

イオン液体のレーザーアブレーションによるナノ粒子生成

京都大学 エネルギー理工学研究所

准教授 中嶋 隆

(平成 22 年度一般研究開発助成 AF-2010202)

キーワード：イオン液体，レーザーアブレーション，ナノ粒子

1. 研究の目的と背景

イオン液体は、正および負の分子イオンのまま、通常常温で液体として存在するイオン性液体のことであり、非常に数多くの種類が既に創製されている¹⁾。一例として、図 1 (a), (b) に 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロフォスフェートのカチオンとアニオンを、図 1 (c), (d) に 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボラートカチオンとアニオンの構造を示す。さて、イオン液体の大きな特長の 1 つとして、不揮発性²⁾が挙げられるが、実際、真空容器にイオン液体を入れても真空度は $<10^{-4}$ Pa のままである。つまりイオン液体は蒸発すること無く濡れたままの状態でも半永久的に存在する。

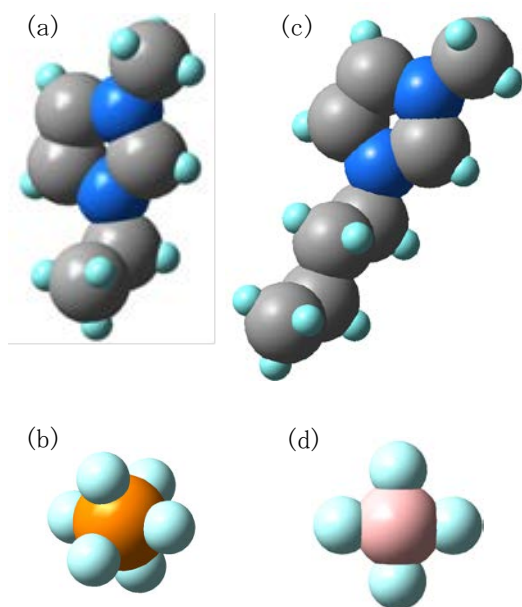


図 1. イオン液体の 1 種である 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロフォスフェートの (a) カチオンと (b) アニオン、および 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボラートの (c) カチオンと (d) アニオン。

そこで、ナノ粒子をイオン液体で包み込むことができれば、中のナノ粒子はイオン液体に守られて半永久的に劣化しないのではないかと考えた。

2. 実験方法

実験装置の概要を図 2 に示す。ガラスシャーレにイオン液体または比較実験のための純水を満たし、その中に金属ターゲット (Cu) を置く。Nd:YAG レーザー (波長 1064nm, パルス時間幅 120 ns, エネルギー 2.5 mJ) を焦点距離 80mm のレンズで Cu に集光照射し、レーザーアブレーションによって生じた発光スペクトルを時間遅延を変えながら ICCD 分光器で計測する。また、アブレーションに伴って発生する衝撃波については超音波プローブで計測する。これを純水を用いた場合の実験と比較することにより、イオン液体中のレーザーアブレーションによってナノ粒子が生成する際に、どのような事が起こっているかを知る手がかりとなる。

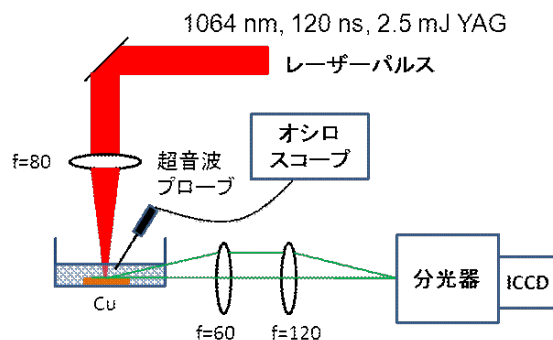


図 2. 実験配置図. Nd:YAG レーザーパルスを用いたイオン液体中に置かれた金属ターゲットに焦点距離 80mm の球面レンズで集光照射する。レーザーアブレーションによる発光はインテンスファイア付 CCD 分光器で計測する。また、アブレーションによって発生した衝撃波は、超音波プローブで計測する。

3. 実験結果および考察

Nd:YAG レーザーパルス照射後の時間経過と共に、発光スペクトルがどのように変化するかを図3に示す。まず、純水を用いた場合の結果を見ると、パルス照射直後(100ns)では構造のないブロードなスペクトルが見られる。時間が経過するにつれ、温度が低下していき、発光スペクトルのピークが明らかになってくる。511, 515, 522 nmに位置する3本の発光線はそれぞれ、Cuの $(3d^{10} 4p) \ ^2P_{3/2} \rightarrow (3d^9 4s^2) \ ^2D_{5/2}$, $(3d^{10} 4d) \ ^2D_{3/2} \rightarrow (3d^{10} 4p) \ ^2P_{1/2}$, $(3d^{10} 4d) \ ^2D_{5/2} \rightarrow (3d^{10} 4p) \ ^2P_{3/2}$ 遷移に対応する。1000 ns だと発光線はかなり明瞭となる。また、300-1000 ns では、発光線の幅には違いがあるものの、ピークの位置についてはほとんど変化がない。これは、発光プラズマ内にはスペクトルシフトを誘起するような、強い電磁場

