

1P066

スパッタ法によるイオン液体中への金ナノ粒子調製における温度・アニオン効果

(千葉大院・融合)

○大西 慧, 畠山 義清, 加藤 淳一, 西川 恵子

【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^[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りイオン液体中に金属ナノ粒子を調製する手法^[2]が報告されている。我々はこれまでに、本手法によって調製される金ナノ粒子の粒径に及ぼすカチオン鎖長の依存性^[3]や、調製時におけるイオン液体温度が粒径分布に与える効果^[4]などの研究を行ってきた。今回、用いるイオン液体のアニオン種、調製時のイオン液体温度等の条件を検討することで得られた金ナノ粒子について報告する。粒径分布は小角 X 線散乱 (SAXS) 測定より評価を行った。実験より得られた知見から、金ナノ粒子のイオン液体中での成長過程および粒径制御因子について議論する。

【実験】金ナノ粒子調製に用いるイオン液体は、カチオンを全て 1-butyl-3-methylimidazolium (C_4mim^+) とした。対となるアニオンは bis(fluorosulfonyl)amide (FSA^-)、trifluoromethanesulfonate (OTf^-)、tetrafluoroborate (BF_4^-)、hexafluorophosphate (PF_6^-)、bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ($TFSA^-$) の 5 種を選定した (Fig. 1)。イオン液体は事前に真空乾燥を行い、水分量を 20 ppm 以下としている。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、それぞれ試料を調製した。ここで温度範囲は 20–80 °C とした。金ナノ粒子の粒径分布について、SAXS 測定より評価を行った。また、一部のサンプルについては、透過型電子顕微鏡観察により粒子の形状を確認した。試料の吸湿性を考慮し、全ての作業は Ar 雰囲気下で行った。

【結果と考察】SAXS 測定により得られたパターンについて、球状粒子を仮定した理論散乱曲線を用いたフィッティングを行い、粒径分布を導出した。この結果を Fig. 2 に示した。

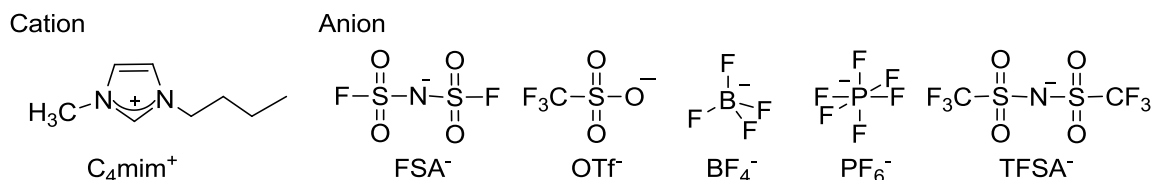


Fig. 1 イオン液体構造式

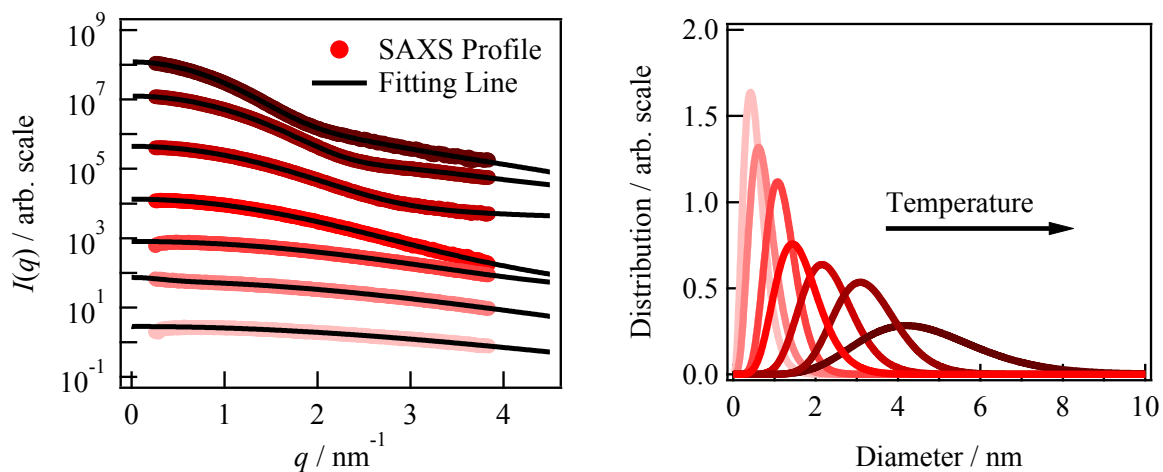


Fig. 2 左 : SAXS profile、右 : 粒径分布 ($Au-C_4mim^+/BF_4^-$)

