1**B**20

イオン液体中での金ナノ粒子安定化におけるカチオンとアニオンの役割 (¹千葉大院融合、²日大文理)

○畠山義清¹、十代健²、大西慧¹、高橋哲¹、木村聡志¹、西川恵子¹

Roles of Cation and Anion in Stabilization of Gold Nanoparticle in Ionic Liquids

(¹Coll. of Hum. and Sci., Nihon Univ., ²Grad. Sch. of Adv. Integ. Sci., Chiba Univ.) •Yoshikiyo Hatakeyama¹, Ken Judai², Kei Onishi¹, Satoshi Takahashi¹, Satoshi Kimura¹, Keiko Nishikawa¹

【緒言】イオン液体とスパッタ法の組み合わせにより、様々な金属・合金ナノ粒子の調製が報告 ¹されている。我々はスパッタ効率のよい金を用いて、カチオン側鎖長等の粒径制御因子²⁴や粒 子の表面構造⁵について報告してきた。しかしながらアニオン種については、粒径制御因子とな らないという報告があるのみ⁶で、イオン液体を構成する成分でありながら、十分な検討はなさ れてこなかった。今回、イオン液体種により異なる、金ナノ粒子サイズの温度依存性を調べた結 果から、粒子の安定化におけるカチオンとアニオンの役割と、その相関について報告する。

【実験】 イオン液体は、1-ethyl-3-methylimidazolium([C₂mim])、1-butyl-3-methylimidazolium([C₄mim])、 1-hexyl-3-methylimidazolium([C₆mim])、1-octyl-3-methylimidazolium([C₈mim])をカチオンとして、 tetrafluoroborate(BF₄)、hexafluorophosphate(PF₆)、Trifluoromethanesulfonate([OTf])、bis(fluorosulfonyl) amide([FSA])、bis(trifluoromethylsulfonyl)amide([TFSA])をアニオンとして有するものを用いた。こ れらのイオン液体の温度を、20–80 °C の間で一定に保ち、スパッタ法により金ナノ粒子を調製し た。粒子サイズを求めるため、調製後ただちに小角 X 線散乱(SAXS)測定を行った。また、紫外可 視吸収分光測定により、プラズモンバンドからも金ナノ粒子の生成を確認した。

【結果・考察】Fig.1に、BF4、[OTf]をアニオンとして 有するイオン液体中に調製した、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である。どちらのグラフ からも、調製温度が高くなるにしたがい、粒子サイズ の増大が見られる。またアニオン種が異なっても、増 大の程度はカチオンの側鎖長が短いほど顕著となって いる。一方、温度領域から見てみると、低温における 調製ではカチオンの効果は小さいことがわかる。温度 により粒子サイズが変化するのは、イオン液体内にお けるスパッタ粒子の拡散係数が変化するため³である。 つまり低温側では拡散係数の差、鎖長の効果が小さく なり、粒子サイズが収束するものと考えられる。さら に、最も低温側の粒子サイズがアニオン種によって異 なっていることがわかる。アニオンの効果はないとし た既報 6 では、温度の制御を行っていないため、その 効果が現れなかったものと考えられる。



また、別の局面から考えてみると、粒子サイズが拡 散係数に依存するのであれば、拡散係数を変化させる 温度 T と粘度 η によるパラメータ、 $T\eta^{-1}$ に対して同様 の変化を示すはずである。Fig. 2 に、[OTf]アニオンを 有するイオン液体中を用いた場合を示した。縦軸のエ ラーバーは、粒径分布の半値幅を示している。カチオ ンの側鎖長が異なっても、 $T\eta^{-1}$ に対して同じ傾向を示 している。カチオンの側鎖長により、粘度のみが変化 するため、このような結果が得られたと考えられる。 しかしながら BF4 アニオンを有するイオン液体の場合 には、同様の傾向は見られなかった。これはカチオン との相互作用が関連していると考えている。

さらにアニオンの影響を議論するため、カチオンを [C₄mim]に固定し、アニオン種を変化させた場合の金ナ ノ粒子サイズを Fig. 3 に示した。用いるアニオンによ り、粒子サイズの変化が明らかである。すなわちアニ オンは粒子サイズを制御する役割を有している。また PF₆を除き、カチオン側鎖長の場合と同様に、温度の上 昇により粒子サイズが増大している。アニオンのどの ような特性が制御因子として働いているかであるが、 現在のところ、電荷分布やドナー性といったパラメー タとの関係性は低く、アニオンのサイズが大きく寄与 しているという結果が得られている。



Fig.3 粒子サイズのアニオン依存性

Temperature/°C

以上のように、イミダゾリウム系のイオン液体を用いて、金ナノ粒子の安定化における、カチ オンとアニオンの役割を明らかにした。講演では、カチオンとアニオンそれぞれの役割とその相 関について議論し、他の物理的調製手法を用いた場合の粒径制御因子についても結果を紹介する。 【謝辞】本研究の一部は科学研究費補助金(特定領域研究 17073002、若手(B)15K17812)と、科学技

術振興機構研究成果最適展開支援プログラム(AS262Z01580M)の助成により行われました。ここに 記して感謝申し上げます。

【引用文献】

(1) Lovelock, K. R. Phys. Chem. Chem. Phys. 2012, 14, 5071-5089.

(2) Hatakeyama, Y.; Okamoto, M.; Torimoto, T.; Kuwabata, S.; Nishikawa, K. J. Phys. Chem. C 2009, 113, 3917–3922.

(3) Hatakeyama, Y.; Takahashi, S.; Nishikawa, K. J. Phys. Chem. C 2010, 114, 11098–11102.

(4) Hatakeyama, Y.; Onishi, K.; Nishikawa, K. RSC Adv. 2011, 1, 1815–1821.

(5) Hatakeyama, Y.; Asakura, K.; Takahashi, S.; Judai, K.; Nishikawa, K. J. Phys. Chem. C 2014, 118, 27973–27980.

(6) Wender, H.; Oliveira, L. F.; Migowski, P.; Feil, A. F.; Lissner, E.; Prechtl, M. H. G.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. J. Phys. Chem. C 2010, 114, 11764–11768.