Torimoto, "Photochemical Properties of ZnS-AgInS₂ Solid Solution Nanoparticles in Layer-by-layer-assembled Hybrid Films", PRiME

- 2008 (Joint International Meeting), Honolulu(Hawaii, USA), October 12-17, 2008.
10. 蔭山 仁志、「Electrochemical Electron Microscopy observation of metal growth process in Ionic Liquid」6th Asian Conference on Electrochemistry in Taipei (台湾)、2008年5月
 11. 栗原 理輔「Preparation of Pt nanoparticles by a sputter deposition onto ionic liquid and their electrochemical evaluation」PRiME 2008 (Joint International Meeting), Honolulu(Hawaii, USA), October 12-17, 2008.
 12. 佐藤 雄一「Electrochemical Artificial Muscle Device Using BuMeImTf₂N and PVdF-HFP」3rd International Symposium on Integrated Molecular / Materials Engineering (西安) 2008年11月
 13. Akihito Imanishi, Masaaki Tamura, Shinobu Gonsui, Ken-ichi Fukui, Susumu Kuwabata, "Formation of Au nanoparticles in an ionic liquid by electron beam irradiation", Cairns (Australia), June(2009)
 14. Etsushi Tsuji, Akihito Imanishi, Yoshihiro Nakato, Ken-ichi Fukui "Electrocatalytic Activity for Oxygen Evolution at Amorphous RuO₂ Electrode", 216th ECS (The Electrochemical Society) Meeting, Vienna(Austria), October(2009)
 15. Tetsuya Tsuda, Satoshi Seino, Yasunori Hoshino, Ken-ichi Okazaki, Tsukasa Torimoto, and Susumu Kuwabata, "Synthesis of Metal Nanoparticle in Room-Temperature Ionic Liquid Using Radiation Irradiation and Sputtering Methods" Third Congress on Ionic Liquids (COIL3), Cairns, Australia, May 31-June 4, 2009
 16. Kosuke Inoue, Tetsuya Tsuda, Shu Seki, Akihito Imanishi, Tsukasa Torimoto and Susumu Kuwabata, " Novel Metal Deposition and Patterning Methods with Beam Techniques Using Ionic Liquids" Third Congress on Ionic Liquids (COIL3), Cairns, Australia, May 31-June 4, 2009
 17. Koshiro Kondo, Tetsuya Tsuda, and Susumu Kuwabata, " Scanning Electron Microscope Observation of Concentration Profile in Ionic Liquid Caused by Electrochemical Reaction" Third Congress on Ionic Liquids (COIL3), Cairns, Australia, May 31-June 4, 2009
 18. Tetsuya Tsuda, Kazuki Yoshii, Tsukasa Torimoto, Susumu Kuwabata, " Electrochemical Behavior of Platinum Nanoparticles Synthesized with Room-Temperature Ionic Liquid-Sputtering Method", Forth International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells (PBFC2009), August 2(Sun) ~ 6(Thr), 2009, Yokohama, Japan
 19. Kazuki Yoshii, Tetsuya Tsuda, Tsukasa Torimoto, Susumu Kuwabata, " Oxygen-Reduction Catalytic Ability of Platinum Nanoparticles Prepared by Room-Temperature Ionic Liquid-Sputtering Method" Forth International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells (PBFC2009), August 2(Sun) ~ 6(Thr), 2009, Yokohama, Japan
 20. Kosuke Inoue, Tetsuya Tsuda, Shu Seki, Akihito Imanishi, Tsukasa Torimoto, and Susumu Kuwabata " Development of Quantum Beam Techniques in Ionic Liquids" International Symposium on Integrated Molecular/Materials Engineering (ISIMME) 2009 (October 26-29, 2009, Chengdu, China)
 21. Toshihiro Doi, Taro Uematsu, Tsukasa Torimoto, and Susumu Kuwabata, " Synthesis and Optical Properties of AgGaIn_{1-x}S₂ Nanoparticles", International Symposium on Integrated Molecular/Materials Engineering (ISIMME) 2009 (October 26-29, 2009, Chengdu, China)
 22. Takahisa Higuchi, Yasuhiro Tachibana, and Susumu Kuwabata, " Performance Investigations on Semiconductor Nanoparticles Sensitized Solar Cell by Introducing an Electronic Barrier Layer ", International Symposium on Integrated Molecular/Materials Engineering (ISIMME) 2009 (October 26-29, 2009, Chengdu, China)

