

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410149

研究課題名(和文) イオン液体と水との間の電気化学液液界面を反応場とする新規金属ナノ粒子作製法の創出

研究課題名(英文) Formation of novel metal nanoparticles at electrochemical liquid/liquid interface between ionic liquid and water as a reaction field

研究代表者

西 直哉 (Nishi, Naoya)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10372567

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：疎水性イオン液体と水との間のソフト液液界面における自発的かつ不均一な電子移動反応により、金のナノファイバーが生成することがわかった。金ナノファイバーの先端はデンドライト構造であった。デンドライト構造は先端以外では束ねられており、ナノファイバーとなっていた。イオン液体|水界面における電気化学測定により、電子移動とイオン移動がカップリングし、ナノファイバーが生成することが明らかとなった。イオン液体がこのナノファイバー形成にいくつかの役割を果たしていることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Gold nanofibers have been found to be formed via a spontaneous and heterogeneous electron-transfer reaction at the soft liquid/liquid interface between highly hydrophobic ionic liquid and water. The tips of the nanofibers show a dendritic structure. The dendrites are bundled to nanofibers except around the tips. Electrochemical reactions at the ionic liquid/water interface have revealed that electron transfer and ion transfer are coupled, leading to the spontaneous reductive deposition of the gold nanofibers. The several roles of the ionic liquid for the dendritic nanofiber formation have been found.

研究分野：電気分析化学

キーワード：イオン液体 | 水界面 液液界面 ナノファイバー 電子移動 イオン移動 塩化金酸 デンドライト
溶融塩

1. 研究開始当初の背景

粒径 10 nm 以下の金属ナノ粒子は、バルクとは異なる光学的・機械的・電気的特性を持つ。例えば、バルクにはない触媒作用が粒径の小さなナノ粒子では発現することが知られている。このような小さな金属ナノ粒子は、トップダウンの手法である粉碎や破碎では作成できないため、ボトムアップの手法、例えば金属イオンの還元、で合成する。バルクとは異なる金属ナノ粒子の特性は粒径や形状、集団としての粒径分布に大きく依存する。金属ナノ粒子の特性を最大限に生かすためには、ナノ粒子の製造技術においてナノ粒子単体および粒子群のさらなる品質向上が求められている。

1994 年に Brust・Schiffrin ら (リバプール大、英国) により分子性有機溶媒と水の油水二相系による金属ナノ粒子合成法が報告され、それ以来、粒径や粒径分布をある程度制御できる金属ナノ粒子合成法として積極的に用いられてきた。しかし、金属ナノ粒子の凝集防止剤として不可逆的に金属ナノ粒子表面に共有結合を形成するアルカンチオールを用いており、金属ナノ粒子合成後にその凝集防止剤を脱離させるのが困難なことが、この手法により作製した金属ナノ粒子を応用する際の制約となっている。

油 | 水界面における界面電位差を制御すれば、金属ナノ粒子の核生成および成長のドライビングフォースおよび反応速度を制御できる。そのような観点から、これまでに、油 | 水界面を反応場とし電気化学的に金属ナノ粒子を合成する試みが、Dryfe ら (マンチェスター大、英国) や Samec ら (ヘイロフスキー物理化学研究所、チェコ) により報告されている。しかし、油 | 水界面で生成したナノ粒子が凝集してしまう問題が克服できていない。

また、イオン液体中に金属をスパッタすることにより金属ナノ粒子を合成する方法が、鳥本 (名古屋大)・桑畑 (大阪大) らにより報告されている。イオン液体が凝集防止剤として働くことを利用している優れた研究だが、スパッタは高エネルギーを用いる動的な方法であり、ナノ粒子の粒径や粒径分布を精密に制御するのは困難である。

2. 研究の目的

本研究では、イオン液体による金ナノ粒子の安定化と、電気化学油 | 水界面の粒径制御といった双方それぞれの利点を取り入れるため、疎水性イオン液体 | 水界面を反応場とした金の電解析出反応を試み、これについて主に電気化学測定の手法を用いて検討を行った。結果、イオン液体 | 水界面にて金ナノファイバーの合成に成功した。

