

4B15

スパッタ法によりイオン液体中に調製された金属ナノ粒子の粒径分布解析

(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、高橋哲²、鳥本司³、桑畑進⁴、西川恵子²

【序】イオン液体は常温において液体状態で存在する有機塩であり、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]。よく知られている特性の一つとして常温において極めて低い蒸気圧を示す点が挙げられる。この点を利用してアルゴンスパッタ法によりイオン液体中に金属ナノ粒子を調製する手法が報告されている^[2]。この手法では比較的粒径のそろった球状のナノ粒子が得られることが確認されている。スパッタが可能なバルク材料から安定剤を必要とせずに直接ナノ粒子を調製可能という点で画期的な手法である。

我々は本手法によって得られるナノ粒子構造のイオン液体に対する依存性に着目した。イオン液体がナノ粒子の安定化に寄与しているのであればその物性に依存性を示すことが考えられるからである。本研究は代表的なイオン液体であり、各種物性値に関して報告の多いイミダゾリウム系イオン液体について行った。特にアニオンを tetrafluoroborate (BF_4^-) に固定し、カチオンの鎖長による影響を考察した。種々の金属をナノ粒子として分散させ、小角 X 線散乱(SAXS)測定により構造解析を行った。本稿ではスパッタ効率のよい金を鎖長の異なる二種のイオン液体に対してスパッタした結果について示す。

【実験】実験に用いたイオン液体は 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ($\text{C}_2\text{mim}^+/\text{BF}_4^-$)、1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate ($\text{C}_8\text{mim}^+/\text{BF}_4^-$) である。イオン液体の前処理として 330 K、 10^{-3} Pa において 24 h 乾燥させた。その後イオン液体 1 ml に対してスパッタリング装置 JFC-1500 (JEOL) により試料調製を行った。濃度を固定するために膜圧計の値を 140 nm、210 nm、280 nm に設定した。金濃度を見積もるために調製した試料の密度測定を振動管式密度測定装置 DMA4500 (Anton Paar) により求めた。また、粒径とその分布を得るために SAXS 測定を NANO-Viewer (Rigaku) を用いて行った。試料の吸湿性を考慮し、操作はすべてアルゴン雰囲気下で行った。

【結果と考察】Fig. 1 に膜厚計の値と $\text{C}_8\text{mim}^+/\text{BF}_4^-$ に対してスパッタを行った試料($\text{Au-C}_8\text{mim}^+/\text{BF}_4^-$) の密度の相関を、Fig. 2 に $\text{C}_2\text{mim}^+/\text{BF}_4^-$ に対してスパッタを行った試料($\text{Au-C}_2\text{mim}^+/\text{BF}_4^-$) の SAXS

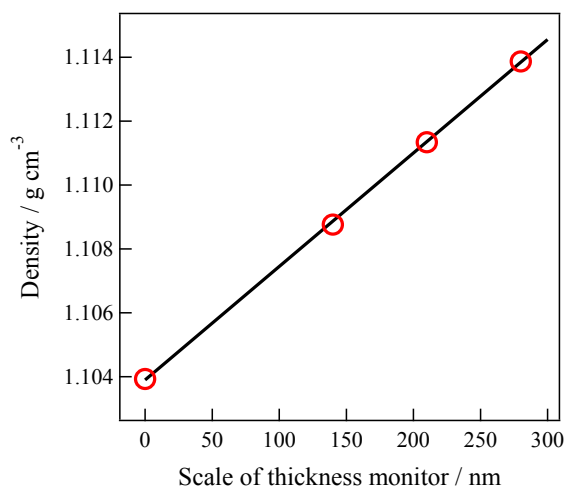


Fig. 1 膜圧計の値に対する試料の密度 (25°C)