23. S. Makuta, Y. Otsuka, J. Terao†, S. Tsuda, N. Kambe, Y. Tachibana, S. Kuwabata, "Investigation on Photoinduced Electron Transfer Reaction at Conducting Polymer Wire/Titanium Oxide Nanocrystal Film Interface " International Symposium on Integrated Molecular/Materials Engineering (ISIMME) 2009 (October 26-29, 2009, Chengdu, China
24. 廣垣匡紀, 津田哲哉, 桑畑進, 福井賢一, 今西哲士, "In situ X線光電子分光測定によるイオン液体/電極界面近傍の化学種分布解析", 平成23年度関西支部セミナー & 支部20周年 若手ポスター発表会、京都、2012年3月7日
25. Atsumi Morimoto, Ken-ichi Okazaki, Susumu Kuwabata, Tsukasa Torimoto, "Preparation of Cu and Cu_xO Nanoparticles Dispersed in Ionic Liquid via Sputter Deposition Technique", 第21回日本MRS学術シンポジウム, 横浜, 2011.12.19-21.
26. Yasuhiro Ota, Ken-ichi Okazaki, Shushi Suzuki, Tamaki Shibayama, Susumu Kuwabata, Tsukasa Torimoto, "Electrocatalytic Property of Au-core/In₂O₃-shell Nanoparticles Prepared by Successive Sputter Deposition in Ionic Liquid", 第21回日本MRS学術シンポジウム, 横浜, 2011.12.19-21.
27. 鐘築 司, 津田哲哉, 桑畑 進, 室温イオン液体中での金属マイクロチューブ電析, 第2 回イオン液体討論会, 12/17(土) 京都
28. 川畑政勝, 吉井一記, 津田哲哉, 鳥本 司, 桑畑 進, イオン液体-スパッタ法により 調製したPtナノ粒子のカーボンナノチューブへの担持 –担持条件が電極触媒能に及ぼす影響–, 第2 回イオン液体討論会, 12/17(土) 京都
29. 馬場正博, 津田哲哉, 松本一彦, 萩原理加, 桑畑 進, イオン液体ゲル・イオノマーを電解質とした電気化学アクチュエータ, 第2 回イオン液体討論会, 12/17(土) 京都
30. 吉井一記, 川畑政勝, 津田哲哉, 鳥本 司, 桑畑 進, 担持イオン液体-スパッタ法により調製したPtナノ粒子のカーボンナノチューブへのイオン液体種がPtナノ粒子の担持に及ぼす影響–, 第2回イオン液体討論会, 12/17(土) 京都
31. 韓 準兌, 上松 太郎, 津田 哲哉, 桑畑 進, イオン液体中におけるアノード電極溶解反応及び拡散過程のin situ EDX分析とその解析, 第2 回イオン液体討論会, 12/17(土)
32. 南本大穂, 井上浩輔, 津田哲哉, 今西哲士, 関 修平, 桑畑 進, イオン液体ドライプロセスの量子ビーム照射技術への展開とそれによる三次元ナノ構造体の作製, 12/17(土) 京都
33. 青木 潤, 津田哲哉, 桑畑 進, イオン液体を用いたラジカル重合反応の *in situ* TEM 観察, 第2 回イオン液体討論会, 12/17(土) 京都
34. Ken-ichi Okazaki, Masanori Hirano, Shushi Suzuki, Susumu Kuwabata, Tsukasa Torimoto, "Electrocatalysis of AuPd Alloy Nanoparticles Prepared by Simultaneous Sputter Deposition in Ionic Liquids toward Ethanol Oxidation", 4th Congress on Ionic Liquids, Arlington, VA, 2011.6.15-18.
35. Yuichi Ikeda, Tetsuya Tsuda, Charles L. Hussey, and Susumu Kuwabata, Electrodeposition of Al-W alloy by using a Lewis acidic AlCl₃-EtMeImCl ionic liquid, The 6th International Symposium on Integrated Molecular/Materials Engineering , Beijing (China) (June 7 (Tue), 2011)
36. Jun tae Han, Taro Uematsu, Tetsuya Tsuda, and Susumu Kuwabata, Analysis of Electrochemical Dissolution and Diffusion in Ionic Liquid by Using Scanning Electron Microscope , The 6th International Symposium on Integrated Molecular/Materials Engineering , Beijing (China) (June 7 (Tue), 2011)
37. Kazuhide Kamiya, Etsushi Tsuji, Akihito Imanishi, Kazuhito Hashimoto and Shuji Nakanishi, "Bistability in the surface dipole of silicon: an in-situ electrochemical MIR-FTIR study", 62th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Nigata(Japan), September(2011).
38. Hiro Minamimoto, Kosuke Inoue, Tetsuya Tsuda, Akihito Imanishi, Shu Seki, and Susumu Kuwabata, "Fabrication of 3D Micro/Nano-Structures Using Room-Temperature Ionic Liquid and Focused Ion Beam", 62th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Nigata(Japan), September(2011).