はないことを示唆している。次に、イオン液体1-エチル-3-メチルイミダゾリウム[EMI]テトラフルオロボラート[BF₄], を用いた場合の結果をしてみる。時間遅延が小さいところ(100-300 ns)では、純水を使った場合との大きな違いは見られないが、それ以降の時間では、発光スペクトル幅がなかなか細くならないという事が分かる。これは、[EMI][BF₄]を用いた場合、パルス照射後の時間がかなり経っても、Cuを囲む環境がなかなか穏やかにならず、Cu原子は様々な相互作用をしていることを意味している。同じイオン液体でも、ブチル系のイオン液体、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム[BMI]テトラフルオロボラート[BF₄]や1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム[BMI]ヘキサフロロフォスフェート[PF₆]を用いた場合にはこの傾向がさらに強くなる。[EMI][BF₄]と

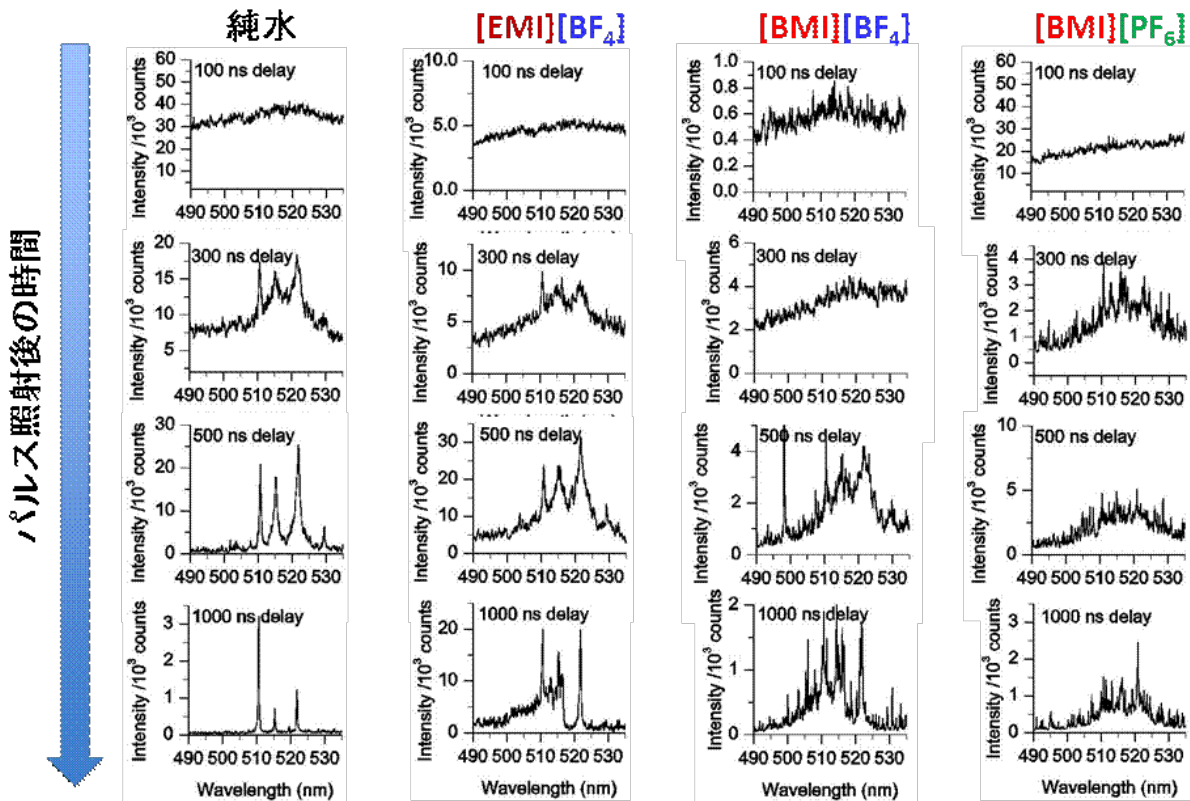


図3. レーザーアブレーションによる発光スペクトル。左列から右列へ順に、純水、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム[EMI]テトラフルオロボラート[BF₄], 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム[BMI]テトラフルオロボラート[BF₄], 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム[BMI]ヘキサフロロフォスフェート[PF₆]を溶媒に用いた場合の結果。各列で、上から下へ、レーザーアブレーションからの時間遅延を100ns, 300ns, 500ns, 1000nsと変えて得られたスペクトルを示す。金属ターゲットは全てCuを用いた。

