

還元性イオン液体中での遷移金属ナノ粒子の EXAFS による解析

EXAFS analysis of transition metal nano-particles in ionic liquids with reducing ability

木村佳文*, 岡副眞也

同志社大学大学院理工学研究科 〒610-0321 京田辺市多々羅都谷 1-3

Yoshifumi KIMURA* and Shinya OKAZOE

Graduate School of Science and Engineering, Doshisha University
1-3 Miyakodani Tatara, Kyotanabe, Kyoto, 610-0321, Japan

1 はじめに

遷移金属のナノ粒子は、バルク状態とは異なる性質を発現し、光学特性や高い触媒活性を示すため、多方面で活用されている。しかしながら、貴金属以外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する[1]。そこで、本研究では、鉄ナノ粒子を還元性をもった溶液中で作成し、大気下でも安定に存在するゼロ価の鉄ナノ粒子を作成することを試みた。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した。イオン液体中でのナノ粒子合成はこれまで多くの報告例があるが[2]、室温でも液体でなおかつ還元性をもったイオン液体中での合成例は存在しない。今回、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⁻)をもちいたイオン液体を用いて合成を行い、作成した鉄ナノ粒子の価数をX線吸収端構造(XANES)によって評価した。

2 実験

イオン液体としては図 1 に示す[P₈₈₈₈][HCOO]を用いた。このイオン液体はトリオクチルホスフィン臭化オクタンで四級化したのち、NaBF₄ との複分解反応によりえられた[P₈₈₈₈][BF₄]を再結晶で精製し、CsHCOO と再度複分解反応を行うことにより[P₈₈₈₈][HCOO]を得た。レーザーアブレーションは ns-pulse Nd:YAG レーザーの二倍波(532 nm)を用い、イオン液体中に配置された鉄フォイル(0.1 mm 厚)にレンズでパルスを集光することで行った。生成した鉄

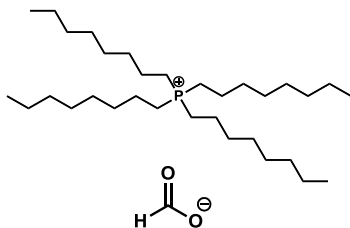


図 1. 用いたイオン液体([P₈₈₈₈][HCOO])の構造

ナノ粒子の鉄の K-edge の X 線吸収(XAS)測定を 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 XANES スペクトルを得た。

3 結果および考察

図 2 にイオン液体中の鉄ナノ粒子の XANES スペクトルと参照物質である鉄フォイルおよび酸化鉄(α -Fe₂O₃)の粉末のスペクトルを示す。図 2 に示されるように、合成一日後の鉄ナノ粒子の XANES スペクトルは参照物質のスペクトルと大きく異なる。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。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。今回得られた鉄ナノ粒子の XANES スペクトルは、高温高压下で存在する 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[3]。これらの結果からアブレーションで合成された鉄ナノ粒子はゼロ価で

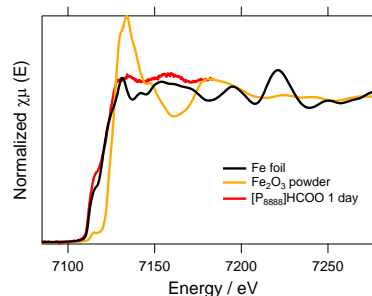


図 2. 鉄ナノ粒子及び参照物質の XANES スペクトル

fcc 構造をとっていると考えられる。

アブレーションによって生成した鉄ナノ粒子系は、作成後も一カ月程度は沈殿が生じることもなく、安定に存在した。これはカチオンがナノ粒子の凝集を防いでいるものと考えられる。

4 まとめ

我々はカチオンとアニオンがそれぞれ別の役割を果たすイオン液体中でレーザーアブレーションを行うことにより、大気下であっても安定なゼロ価の鉄ナノ粒子を合成することにした。具体的にはギ酸アニオンが、鉄ナノ粒子の酸化を防ぐ役割を果たし、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役割を担う。両者の働きにより、今回大気条件下でのゼロ価の鉄ナノ粒子の作成をおこなうことができた。

謝辞

本研究は天田財団の助成金（レーザ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。

参考文献

- [1] X. Song, *et al.*, *J. Colloid Inter. Sci.* **273**, 463 (2004).
- [2] I. Oho and S. Sakura, *Phys. Rev. Lett.* **120**, 10101 (2015).
- [3] C. Marini, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **115**, 093513 (2014).

* yokimura@mail.doshisha.ac.jp