39. Yusuke Kaji, Taro Uematsu, Tsukasa Torimoto, Susumu Kuwabata, Mapping concentration profiles of an electrode reaction by employing semiconductor nanoparticles ZnS-AgInS₂, 62nd International Society of Electrochemistry Annual Meeting, Niigata, (September 12 (Mon), 2011)
40. Kazuki Yoshii, Masakatsu Kawabata, Tesuya Tsuda, Tsukasa Torimoto, Susumu Kuwabata, Platinum Nanoparticles-Supported Carbon Nanotube Composite Prepared in Room-Temperature Ionic Liquid, 62nd International Society of Electrochemistry Annual Meeting, Niigata (September 13 (Tue), 2011)
41. Tetsuya Tsuda, Yuichi Ikeda, Susumu Kuwabata, Walter E. Cleland, Jr., Charles L. Hussey, Gery R. Stafford, Electroplating of Al-W Alloy in Lewis Acidic AlCl₃-EtMeImCl Room-Temperature Ionic Liquid, 62nd International Society of Electrochemistry Annual Meeting, Niigata (September 13 (Tue), 2011)
42. Hiro Minamimoto, Kosuke Inoue, Tetsuya Tsuda, Akihito Imanishi, Shu Seki, and Susumu Kuwabata, "Novel Approach for Fabrication of 3D Micro/nano-Structures by Combining Focused Ion Beam Technique with Room-Temperature Ionic Liquid", 220th ECS(The Electrochemical Society) Meeting & Electrochemistry Energy Summit, Boston(U.S.A.), October(2011)
43. Tetsuya Tsuda, Masahiro Baba, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara, and Susumu Kuwabata, Soft Actuator Using Soft Material Derived from Room-Temperature Ionic Liquid, 220th The Electrochemical Society Meeting Electrochemical, Boston(U.S.A.), October(2011)
44. Tsuda, Akihito Imanishi, Shu Seki, and Susumu Kuwabata, Novel Approach for Fabrication of 3D Micro/nano-Structures by Combining Focused Ion Beam Technique with Room-Temperature Ionic, Hiro Minamimoto, Kosuke Inoue, Tetsuya The 6th International Symposium on Integrated Molecular/Materials Engineering, Boston(U.S.A.), (October 11 (Tue), 2011)
45. Takashi Arimura, Taiki Sakamoto, Tetsuya Tsuda, Susumu Kuwabata, Ken-ichi Fukui, Akihito Imanishi, "Formation of Au Nanoparticles in Ionic Liquid at Confined Nanospace of Mesoporous Silica by X-ray Irradiation", 6th International Symposium on Surface Science (ISSS-6), Tokyo(Japan), December(2011).
46. Kazuki Yoshii, Masakatsu Kawabata, Tetsuya Tsuda, Tsukasa Torimoro, Susumu Kuwabata, Preparation of Metal Nanoparticles by Ionic Liquid –Sputtering Method and Their Use as Electrocatalyst, Japan-Taiwan Bilateral Workshop on Nano-Science 2011, Taiwan (November 22 (Tue), 2011)
47. H. Minamimoto, K. Inoue, T. Tsuda, A. Imanishi, S. Seki, S. Kuwabata, Fabrication of 3-D Nanostructures by Introducing Ionic Liquid to Quantum Beam Machines, Japan-Taiwan Bilateral Workshop on Nano-Science 2011, Taiwan (November 22 (Tue), 2011)
48. 津田哲哉、望月衛子、岸田祥子、阪上宏樹、新垣篤史、石垣靖人、根本典子、桑畑 進、イオン液体を用いた新規な SEM観察技術日本顕微鏡学会 第 68回学術講演会、つくば市、つくば国際会議場、2012年5月14日(月)

