

イオン液体中の金属ナノ粒子の分散状態とその評価

(千葉大院・自然¹, 千葉大院・融合², 名古屋大院・工³, 大阪大院・工⁴)○畠山義清¹, 岡本舞美¹, 西川恵子², 木山朋紀³, 鳥本司³, 桑畑進⁴

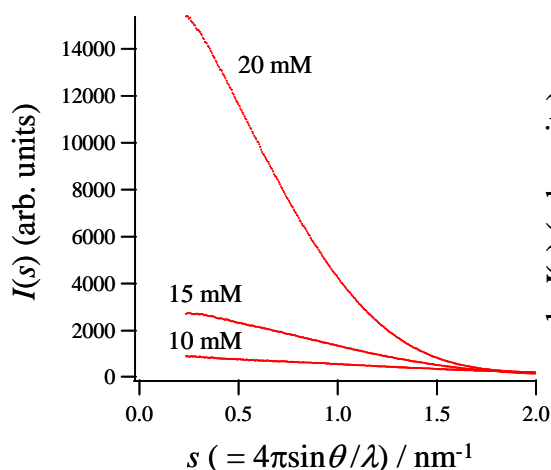
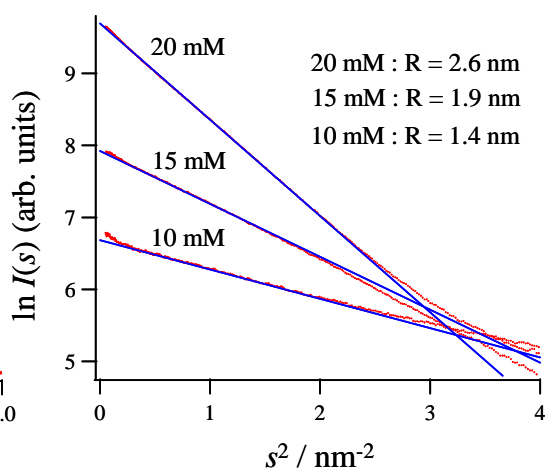
【序】イオン液体は室温付近においても液体状態で存在する塩であり、そのユニークな特性から様々な応用が期待されている物質である^[1]。特性の一つとして極めて低い蒸気圧を示す点が挙げられ、これを生かしてイオンスパッタリングによりイオン液体中に金属ナノ粒子を分散させる手法が報告されている^[2]。この手法はバルク材料から安定剤を必要とせず直接ナノ粒子を調製可能という点で画期的な手法と言える。イオン液体に様々な機能を付与し、反応場として利用する研究も盛んに行われており、触媒能を示すような金属ナノ粒子と組み合わせての使用が可能となればその応用範囲は極めて広いものと考えられる。

我々は代表的なイオン液体であるイミダゾリウム系イオン液体に種々の金属をナノ粒子として分散させ、小角 X 線散乱(SAXS)測定からその粒径、分散状態を議論してきた。SAXS 測定からナノ粒子の粒径・粒径分布がスパッタリング量・イオン液体依存性をもつことを示唆する結果が得られている。

【実験】イオン液体に対してアルゴンイオンスパッタリングにより金属ナノ粒子を分散させ、その SAXS 測定から粒径・粒径分布を見積もった。また、安定性を議論するために調製後一定時間ごとに繰り返し測定を行った。ナノ粒子の濃度は膜厚計から算出している。SAXS 測定は $\text{CuK}\alpha$ を用い、小角分解能 $2\theta = 0.329^\circ$ で行った。一試料当たりの露光時間は 30 分である。

本稿で示す結果は 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート ($\text{BMIm}^+/\text{BF}_4^-$)、1-オクチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート($\text{OMIm}^+/\text{BF}_4^-$)、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルフォニル)イミド($\text{BMIm}^+/\text{TFSI}^-$)の三種のイオン液体中の金ナノ粒子に関するものである。粘度、カチオンによる違いを $\text{BMIm}^+/\text{BF}_4^-$ と $\text{OMIm}^+/\text{BF}_4^-$ の比較から、またアニオンによる違いを $\text{BMIm}^+/\text{BF}_4^-$ と $\text{BMIm}^+/\text{TFSI}^-$ の比較から検討した。

【結果・考察】 $\text{BMIm}^+/\text{BF}_4^-$ に対して金濃度が 10 mM、15 mM、20 mM となるようにスパッタリングを行った試料 ($\text{BMIm}^+/\text{BF}_4^-$ -Au) の測定結果を図 1 に示す。金濃度の増加により散乱強度が増大していることがわかる。この散乱パターンに SAXS 法の解析において古典的な Guinier Plot を適用して解析を試みた結果を図 2 に示した。直線部の傾きから形状として球を仮定したナノ粒子の半径 R が求められる。これにより金のスパッタリング量が増えるとナノ粒子の粒径が大きくなるという結果が得られた。