3. 研究の方法

(1) 試薬

イオン液体 trioctylmethylammonium

bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide ([TOMA⁺][C₄C₄N⁻]) はイオン交換により調製し、カラムクロマトグラフィーにより精製した。この [TOMA⁺][C₄C₄N⁻] に還元剤である triphenylamine (TPTA) を加えて TPTA 入りのイオン液体を調製した。AuCl₃ を 0.1 M HCl 溶液に溶解させ HAuCl₄ 水溶液を得た。

(2) イオン移動 CV

芯なしガラス管と二段引きピペット作成機を使用して先端内径が約 10 μm のマイクロピペットを作成した。測定は二電極式セルで行った。このセルを用いて界面電位差を制御しながらマイクロ液液界面を横切るイオン移動サイクリックボルタモグラム (CV) を測定した。

(3) 電子移動 CV

イオン液体相と水相を金属で仕切ることによってイオン移動を阻害し、AuCl₄⁻ と TPTA との間の電子移動のみの CV を測定した。イオン液体相には先端内径 10 μm の Pt ミクロ電極を、水相には径 0.25 mm の金線を挿入し、これらを導線でつなげた。

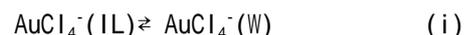
(4) マクロ界面での析出と SEM による析出物の観察

析出物が得られた系をマクロサイズのイオン液体 | 水界面で再現した。内径 12 mm のサンプル管に 40 mmol/kg の TPTA を含む [TOMA⁺][C₄C₄N⁻] と 10 mM の AuCl₄⁻ 水溶液を同体積加えて 3 日間以上静置させ、界面に固体を析出させた。得られた固体をメタノールで洗浄し遠心沈降で採取したのち SEM で観察した。

4. 研究成果

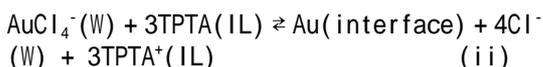
(1) イオン移動 CV および電子移動 CV

マイクロ液液界面 CV において、系に AuCl₄⁻ も TPTA も存在しないとき、イオン移動・電子移動ともに起こらないため、電位窓内では電流はほぼ流れなかった。電位窓の正端はイオン液体の構成アニオンである C₄C₄N⁻ のイオン液体から水へのイオン移動に対応し、負端はイオン液体の構成カチオンである TOMA⁺ のイオン液体から水へのイオン移動に対応する。AuCl₄⁻ が水相に存在し、TPTA がイオン液体相に存在しないときには、還元剤の TPTA がないため電子移動は起こらず、水相の AuCl₄⁻ の濃度に応じて負掃引で AuCl₄⁻ の水からイオン液体へのイオン移動による負電流が増加し、正掃引では、逆に AuCl₄⁻ のイオン液体から水へのイオン移動による正電流が増加した。イオン移動の中間電位は -250 mV であった。イオン移動過程は



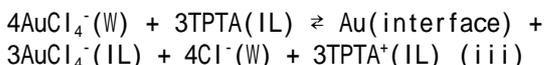
と書くことができる。IL、W はイオン液体、水をそれぞれ表す。

イオン液体 | 水界面を金属によって隔てることでイオン移動を阻害し、電子移動のみを CV で測定した。その電子移動 CV には半無限線形拡散で特徴づけられるピーク対が見られた。電子移動の中間電位が -400 mV であった。電子移動過程は



と書くことができる。

次に AuCl_4^- と TPTA の両方が存在する系でマイクロ液界面 CV を測定したところ、イオン液体 | 水界面の分極性電位窓が見られなくなった。これは非分極性界面の挙動と考えることができる。実験後、マイクロピペット先端を光学顕微鏡で確認したところ析出物が得られていた。これは電子移動とイオン移動のカップリングによって自発的に金が還元析出したものと考えられる。その反応式は式 (i) と式 (ii) を組み合わせて、以下のように書ける。