(4)知財出願

①国内出願 (8 件)

1. 「ナノ金属粒子担持方法及びナノ金属粒子担持基板」, 発明者:伊森 徹, 日角義幸, 伊藤 順一, 鳥本 司, 岡崎健一, 桑畑 進, 出願者:日鉱金属株式会社, 特願 2007-241533, 出願日:2007年9月18日
2. 「透過型電子顕微鏡、及び試料観察方法」, 発明者:中澤英子, 小林弘幸, 桑畑 進, 出願人:(株)日立ハイテクノロジーズ, 特願 2008-117547, 出願日 平成 20 年 4 月 28 日

3. 「パターン形成方法」, 発明者: 桑畑 進, 関 修平, 今西哲士, 井上浩 輔, 鳥本 司, 出願者: 国立大学法人大阪大学, 国立法科大学名古屋大学, 特 願 2008-309825, 出願日: 平成 20 年 12 月 4 日
4. 「希少元素を含まない低毒性半導体ナノ粒子の作製」, 発明者: 鳥本 司, 岡崎健一, 亀山達矢, 尾崎嵩哲, 桑畑 進, 工藤昭彦, 出願者: 国立大学法人名古屋大学, 国立大学法人大阪大学, 学校法人東京理科大学, 特願 2009/02/27, 出願日: 2009 年 2 月 27 日
5. 「半導体ナノ粒子およびその製法」, 発明者: 鳥本司, 岡崎健一, 亀山達矢, 尾崎嵩哲, 桑畑進, 工藤昭彦, 大阪大学, 名古屋大学, 東京理科大学, 2009.2.27, 特願 2009-046785
6. 「中空ナノ粒子の製法」, 発明者: 鳥本司, 岡崎健一, 鈴木俊正, 富田庸介, 桑畑 進, 大阪大学, 名古屋大学, 2009.11.11, 特願 2009-258325
7. 「ナノ粒子の製造方法及びナノ粒子分散液」, 発明者: 鳥本 司, 岡崎健一, 太田康弘, 桑畑進, 柴山環樹, 出願者: 国立大学法人名古屋大学, 国立 大学法人大阪大学, 特願 2010-266456, 出願日: 平成 22 年 11 月 30 日
8. 「電子顕微鏡用の標本の作製方法およびそれを用いた試料観察方法、ならびに試料観察装置」, 発明者: 桑畑 進, 鳥本 司, 出願者: 国立 大学法人大阪大学, 国立大学法人名古屋大学, 特許第 4581100 号, 登録日: 平成 22 年 9 月 10 日

②海外出願 (3 件)

1. 「パターン形成方法」発明者: 桑畑 進, 関 修平, 今西哲士, 井上浩 輔, 鳥本 司, 出願者: 国立大学法人大阪大学, 国立法科大学名古屋大学, 2009.11.26, PCT/JP2009/006386
2. 「METHOD FOR SUPPORTING METAL NANOPARTICLES AND METAL NANOPARTICLES- CARRYING SUBSTRATE」, 発明者: 伊森 徹, 日角義幸, 伊藤順一, 鳥本 司, 岡崎健一, 桑畑 進, 出願者: 日鋳金属株式会社, 出願番号: 12/678,509, 出願日: 2010 年 3 月 17 日 米国
3. 「LIQUID MEDIUM FOR PREVERTING CHARGE-UP IN ELECTRON MICROSCOPE AND METHOD OF OBSERVING SAMPLE USING THE SAME」, 発明者: 桑畑 進, 鳥本 司, 出願人: 大阪大学, 大阪TLO, US 7,880,144, Date of Patent: Feb. 1, 2011, 米国

(5)受賞・報道等

①受賞

- | | |
|-------------|---|
| 2008 年 3 月 | 電気化学会 学術賞
「電気化学的ナノ技術による界面電子移動の機能化」 |
| 2010 年 11 月 | 日本表面化学会 技術賞
「種々の走査型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」 |

