

# イオン液体に保護された鉄単体ナノ粒子の レーザーアブレーションによる創成

同志社大学 理工学部

教授 木村 佳文

(平成 27 年度 一般研究開発助成 AF-2015210)

キーワード：レーザーアブレーション，鉄ナノ粒子，イオン液体

## 1. 研究の目的と背景

遷移金属のナノ粒子は、様々な触媒機能を有するため、多方面で活用されている。例えば、白金<sup>1)</sup>やロジウム<sup>2)</sup>、パラジウム<sup>3)</sup>などの第5,6周期の元素から構成されるナノ粒子は化学的にも安定であり、触媒として広く用いられている。しかしながらこれらの元素は高価であり、もっと安価な第4周期の元素で代用することができれば、産業界に非常に大きなインパクトを与えることができる。一方で第4周期の遷移金属はナノ粒子化すると非常に酸化されやすく、鉄のナノ粒子などは空気中の酸素や水分によって容易に酸化物に変化してしまい、その触媒活性が大きく変化する<sup>4)</sup>。これらのナノ粒子の酸化を防ぐためには二酸化ケイ素でコーティングしたり<sup>5)</sup>、嫌気下で利用したりする<sup>6)</sup>など、さまざまな工夫がなされているが、いずれも煩雑な手段を利用するものであり、またナノ粒子としての活用を妨げるものであった。

本研究では特に鉄をとりあげ、酸化されていない鉄ナノ粒子を簡便に作る方法について検討を進めた。具体的にはイオン液体を溶媒とし、レーザーアブレーションによりイオン液体中で鉄ナノ粒子を作成することにより、ゼロ価の鉄ナノ粒子を合成することを目指した。イオン液体はカチオンとアニオンから構成される常温で液体の塩であり、それぞれのイオン種を選択することにより様々な機能を付与することができる。これまでにイオン液体を溶媒として用いることで、金属ナノ粒子の合成も盛んにおこなわれてきた<sup>7-9)</sup>。その際に注目されてきたのはイオン液体のカチオンのもつ、ナノ粒子の保護機能であり、カチオンが界面活性剤類似の機能をもち、金属ナノ粒子の凝集を防ぐことが知られている。とくにイミダゾリウム系のイオン液体ではイミダゾリウムカチオンに付随するアルキル鎖が長いほど、凝集を防ぐ能力が高いことが報告されている<sup>9)</sup>。本研究ではこのカチオンのもつ保護機能を活用することはもとより、さらにアニオンに酸化防止機能を付与することを検討した。イオン液体を構成するアニオンの中には、還元能力を示すアニオンが存在する。例えばギ酸やクエン酸などをアニオンに用いたイオン液体中では、金属イオンが還元されてナノ粒子が生成することが報告されている<sup>10)</sup>。したがって還元能力の高いアニオンをもつイオン液体中

で、アルキル鎖長の長いカチオンを用いることにより、ゼロ価の鉄ナノ粒子が合成できると考えた。ここではレーザーアブレーションの手法により、カチオンにホスホニウム系のカチオン、アニオンにギ酸アニオン(HCOO<sup>-</sup>)をもちいたイオン液体中で鉄ナノ粒子の合成をおこない、その酸化状態を評価した<sup>11)</sup>。

## 2. 実験方法

### 2・1 試薬

図1に、実験に用いたイオン液体の代表例として[P<sub>8888</sub>][HCOO]の構造を示す。ここでカチオンの記法であるが、数字は側鎖のアルキル炭素の数を表す。カチオンとしては図1に示したもののほかに、アルキル鎖長の異なる

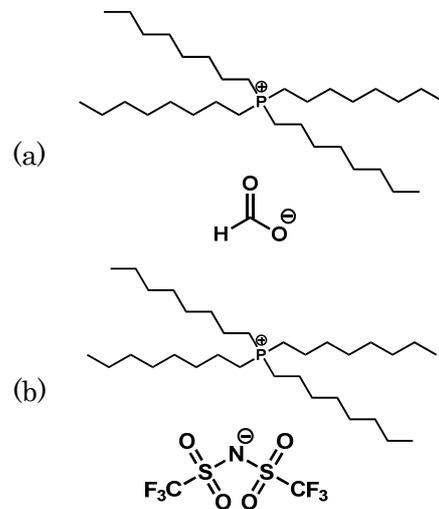


図1. 用いたイオン液体の構造の例

(a) [P<sub>8888</sub>][HCOO], (b) [P<sub>8888</sub>][TFSI]

