

1C06 イオン液体中に調製された金ナノ粒子の微視的構造

(¹日大文理、²北大触セ、³千葉大院融合) ○畠山義清¹、朝倉清高²、十代健¹、西川恵子³

Microscopic Structure of Au Nanoparticles Synthesized in Ionic Liquids

(¹Nihon University, ²Hokkaido University, ³Chiba University)

○Yoshikiyo Hatakeyama¹, Kiyotaka Asakura², Ken Judai¹, Keiko Nishikawa³

【緒言】イオン液体と物理的なドライプロセスを組み合わせ、金属・合金ナノ粒子調製法が数多く開発されている。¹またイオン液体中では、ナノ粒子の触媒能が増強されることから、その組み合わせによる触媒活性・選択性の制御が検討されている。²我々はこれまで、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いて、粒径制御因子を解明してきた。³⁻⁵今回これを元に、様々なサイズの金ナノ粒子を調製した。X線吸収微細構造(XAFS)測定から得られる構造パラメータを吟味し、粒子がどのような構造になっているか議論を展開する。

【実験】1-ethyl-3-methylimidazolium、1-butyl-3-methylimidazolium、1-octyl-3-methylimidazolium をカチオン、tetrafluoroborate をアニオンとして有するイオン液体([C₂mim]BF₄、[C₄mim]BF₄、[C₈mim]BF₄)、および 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate([C₄mim]PF₆)の温度を変化させ、アルゴンイオンスパッタリングにより、サイズの異なる金ナノ粒子を調製した。スパッタ装置はサンヨー電子のSC-704を用いた。小角X線散乱(SAXS)測定(リガク、NANO-Viewer)により得られた散乱パターンの解析から、粒径分布を導出した。XAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリーにおいて行い、広域X線吸収微細構造(EXAFS)の解析から、結合距離、配位数等の構造パラメータを求めた。

【結果・考察】Fig. 1 に調製した金ナノ粒子のサイズを示した。ここでのサイズは SAXS パターンから得られた粒径分布のピーク位置のことである。これら 27 種の異なる試料の EXAFS を解析し、得られたパラメータをサイズに対してプロットする。[C₂mim]BF₄ 中の金ナノ粒子のサイズ D と半値全幅 W 、EXAFS から得られた構造パラメータを Table 1 に示した。粒子のサイズに対応して、配位数

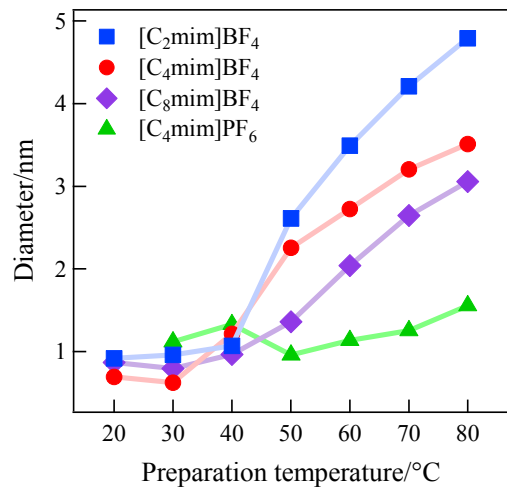


Fig. 1. 調製された粒子のサイズ

Table 1. [C₂mim]BF₄ 中の金ナノ粒子の EXAFS 解析結果

Temperature/°C	D/nm (W/nm)	CN ^a	$R/\text{Å}$ ^b	$\Delta E/\text{eV}$ ^c	$\sigma/10^{-2} \text{Å}$ ^d	$R \text{ factor}/\%$ ^e
20	0.9 (0.6)	4.4 ± 0.7	2.77 ± 0.01	-4.1 ± 2.0	6.8 ± 1.2	2.7
30	1.0 (0.8)	5.6 ± 0.8	2.78 ± 0.01	-3.9 ± 2.0	7.7 ± 1.0	1.9
40	1.1 (1.1)	7.3 ± 1.0	2.81 ± 0.01	-2.3 ± 1.9	8.0 ± 1.0	1.4
50	2.6 (1.4)	9.5 ± 1.3	2.84 ± 0.01	-1.1 ± 1.9	8.4 ± 1.0	0.6
60	3.5 (1.7)	9.2 ± 1.3	2.85 ± 0.01	-0.7 ± 1.9	7.0 ± 1.0	0.3
70	4.2 (1.9)	9.6 ± 1.4	2.86 ± 0.01	-0.7 ± 1.8	6.7 ± 1.0	0.4
80	4.8 (2.5)	9.9 ± 1.4	2.86 ± 0.01	-0.5 ± 1.8	6.7 ± 1.0	0.3

