

スパッタ法によりイオン液体中へ調製した金クラスターの構造

(千葉大学大学院融合科学研究科¹、北海道大学触媒化学研究センター²)○畠山義清¹、高橋哲¹、朝倉清高²、西川恵子¹

【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、常温における極めて低い蒸気圧が挙げられる。これ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・クラスターを調製する手法が報告されている^[2,3]。我々はこの手法における、イオン液体の物性値の影響について研究を行ってきた^[4]。今回、温度をパラメータとした実験から得られた知見について報告する。

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を用いて行った。得られたクラスターのサイズを小角 X 線散乱(SAXS)測定、金の局所構造を X 線吸収微細構造(XAFS)測定から検討した。得られた構造情報をもとに、スパッタによりイオン液体中に調製される、金クラスター・ナノ粒子の構造に関して議論を進める。

【実験】実験に用いたイオン液体は 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (C_4mim^+/BF_4^-)である。イオン液体の前処理として 333 K、 10^{-3} Pa において 24 h 乾燥させ、水分量を 20 ppm 以下にした試料を使用した。イオン液体 2 ml に対してスパッタリング装置 SC-704 (サンヨー電子)により試料調製を行った。濃度を固定するためにスパッタを行う時間を 50 min とし、スパッタは 1 kV、20 mA の条件で行った。イオン液体の温度は、容器の温度を制御することで 20 °C から 80 °C まで変化させた。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。局所構造に関する知見を得るための XAFS 測定は、高エネルギー加速器研究機構放射光共同利用実験施設 PF-AR の NW-10A において行った。試料の吸湿性を考慮し、すべての実験操作はアルゴン雰囲気下で行った。

【結果と考察】Fig. 1 に SAXS 測定の結果得られた散乱強度を示した。顕著な温度依存性が見られ、粒子のサイズがイオン液体の温度に対して依存性を示していることがわかる。また、80 °C で調製された調製には粒子間干渉効果によるものと見られるパターン変化がみられた。これらの散乱パ

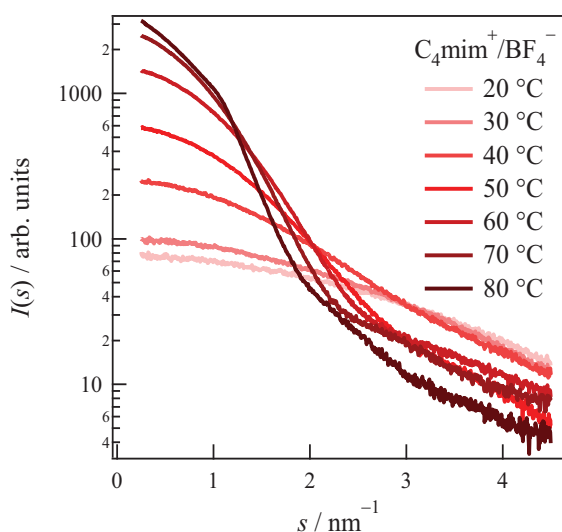


Fig. 1 各試料の SAXS パターン

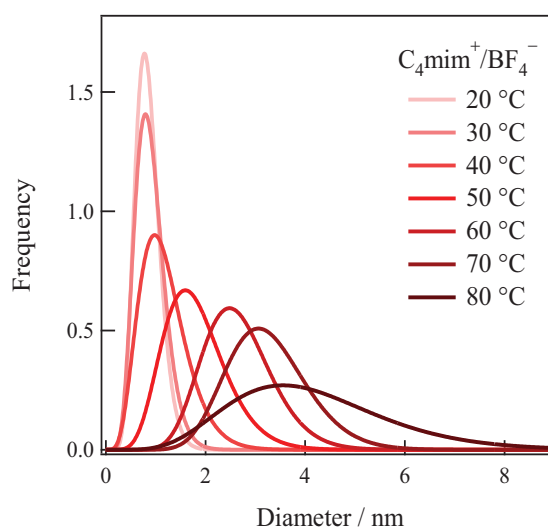


Fig. 2 各試料の粒径分布

ターンに対し、理論散乱関数による fitting を行い、得られた粒径分布を Fig. 2 に示した。各分布は面積で規格化されている。散乱強度に見られた傾向が粒径分布の変化を反映したものであることが分かる。これより、イオン液体の温度がクラスター・ナノ粒子のサイズを制御するうえで重要な因子であることが明らかとなった。

