

# イオン液体を用いて調製した金ナノクラスターの XAFS 解析

昌山義清<sup>1</sup>、高橋哲<sup>1</sup>、朝倉清高<sup>2</sup>、西川恵子<sup>1</sup>

<sup>1</sup>千葉大学大学院融合科学研究科、<sup>2</sup>北海道大学触媒化学研究センター

【緒言】スパッタデポジションによりイオン液体中に調製される金属ナノクラスターは、イオン液体による安定化を受け、各種イオン液体中に安定に存在することができる<sup>[1]</sup>。我々は本手法における金ナノクラスターの構造の、イオン液体依存性に着目し研究を行ってきた<sup>[2]</sup>。今回、イオン液体の温度、カチオンの側鎖長、アニオン種をパラメータとして金ナノクラスターの調製を行い、XAFS 測定から知見を得たので、これについて報告する。

【実験】イオン液体はイミダゾリウム系イオン液体を用いた。実験に用いたイオン液体は  $10^{-3}$  Pa 程度で十分に乾燥させた。各イオン液体に一定時間アルゴンスパッタを行い、金ナノクラスターを調製した。XAFS 測定を行う前準備として SAXS 測定を行い、その粒径分布を求めた。XAFS 測定は AR-NW10A、BL-9C、BL-9A、BL-12C において透過法で行った(2007G518、2009G090)

【結果と考察】Fig. 1 に  $C_8mim^+/BF_4^-$  中の金ナノクラスターの XAFS スペクトルより抽出した、EXAFS 振動を示した。調製時におけるイオン液体の温度が上昇するにつれて、振幅が増大していることがわかる。また、配位数、結合距離は SAXS により求めた金ナノクラスターの最大分布径と同様の温度依存性を示した。

さらに、最大分布径に対する、金の結合距離を二種のイオン液体  $C_4mim^+/BF_4^-$ 、 $C_4mim^+/PF_6^-$  について、Fig. 2 に示した。まず、 $C_4mim^+/BF_4^-$  の場合には結合距離の変化の様子がマイラーへの蒸着により調製した金ナノクラスター<sup>[4]</sup>と同様の傾向を示すことがわかった。これは、 $BF_4^-$  アニオンと金ナノクラスターの相互作用が非常に弱いことを示していると考えられる。また、最大分布径 2 nm 付近に金ナノクラスターの幾何構造変化を示唆するジャンプが見られた。一方  $PF_6^-$  アニオンの場合には、最大分布径はほとんど変化しないのに対して、結合距離がマイラー上のクラスター程度から、チオールにより安定化されたクラスター<sup>[3]</sup>程度まで変化した。配位数も同様の傾向を示したため、調製温度の違いによる金ナノクラスターの幾何構造変化を示唆しているものと考えられる。

## 【参考文献】

[1] T. Torimoto *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 243117, (2006). [2] Y. Hatakeyama *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 3917, (2009). [3] D. Zanchet, *et. al.*, *Chem. Phys. Lett.* **323**, 167, (2000). [4] A. Balerna, *et. al.*, *Surf. Sci.* **156**, 206, (1985).

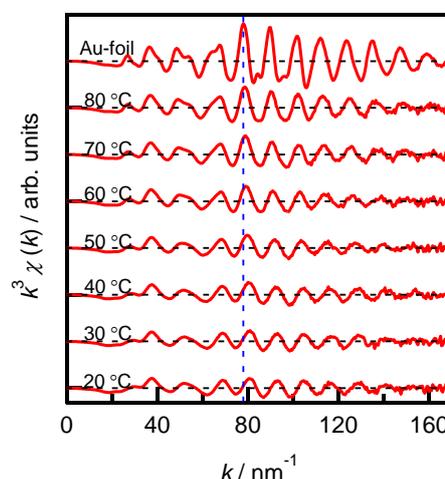


Fig. 1 EXAFS Spectrum of Au- $C_8mim^+/BF_4^-$ .

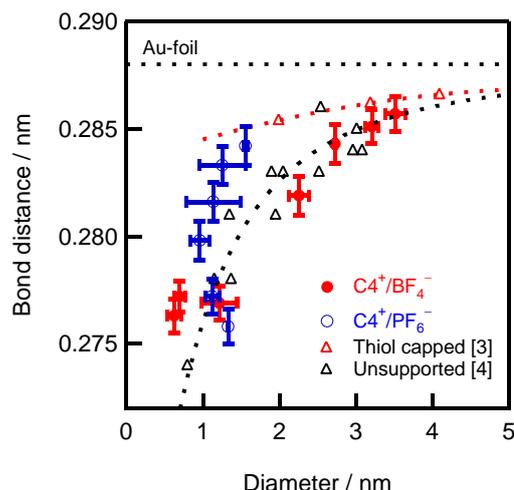


Fig. 2 Diameter and Bond-length.