

ドデカンチオールを用いたイオン液体相からヘキサン相への  
金ナノクラスター抽出における抽出時間効果

(千葉大院融合<sup>1</sup>、日大文理<sup>2</sup>)

大西 慧<sup>1</sup>, 畠山 義清<sup>2</sup>, 加藤 淳一<sup>1</sup>, 西川 恵子<sup>1</sup>

Extraction Time Effect in the Extraction of Gold Nanoclusters to Hexane Phase  
from the Ionic Liquid Phase using Dodecanethiol

(Chiba Univ.<sup>1</sup>, Nihon Univ.<sup>2</sup>)

Kei Onishi<sup>1</sup>, Yoshikiyo Hatakeyama<sup>2</sup>, Jun-ichi Kato<sup>1</sup>, Keiko Nishikawa<sup>1</sup>

【序】イオン液体(IL)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。特に難揮発性を利用し、スパッタ法により、IL中に金ナノクラスター(AuNCs)を調製する手法が報告されている<sup>[1]</sup>。我々は本手法により得られるAuNCsの粒径について制御条件検討を行い、粒径制御が可能であることを明らかにしてきた<sup>[2-4]</sup>。スパッタ法は多くの利点を有する調製手法であるが、少なからず粒径に分布を持つことが課題である。この課題を解決するため、水-トルエン系においてAuNCsをサイズ選択的に抽出する報告<sup>[5]</sup>に着目した。同様にIL中に存在するAuNCsにおいても抽出によってサイズ選別ができないかと考え、種々の粒径分布を有するIL中のAuNCsについて、1-Dodecanethiolを用いたヘキサン相への抽出実験を行った。小角X線散乱測定、UV-Vis吸収測定による情報から、AuNCsのサイズによる抽出時間依存性について報告を行う。

【実験】これまでの研究経験より、AuNCs調製に用いるILを、粘度が低いなど比較的扱いやすいILである1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborateとした。AuNCs調製はスパッタ法により行った。このとき試料温度を20,40,60,80℃と変化させることで粒径分布の異なるAuNCsを調製した。これらの試料に対し、1-Dodecanethiol 40 mMヘキサン溶液を用いて、IL中からのAuNCs抽出を試みた。今回用いたILとヘキサンは室温において二相分離する。Au-IL 3.6mlに対しヘキサン溶液 1.8 mlを加え、激しく攪拌した後、24 h毎にヘキサン相中の粒径を評価した。粒径評価は小角X線散乱(SAXS)測定によって行い、あわせてUV-Vis吸収測定も行った。

【結果と考察】攪拌後24 h程度で、ヘキサン相の着色が見られ、AuNCsのヘキサン相への移動を確認することができた。粒径の異なる2種類の試料について抽出を試みた結果をFig. 1に示す。ここから、粒径の違いにより、AuNCsの抽出速度に大きな差があることが分かる。このようにして得られた種々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てフィッティングすることで粒径分布を導出した。抽出前のIL中、抽出後のヘキサン相における粒径分布を

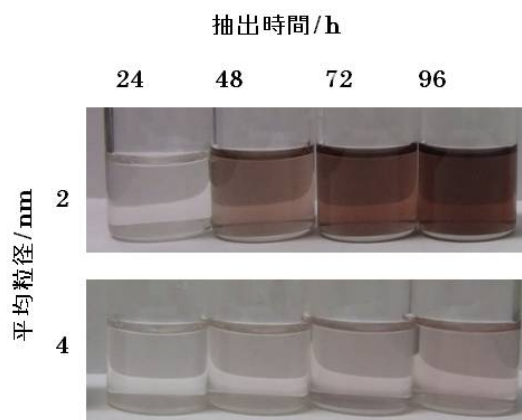


Fig. 1 抽出試料(41倍希釈)