さらなる解析として、Fig. 2 に示した粒径分布の最大分布径と分布の半値幅を抽出し、Fig. 3, 4 に示した。どちらのグラフにも顕著な温度依存性があることがわかる。まず最大分布径であるが、20 °C から 40 °C までは大きな変化はないものの、50 °C 近辺から大きな変化を呈している。さらに高温側、80 °C 付近になるとその変化傾向は緩やかになっている。これは粒径が 1 nm 以下の粒子が、温度が上昇するにつれ安定に存在することが不可能となり、生成段階でより安定である大きな粒子を形成しようとするためであると考えられる。また、室温程度の温度条件で調製されている粒子であるが、XAFS 測定の解析結果より、我々は構成原子数 13 個程度のクラスターが選択的に形成されていると考えている。

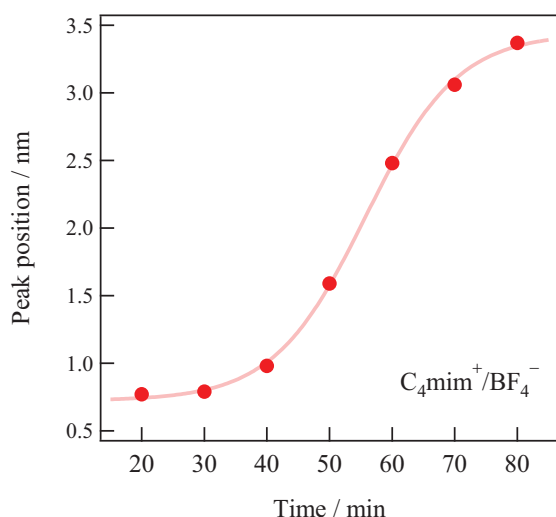


Fig. 3 最大分布径の温度依存性

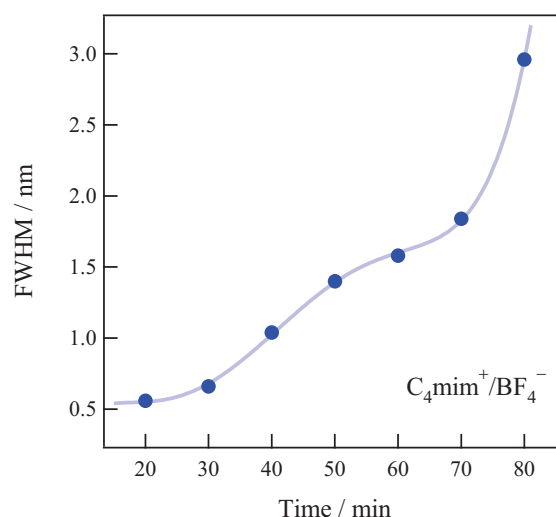


Fig. 4 半値幅の温度依存性

次に半値幅であるが、こちらは50 °Cから60 °Cにかけて肩を持つグラフになっている。つまり、この温度領域においては、分布の広がり方が緩やかになっているということである。Fig. 3, 4 を対応させると、この温度領域では最大分布径が 2 nm から 2.5 nm 程度であることがわかる。今回実験に使用したイオン液体、 C_4mim^+/BF_4^- 中ではアニオンの求核性、カチオンとの相互作用の強さから、2 nm から 2.5 nm 程度の粒子が安定に存在できるものと考えられる。

本稿では紙面の都合上、SAXS 測定からの考察に終始したが、講演では XAFS 測定から得られている結合距離、配位数、デバイワラー因子などの構造パラメータと合わせて、本研究で得られている粒子の構造について詳細な発表を行う。

【参考文献】

- [1] イオン液体 II - 驚異的な進歩と多彩な近未来 - (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] K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata, T. Torimoto. *Chem. Commun.* **2008**, 691.
- [4] Y. Hatakeyama, M. Okamoto, T. Torimoto, S. Kuwabata, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem.C*, **2009**, 113, 3917.