ホスホニウム系のカチオン ([P<sub>4441</sub>]<sup>+</sup>, [P<sub>4448</sub>]<sup>+</sup>, [P<sub>88816</sub>]<sup>+</sup>)をもちいた。アニオンにはギ酸イオンのほかに、還元性のないアニオンとして一般的にイオン液体に用いられるビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド([TFSI]<sup>-</sup>)を用いた。

[P<sub>8888</sub>][HCOO] は以下の手順で合成した。トリオクチルホスフィンを臭化オクタンで4級化したのち、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>とアニオン交換をしたのち再結晶で精製し、最終的に CsHCOO をもちいてアニオン交換をおこなって最終生成物を得た。

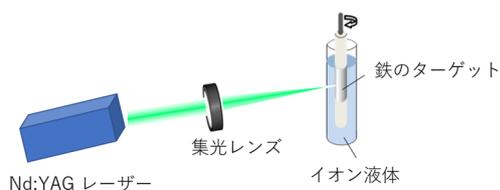


図 2. アブレーション装置の概略図

他のイオン液体も類似の方法にて合成した。イオン液体は使用前に真空ラインで脱水してから実験に用いた。

## 2・2 実験装置の概要

図 2 に、実験に用いたレーザーアブレーション装置の概略図を示す。光源には Nd:YAG レーザーの二倍波(532 nm)を用い、それをレンズでイオン液体に入れた金属フォイルに集光してアブレーションを行った。金属フォイルはモーターの軸に取り付けたロッドに巻き付けてあり、アブレーションの間は回転して常に同じ面にレーザーパルスが当たり続けられないように実験を行った。金ナノ粒子の場合は 0.1 mm 厚、鉄ナノ粒子の場合は 0.2 mm 厚のフォイルを用いた。サンプル容器は PEEK 製でレーザー光が透過できる石英製の窓がついたものを作成した。典型的にはレーザーのエネルギーは 20 mJ とし、繰り返し 10 Hz で行った。また、金属によってレーザー照射時間を変えた、金の場合で 10 分、鉄は 2 時間で実験を行った。

生成した鉄ナノ粒子は高角度円環状暗視野走査透過電子顕微鏡 (HAADF-STEM) により、粒子像を観察した。メタノールに希釈した鉄ナノ粒子を含有するイオン液体を炭素グリッドに吹き付け、真空乾燥させたのちに STEM 観察を行った。鉄の *K*-edge の X 線吸収(XAS)測定は高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリーの BL-12C で行った。鉄フォイルや酸化鉄の粉末などの参照物質は透過法により測定し、イオン液体中の鉄ナノ粒子は多素子半導体検出器による蛍光法で測定した。得られたスペクトルのベースライン補正ならびに規格化を行い X 線吸収端構造(XANES)スペクトルを得た。

## 3. 実験結果

### 3・1 ホスホニウムカチオンの保護機能の評価

鉄ナノ粒子の合成の前に、初めに同じ手法で金ナノ粒子を合成し、ホスホニウムカチオンの保護機能の評価を行った。実験にはアルキル鎖長の異なるホスホニウム系のカチオン 4 種類([P<sub>4441</sub>]<sup>+</sup>, [P<sub>4448</sub>]<sup>+</sup>, [P<sub>8888</sub>]<sup>+</sup>, [P<sub>88816</sub>]<sup>+</sup>)をもちいて、0.1 mm 厚の金フォイルをアブレーションし、金ナノ粒子の合成を行った。金ナノ粒子は酸素や水に対して酸化されることはないの、アニオンには一般的にイオン液体に用いられる疎水性のアニオンであるビス(トリフルオロメタンスルフォニル) イミド([TFSI]<sup>-</sup>)を用いた。

