

## 還元性イオン液体のイオン液体を用いた金属ナノ粒子の合成

<sup>1</sup>同志社大院理工, <sup>2</sup>同志社大理工,○岡副眞也<sup>1</sup>, 八坂能郎<sup>2</sup>, 上野正勝<sup>2</sup>, 木村佳文<sup>1</sup>**Synthesis of metal nanoparticles using ionic liquids with reducing ability**○Shinya Okazoe<sup>1</sup>, Yoshiro Yasaka<sup>2</sup>, Masakatsu Ueno<sup>2</sup>, Yoshifumi Kimura<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Graduate School of Science and Engineering, Doshisha University, Japan<sup>2</sup> Department of Science and Engineering, Doshisha University, Japan**【Abstract】**

Ionic liquids(ILs) are low melting salts, and we can synthesize ILs with different functionality by modeling their structures. In the present study, we used an IL as a solvent, a reducing reagent, and a stabilizer preventing from aggregation of nanoparticles. Au and Ag nanoparticles were synthesized by the reduction of the corresponding metal ions using ILs with formate anions and phosphonium cations. By using trioctylhexadecylphosphonium formate ([P<sub>88816</sub>]HCOO) or tetraoctylphosphonium formate ([P<sub>8888</sub>]HCOO), size regulated Au and Ag nanoparticles have been synthesized. The reducing ability of anion and the stabilizing ability of cation were controlled by the alkyl-chain lengths of cation and the contents of water dissolved in ILs. The formation of Ag nanoparticles was also controlled by co-solvent.

**【序】** イオン液体はその構造を設計することで、目的に応じた物性を持たせることが可能である。例えばイオン液体はポリマーや界面活性剤の様にナノ粒子を保護することが知られており、ナノ粒子の安定性はイオン液体を構成するカチオンのアルキル鎖が長いほど安定であることが報告されている[1]。我々はイオン液体のアニオンに還元機能を持たせ、還元と保護をアニオンとカチオンでそれぞれおこなうことを企画した。これまでに、還元性を有するイオン液体でナノ粒子を合成した例は、Dinda らが報告したアスコルビン酸をアニオンとするイミダゾリウム系イオン液体で金ナノ粒子を合成した例のみである[2]。この例では異方性ナノ粒子が生成され、粒径分布が非常に広くなることが報告されている。本研究ではカチオンとしてホスホニウム系のカチオンを用い、アニオンがギ酸から構成されるイオン液体を用いて、粒径の揃ったナノ粒子の合成を目指した[3]。また、イオン液体に共溶媒を添加することで還元反応が制御できるかどうかを検討した。

**【方法 (実験・理論)】** イオン液体はギ酸アニオンと 4 級ホスホニウムカチオンである [P<sub>4444</sub>]<sup>+</sup>, [P<sub>8888</sub>]<sup>+</sup>, [P<sub>88816</sub>]<sup>+</sup> の 3 種類のカチオンのいずれかの組み合わせからなるイオン液体を使用した。これらの純粋なイオン液体の濃度は、3.29 mol kg<sup>-1</sup>, 1.89 mol kg<sup>-1</sup>, 1.56 mol kg<sup>-1</sup> である。それぞれこれらのイオン液体を還元剤兼保護剤として 3 mM の塩化金酸(HAuCl<sub>4</sub>)または 10 mM の硝酸銀(AgNO<sub>3</sub>)水溶液からナノ粒子を合成した。[P<sub>8888</sub>]HCOO と [P<sub>88816</sub>]HCOO は金属塩を含んだ水溶液を滴下すると相分離するので、均一に混ざるように 2-プロパノールをあらかじめ加えておいた。[P<sub>4444</sub>]HCOO を還元剤とした場合は加熱せずに反応が進行したので、室温で反応を進行させた。一方、[P<sub>8888</sub>]HCOO と

**Table 1.** The concentration of ILs and metal precursors.

	[IL] / mol kg <sup>-1</sup>	[M] / mmol kg <sup>-1</sup>
[P <sub>4444</sub> ]HCOO	0.71	0.30
[P <sub>88816</sub> ]HCOO(just after mixing)	0.35	0.40
[P <sub>88816</sub> ]HCOO(before heating)	1.5	1.7

[P<sub>88816</sub>]HCOO は金属塩を含んだ水溶液を添加後、減圧することで溶媒を除去し、さらに 60°C で加熱することでナノ粒子が生成した。溶液中のイオン液体濃度と前駆体濃度を Table 1 に示す。得られた金属ナノ粒子は透過型電子顕微鏡(TEM)でその形態を観察した。

