

1P080

ナノ細孔内イオン液体を反応場とした X 線還元による金属ナノ粒子形成
(阪大院・基礎工¹,阪大院・工²)

○小田 奈緒子¹,紀本 千智¹,有村 孝¹,津田 哲哉²,桑畑 進²,福井 賢一¹,今西 哲士¹

Formation of metal nanoparticles in ionic liquid confined in nano-pore
by X-ray irradiation-induced reduction

(Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.¹,
Graduate School of Engineering, Osaka Univ.²)

○Naoko Oda¹, Chisato Kimoto¹, Takashi Arimura¹,
Tetsuya Tsuda², Susumu Kuwabata², Ken-ichi Fukui¹, Akihito Imanishi¹

【序】 イオン液体は液体でありながら特異な局所構造をとり、その中での化学反応過程や電子状態に影響を与え得る。特に数 nm の空間内に閉じ込められたイオン液体はバルクと大きく異なる構造や振る舞いをすることも示唆されており、そこでの化学反応過程は非常に興味を持たれる。我々は、量子線による金属イオンの還元反応を利用してイオン液体中で金属微粒子を析出させる研究を行ってきたが^{1,2)}、Au³⁺イオンを含むイオン液体をメソポーラスシリカに含浸させ X 線照射することで、細孔内に高分散で安定な Au 微粒子を還元担持させることに成功している。本研究では Ag と Mg の塩を用いて同様の実験を行い、Au の場合と比較することによって、含有する金属イオンの違いが、細孔内の各イオンの組成比や局所構造、金属粒子の成長過程へ与える影響について詳しく調べた。

【実験】 イオン液体 (1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoro-methylsulfonyl)amide (BMI-TFSA)) に NaAuCl₄·2H₂O、Ag-TFSA、Mg(TFSA)₂ をそれぞれ溶かし、100 mM の Au³⁺、Ag⁺、Mg²⁺/BMI-TFSA 溶液を調製した。これらの溶液に加熱処理したポーラスシリカ (細孔径 1.8 nm) を浸漬、真空下で 2 時間攪拌することにより、ナノ細孔内に溶液を含浸させた。この試料に X 線 (Al K α , 1486.6 eV) を照射することで、ナノ細孔内における金属ナノ粒子の還元析出を行った。その後、メタノールで洗浄・ろ過し、細孔外の金属ナノ粒子とイオン液体を取り除き、ナノ細孔内にのみ金属ナノ粒子とイオン液体が含まれる粉末試料を得た。これを透過電子顕微鏡 (TEM) と X 線光電子分光 (XPS) で測定した。

【結果と考察】 X 線照射によってナノ細孔内に還元析出させた各金属ナノ粒子の TEM 像を Fig.1 に示す。Au イオンを用いた場合、細孔径とほぼ同じ大きさの直径約 2 nm のナノ粒子が均一に分散して形成された。この系では、X 線照射時間を長くしても粒径や形はあまり変

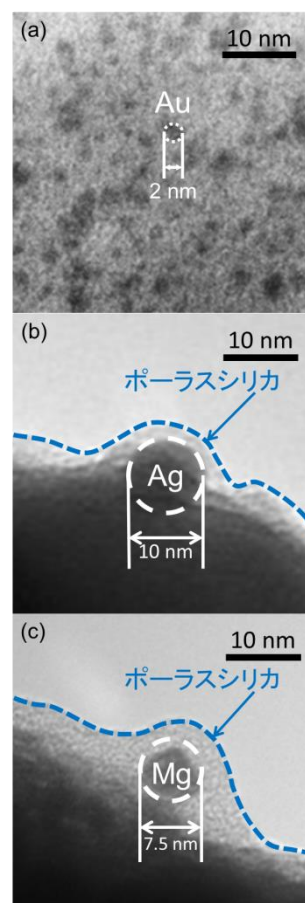


Fig.1. X 線照射によってポーラスシリカのナノ細孔内に還元析出した (a)Au、(b)Ag、(c)Mg ナノ粒子の TEM 像。X 線照射時間は、Au: 10 分、Ag, Mg: 60 分。