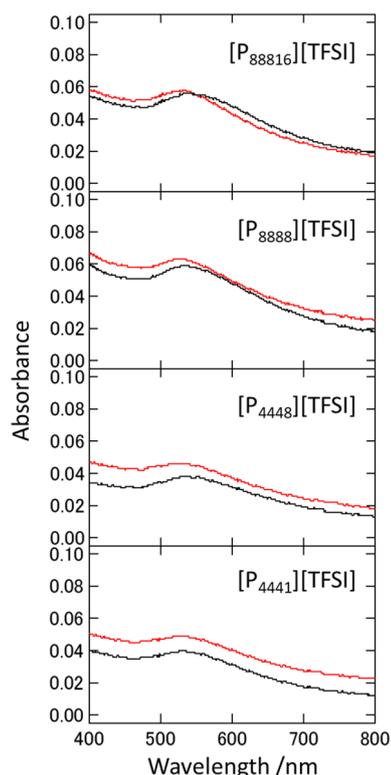


図 3. 種々のイオン液体中での金ナノ粒子の吸収スペクトル。赤が合成直後、黒が合成後 7 日

実験の結果得られた金ナノコロイドの吸収スペクトルを図 3 に示す。金ナノ粒子は 530 nm 付近に表面プラズモンによる吸収バンドを示す。このバンドがシャープなほどナノ粒子が小さく、また金ナノ粒子の凝集が進むとブロードになり吸収が小さくなる<sup>9)</sup>。図に示されるようにアルキル鎖長の短いイオン液体 ([P<sub>4441</sub>]<sup>+</sup>, [P<sub>4448</sub>]<sup>+</sup>) では、金ナノ粒子は安定に保護されず、時間経過につれてその吸収スペクトルが小さくなったり、長波長側に大きくシフトしていく様子が観測された。一方でアルキル鎖長が長い場合 ([P<sub>8888</sub>]<sup>+</sup>, [P<sub>88816</sub>]<sup>+</sup>)、吸収ピークの位置が長波長側にシフトする傾向が観測されたが、その大きさはあまり変化していないことがわかる。このことから、イミダゾリウムカチオンで報告されたように、アルキル鎖長の長いイオン液体のほうが、ナノ粒子の保護機能が大きく、[P<sub>8888</sub>]<sup>+</sup>や[P<sub>88816</sub>]<sup>+</sup>をカチオンとするイオン液体では、ナノ粒子の凝集をある程度防ぐことができることが分かった。

### 3・2 鉄ナノ粒子の物性評価

金ナノ粒子の実験から [P<sub>8888</sub>]<sup>+</sup>がナノ粒子の保護機能があることが明らかになったので鉄ナノ粒子の合成はこのカチオンとギ酸アニオンの組み合わせで行った。図 4 に HAADF-STEM により得られたナノ粒子の画像を示す。ナ

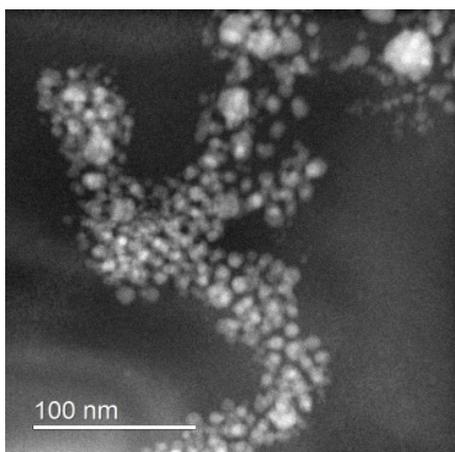


図 4. 鉄ナノ粒子の HAADF-STEM 画像

ノ粒子を保護しているイオン液体が観測中に電子線により分解するため、電子線を絞ることができず、鉄原子の配列までは確認できなかった。得られた粒子は球形の形状をしていることが確認できる。またおよそのサイズが 5 から 20 nm 程度である。この大きさは水溶液中で通常合成される鉄ナノ粒子よりも小さいことがわかった。

図 5 に鉄の  $K$  吸収端の XANES スペクトルを示す。図 5 には今回合成した鉄ナノ粒子の合成 1 日後、および合成 1 か月後のスペクトルが示してある。また参照物質として測定した鉄フォイルおよび酸化鉄の粉末のスペクトルも示している。さらにギ酸アニオンでないアニオン中で測定したスペクトルも示す。鉄のフォイルは 7112 eV に  $K$  吸収端に由来する立ち上がりのショルダーピークが存在し、その後 7131 eV に第一ピークが現れる。一方で酸化鉄の場合は 7115 eV にプレッジのピークが存在し、その後吸収が立ち上がって 7134 eV で最大をとる。図に示されるように合成後一日の鉄ナノ粒子の XANES スペクトルはこれら二つ

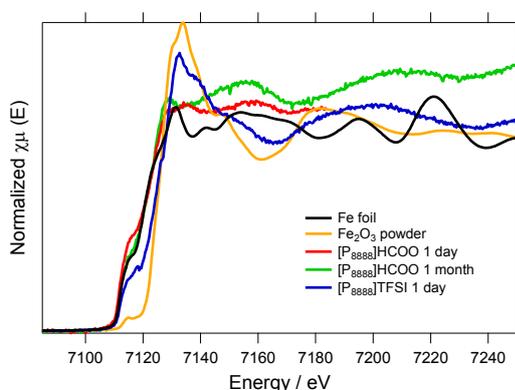


図 5. イオン液体中でのアブレーションにより生成した鉄ナノ粒子および参照物質の XANES スペクトル。

表 1 鉄ナノ粒子の XANES スペクトルのピーク位置の比較

Peak number	ピークエネルギー / eV			
	bcc Fe	fcc Fe <sup>a</sup>	一日後	一か月後
1	7134	7128	7130	7129
2	7142	7136	7135	7156
3	7153	7160	7158	-

