

# 主論文の要約

論文題目 **Studies on the Preparation of Metal and Metal Oxide Nanoparticles by Using Hydroxyl-functionalized Ionic Liquids and Their Physicochemical Properties**  
(水酸基を持つイオン液体を利用する金属及び金属酸化物ナノ粒子の合成と特性制御に関する研究)

氏名 杉岡 大輔

## 論文内容の要約

金属や金属酸化物材料はナノ粒子化することで、バルク状態では見られない物理化学的特性が発現し、その粒子サイズや組成によって特性が制御可能であるために、電極触媒やプラズモン材料への応用を目指して活発に研究されている。これまでに、液相化学還元による金属ナノ粒子合成やゾルゲル法による金属酸化物ナノ粒子合成など、ナノ粒子を合成する手法として多くの方法が開発されてきた。特に最近では、熔融させた金属を直接ナノ粒子化することで簡便にナノ粒子を合成する方法が開発された<sup>(1)</sup>。この手法は低融点の金属材料にしか応用できないものの、非常に簡便にナノ粒子を合成することができる。しかし、これらのナノ粒子合成法では粒子の凝集を防ぐために表面修飾剤を添加する必要があり、合成された粒子の表面は何らかの修飾剤で被覆されている。そのために得られたナノ粒子の特性は表面に存在する修飾剤によって大きく影響され、電極触媒などに応用する際には触媒活性が著しく低下するという欠点があった。

このような問題を解決するためにイオン液体をナノ粒子合成の媒体として用いる方法が注目を集めている。イオン液体は比較的サイズの大きなカチオンとアニオンから構成され、熱安定性が高く、蒸気圧が非常に低いために揮発しないといった特徴を持つ。当研究グループでは、イオン液体に対して減圧下で金属をスパッタ蒸着することでイオン液体中に金属ナノ粒子を合成することに成功した(イオン液体/金属スパッタ蒸着法)<sup>(2)</sup>。スパッタ蒸着

された金属原子がイオン液体に注入し、液相中で粒子成長することでイオン液体中には金属ナノ粒子が生成する。このときイオン液体のカチオン・アニオンが粒子表面に緩やかに吸着して凝集を妨げるために、修飾剤を用いなくても粒子を安定にイオン液体中に分散させることができる。

近年、カチオン構造内に官能基を導入したイオン液体を粒子合成に用いると、生成する粒子のサイズや形状が変化することが報告された。カチオン構造内にチオール基を持つイオン液体を反応溶媒に用い Au ナノ粒子の合成を行うと、カチオン構造内に含まれるチオール基の数により生成する Au ナノ粒子の粒径が変化した<sup>(3)</sup>。また、イオン液体/金属スパッタ蒸着法においては、カチオン構造内にシアノ基を持つイオン液体に対し Au をスパッタ蒸着すると生成する Au ナノ粒子の形状が変化し、ディスク形状の Au ナノ粒子がイオン液体中に生成した<sup>(4)</sup>。

これらのことから、イオン液体のカチオン種に官能基を導入することで、ナノ粒子-イオン液体間の相互作用を変化させることができ、これまで見いだせなかった新規の形状を持つナノ粒子やその配列構造体を作製できると示唆される。本論文ではカチオン構造内に水酸基を持つイオン液体を用いて金属および金属酸化物からなるナノ粒子を合成し、その物理化学特性を評価した。大きな極性をもつ水酸基が導入されたイオン液体は、水素結合を介してナノ粒子と強く相互作用すると期待される。