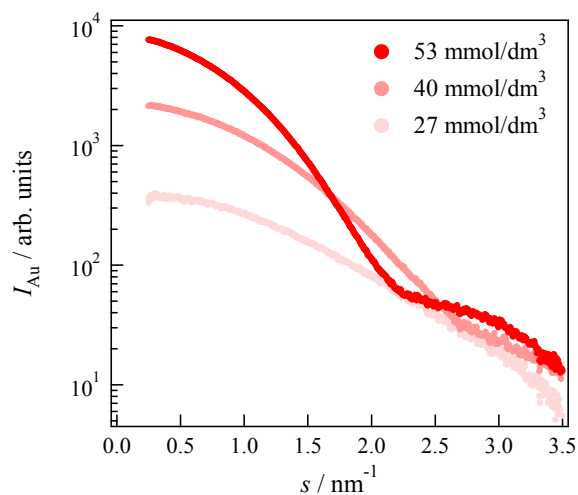


Fig. 2 $\text{Au-C}_2\text{mim}^+/\text{BF}_4^-$ の散乱強度

強度を示した。Fig. 1 から濃度をそれぞれ 27、40、53 mmol dm⁻³ と見積もった。Fig. 2 における散乱強度の増加、散乱パターンの変化から粒径の変化が予測された。SAXS パターンの解析は理論散乱曲線の fitting により行った。その結果得られた粒径分布を Fig. 3 に示した。また、最大分布径を Fig. 4 に示した。なお、粒子間干渉効果は無視できる程度であることが確認されている。

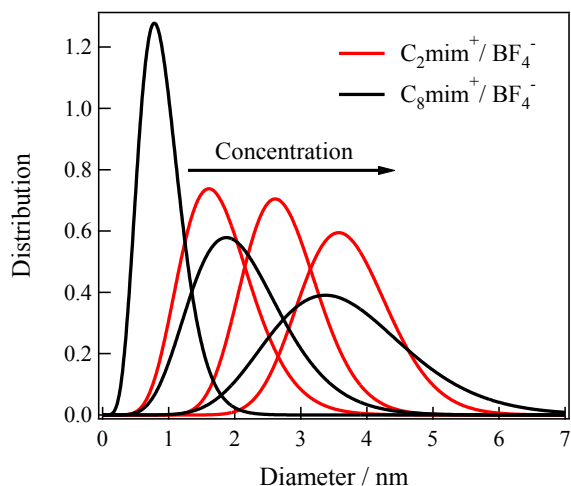


Fig. 3 各試料の粒径分布

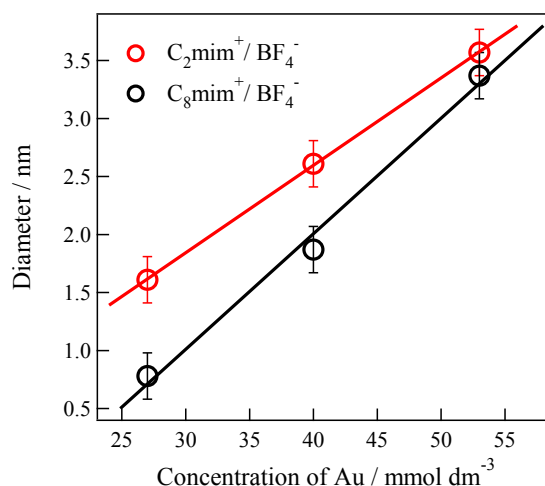


Fig. 4 各試料の最大分布径

本手法では、イオン液体表面においてナノ粒子が形成されていると考えられる。このため、イオン液体の表面張力が粒径を決める重要なパラメータとなることが考えられる。さらに液体表面から内部への拡散速度を考えると、粘度もまた同様に重要なパラメータと考えられる。Table 1 にそれぞれのイオン液体の表面張力と粘度を示した。

Table 1 C₂mim⁺/BF₄⁻、C₈mim⁺/BF₄⁻の表面張力、粘度

	表面張力 / mN m ⁻¹	粘度(20 °C) / cP
C ₂ mim ⁺ /BF ₄ ⁻	54.4 (at 298.15 K) ^[3]	66.5 ^[5]
C ₈ mim ⁺ /BF ₄ ⁻	33.62 (at 293.15 K) ^[4]	439 ^[5]

C₂mim⁺/BF₄⁻においてより大きな粒子が得られたのはその表面張力により、C₈mim⁺/BF₄⁻よりも液体表面における金の滞在時間が長いためであると考えられる。また、Fig. 4 において近似直線の傾きに違いが生じているのはC₈mim⁺/BF₄⁻の粘度がナノ粒子の液体内部への拡散を阻害し、スパッタ時間が長くなるにつれ液体表面もしくは表面近傍において粒径が増大するからであると考えられる。本研究によりイオン液体の表面張力、粘度がスパッタ法によりナノ粒子を調製する場合に重要なパラメータとなることが明らかとなった。

【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.* **2006**, 89, 243117.
- [3] Z. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Chem. Phys. Chem.* **2005**, 6, 1324-1332.
- [4] M. Freire, P. Carvalho, J. A. Fernandes, I. Marrucho, A. Queimada, J. Coutinho, *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**, 314, 621-630.
- [5] K. Seddon, A. Stark, M. Torres, *ACS Symp. Ser.* **2002**, 819, 34-49.