^a配位数 ^b結合距離 ^cエネルギーシフト ^dDW 因子 ^e $\frac{\sum \{k^3 \chi(k)_{\text{obs}} - k^3 \chi(k)_{\text{calc}}\}^2}{\sum \{k^3 \chi(k)_{\text{obs}}\}^2} \times 100$

と結合距離が変化していることがわかる。変化傾向を把握するため、Fig. 2 にサイズに対する全試料の配位数を示した。図中の記号は Fig. 1 と同様である。横軸のエラーバーは分布の半値全幅、縦軸のエラーバーは fitting の解析誤差を示している。また、図中の実線は理論的に求められたサイズ⁶と配位数⁷の変化傾向を示している。これより、イオン液体と金ナノ粒子の相互作用は小さいことがわかる。実際、EXAFS 振動のフーリエ変換においても、金同士の結合に相当するピークのみが現れた。

Table 1 から、[C₂mim]BF₄ 中の金ナノ粒子の最小結合距離は 2.77 Å であることがわかる。我々は金ナノ粒子中に、この短い結合を持つ原子と、バルク様の長い 2.88 Å の結合長を持つ原子が同時に存在しているのではないかと考えた。そこで Table 1 のように求めた配位数について、2.77 Å の結合長を有する原子の配位数 n_S と 2.88 Å の結合長を有する原子の配位数 n_B にその重みを分離した。その結果が Fig. 3 に示されている。図中の記号は Fig. 1 と同様であるが、 n_S が closed、 n_B が open となっている。実線は Cuboctahedron、破線は Octahedron の場合に幾何構造から、表面原子と内部原子に分離した配位数を示している。Icosahedron の場合は Cuboctahedron の変化傾向と一致する。これらは Fig. 2

と同様に理論的に求められたサイズ⁶と配位数⁷を用いており、その変化傾向は実験値を分離した配位数の傾向と一致している。また、これらの配位数の和は、分離前の配位数とほぼ一致しており、EXAFS 的に矛盾しない。したがって、イオン液体中の金ナノ粒子では、表面原子の結合長が短くなっていることが推察される。一方変化傾向は一致するものの、エラーバーもあり、粒子の幾何構造まで考察することは難しい。

講演では、結合距離の変化や X 線吸収端構造の解析結果を含めて議論を展開し、粒子の構造変化のサイズ依存性や幾何構造について考察する。

【引用文献】

- (1) Lovelock, K. R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5071.
- (2) Migowski, P.; Dupont, J. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 32.
- (3) Hatakeyama, Y.; Okamoto, M.; Torimoto, T.; Kuwabata, S.; Nishikawa, K. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3917.
- (4) Hatakeyama, Y.; Takahashi, S.; Nishikawa, K. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 11098.
- (5) Hatakeyama, Y.; Onishi, K.; Nishikawa, K. *RSC Adv.* **2011**, *1*, 1815.
- (6) Häberlen, O. D.; Chung, S.-C.; Stener, M.; Rösch, N. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 5189.
- (7) Fritsche, H.-G.; Benfield, R. *Z. Phys. D* **1993**, *26*, 15.

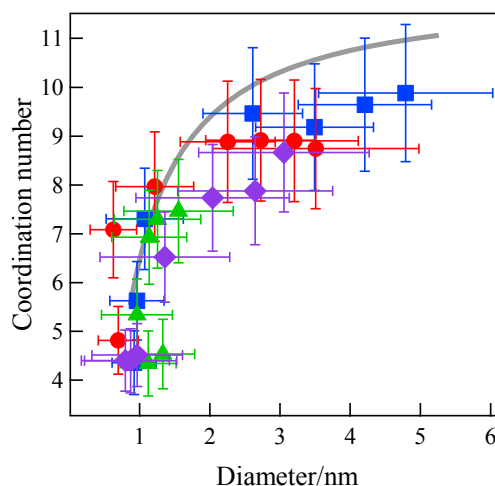


Fig. 2. 金ナノ粒子の配位数変化

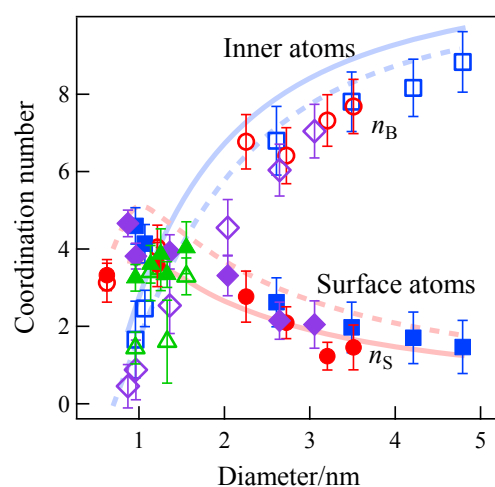


Fig. 3. 配位数を分離した結果