[BMI][BF₄]では、アニオンは共に[BF₄]であり、違いはカチオンだけであることを考えると、カチオンの違い([EMI]または[BMI])が発光スペクトルの径時変化に大きな影響を与えているであろうことが推測できる。すなわち、[BMI]は[EMI]に比べ大きな分子イオンであるため、おそらくそれがレーザーアブレーションによって壊れていつまでもCuの周りにいるため、時間が経過してもCuの発光スペクトルがなかなか明瞭にならないのだろう。また、[BMI][BF₄]と[BMI][PF₆]を溶媒に用いた結果の比較から、アニオンが[BF₄]から[PF₆]に変わると、カチオンだけでなくアニオンもより大きな分子となるため壊れやすくなり、スペクトルがさらに汚くなったと考えることができる。つまり、図3から言えることは、溶媒中に金属ターゲットを置いてレーザーアブレーションによりナノ粒子生成を試みた場合、レーザーアブレーションによって金属ターゲットのみならず溶媒もアブレーションによって損傷を受けるようだ、ということである。その意味で、純水はイオン液体よりもはるかにシンプルな分子であり、アブレーションによる損傷は最低限に抑えられていると考えられる。

次に、シリコン基板上にスピンコートしたイオン液体[BMI][PF₆]の薄膜を、レーザーでアブレーションした際に得られるカチオンおよびアニオンのマススペクトルを図4に示す。質量分析には飛行時間型質量分析法(time-of-flight, TOF)を用いた³⁾。カチオン、アニオンともに親イオンのピークは見えているが、不思議なことに、イミダゾリウム環やブチル基などの少し壊れたカチオンは全く見えなかった。また、アニオンについても、PF₆⁻は見えるがその他のPF_n⁻(n=1-5)、およびP⁻は見えなかった。これらのことから、レーザーアブレーションによるイオン液体の壊れ方はかなり複雑なのであろうと推測される。

衝撃波計測に関する結果を図5に示す。1つ目のピークは気泡発生を、2つ目のピークは気泡崩壊を意味する⁴⁾。図5の上段図からわかるように、衝撃波が伝わる速度はイオン液体中の方が速い。また、図5の下段図から、イオン液体を溶媒に用いた場合

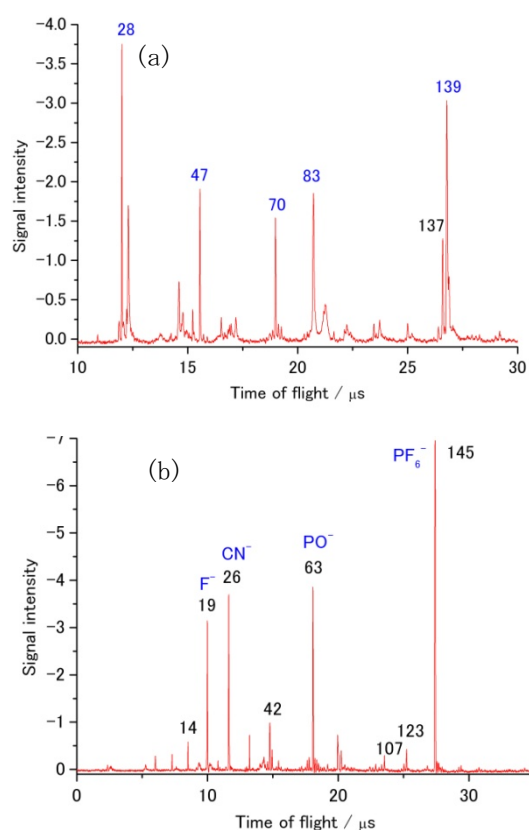


図4. シリコン基板上にピンコートしたイオン液体 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム[BMI]へキサフルオロフォスフェート[PF₆]を532 nmのナノ秒レーザーパルス(エネルギー100-150 μJ)でアブレーションすることによって得られた(a)カチオンおよび(b)アニオンのマススペクトル. 親イオンは、それぞれ139, 145で示されたピークに現れている。

には、純水の場合に比べ、気泡の寿命が長いことがわかる。現段階ではその理由は不明であるが、気泡の生成と崩壊に溶媒の粘性が大きく効いているせいではないかと考えている。

