

2P082

イミダゾリウム系イオン液体中でのアルミニウム系ナノ粒子の生成 (日大・文理) ○北村 剣、畠山 義清、十代 健

Nanoparticle production for aluminum element in imidazolium liquid

(College of humanities and Sciences, Nihon Univ.) ○Ken Kitamura, Yoshikiyo Hatakeyama, Ken Judai

【序】 ナノ粒子の性質は、同素材のバルクのものとは大きく異なるため高い関心を寄せられており、広く研究されている。それらナノ粒子の生成法の物理的手法のひとつとして、レーザーアブレーション法がある。一般的なレーザーアブレーションは真空中・気相中で行われ、液体合成では得られない物質が作成されてきた^[1]。しかし、液体中でアブレーションを行うと、生成した金属が液体内に捕獲され生成物の回収が容易であるというメリットがある。今回、レーザーアブレーション法を液体中に適用することで化学的手法では得られない物質の液体中での作成を試みた。

金属クラスターにおいて 13 量体は正二十面体を示し、幾何構造的に安定であるとされる。特にアルミニウム(Al)13 量体の負イオンは価電子数がマジックナンバーである 40 となるため、通常速やかに酸化されてしまう Al 元素でも安定なナノ粒子が得られるのではないかと期待されている。そこで具体的な目標として Al₁₃ 量体負イオンを据え、Al の液体中でのアブレーションを試みた。

【実験】 液体中でのレーザーアブレーションにおいて、溶媒としてイオン液体を用いた。これは Al ナノ粒子を分散させる際に、中性以外にカチオン種やアニオン種も容易に分散できるのではないかと期待したためである。また、イオン液体の特殊性からアブレーション場の空気と水の残留量を大幅に低減できる特徴もある。前処理として、ナスフラスコ中の Al 板とイオン液体 2000 μ l に対してロータリーポンプで吸引しながら 80 $^{\circ}$ C で一晩加熱した。真空中でも蒸気圧の低いイオン液体であるからこそ、このように水分や空気を十分に除去することが可能となる。イオン液体はイミダゾリウム系カチオンの 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボラート [$C_8H_{15}N_2^+BF_4^-$] (BMIM- BF_4)を用いている。

前処理後、自然放冷したイオン液体中の Al 板に対して Q-switched-YAG レーザー光(532 nm, 6~7 ns)を 30 cm の焦点距離のレンズで集光し、90, 10, 1 分間と 1 秒間の各時間 10 Hz, 20~30 mJ のエネルギーで照射してアブレーションを行った。

レーザー生成物の紫外可視吸収スペクトルを測定するため、グローブボックス内でフタ付き石英セルなどに移し、分光光度計で測定を行った。また、生成物の安定性を検証するため、空気中に曝露させたサンプルや H_2O を加えたサンプルに対しても同様の測定を行った。

【結果と考察】 Fig.1 に示すように、生成物の紫外可視吸収分光測定の結果では 290 nm と 330 nm 付近

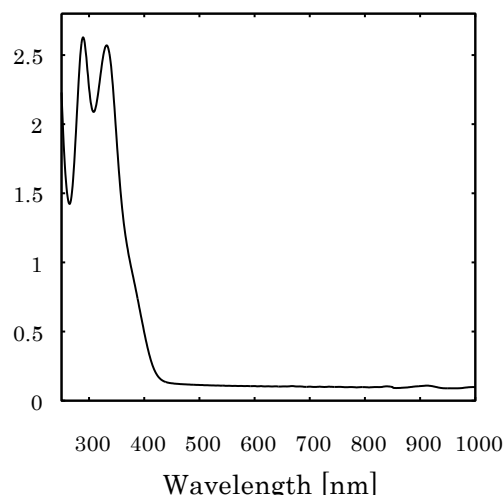


Fig.1 イオン液体中におけるAlアブレーション生成物の吸収スペクトル

の紫外領域に 2 つの吸収ピークを示した。

このうち 330 nm 付近のピークについては、アークプラズマ法による高密度な Al 蒸気をイオン液体中へ蒸着している研究でも同様のピークが観測されている。そのサンプルの小角 X 線散乱の実験からナノ粒子の密度を求めたところ、Al 酸化物である可能性が高い^[2]。しかし、今回のレーザーアブレーション法では、330 nm 付近以外に 290 nm 付近にも新たにピークが観測された。