<sup>a</sup> fcc Fe のピーク値は文献 12 から参照。

の XANES スペクトルと大きく異なることがわかる。このことから鉄ナノ粒子はこれらのいずれとも異なる構造をとっていると考えられる。吸収端の立ち上がりに着目すると鉄ナノ粒子の立ち上がりのスペクトル形状は鉄フォイルのものと非常に類似しており、鉄の価数がゼロであることを示していると考えられる。すなわち大気下に存在するにもかかわらず、鉄ナノ粒子は酸化されていないことが明らかとなった。一方で、立ち上がり後のスペクトル形状は鉄フォイルのものと全く異なることがわかる。鉄ナノ粒子が 7130, 7135, 7158 eV にピークを示すのに対して鉄フォイルは 7134, 7142, 7153 eV にピークをもつ。これらのピークの位置の違いを表 1 に示す。

過去の文献を調べてみると、今回得られた鉄ナノ粒子の XANES スペクトルは fcc 構造の鉄の XANES スペクトルと酷似しているということが分かった<sup>12)</sup>。Marini らは時間分解 XANES の手法を用い、高温高压下で鉄が構造変化をし融解していく過程の XANES スペクトルの測定を行った。彼らの結果によると、これらの構造変化の途中で現れる fcc 構造の鉄の XANES スペクトルは 7128, 7136, 7160 eV にピークをもち、今回我々が観測したピーク位置に非常に近い。これらの結果から我々はアブレーションで合成された鉄ナノ粒子はゼロ価で fcc 構造をとっていると結論付けた。アブレーションの過程では鉄原子が高温に加熱され、金属から飛び出し、それが周りの媒体よりに冷却され、凝集しナノ粒子を形成する。したがって、一度液体状態となり、そこから fcc 構造をともなって凝集するというプロセスが考えられる。

一か月後の XANES スペクトルをみると生成した鉄ナノ粒子の構造がさらに変化していることがわかる。第一ピーク (7130 eV) がさらに高くなり、もともと第二ピークがあった位置からピークが消失していることがわかる。このスペクトル形状は Marini らが観測した bcc から fcc 構造へ変化する際の途中の XANES スペクトルの形状<sup>12)</sup>と類似しており、ここでは fcc 構造の鉄ナノ粒子が時間経過とともに安定構造である bcc に変化していく様子が観測されているものと考えられる。

図 5 にはアニオンに還元能力のない [TFSI] をもちいてアブレーションを行った結果得られた鉄ナノ粒子のスペ

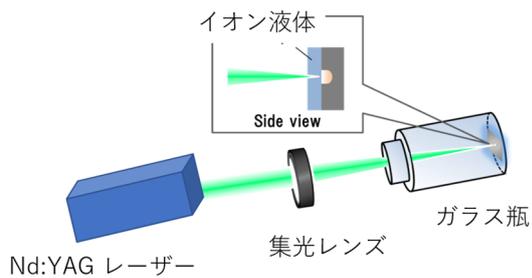


図6. イオン液体の薄膜でコートした鉄のアブレーション実験の概略図.

クトルも示す。スペクトル形状はアニオンにギ酸を用いて合成したものと明らかに異なる。第一ピークのショルダーは小さくなり、スペクトル形状はむしろ酸化鉄のものとは非常に類似していることがわかる。すなわち、この系では鉄がかなりの部分酸化されてしまい酸化鉄のナノ粒子が多く存在する状態となっていることが考えられる。このことからギ酸アニオンが確かに鉄ナノ粒子を酸化から保護する機能があることが明らかとなった。

我々はまた、濃い濃度の鉄ナノ粒子を合成するために鉄箔を覆うイオン液体の量を減らした実験を試みた。図6に実験配置を示す。ガラス瓶の底に鉄箔を敷き、そのうえにイオン液体を塗布し、その状態でレーザーアブレーションを行った。得られた鉄ナノ粒子の XANES スペクトルを図7に示す。参照系の XANES スペクトルと比較すると、この合成法により得られた鉄ナノ粒子は酸化されており、酸化鉄のナノ粒子となっていることが明らかである。この結果から、酸化防止にはイオン液体が一定量以上必要であることが示された。また一旦できた酸化鉄が還元されずに残留していることから、ギ酸アニオンには酸化鉄ナノ粒子を還元するほどの還元力がないこともわかる。

