

3P066

イオン液体中に生成した金ナノ粒子のカーボンブラックへの担持と構造研究

(千葉大・理¹, 千葉大院・融合², 北大・触媒セ³)

○大西 慧¹, 島山 義清², 朝倉 清高³, 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、難揮発性や高いイオン伝導性といった性質を持つ物質である。このような特性から反応溶媒や電気化学デバイスなど、様々な分野において応用が期待されている。^[1] これらのうち、特に難揮発性を利用しアルゴンスパッタ法によって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] 我々はこれまでにこの手法によって調製される金ナノ粒子の粒径のカチオン鎖長依存性や、調製時におけるイオン液体の温度が粒径分布に与える影響などの研究を行ってきた。^[3,4] 金属ナノ粒子を触媒として応用する場合、分散系よりも担持系の方が回収などの面において有用であることから、金ナノ粒子を固体担体上に取り出すことを試みた。担持前後での、粒径とその分布を小角 X 線散乱測定(SAXS)、金の局所構造を X 線吸収微細構造(XAFS)から検討した。これらの情報より、金ナノ粒子のイオン液体中と担体上における構造の変化について報告を行う。

【実験】金ナノ粒子調製に用いるイオン液体は、1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (C_4mim^+/BF_4^-) および、1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (C_4mim^+/PF_6^-)とした。これらのイオン液体は前処理として、乾燥を行い水分量を 20 ppm 以下としている。イオン液体 4 ml に対してスパッタを 1 kV、20 mA の条件で 3 h 行った。スパッタ時のイオン液体温度をパラメータとして変化させ、それぞれ調製した。イオン液体中の金ナノ粒子の試料の粒径分布に関する情報を得るため、UV-Vis 測定および SAXS 測定を行った。また XAFS 測定により局所構造に関する知見を得た。

これらの試料を、それぞれカーボンブラック(CB)と混練することで担持を行った。金ナノ粒子を調製したイオン液体と CB をアルゴン置換したスクリー管内に入れ、風冷を行いつつ、攪拌子を用いて 24 h 混練した。この後に試料をアセトンで洗浄し、乾燥させた。担持後の金ナノ粒子の粒径分布を SAXS 測定、局所構造に関する知見を XAFS 測定によって得た。

【結果と考察】担持前後のサンプルについて SAXS 測定を行い、球状粒子を仮定した理論散乱曲線を用いた Fitting によって粒径分布を導出した。この結果を Fig. 1 および Fig. 2 に示した。

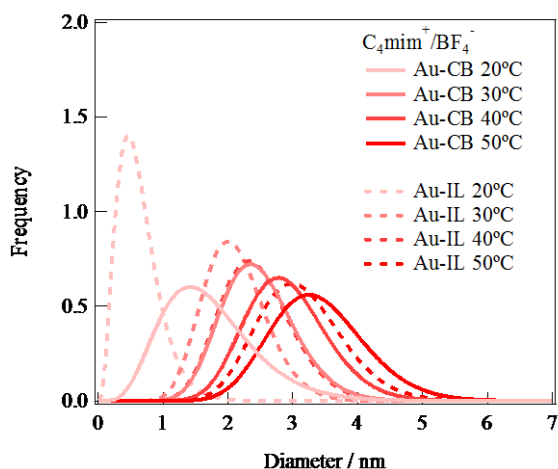


Fig. 1 担持前(破線)後(実線)の粒径分布 (C_4mim^+/BF_4^-)

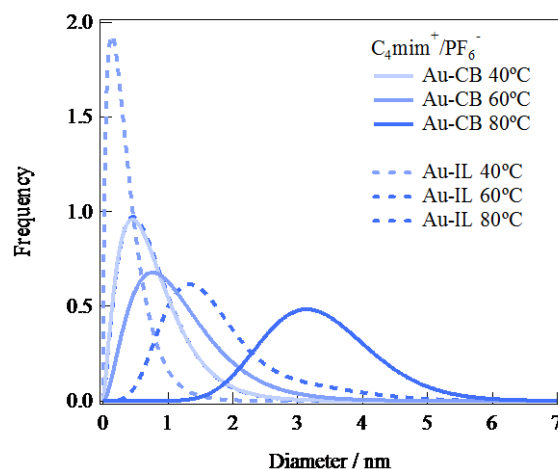


Fig. 2 担持前(破線)後(実線)の粒径分布 (C_4mim^+/PF_6^-)