続いて、レーザーアブレーション時間を変化させて生成したサンプルの紫外可視吸収スペクトルの結果を Fig.2 に示す。アブレーション時間により 330 nm と 290 nm の 2 つのピーク強度比が変化している。アークプラズマ法の結果とレーザーアブレーションの結果が異なったように、2 つのピークは単一の成分からの吸収では説明できず、別々の物質が生成されていることが分かる。

通常、アブレーション時間が短いほど金属量もそれに比して少なくなり、小さなナノ粒子が得られる。その逆に、アブレーション時間が長くなれば得られるナノ粒子も大きいものとなる。今回の場合、アブレーション時間を長くするほど 330 nm 付近の吸収強度が高まっており、330 nm のピーク成分が比較的大きなナノ粒子からの吸収

であり、290 nm のピークは小さなナノ粒子からの吸収であると予想される。金属酸化物のナノ粒子など単一成分でサイズ分布が 2 つの極大を示すことは考えにくく、小さなナノ粒子と大きなナノ粒子では化学的組成が異なるのではないかと考えられる。つまり、290 nm のピークは金属酸化物ではない小さな Al 系のナノ粒子であり、目標生成物である Al₁₃ 量体負イオンなどが生成されているとすれば、うまく説明できる。

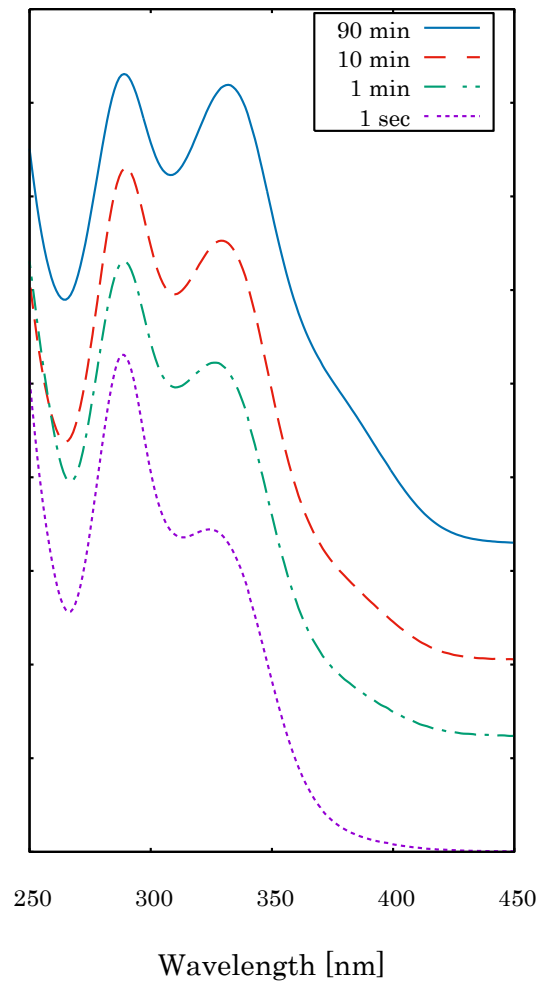


Fig.2 アブレーション時間と吸収スペクトルの強度比

[1] SCIENCE VOL.256 (April 24, 1992) P.515

B. C. Guo, S. Wei, J. Purnell, S. Buzzza, A. W. Castleman, Jr.

Metallo-Carbohedrenes[M_sC₁₂⁺ (M = V, Zr, Hf, and Ti)]: A Class of Stable Molecular Cluster Ions (1992)

[2] 第 5 回イオン液体討論会 (October 28-29th, 2014)

Y, Hatakeyama¹, K, Judai, Y¹, Agawa, H², Tanaka², K, Nishikawa³.

¹Nihon University, ²ULVAC-RIKO Inc., ³Chiba University