わらない。一方、 Ag^+ イオンを用いた場合には、X線照射時間 60 分で直径 6~12 nm のナノ粒子に成長した。 Au^{3+} の場合と異なり、細孔径 1.8 nm のポーラスシリカの細孔壁を押し広げて粒子が成長している。 Mg^{2+} の場合も直径約 7.5 nm のナノ粒子が形成されていて、やはり細孔壁を押し広げて成長している。このように金属種によって粒子径と成長のしかたに違いが見られる。

ナノ細孔内に金属イオン/イオン液体溶液を含浸させた各試料の示差走査熱(DSC)測定を行ったところ、 Ag^+ イオンを含む溶液に比べて Au^{3+} イオンを含む溶液の方がガラス転移温度が高いことがわかった。バルクのイオン液体の粘度はガラス転移温度に比例することが知られているため、 Au^{3+} を含む試料では、ナノ細孔内のイオン液体は粘度がより高く固体的な構造をとっていると示唆される。このことから、Au ナノ粒子の場合には細孔内のイオン液体の密度が高くなり、凝集が抑制されて均一で小さな粒子が形成され、一方で Ag ナノ粒子の場合は細孔内のイオン液体の密度が比較的低いため凝集が抑制されず比較的大きな粒子が形成されたと推測される。

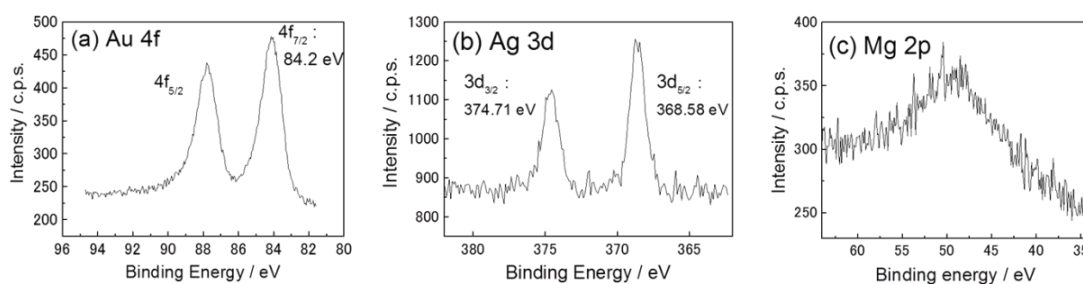


Fig.2. X線照射によってポーラスシリカのナノ細孔内に還元析出した (a) Au、(b) Ag、(c) Mg の XPS スペクトル。

X線照射によってナノ細孔内に Au, Ag, Mg 金属微粒子が析出したそれぞれの試料の Au-4f、Ag-3d、Mg-2p の XPS スペクトルを Fig.2 に示す。Au 4f_{7/2} のピーク位置は、0 価(83.96 eV)の場合よりも高結合エネルギー側にシフトしており、Au ナノ粒子表面が正に帯電していると考えられる。Ag 3d_{5/2} のピーク位置も 0 価(368.21 eV)より高結合エネルギー側にあり Ag ナノ粒子の表面も正に帯電していると考えられる。Mg の場合は、他の 2 つに比べて極端にブロードなスペクトルが得られており、複数の電荷状態が混在している可能性を示唆している。一方、各スペクトルのピーク強度からナノ細孔内における各金属種の濃度を見積もったところ、調製した溶液濃度よりも大幅に増大していることが分かり、Au で 18 倍以上、Ag で 3~6 倍、Mg は 46 倍にもなっていることが分かった。また、N-1s スペクトルのピーク強度から、細孔内における BMI⁺と TFSA⁻の存在量比を求めたところ、いずれの場合も、TFSA⁻が BMI⁺よりも 2 倍近くあることが分かった。このようにナノ細孔内では各イオンの存在比や局所構造が、バルク溶液（調製溶液）のそれとは大きく異なり、こうした違いが、金属粒子のサイズや形状に大きく影響しているものと考えられる。

当日は、こうしたデータをもとに、各金属種の還元成長過程の違いやその理由をさらに詳細に議論する。

[1] A. Imanishi, M. Tamura and S. Kuwabata, *Chem. Commun.*, **13**, 1775(2009).

[2] A. Imanishi, S. Gonsui, T. Tsuda, S. Kuwabata and K. Fukui, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 14823(2011).