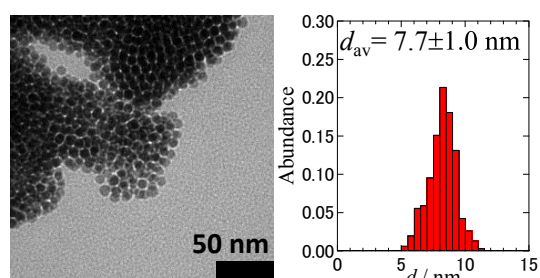
また、イオン液体のカチオンのアルキル鎖長が粒子の生成にどのような影響があるかを調べるために、イオン液体の濃度と硝酸銀の濃度を固定して吸収ピークの変化を観測した。反応時の濃度はイオン液体の濃度が 1.5 mol kg<sup>-1</sup>、硝酸銀の濃度が 1.0 mmol kg<sup>-1</sup> となるように反応溶液を調製した。共溶媒の濃度を Table 2 に示す。

**Table 2.** Concentration of co-solvent.

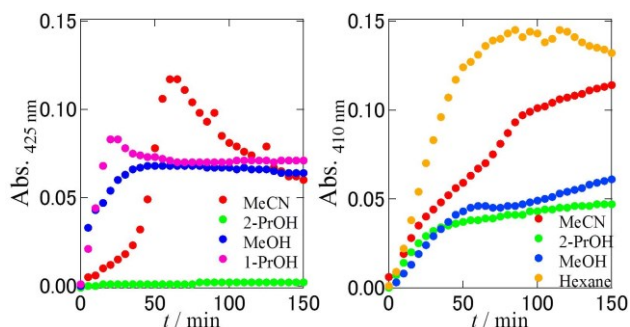
ILs	[Co-solvent] / mol kg <sup>-1</sup>				
	MeOH	MeCN	2-PrOH	1-PrOH	Hexane
[P <sub>4444</sub> ]HCOO	15	12	7.9	7.9	-
[P <sub>8888</sub> ]HCOO	2.6	2.0	1.4	-	1.0

**【結果・考察】** [P<sub>4444</sub>]HCOO を還元剤兼保護剤とした場合、溶媒である水の有無に関わらず室温でも還元反応は進行するが、生成したナノ粒子は凝集し沈殿が生成する結果となった。一方、[P<sub>88816</sub>]HCOO 中では、生成したナノ粒子は安定に存在した。Fig.1 に[P<sub>88816</sub>]HCOO 中で合成した銀ナノ粒子の TEM 画像を示す。TEM 画像からナノ粒子を観察したところ、粒子は球形であり、粒径が揃っていることが確認できた。さらに、アルキル鎖が長いと生成されるナノ粒子は小さく、粒径分布が狭くなることが分かった。この理由として還元反応により生成した粒子の核が、イオン液体分子により即座に保護され、長いアルキル鎖が核同士が衝突する機会を妨げるためだと考えられる。

次に、ギ酸イオン液体に共溶媒を添加し、銀ナノ粒子を合成した時のナノ粒子の生成過程を検討した。[P<sub>4444</sub>]HCOO と [P<sub>8888</sub>]HCOO に溶媒をそれぞれ添加した時の吸収ピーク波長における吸光度の時間変化をまとめたものを Fig.2 に示す。吸収ピークはカチオンによって異なり、[P<sub>4444</sub>]HCOO を還元剤とした際には 425 nm 付近、[P<sub>8888</sub>]HCOO では、410 nm 付近に吸収ピークが出現した。[P<sub>8888</sub>]HCOO を還元剤とした場合は、水素結合性の溶媒を添加すると、銀ナノ粒子の生成速度が遅くなる結果となった。一方、[P<sub>4444</sub>]HCOO を還元剤とした場合、溶媒によって顕著な違いが現れた。特に 2-プロパノールを溶媒とした場合には反応が全く進行しなかった。同じ 2-プロパノールを添加した場合でも [P<sub>8888</sub>]HCOO 中では、銀ナノ粒子は生成されていることから、アルキル鎖長によってギ酸イオン液体の還元剤としての機能は変化することが示唆された。



**Fig.1.** TEM image of Ag nanoparticles in [P<sub>88816</sub>]HCOO and its histogram.



**Fig. 2.** Solvent effect on the production of Ag nanoparticles in (left) [P<sub>4444</sub>]HCOO and (right) [P<sub>8888</sub>]HCOO.

### 【参考文献】

- [1] Y. Kimura, H. Takata, M. Terazima, T. Ogawa, S. Isoda, *Chem. Lett.* **36**, 1130 (2007).
- [2] E. Dinda, S. Si, A. Kotal, T. K. Mandal, *Chem. Eur. J.* **14**, 5528 (2008).
- [3] S. Okazoe, Y. Yasaka, M. Ueno, Y. Kimura, *Chem. Lett.* in press.