Fig. 2 に示した。図を縦に貫く点線はイオン液体中におけるピーク位置を示している。どちらの試料においても、抽出時間 24 h での粒径分布は IL 中における粒径分布よりも小さいことが分かる。さらに抽出時間を増加させた場合の変化には、最大分布径 2 nm と 4 nm の試料に違いが現れた。最大分布径が 2 nm 試料の場合には、48 時間までは元の粒径分布より小さな AuNCs が抽出されている。しかしながら、さらに長時間抽出して得られた試料では、はじめに IL 中で示したサイズよりも大きな粒子が得られている。一方最大分布径 4 nm の試料では抽出時間が增大しても粒径分布は大きく変化しないことがわかる。Fig. 1 より濃度が增大していることが明らかであるため、この試料の場合には 3 nm 程度の AuNCs が選択的に抽出されていることが考えられる。

これらの結果から、比較的簡単な操作によって、IL 相よりヘキサン相へと AuNCs の抽出が可能であることが明らかとなった。IL の静電的な保護能により、緩やかな保護を受けていたクラスターは、より強力な保護剤である 1-Dodecanethiol に保護されることで、ヘキサン相へ移動したものと考えられる。また、サイズが増大する場合もあるものの、粒子径によりヘキサン相への移動速度が異なり、これを利用した AuNCs のサイズ選別が可能であると考えられる。以上のように水-トルエン系と同様に、IL-ヘキサン系においても、AuNCs のサイズ選択的な抽出が可能であった。講演では、UV-Vis 測定の結果や、IL 中の AuNCs サイズを変化させた場合の測定結果も加えて、その抽出時間依存性について議論する。

【参考文献】

- [1] T.Torimoto, K.Okazaki, T.Kiyama, K.Hirahara, N.Tanaka, S.Kuwabata, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, *89*, 243117.
- [2] Y. Hatakeyama, M. Okamoto, T. Torimoto, S. Kuwabata, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 3917.
- [3] Y.Hatakeyama, S.Takahashi, K.Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 11098.
- [4] Y. Hatakeyama, K. Onishi, K. Nishikawa, *RSC Advances*, **2011**, *1*, 1815.
- [5] H. Yao, O. Momozawa, T. Hamatani, K. Kimura, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 4692

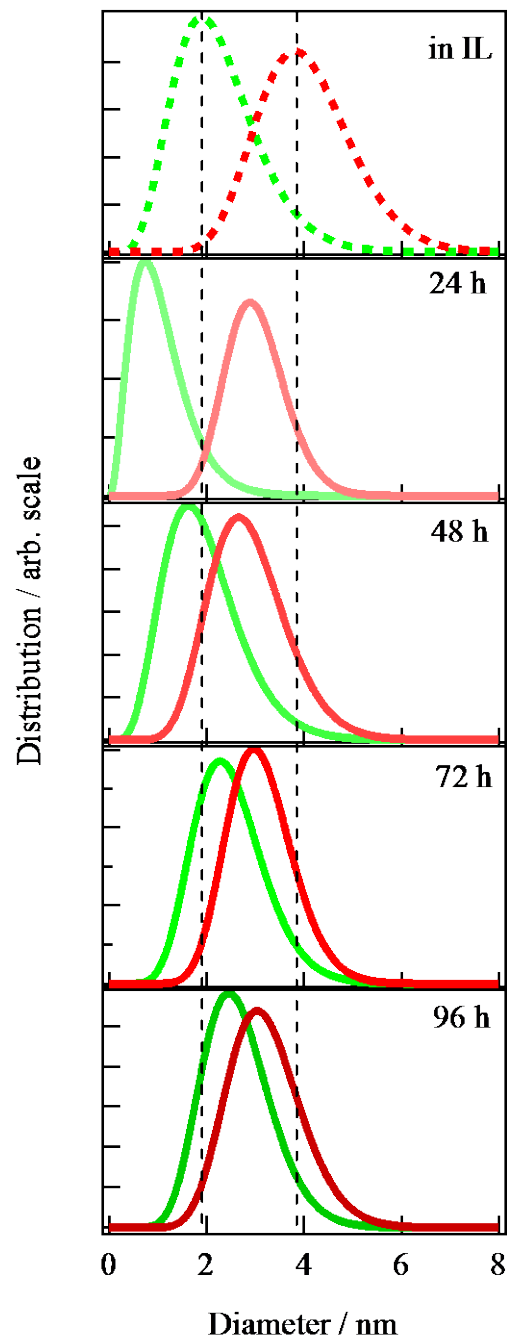


Fig.2 粒径による抽出時間依存性