第 2 章では、カチオン構造内のアルキル鎖末端に水酸基を持つイオン液体 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (HyEMI-BF<sub>4</sub>) を用い、イオン液体/金属スパッタ蒸着法で Au ナノ粒子合成を行った。電流値 10 mA, Ar ガス圧 20 Pa で Au を 5 分間スパッタ蒸着したところ、イオン液体表面は均一な青紫色に呈色し、気液界面に Au 薄膜が形成した。TEM 観察から Au 薄膜は粒径 5.1 nm の粒子が密に集合した構造をもち、粒子同士の重なりがない単層膜であることがわかった。一方、HyEMI-BF<sub>4</sub> とほぼ同じ構造を持つが、アルキル鎖末端に水酸基を持たないイオン液体 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMI-BF<sub>4</sub>) では、気液界面にこのような Au ナノ粒子単層膜は全く形成されず、イオン液体中に分散した Au ナノ粒子のみが生成した。XPS 測定やシミュレーション計算から、イオン液体表面にはカチオン構造内のアルキル鎖が優先的に存在していると報告されており<sup>(5), (6)</sup>、アルキル鎖末端の水酸基もイオン液体表面に存在すると考えられる。従って、Au ナノ粒子単層膜の形成メカニズムは図 1 のように考えられる。カチオン構造

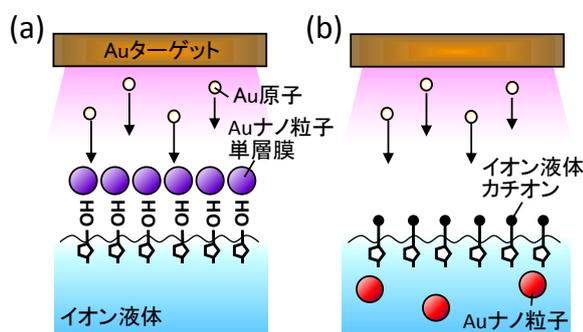


図 1 (a) カチオン種に水酸基を持つイオン液体及び、(b) 水酸基を持たないイオン液体に対して、Au スパッタ蒸着を行った際の Au ナノ粒子生成の模式図

内に水酸基を持つイオン液体に Au スパッタ蒸着を行うと、イオン液体表面に存在する水酸基によりスパッタ蒸着された Au 原子／クラスターがトラップされ、イオン液体表面で Au 結晶核生成が起るため Au ナノ粒子単層膜が形成する (図 1a)。一方で、水酸基を持たないイオン液体では、スパッタリングにより生じた Au 原子／クラスターは液体内部にまで侵入して捕捉されるために、核形成がイオン液体内部で起こり、イオン液体中に分散した Au ナノ粒子が生成する (図 1b)。

本論文では、水酸基を持つイオン液体に Au 以外の金属をスパッタ蒸着した場合にも同様のナノ粒子単層膜が形成されることを確認し、Pt, Ag, あるいは Pd からなるナノ粒子単層膜をイオン液体表面に作製することに成功した。

第 3 章では、第 2 章で作製した Au ナノ粒子単層膜に対し、さらに Pt をスパッタ蒸着する逐次スパッタ蒸着法により Au-Pt 複合ナノ粒子膜の作製を行った (図 2)。イオン液体 HyEMI-BF<sub>4</sub> に電流値 10 mA, Ar ガス圧 20 Pa で Au を 2.5 分間スパッタ蒸着することでイオン液体表面に Au ナノ粒子膜を作製した。続いてイオン液体表面に作製した Au ナノ粒子膜に同じ条件で Pt を 5~120 分間スパッタ蒸着した。Pt スパッタ蒸着後のイオン液体表面の Au-Pt 複合ナノ粒子膜は褐色に呈色した。粒子膜の TEM 観察および組成分析から、Pt 蒸着時間が長くなるにつれて Au-Pt ナノ粒子の粒径と Pt 組成割合は増加した。これらことから、Pt スパッタ蒸着により Au ナノ粒子に Pt が複合化したことが示唆された。HAADF-STEM 像から Au-Pt ナノ粒子内には粒界が観察され、多結晶ナノ粒子であることがわかった。同時に測定した EDS 分析から、粒子内部の Pt の分布は均一ではなく、粒子表面に近くなるほど Pt 組成割合が大きくなり、粒子表面での Pt 組成割合は約 50%であった。XRD 回折パターンから、Au-Pt ナノ粒子内には Au ナノ粒子がコアとして存在していることが示唆され、XPS 測定からは AuPt 合金が形成されていることが明らかになった。これらことから、得られた Au-Pt ナノ粒子は粒子内部に存在する Au ナノ粒子コアの表面を AuPt 合金シェルが被覆したコア／シェル構造粒子であると結論づけた。