図 1 $\text{BMIm}^+/\text{BF}_4^-$ -Au の散乱パターン図 2 $\text{BMIm}^+/\text{BF}_4^-$ -Au の Guinier Plot

Guinier Plot の結果をもとに理論散乱曲線による fitting を行い粒径分布を導出した。その一例として金を 20 mM 含有する $\text{BMIm}^+/\text{BF}_4^-$ の fitting の様子を図 3 に示した。また、fitting より得られた 10 mM、15 mM、20 mM 試料の粒径分布を図 4 に示した。

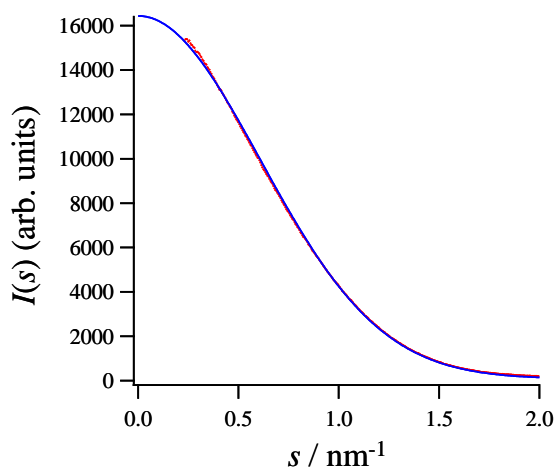


図 3 理論散乱曲線による fitting

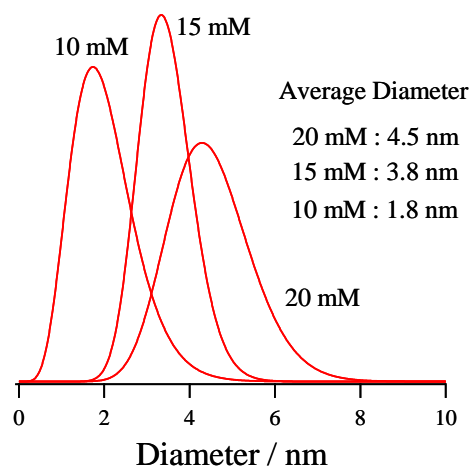


図 4 金ナノ粒子の粒径分布

粒径分布は面積が同等となるように規格化されている。各濃度における平均粒子径は Guinier Plot と同様の傾向を示している。粒径分布の広がりには差はあるものの、スパッタリング量により粒径が制御可能であることが明らかとなった。

また、各濃度の粒径分布を比較すると 15 mM の試料では分布の広がりが小さいことがわかる。ここで図 2 の Guinier Plot を再び確認してみると 15 mM の試料においてのみ広角側で測定 data が fitting した直線よりも下方にずれていることが見て取れる。Guinier Plot においてこのような傾向が見られるのは散乱体、つまり金ナノ粒子が粒径のそろった球体である場合である。他の濃度の試料ではこの傾向は見られないことから、スパッタリング量が粒径分布に影響を及ぼしていることが示唆される結果である。

同様に $\text{OMIm}^+/\text{BF}_4^-$ 、 $\text{BMIm}^+/\text{TFSI}$ の 20 mM 試料の散乱パターンより得られた粒径分布を図 5 に示した。粒径分布がイオン液体依存性を有していることがわかる。 $\text{BMIm}^+/\text{BF}_4^-$ に比べ、 $\text{OMIm}^+/\text{BF}_4^-$ では平均粒子径に違いはないが粒径分布の広がりは大きくなっている。また、 $\text{BMIm}^+/\text{TFSI}$ では他の二つよりも平均粒径、分布ともに大きくなっている。スパッタリング量のみならず、イオン液体の種類によっても粒径、粒径分布を制御しうる可能性が明らかとなった。

各濃度における $\text{OMIm}^+/\text{BF}_4^-$ 、 $\text{BMIm}^+/\text{TFSI}$ との詳細な比較、各イオン液体中での金ナノ粒子の経時変化については当日明らかにする。

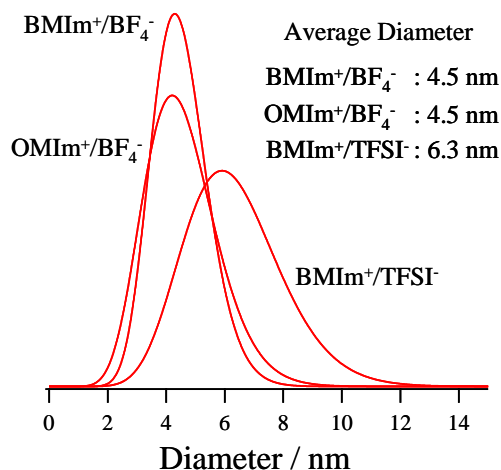


図 5 各イオン液体 20 mM 試料の粒径分布

【参考文献】

- [1] イオン液体 II —驚異的な進歩と多彩な未来—(監修：大野弘幸)，シーエムシー出版，2006.
- [2] T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 243117 (2006).