以上のCuの結果から、イオン液体中に置かれた金属原子をレーザーアブレーションした場合には、イオン液体そのものの損傷が起こり、溶媒の不安定性が増し、例えナノ粒子を生成できても当初期待したような機能は得られず、むしろ凝集⁴⁾などによってナノ粒子の劣化が早まることが予想される。ネガティブな予想ではあるが、今度はイオン液体中でAu基板をレーザーアブレーションし、金ナノ粒子を生成した。金ナノ粒子が生成できたことは、溶媒の色が金ナノ粒子の生成を示唆する濃紫色に変化したこ

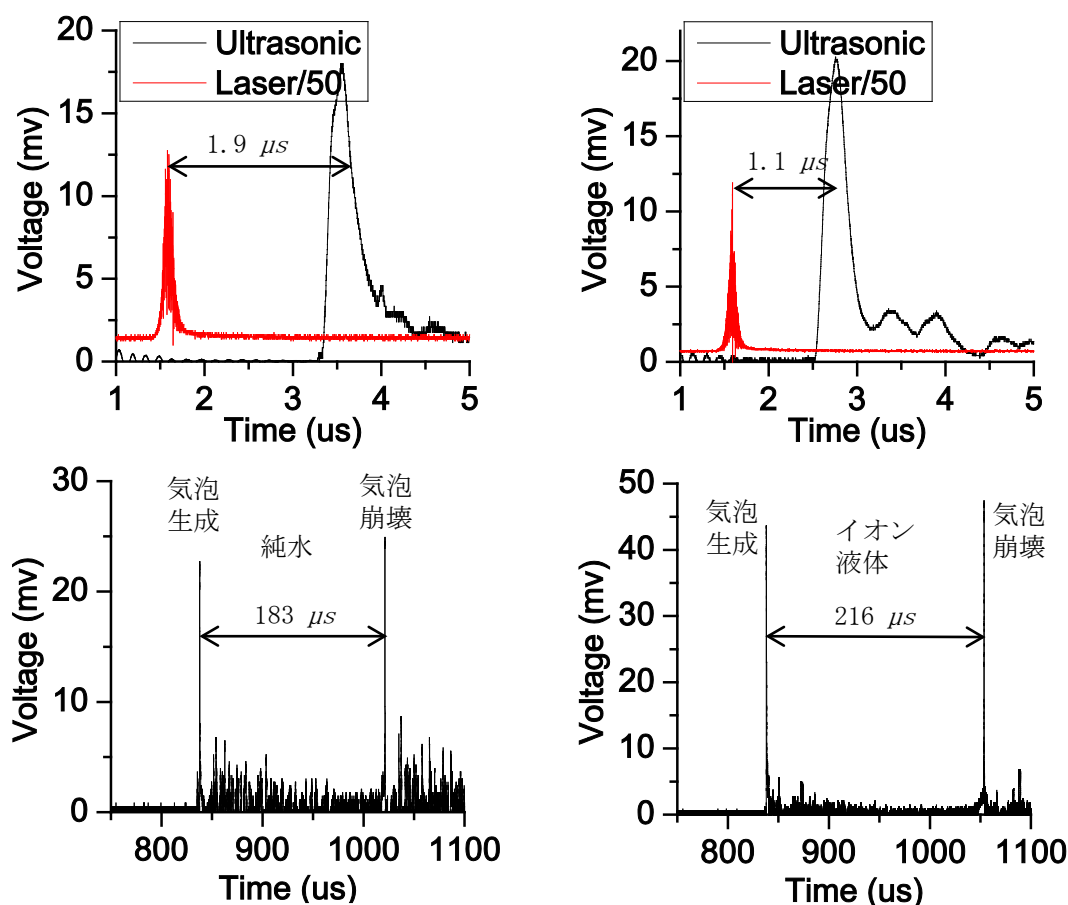


図5. 純水とイオン液体を溶媒に用いた場合について、レーザーアブレーションによって発生した衝撃波の時間応答。(上段) レーザーパルス照射と衝撃波発生タイミング。(下段) 気泡の発生と崩壊タイミング。1つ目のピークは気泡生成、2つ目のピークは気泡崩壊を意味する。

とから確認できる。しかし、短時間で色が薄れていった。これは予想したとおりの凝集が起こったことを意味し、それに要する時間は純水を使用した場合よりもさらに短かった。

謝辞

本研究はYu Qin氏の協力の下に行われた。また、作花哲夫准教授および小林徹博士との有益な議論に感謝する。最後に、本研究の推進に多大なるご支援をいただいた公益財団法人天田財団にお礼を申し上げたい。

参考文献

- 1) J. Dupont *et al.*, Chem. Rev. **102**, 3667 (2002).
- 2) J.P. Armstrong *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 982 (2007).
- 3) Y. Dessiaterik *et al.*, J. Phys. Chem. A **110**, 1500 (2006).
- 4) Y. Kawaguchi *et al.*, Appl. Phys. A **79**, 883 (2004).