

4P068 Au ナノ粒子の粒径分布とイオン液体の構造・物性との相関

(千葉大院・融合) ○高橋 哲、畠山 義清、西川 恵子

【緒言】アルゴンスパッタ法によるイオン液体中への Au ナノ粒子の調製¹⁾は、安定化剤を用いることなく、比較的粒径のそろったナノ粒子を調製できる画期的手法として注目を集めている。一方、イオン液体は「デザイナー流体」とも呼ばれるように、カチオン、アニオンの組み合わせや官能基の違いにより、その性質を大きく変化させることができる物質である²⁾。ゆえに、このスパッタ法により調製された Au ナノ粒子の粒径分布とイオン液体の構造・物性との関係を明らかにすることは、粒径制御の手法を確立する上で重要な課題である。

本研究では特に、カチオンを 1-Alkyl-3-methylimidazolium ($C_n\text{mim}^+$) とし、Tetrafluoroborate (BF_4^-)、Hexafluorophosphate (PF_6^-)、Bis (trifluoromethanesulfonyl) amide (NTf_2^-) をそれぞれアニオンとするイオン液体を用い、カチオンのアルキル鎖長およびアニオン種の違いが粒径分布に与える影響に着目した。各種イオン液体中に調製された Au ナノ粒子に対して小角 X 線散乱 (SAXS) 法を適用し粒径分布解析を行った。また Au ナノ粒子の表面プラズモン吸収 (SPR) バンドとの比較も行い、粒径分布のイオン液体に対する依存性について検討を行った。

【実験】イオン液体は一般的に強い吸湿性を示すため、前処理として真空加熱乾燥を行い 20 ppm 以下まで水分量を減じた試料を用いた。試料室内のアルゴンガスの圧力を 12-13 Pa に保ち、スパッタ時の電流、電圧値はそれぞれ 20 mA、1 kV とした。スパッタ時間は 50 min とした。また、スパッタによる試料の温度上昇の影響を考慮し、循環水により温度を 20-70 °C においてそれぞれ一定に保ち調製を行った。SAXS 測定は NANO-Viewer (RIGAKU) を用いて行った。X 線の波長を 0.154 nm ($\text{CuK}\alpha$ 線)、カメラ長を 400 mm、露光時間を 1800 s とし、検出器はイメージングプレートを用いた。また紫外・可視吸収測定は U-3900H (HITACHI) を用いて行い、SPR バンドを評価した。

【結果と考察】得られた Au ナノ粒子の SAXS パターンに対して球状粒子を仮定した理論散乱曲線によりフィッティングを行い、粒径分布を求めた。粒径分布のアニオン種依存性を図 1 に示した。

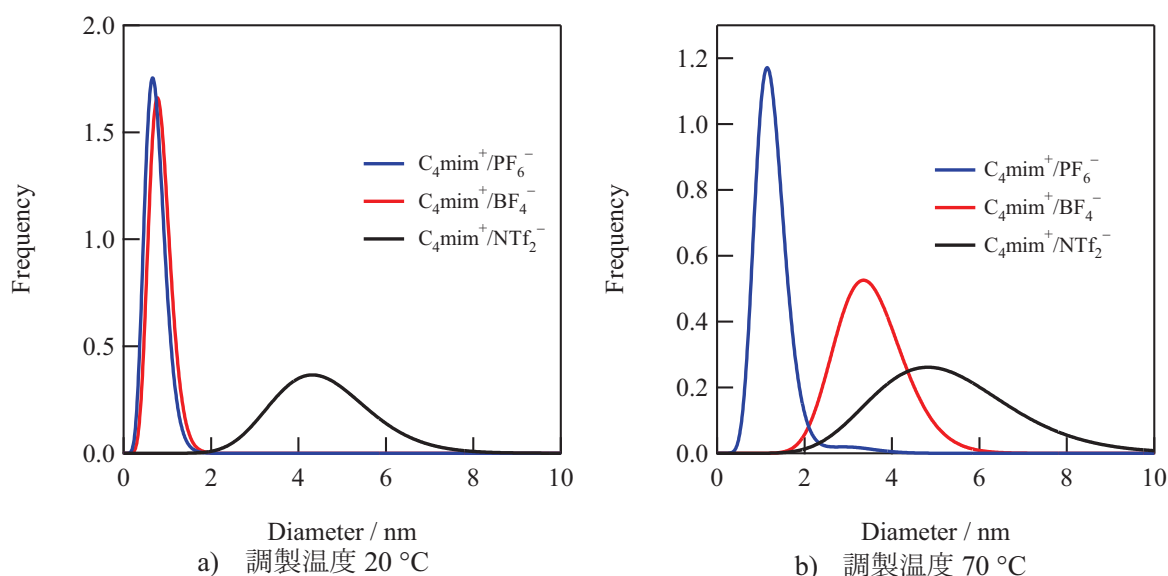


図 1 粒径分布のアニオン種依存性

粒径は PF_6^- 、 BF_4^- 、 NTf_2^- の順に大きくなる傾向を示した。一方、温度依存性は BF_4^- において顕著にみられ、 PF_6^- 、 NTf_2^- においてはほとんどみられなかった。これは、求電子的な Au ナノ粒子表面³⁾ に吸着したアニオンの安定化能およびアニオン形状の違いによるためであると考えられる。

