

スパッタ法によりイオン液体中に調製される金ナノクラスターの構造制御 —イオン液体の温度・側鎖長の依存性検討—

(千葉大院・融合¹, 千葉大・理², 北大触媒セ³)

○畠山義清¹, 高橋哲¹, 大西慧², 朝倉清高³, 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]。その特性の一つとして、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、イオン液体を捕獲媒体としたアルゴンスパッタ法により、金属、合金ナノ粒子・クラスターを調製する手法が報告されている^[2,3]。我々はこの手法により調製される金ナノクラスターの構造について、イオン液体の構造、物性値、温度の影響について研究を行ってきた^[4,5]。今回、イオン液体の温度、構成カチオンの側鎖長や、これらにより変化する物性値に視点を向け、これまでの結果を総合して報告を行う。

【実験】実験に用いたイオン液体は 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (C_2mim^+/BF_4^-)、1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (C_4mim^+/BF_4^-)、1-methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate (C_8mim^+/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 (サンヨー電子製) により試料調製を行った。スパッタを行う時間を 50–90 min とし、スパッタは 1 kV、20 mA の条件で行った。これまでの研究から、生成するナノクラスターのサイズはスパッタを行う時間に依存しないことがわかっている。補角媒体であるイオン液体の温度は、スパッタ装置内の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、小角 X 線散乱(SAXS)測定を NANO-Viewer (リガク製) を用いて行った。また、局所構造に関する知見を得るための X 線吸収微細構造 (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、PF の BL-7C、BL-9A、BL-9C、BL-12C において透過法で行った。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 C_2mim^+/BF_4^- 中に生成した金ナノクラスターの SAXS 測定の結果得られた散乱強度を示した。散乱パターンの変化を見やすくするために強度を定数倍し、ずらして表示している。パターンの形状に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。小角側の散乱強度が相対的に増大していることから、温度が高くなるにつれて、大きな粒子が生成していると考えられる。また、80 °C で調製された試料の散乱パ

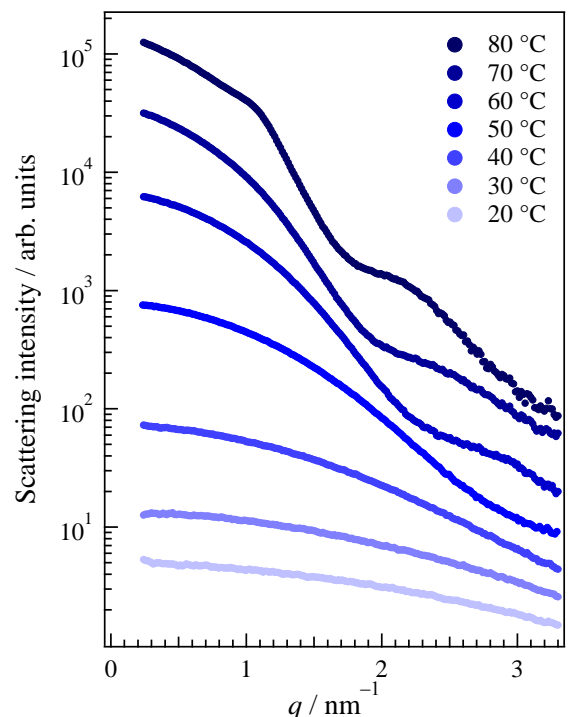


Fig. 1 金ナノクラスターの散乱パターン

ターンには粒子間干渉効果によると考えられるパターンのうねりがみられる。密度測定により求めた金の濃度から考えると、粒子同士が局所的に集合した構造をとっている可能性がある。これらの散乱パターンに対し、球を仮定した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。ナノクラスターの大きさは温度に対して強い依存性を見せ、それに伴い分布幅も増大することがわかった。同様に、 C_4mim^+/BF_4^- 、 C_8mim^+/BF_4^- 中に調製された金ナノクラスターについて解析を行い、そこから最大分布径、半値幅を抽出した。我々はナノクラスターの大きさを決める大きな因子として、スパッタにより生成する金の原子、または微細なクラスターの拡散速度に着目した。つまり、イオン液体中での拡散係数が重要な位置を占めているのではないかと考えている。当日の講演では、この拡散係数を支配する因子と最大分布径、半値幅の関係から、ナノクラスターの形成過程、安定構造について考察を展開する。

また、同試料より得られた金の L_{III} 端における EXAFS 振動を Fig. 3 に示した。調製温度が低いほど、振幅が小さいことがわかる。つまり配位数の減少が起こっている。これは SAXS の解析結果、低温における、より小さなナノクラスターの生成と一致する結果である。同様に、振動周期も温度が低いほど長周期となっている。これは結合距離の減少を示しており、配位数の減少とともに、ナノクラスターの生成を示す結果である。これらの振動構造の解析から配位数、結合距離等の構造パラメータを導出し、調製温度、カチオン鎖長の違いがナノクラスターの局所構造に及ぼす影響を SAXS から得られるサイズに関するパラメータ、また、イオン液体中での安定構造と合わせて議論する。

本講演ではイオン液体中での構造に終始したが、ポスター発表 3P066 においてカーボンブラック上への担持に関する報告が行われる。

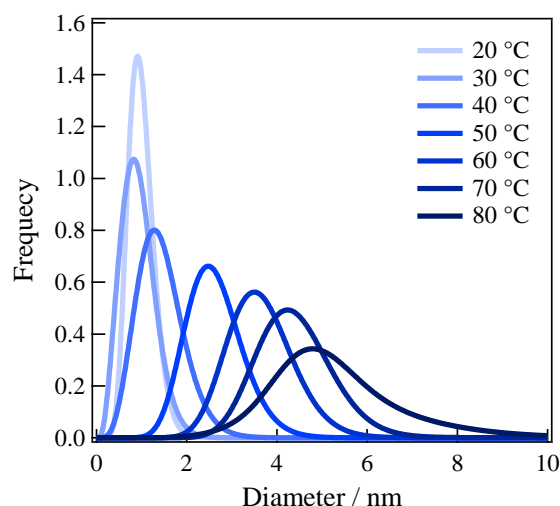


Fig. 2 ナノクラスターのサイズ分布

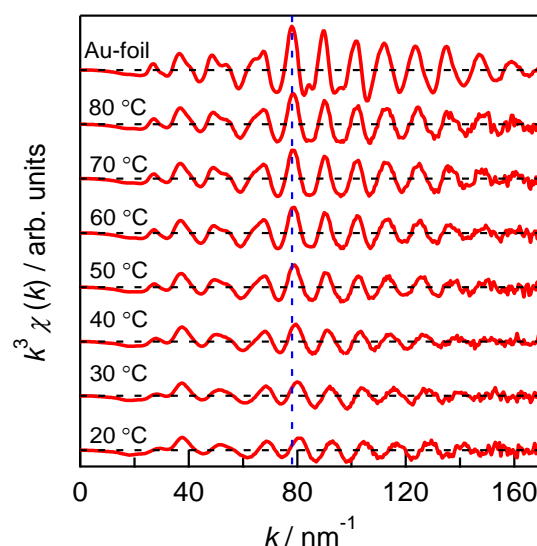


Fig. 3 金 L_{III} 端におけるEXAFS振動

[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.

[5] Y. Hatakeyama, S. Takahashi, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 11098.