

3P085

## イオン液体中のレーザーアブレーションによる金属ナノ粒子の合成 —ホスホニウムカチオンの側鎖の効果—

(同志社大院理工\*, 同志社大理工\*\*)○岡副眞也\*, 八坂能郎\*\*, 上野正勝\*\*, 木村佳文\*\*\*

### Preparation of metal nanoparticles in ionic liquids by laser ablation - effect of phosphonium cation's side chains -

(Department of Applied Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Doshisha Univ.\*, Department of Molecular Chemistry and Biochemistry, Faculty of Science and Engineering, Doshisha Univ.\*\*)

○Shinya Okazoe\*, Yoshiro Yasaka\*\*, Masakatsu Ueno\*\*, Yoshifumi Kimura\*\*\*

#### 1. 緒言

金属ナノ粒子は様々な分野で利用されており、活用が期待される。特に直径が 5 nm 以下の金属ナノ粒子は不活性な金属といわれている金でさえ高い反応活性をもつ。しかしナノ粒子は小さくなればなるほど不安定になり凝集してしまうため、高分子保護剤等で保護する必要がある。イオン液体中に存在するナノ粒子は保護剤なしで安定に存在することができ、新たな反応場として注目されてきた。

これまでにイミダゾリウム系のイオン液体中で、様々な方法で金属ナノ粒子が合成され、保護能が調べられているだけでなく触媒反応の系の探索も行われてきた。その一方で、ホスホニウム系イオン液体中のナノ粒子の安定性はあまり調べられて来なかった。そこで本実験ではホスホニウム系のイオン液体中で触媒系を構築することを目指し、レーザーアブレーション法により金ナノ粒子を合成しさらに、その安定性を評価した。また、合成した金ナノ粒子にレーザーパルスをさらに照射することで微細化を行い、安定性が粒径に依存するかどうか評価した。

#### 2. 実験

Fig.1 に今回用いた TFSI をアニオンとするイオン液体の構造を示す。イオン液体の合成次の手順で行った。トリアルキルホスフィンとブロモアルカンと反応させ、臭化物イオンをアニオンとするイオン液体を合成した。このイオン液体のアニオン交換を行い、 $\text{BF}_4$  アニオンのイオン液体とした。合成したイオン液体をアルコールで再結晶することで純度を高めたあと、再びアニオン交換することで TFSI 塩とした。

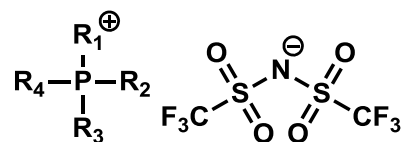


Fig.1 Structure of ionic liquid

次にパルス幅が約 10 ns の Nd:YAG レーザーを用いてイオン液体中でレーザーアブレーション法により室温で金属ナノ粒子を合成した。アブレーション時には攪拌棒に金属板を巻き付け、攪拌しながら合成をおこなった。レーザーパルスの強度は 2 mJ/pulse とし、繰り返し周波数 10 Hz で 10 分間アブレーションを行った。アブレーション後、吸収スペクトルを測定し、金属ナノ粒子の生成を確認した。

続けて金属ナノ粒子の微細化を行った。レーザー照射時間を 50 分間とし、他の条件はアブレーションと同条件で行った。そして微細化終了後に吸収スペクトルを測定した。

### 3. 結果と考察

Fig. 2に異なるアルキル鎖長のホスホニウムイオン液体でレーザーアブレーション法により合成した金ナノ粒子の吸収スペクトルを示す。アブレーション直後の吸収スペクトルと5日後また6日後の吸収スペクトルを比較すると、 $[P_{8888}][TFSI]$ および $[P_{4448}][TFSI]$ 中の金ナノ粒子の吸収スペクトルはそれほど変化していない。しかし、 $[P_{4441}][TFSI]$ 中の金ナノ粒子の吸収スペクトルは明らかに変化している。これは $[P_{4441}][TFSI]$ 中の金ナノ粒子が凝集していることを示している。アブレーションを行ってから11日後に測定し金ナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真をFig.3に示す。Fig.3の $[P_{8888}][TFSI]$ 中の金ナノ粒子の大きさと比較すると $[P_{4441}][TFSI]$ 中の金ナノ粒子は凝集し大きくなっていることが確認できる。