これまでの研究により示されるように、イオン液体中に調製される金ナノ粒子の粒径分布は調製温度に依存している。^[4] また担持サンプルでは、全てのサンプルにおいて粒径分布が広く変化することが示されている。特に粒径の小さいサンプルでは粒径の変化が大きいの。これは小さく不安定な粒子がCB上において成長または凝集することで安定化するためと考えられる。また熱天秤(TG)測定により得た担持サンプルの担持量を **Table. 1** に示した。これより C_4mim^+/BF_4^- と C_4mim^+/PF_6^- を用いたサンプルには担持量に大きく差があることが分かった。これまでの研究により、 C_4mim^+/PF_6^- は金ナノ粒子表面との間で強く相互作用することが示唆されている。^[5] 表面が強く保護されることでCBとの相互作用が起きにくく、担持されにくいのではないかと考えられる。

Table. 1 各イオン液体サンプルの担持量

C_4mim^+/BF_4^-		C_4mim^+/PF_6^-	
調製温度 / °C	Au 担持量 / wt%	調製温度 / °C	Au 担持量 / wt%
20	7.57	40	1.04
30	7.74	60	3.51
40	8.76	80	2.52
50	10.47		

また EXAFS により、各サンプルについて Au-Au 原子間の結合距離および金の配位数を得た。これを SAXS 解析によって得た粒径分布の Peak top を横軸にとりプロットしたものを **Fig. 3** に示した。

C_4mim^+/PF_6^- を用いて調製を行ったサンプルでは担持量が少なく、解析可能な EXAFS 振動を得られなかったため、 C_4mim^+/BF_4^- を用いたサンプルのデータのみを示している。粒径の増大に対して、配位数と結合距離が一樣に増加していることから、担持操作による大きな構造変化は起こっていないと考えられる。

アルゴンスパッタ法によって金ナノ粒子を調製したイオン液体と CB を混練するという比較的単純な操作で、CB 上への金ナノ粒子担持が可能であることが分かった。この手法で担持した金ナノ粒子は担持前後において激しい凝集などを起こさず、粒径や構造がある程度保持されることが示された。またアニオン種が金ナノ粒子の担持量に影響を与えることが分かった。

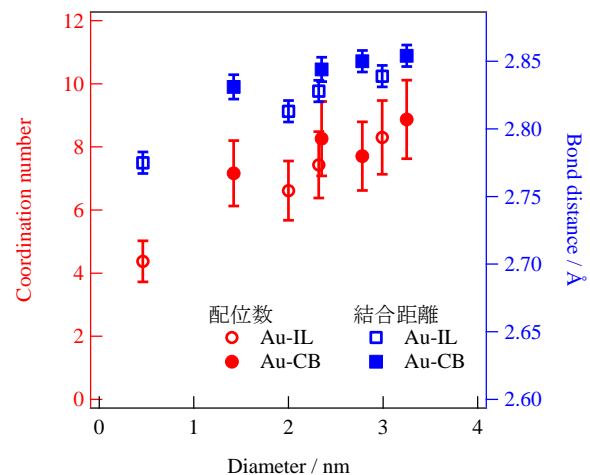


Fig. 3 C_4mim^+/BF_4^- サンプルの配位数、結合距離

【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.*, **89**, 243117 (2006)
 [3] Y.Hatakeyama, M.Okamoto, T.Torimoto, S.Kuwabata, K.Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 3917-3922 (2009)
 [4] Y.Hatakeyama, S.Takahashi, K.Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 11098-11102 (2010)
 [5] 高橋哲, 修士論文 千葉大学大学院融合科学研究科, 2009 年度