

3P023 金ナノ粒子の分散状態に及ぼすイオン液体アニオン種の効果

(千葉大院・融合*, 千葉大院・自然**) ○高橋 哲*, 畠山 義清**, 西川 恵子*

【序】イオン液体は常温において液体状態を示す有機塩であり、難揮発性・難燃性・高イオン伝導性といった特色をもつ物質である。このイオン液体に対してアルゴンスパッタにより金を蒸着させ、金ナノ粒子を調製する手法が2006年に鳥本らによって報告された¹⁾²⁾。この手法は、安定化剤を用いることなく金ナノ粒子を分散させることが可能な新規の調製法として注目を集めている。また、1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborateを用いた場合、イオン液体のアルキル鎖長が、粒径やその分布特性を制御する上で重要であることが明らかとなっている²⁾。一方、イオン液体の各種物性はアニオン種により大きく異なる。つまり、これらを変化させることによっても粒径を制御できる可能性がある。我々は、1-butyl-3-methylimidazolium (C_4mim^+) をカチオンとして、異なるアニオンのイオン液体を用いて金ナノ粒子を調製した。さらに、小角 X 線散乱 (Small-Angle X-ray Scattering : SAXS) 法を用いて構造解析を行い、金ナノ粒子の粒径およびその分布特性に及ぼすアニオン種の効果を検討した。

【実験】イオン液体として 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (C_4mim^+/PF_6^-) および 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (C_4mim^+/BF_4^-) を用いた試料について示す。金ナノ粒子の調製にはイオンスパッタリング装置 JFC-1500 (日本電子) を用い、膜厚をそれぞれ 140、210、280 nm の 3 種類に設定することにより、金濃度の異なる試料を調製した。SAXS 測定は NANO-Viewer (リガク) を用いて行った。X 線の波長は 0.154 nm (CuK α 線)、カメラ長は 400 mm、露光時間は 1800 秒とした。検出器はイメージングプレート (IP) を用いた。また、濃度の算出のため、スパッタ前後のイオン液体の密度測定を行った。測定には振動管式密度測定装置 DMA 4500 (Anton Paar) を用いた。

【結果・考察】 C_4mim^+/PF_6^- に対してスパッタを行った試料 ($Au-C_4mim^+/PF_6^-$) の SAXS パターンを図 1 に示した。金ナノ粒子の粒径を評価するために、SAXS 法の解析において最も一般的な Guinier plot による解析を試みた。結果を図 2 に示した。Guinier plot の直線部の傾きから、金ナノ粒子の粒径を見積もることができる。これにより、金濃度の増加につれて、粒径が増大するという結果が得られた。さらに、得られた SAXS パターンに対して理論散乱曲線による Fitting を行い、粒径分布を求めた。各試料 ($Au-C_4mim^+/PF_6^-$ 、 $Au-C_4mim^+/BF_4^-$) の粒径分布 (数分布)