式 (i) のイオン移動の標準電位が式 (ii) の電子移動の標準電位よりも正になれば電流電位曲線は非分極界面の挙動を示し、イオン移動と電子移動のカップリングにより自発的に界面に金が析出すると予想される。実際に、式 (i) の中間電位が -250 mV、式 (ii) の中間電位が -400 mV であったので、この関係は満たされており、イオン液体 | 水界面が非分極界面となっていることが裏付けられた。

(2) 析出した金の SEM による分析

非分極界面の挙動を示す CV と同様の条件を内径 12 mm のサンプル管内で再現することによって、マクロなイオン液体 | 水界面で金を還元析出させた。SEM 画像から、直径が平均で 600 nm、長さが 10-30 μm の樹枝状の金ナノファイバーが析出していることがわかった。この構造はイオン液体の持つ界面活性能により金表面がキャッピングされ金が異方的に成長した結果だと考えられる。ナノファイバーにはファイバーを構成する金の繊維が束ねられた部分とほどかれた部分があるが、これにはイオン液体の高い静電遮蔽効果およびイオン液体構成イオンによる表面キャッピング効果の両方が関係していると考えられる。すなわち、金ナノファイバーの周りが水の時は金の繊維同士が静電反発によってナノファイバー同士が距離をとっているが、ナノファイバーがイオン液体の方に入ることによってイオン液体構成イオンの静電遮蔽効果によって繊維どうしの反発力が弱まり、繊維同士の距離が短くなり金ナノファイバーが束ねられたと考えられる。このような構造がイオン液体に特異であるかを

確認するために $[\text{TOMA}^+][\text{C}_4\text{C}_4\text{N}^+]$ の代わりにジクロロメタンを用いて同様の還元析出実験を行った。その結果、金がマイクロサイズで等方的に dendrite 成長していることがわかった。この結果からイオン液体がナノファイバーの生成に必要であることが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

Naoya Nishi, Shunsuke Yasui, Atsunori Hashimoto, Tetsuo Sakka, "Anion dependence of camel-shape capacitance at the interface between mercury and ionic liquids studied using pendant drop method," J. Electroanal. Chem., 789, 108-113 (2017) (査読有). DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.02.001

Naoya Nishi, Kazuya Minami, Kenta Motobayashi, Masatoshi Osawa, Tetsuo Sakka, "Interfacial structure at the quaternary ammonium-based ionic liquids|gold electrode interface probed by surface enhanced infrared absorption spectroscopy: anion dependence of the cationic behavior," J. Phys. Chem. C, 121, 1658-1666 (2017) (査読有). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b10826

柿並達也, 西直哉, 天野健一, 作花哲夫, 「イオン液体 | 水界面における酸化還元反応を利用する金の樹枝状ナノファイバーの合成: 粘度とナノ構造の相関の検討」: 分析化学, 65, 157-161 (2016) (査読有). DOI: 10.2116/bunsekikagaku.65.157

Naoya Nishi, Tomoya Uruga, Hajime Tanida, "Potential dependent structure of an ionic liquid at ionic liquid | water interface probed by x-ray reflectivity measurements," J. Electroanal. Chem., 759, 129-136 (2015) (査読有). DOI: 10.1016/j.jelechem.2015.11.004

Naoya Nishi, Tatsuya Kakinami, Tetsuo Sakka, "Dendritic nanofibers of gold formed by the electron transfer at the interface between water and highly hydrophobic ionic liquid," Chem. Commun., 51, 13638-13641 (2015) (査読有). DOI: 10.1039/c5cc05476a

Naoya Nishi, Atsunori Hashimoto, Eiji Minami, Tetsuo Sakka,

“ Electrocapillarity and zero-frequency differential capacitance at the interface between mercury and ionic liquids measured using pendant drop method,” Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 5219-5226 (2015) (査読有).
DOI: 10.1039/c4cp05818f

[学会発表](計13件)

Naoya Nishi, “Ionic liquid|water interface as an electrochemical reaction field for the formation of novel metal nanostructure,” PRIME2016, Oct. 2, 2016, Honolulu (USA).