②マスコミ(新聞・TV等)報道

- | | |
|-----------------|---|
| 日経産業新聞
プレス発表 | 2008 年 2 月 21 日 「ナノ粒子簡便な新製法」
2008 年 5 月 19 日 大阪大学大学院工学研究科にて、イオン液体を電子顕微鏡に入れて観察することにより、試料を濡れた状態で観察でき、また、化学反応をその場で動画として観察できる事を発表。 |
| 日本経済新聞 | 2008 年 5 月 20 日 「電子顕微鏡 生きた細胞 OK」 |
| 日経産業新聞 | 2008 年 5 月 20 日 「電子顕微鏡で生物や化学反応」 |
| 日刊工業新聞 | 2008 年 5 月 20 日 「電子顕微鏡の新観察法」 |
| 毎日新聞 | 2008 年 5 月 20 日 「化学反応動画で観察」 |
| 産経新聞 | 2008 年 5 月 20 日 「電子顕微鏡の新観察法」 |

読売新聞	2008年5月21日	「濡れた試料 電子顕微鏡で観察」
朝日新聞	2008年7月10日	「阪大が新型電子顕微鏡 生試料 OK」
毎日新聞	2009年11月24日	「注目のイオン液体多様な材料に応用」
日刊工業新聞	2011年6月24日	「純アルミ多孔体開発」
毎日新聞	2011年7月8日	「模倣品判別 最強の武器」
毎日新聞	2012年3月16日	「ダニ真空でも生存」

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

§4 研究実施内容及び成果」内に適宜記入した

②社会還元的な展開活動

- ・ 平成19・20・21・22年度 JST サイエンス・パートナーシップ・プロジェクト事業
- ・ 「講座型学習活動(プランA)」 奈良市立一条高等学校-大阪大学にて、講演

§6 研究期間中の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2010年2月5日 ～2月6日	大阪大学・桑畑チーム シンポジウム	大阪大学	60名	分担グループ代表と関連分野で活躍される講師11名によるシンポジウム

§7 結び

4グループによる5年間のCREST研究、非常に充実した雰囲気の中で研究を遂行することができた。本チームは、既述したように4グループがそれぞれ異なる課題を担当する形は取らず、戦略的に成果を出すことを急ぐ、あるいは価値の高い研究に関しては、複数のグループが分担して取り組んだ。それゆえ、出てきた成果をリアルタイムに情報交換し、意見を出し合うという緊張した雰囲気も度々あり、研究室単位の研究とは異なる醍醐味を味わえた。そのような状況であるため、教員のみならず、実際に実験を行っている学生らにも、異なる大学の学生らと、同じ目的に向けた研究に携わっているという意識が高くなり、学生間の技術と結果の情報交換が頻繁となり、機関をまたいだ人間関係作りが出来て、大きな教育効果があった。

また、生体試料の電子顕微鏡観察へのイオン液体の利用に関しては、本チームの専門ではない生体試料を扱うという必要性上、医学・生物学の分野の研究者らとの交流が広がり、その研究者らが研究室を訪問して計測したり、その逆があり、未知の領域にネットワークを作るという、滅多にできない経験をさせて頂き、勉強になった。そして、異分野の多くの研究者に役立つ技術を作ることができたという点については、自己評価を高くしても良いと考えている。

一方、論文発表に関しては、初の技術ということで、全ての論文をベスト・ジャーナルあるいはトップ・ジャーナルへの掲載を狙ったが、真空機器に液体を入れる事について、「このような無謀な実験によるレポートは、本雑誌への掲載に相応しくない」等の批判から、なかなか苦しい戦いであったし、今も同様の経験を少なからず残っている。これに関しては、我々の研究の認知度が徐々に上がり始めた今こそ、さらなる高度な技術を発表することで、批判をしたレビュアー達を見返してやろうと考えている。

いずれにせよ、本CREST研究のお陰で、それまでの研究では決して無かった複数研究室による真剣な研究を、毎年度の予算取りに神経をすり減らさずに遂行できた意義は大きく、これからの研究にも大きな影響を及ぼすものと考えている。

色々な意味でCREST研究により学んだことは多く、かつ、数多くの成果を出すことができたことについて、感謝の気持ちをここに表すとともに、5年間、色々ご指導頂いた堀池研究総括、JSTの池田様には、特に感謝の意を表したい。