Au-Pt ナノ粒子表面の Pt 被覆率を電気化学測定により評価した。Au-Pt ナノ粒子膜を高配向熱分解黒鉛 (HOPG) 電極基板上に担持し、0.5 mol/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中でサイクリックボルタンメトリー測定を行い、Au と Pt に由来する電流ピーク面積から Au, Pt の電気化学的活性表面積 (ECSA) を算出して Pt 被覆率を求めた。Pt スパッタ蒸着時間を 5 分から 120 分へと増加させることで、Au-Pt ナノ粒子の Pt 被覆率を 5%から 55%に増大させることができた。Au-Pt ナノ粒子膜のメタノール酸化活性は Pt 被覆率に対して火山型の依存性

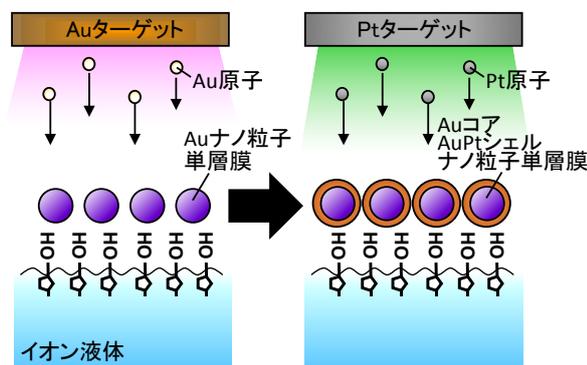


図 2 Au ナノ粒子単層膜への Pt スパッタ蒸着による Au コア AuPt シェルナノ粒子単層膜作製の模式図

となり、Pt 被覆率 49 %の粒子において純 Pt 粒子の約 120 倍もの大きな活性を示した。以上のことから、イオン液体表面に形成した Au ナノ粒子膜に Pt をスパッタ蒸着することで Pt 粒子よりも高い触媒活性を示す Au コア/AuPt シェルナノ粒子単層膜を作製できた。

第 4 章では、カチオン種に水酸基を持つイオン液体を反応溶媒に用いることで熔融金属から直接酸化物ナノ粒子を合成した。水酸基を持つイオン液体として HyEMI-BF<sub>4</sub>, 1-(2-hydroxyethyl)-3-

methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (HyEMI-TFSA), 2-hydroxyethyl-N,N,N-trimethylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (Ch-TFSA) を用い、比較として水酸基を持たないイオン液体 EMI-BF<sub>4</sub>, N,N,N-trimethyl-N-propylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (TMPA-TFSA) を実験に用いた。イオン液体 2 cm<sup>3</sup> と In バルク金属 0.5 g を混合し、約 800 rpm で攪拌しながら空気下、250°C で 10 時間加熱することで In バルク金属を酸化し、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ粒子を作製した (図 3)。始め無色透明だったイオン液体は In バルク金属と共に加熱攪拌することですべて懸濁液となった。カチオン種に水酸基を持つイオン液体 Ch-TFSA、HyEMI-TFSA、HyEMI-BF<sub>4</sub> を用いると、平均粒径 38, 21, 28 nm の粒子がそれぞれ生成した。一方で、水酸基を持たないイオン液体 TMPA-TFSA、EMI-BF<sub>4</sub> 中には粒径 20~50 nm の粒子が生成したが、凝集して 2 次粒子を形成した。XRD 測定から HyEMI-BF<sub>4</sub> 中に生成した粒子を除き、イオン液体中に生成したこれらの粒子は立方晶 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に帰属される回折パターンを示した。以上の結果から、カチオン種に水酸基を持つイオン液体を溶媒として用いることで粒子の凝集を防ぎ、イオン液体中に良く分散した In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ粒子を作製することができた。