西直哉、柿並達也、矢島郁実、天野健一、作花哲夫、「イオン液体と水とのあいだのソフト界面における樹枝状金ナノファイバー合成：粘度および界面張力による生成機構の考察」、第76回分析化学討論会、2016年5月28日～29日、岐阜大学・岐阜薬科大学(岐阜県・岐阜市)。

Tatsuya Kakinami, Naoya Nishi, Ken-ichi Amano, Tetsuo Sakka, “Reductive deposition of gold nanofibers at the liquid-liquid interface between highly hydrophobic ionic liquid and water,” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015/12/15~20 Honolulu island Hawaii (USA).

柿並達也、西直哉、天野健一、作花哲夫、「イオン液体|水界面を利用した金の樹枝状ナノファイバーの合成：粘度とナノ構造の相関」、第61回ポラログラフィーおよび電気分析化学討論会 2015年11月24日、25日 イーグレ姫路(兵庫県・姫路市)。

柿並達也、西直哉、天野健一、作花哲夫、「イオン液体|水界面を利用した金の樹枝状ナノファイバーの合成：2つの液体の粘度比がファイバー構造に与える影響」、第6回イオン液体討論会 2015年10月26日、27日 同志社大学今出川キャンパス 寒梅館(京都府・京都市)。

Naoya Nishi, “Electrochemical formation of gold nanofibers at ionic liquid|water interface,” 8th Kyoto International forum for energy and environment symposium (KIFEE-8), Sep. 22, 2015, Trondheim (Norway).

柿並達也、西直哉、天野健一、作花哲夫、「イオン液体|水界面における還元反応により生成する金の樹枝状ナノファイバー：生成機構の検討」、第66回コロイドおよび界面化学討論会 2015年9月10日～12日 鹿児島大学郡元キャンパス(鹿児島県・鹿児島市)。

Naoya Nishi, “Gold nanostructure formed at electrochemical ionic liquid|water interface,” 48th Heyrovsky Discussion, Jun. 14, 2015, Castle Trest, Trest (Czech Republic).

柿並達也、西直哉、天野健一、作花哲夫、「疎水性イオン液体と水との液液界面を反応場とした金ナノ構造の析出：イオン液体構成アニオンの影響」、電気化学会第82回大会 2015年3月15日～17日 横浜国立大学(神奈川県・横浜市)。

柿並達也、西直哉、天野健一、作花哲夫、「液液界面電子移動によるイオン液体|水界面における金ナノ構造の作製：イオン液体構成カチオン依存性」、第60回ポラログラフィーおよび電気分析化学討論会電気化学会 2014年11月15日、16日 京都工芸繊維大学60周年記念館(京都府・京都市)。

柿並達也、西直哉、天野健一、作花哲夫、「イオン液体|水界面を反応場とした金ナノ構造の還元析出：イオン液体構成カチオンの影響」、第5回イオン液体討論会 2014年10月28日、29日 横浜シンポジア(神奈川県・横浜市)。

柿並達也、天野健一、西直哉、作花哲夫、「疎水性イオン液体|水界面を反応場とした金属ナノ構造の還元析出法の創出」、2014年電気化学秋季大会 2014年9月27日、28日 北海道大学高等教育推進機構(北海道・札幌市)。

柿並達也、西直哉、作花哲夫、「イオン液体と水との間の電気化学界面を反応場とする金の析出反応」、第74回分析化学討論会 2014年5月24日、25日 日本大学工学部(福島県・郡山市)。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西直哉 (NISHI, Naoya)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：10372568

(3) 連携研究者

作花哲夫 (SAKKA, Tetsuo)

京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：10196206

天野 健一 (AMANO, Ken-ichi)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：30634191

(4)研究協力者

柿並 達也 (KAKINAMI, Tatsuya)

矢島 郁実 (YAJIMA, Ikumi)