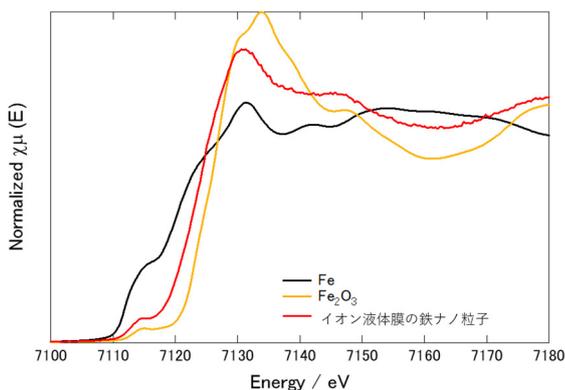


図7 薄膜でコートした鉄のアブレーションによって生成した鉄ナノ粒子と参照物質の XANES スペクトル。

以上のことから、ギ酸イオン液体中で鉄ナノ粒子が酸化されないのは、溶液中の酸素および水がギ酸アニオンによってその活性が失われていることに由来するものであると考えられる。想定される反応機構としては



のような炭酸水素イオン生成による酸素のトラップが推測される。

#### 4. 結論

我々はイオン液体のカチオンとアニオンにそれぞれ別の役割を持たせることにより、レーザーアブレーションの手法により、大気下のイオン液体中に安定にゼロ価の鉄ナノ粒子を合成することにした。アニオンとして用いたギ酸イオンが、溶液中の酸素をトラップしナノ粒子の酸化を防ぐ一方で、カチオンとして用いたアルキル鎖長の長いホスホニウムカチオンが鉄ナノ粒子の凝集を防ぐ。それぞれが異なる役割を実現することで、単一成分系で簡単にゼロ価の鉄ナノ粒子を実現した。この手法は他の酸化されやすい遷移金属のナノ粒子の合成に簡単に応用でき、新しいナノ粒子の合成手法としておおいなる発展が期待できるものであると確信する。

#### 謝辞

本研究は同志社大学理工学研究科の岡副眞也氏ならびに八坂能郎博士との共同研究である。本研究は(公財)天田財団の助成金(レーザープロセッシング一般研究開発助成 AF-2015210)があって進めることができた。ここに厚く感謝の意を表す。また文部科学省のナノテクプラットフォームの事業の支援により TEM 画像の取得が可能となった。また高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリーの支援(2017G564)により行われた。これらのサポートに厚く感謝する。

#### 参考文献

- 1) Z. Peng and H. Yang, *Nanotoday*, 4, (2009), 143-163.
- 2) S. K. Singh, X. -B. Zhang, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* 131, (2009), 9894-9895.
- 3) X. Chen, G. Wu, J. Chen, X. Chen, Z. Xie, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 133, (2011), 3693-3695.
- 4) X. Song, S. Sun, W. Zhang, Z. Yin, *J. Colloid Inter. Sci.* 273, (2004), 463-469.
- 5) S. Yamamoto, G. Ruwan, Y. Tamada, K. Kohara, Y. Kusano, T. Sasano, K. Ohno, Y. Tsuji, H. Kageyama, T. Ono, M. Takano, *Chem. Mater.* 23, (2011), 1564-1569.
- 6) Y. P. Sun, X. Q. Li, W. X. Zhang, H. P. Wang, *Colloid and Interface Sci. A: Eng. Aspects*, 308, (2007), 60-66.
- 7) M. Migowski, D. Zanchet, G. Machado, M. A. Gelesky, S. R. Teixeira, J. Dupont, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, (2010), 6826-6833.

- 8) T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata, *Appl. Phys. Lett.* 89, (2006), 243117.
- 9) Y. Kimura, H. Takata, M. Terazima, T. Ogawa, S. Isoda, *Chem. Lett.* 36, (2007), 1130-1131.
- 10) S. Okazoe, Y. Yasaka, M. Ueno, Y. Kimura, *Chem. Lett.* 46, (2017), 1344-1346.
- 11) S. Okazoe, Y. Yasaka, M. Kudo, H. Maeno, Y. Murakami, submitted.
- 12) C. Marini, F. Occelli, O. Mathon, R. Torchio, V. Recoules, S. Pascarelli, P. Loubeyre, *J. Appl. Phys.* 115, (2014), 093513.