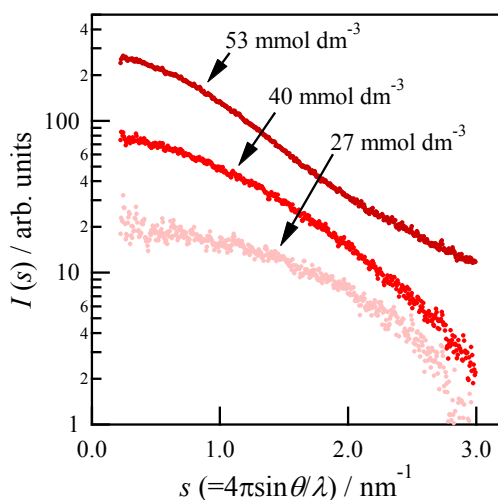


図 1 $Au-C_4mim^+/PF_6^-$ の SAXS パターン

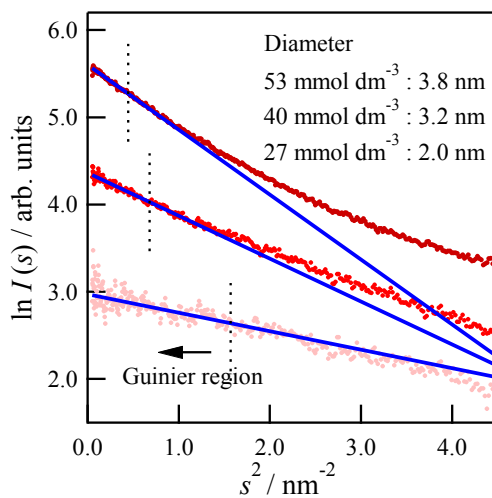


図 2 $Au-C_4mim^+/PF_6^-$ の Guinier plot

を図3に示した。また、各濃度における金ナノ粒子の最大分布径を図4に示した。Au-C₄mim⁺/BF₄⁻と比較して、Au-C₄mim⁺/PF₆⁻は粒径が小さくなる傾向がみられた。

アルゴンスパッタによる金ナノ粒子の調製においては、イオン液体表面への金の蒸着が最初の段階で起こる。ゆえに、イオン液体の表面張力が金ナノ粒子の粒径を制御する上で重要なパラメーターであると考えられる³⁾。C₄mim⁺/PF₆⁻、C₄mim⁺/BF₄⁻の表面張力を表1に示した。同程度の表面張力にも関わらず、粒径には大きな違いが生じた。実験結果より、金ナノ粒子の粒径およびその分布特性に対して、イオン液体のアニオン種あるいは表面張力以外の物性が影響を及ぼしていることが確認された。発表当日は、trifluorometanesulfonate (TfO)、bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (TFSI) をアニオンとするイオン液体を用いて調製した金ナノ粒子の実験結果も示し、詳細な議論を行う。

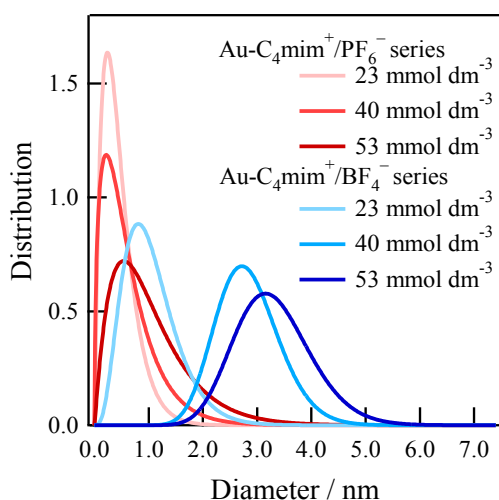


図3 金ナノ粒子の粒径分布

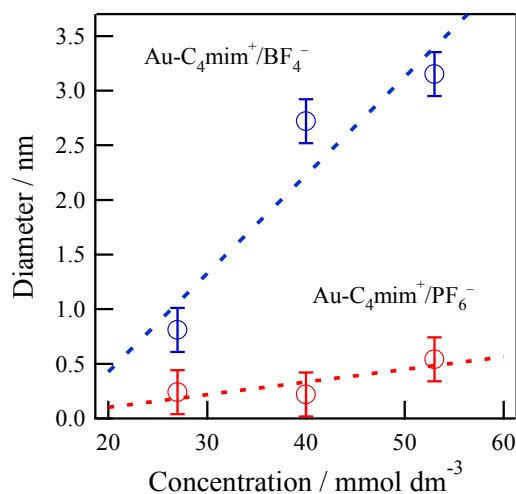


図4 各濃度における金ナノ粒子の最大分布径

表1 C₄mim⁺/PF₆⁻、C₄mim⁺/BF₄⁻ の表面張力 γ

	γ (mJm ⁻²)
C ₄ mim ⁺ /PF ₆ ⁻	44.10±0.02 (293.15 K) ⁴⁾
C ₄ mim ⁺ /BF ₄ ⁻	44.81±0.02 (293.15 K) ⁴⁾

【参考文献】

- 1) T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata, *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006) 243117
- 2) K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata, T. Torimoto, *Chem. Commun.*, **6** (2008) 691-693
- 3) 畠山 義清、高橋 哲、鳥本 司、桑畑 進、西川 恵子、第二回分子科学討論会 (2008) 4B15
- 4) M. G. Freire, A. Pobudkowska, M. Rogalski, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **263** (2007) 621-630