図 2 に 70 °C において調製された Au ナノ粒子の紫外・可視吸収スペクトルを示した。一般に粒径 2 nm 以上の Au ナノ粒子は、520 nm 付近において表面電子の集団的振動に由来する SPR バンドを示す。この SPR バンドは粒径が増大するに従い、吸収強度は増大し長波長側にシフトすることが知られている。しかし、 $\text{C}_4\text{mim}^+/\text{NTf}_2^-$ 中に調製された Au ナノ粒子は $\text{C}_4\text{mim}^+/\text{BF}_4^-$ 中に調製されたものと比較して大きな粒径であるにも関わらず、SPR バンドはほとんど見られなかった。これは、安定化剤とナノ粒子表面との相互作用が強く、粒子表面に存在する電子のプラズマ振動が制約を受けた場合にみられる傾向である⁴⁾。つまり、 NTf_2^- アニオンは BF_4^- アニオンと比較し、強く Au ナノ粒子表面と相互作用し、ナノ粒子を安定化しているものと考えられる。また、 NTf_2^- は BF_4^- 、 PF_6^- と比較し嵩高いアニオンであるため、より大きな粒子を安定化し易いと考えられる。

一方、カチオンのアルキル鎖長に着目すると、鎖長の長い $\text{C}_4\text{mim}^+/\text{BF}_4^-$ を用いた場合、粒径がより小さくなる傾向を示した。還元法による Au ナノ粒子を調製において、より長いアルキル鎖をもつチオールを保護剤として用いると、その立体反発効果のため小さな粒径のナノ粒子が得られることが明らかとなっている⁵⁾。ゆえに、アニオン近傍に存在するカチオンもまたナノ粒子の安定化に寄与しているものと考えられる。

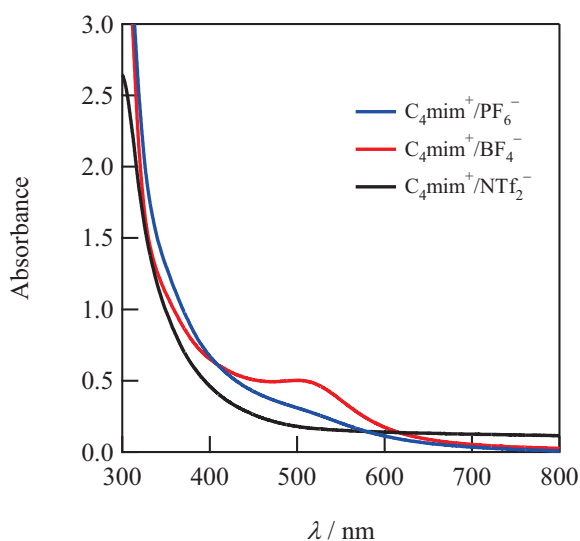


図 3 紫外・可視吸収スペクトル

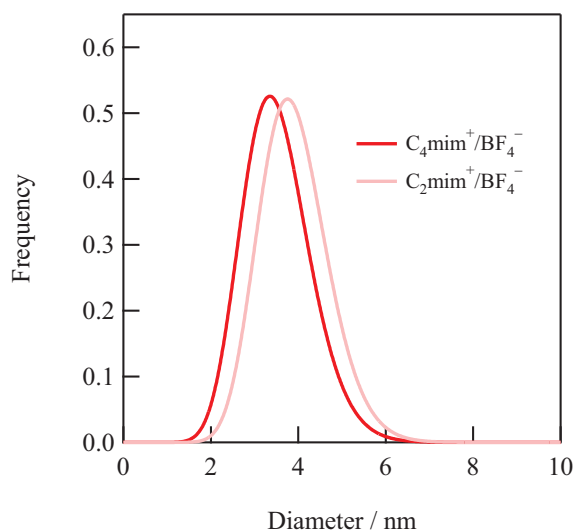


図 4 粒径分布のカチオンのアルキル鎖長依存性

【参考文献】

- 1) T. Torimoto, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006) 243117
- 2) 大野弘幸「イオン液体Ⅱ—驚異的な進歩と多彩な近未来—」シーエムシー出版(2006)
- 3) S. Ozker, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2001) 5796-5810
- 4) M. A. Garcia, *et al.*, *Phys. Rev. B* **72**, (2005) 241403
- 5) M. J. Schadt, *et al.*, *Chem. Mat.* **18** (2006) 5147-5149