次に微細化した時の $[P_{8888}][TFSI]$ 中での金ナノ粒子の吸収スペクトルを示す。アブレーション直後の吸収ピークと微細化直後の吸収ピークを比較すると、微細化後の吸収ピークは短波長側にシフトしており、金ナノ粒子が小さくなっていることが確認できる。6日後には吸収ピークが長波長側にシフトしていることから、わずかに凝集が進行したと考えられる。微細化を行ってから11日後に透過型電子顕微鏡で観察し金ナノ粒子の平均粒径を求めると、3.3 nmであり微細化前と比較すると粒径分布がかなり狭くなっていた。

発表当日には粒子径分布の詳細並びに別の金属（銀と鉄）で実験を行った結果も示す。また、実際に触媒系に応用することを考えメタノール等の有機溶媒を加えた際にナノ粒子の凝集が進行するかどうかを差スペクトルから評価する予定である。

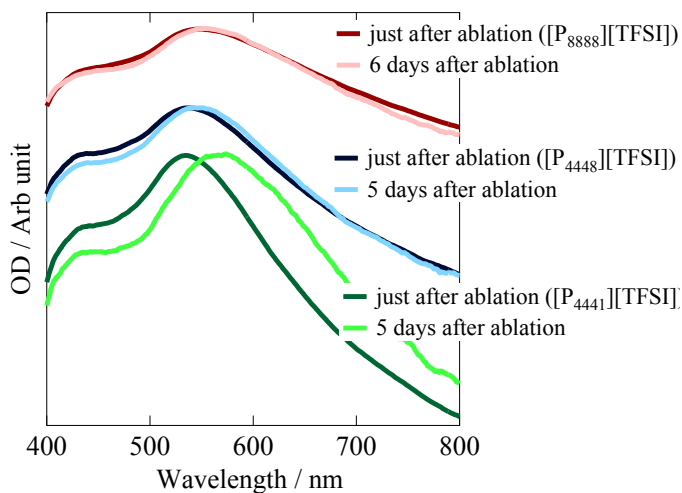


Fig.2 Absorption spectra of gold nanoparticles just after ablation in different ionic liquids

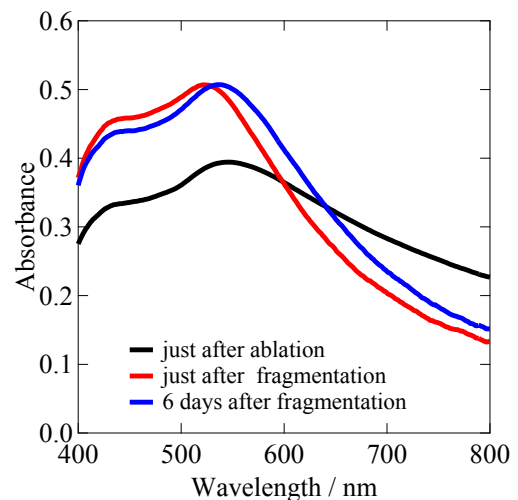


Fig.4 Absorption spectra of gold nanoparticles in  $[P_{8888}][TFSI]$

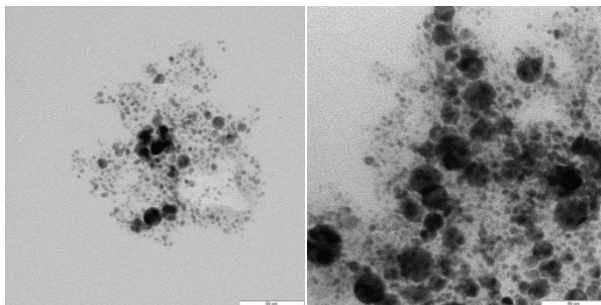


Fig.3 TEM images of gold nanoparticles 11 days after ablation in  $[P_{8888}][TFSI]$ (left) and  $[P_{4441}][TFSI]$ (right)

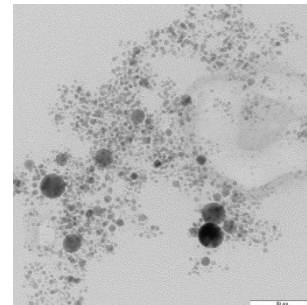


Fig.5 TEM images of gold nanoparticles 11 days after fragmentation in  $[P_{8888}][TFSI]$