Sn 固溶比が 2.9~29 at% の In-Sn 合金を用い、イオン液体 Ch-TFSA 中で先ほどと同じ条件で加熱攪拌することで In-Sn 合金を酸化し、ITO ナノ粒子を作製した。用いた In-Sn 合金の Sn 固溶比に関わらず、イオン液体中には粒径約 40 nm の粒子が生成していた。XRD 測定から、生成した粒子はすべて立方晶 ITO に帰属される回折パターンを示した。In-Sn 合金中の Sn 固溶比を 2.9~29 at% の間で変化させることで、ITO ナノ粒子中の Sn ドープ量を 0.65~9.8 at% の間で制御できた。生成した ITO ナノ粒子は、2500 nm 付近の近赤外波長領域に局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) に由来する消光ピークを示した。消光ピーク波長は ITO ナノ粒子中の Sn ドープ量が 0.65~9.8 at% の間で増加するにつれて短波長シフトし、2860~2400 nm の間で制御することができた。以上のことから、In-Sn 合金をイオン液体中で加熱攪拌して空気酸化させることで、Sn ドープ量の異なる ITO ナノ粒子を簡便に作

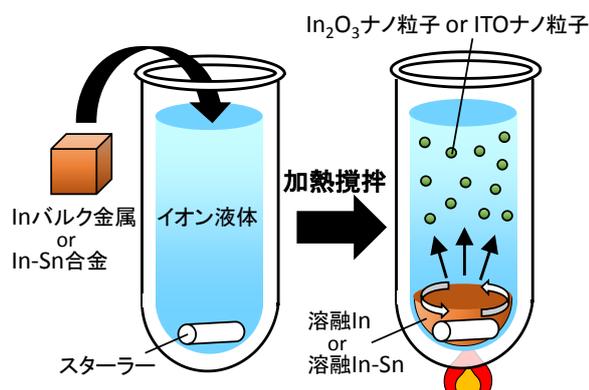


図 3 In 金属および In-Sn 合金をイオン液体中で微細化・直接酸化することによる In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ粒子および ITO ナノ粒子合成の模式図

製することができ、その LSPR ピーク波長を自在に制御することができた。

これらの結果からカチオン構造内に水酸基を持つイオン液体をナノ粒子合成の媒体とすることで、イオン液体／金属スパッタ蒸着法ではイオン液体表面に金属ナノ粒子単層膜を一段階で作製できることを明らかにした。また、このイオン液体中で低融点金属材料を加熱攪拌することで、対応する金属酸化物ナノ粒子が分散したイオン液体を作製することに成功した。このように官能基を持つイオン液体をナノ粒子合成に用いることで、従来法では合成できなかった金属・金属酸化物ナノ粒子を簡便かつ高精度で作製できることがわかった。本手法は、新規のナノ粒子の作製や、得られたナノ粒子の形状・組織化構造を制御する手法として有用である。

### 参考文献

1. S. Sudo, S. Nagata, K. Kokado and K. Sada, *Chemistry Letters*, 2014, **43**, 1207-1209.
2. T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka and S. Kuwabata, *Applied Physics Letters*, 2006, **89**, 243117.
3. K. S. Kim, D. Demberelnyamba and H. Lee, *Langmuir*, 2004, **20**, 556-560.
4. H. Wender, P. Migowski, A. F. Feil, L. F. de Oliveira, M. H. G. Pechtl, R. Leal, G. Machado, S. R. Teixeira and J. Dupont, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, **13**, 13552-13557.
5. V. Lockett, R. Sedev, S. Harmer, J. Ralston, M. Horne and T. Rodopoulos, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, **12**, 13816-13827.
6. A. S. Pensado, M. F. C. Gomes, J. N. C. Lopes, P. Malfreyt and A. A. H. Padua, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, **13**, 13518-13526.