更に、粒径分布の特徴を表現するパラメータとして、ピーク位置および半値全幅を抽出した。我々は、調製温度に対する粒子の成長が、スパッタ粒子のイオン液体中での拡散と関連する^[3]と考えている。Storks-Einstein の関係式より、スパッタ粒子の大きさが一定であると仮定したとき、スパッタ粒子のイオン液体中での拡散係数 D は $T\eta^{-1}$ に比例する。Fig. 3 に横軸を $T\eta^{-1}$ とし、各イオン液体についてピーク位置をプロットしたものを示した。PF₆⁻ アニオンの場合を除いて、拡散係数の増加に従い、粒径が増大する様子が確認できる。この成長の程度はアニオン種により異なり、イオン液体の金ナノ粒子に対する保護能、熱安定性などを反映しているものと考えられる。

次に、低温調製における粒径に着目した。20 °C 調製(PF₆⁻のみ 30 °C)でのピーク位置を、各アニオンの体積に対してプロットしたものを Fig. 4 に示した。ここでエラーバーは分布の半値全幅である。これより、アニオンの体積に対してピーク位置が線形関係にあることが明らかになった。同様に、イオン液体中での還元法による、他の金属ナノ粒子調製においても、保護アニオンの体積との線形関係^[5,6]が報告されている。拡散係数の小さい、低温での調製においては、アニオンの体積により一義に粒径が決定することを示唆する。一方、高温側における粒子の成長については、拡散係数の増加による粒子の成長が支配的であることが予想される。このとき、強く保護された金ナノ粒子ほど粒子同士の集合による成長が起こりにくく、粒子が大きくなるものと考えられる。

以上の結果より、イオン液体のアニオン種は生成する粒子に大きな影響を与えることが明らかとなった。特にアニオンの体積は粒径を決定する重要な因子であり、アニオン体積が大きくなるほど、粒径は増大する。このことから、金ナノ粒子表面にアニオンが存在してナノ粒子を安定化し、更にその周囲を取り巻くようにカチオンが配位していることが予想される。

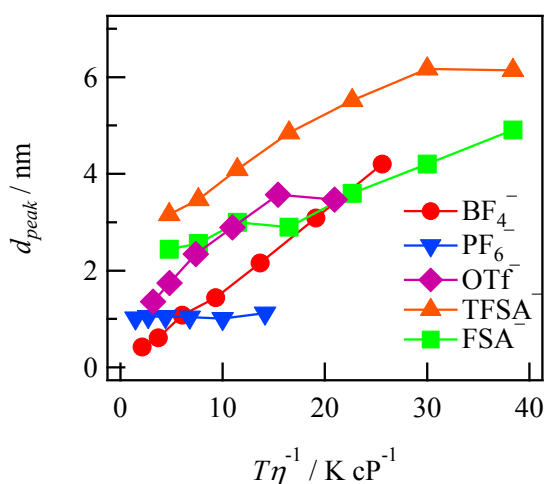


Fig. 3 拡散係数に対するピーク位置

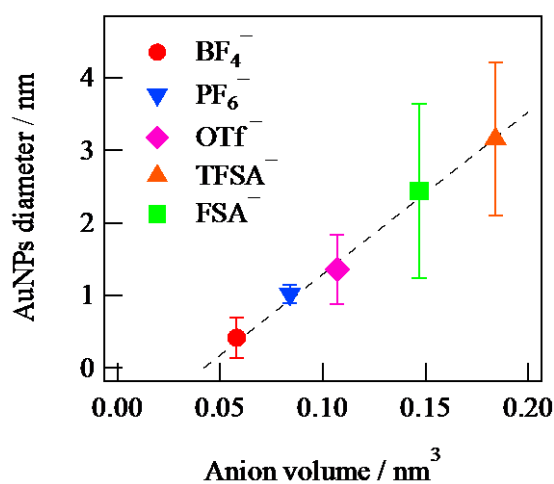


Fig. 4 アニオン体積依存

【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] Y. Hatakeyama, M. Okamoto, T. Torimoto, S. Kuwabata, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 3917.
- [4] Y. Hatakeyama, S. Takahashi, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 11098.
- [5] E. Redel, R. Thomann, C. Janiak, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 14.
- [6] C. Vollmer, C. Janiak, *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, in Press.