# 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

柿並 達也<sup>1</sup>, 西 直 哉\*<sup>1</sup>, 天野 健一<sup>1</sup>, 作花 哲夫<sup>1</sup>

# 1 緒 言

金ナノ構造はバルクにはない局在表面プラズモン共鳴な どに代表される光学的・電気的特性を持つことから,光触 媒や生体イメージングへの応用といった多くの研究が行わ れている<sup>1)2)</sup>.

油水二相系での金イオンの還元を利用する金ナノ構造の 生成はBrust法<sup>3)</sup>確立後より盛んに研究が行われている。一 方の液相にのみ可溶の金イオンを溶かし、もう片方の液相 にのみ可溶の還元剤を溶かすことによって反応場を油水界 面という異方的な場に制限することができる<sup>4)</sup>. このよう な油水界面における金の還元析出は、金イオンと還元剤の 組み合わせによって、自発反応もしくは液液界面の界面電 位差を制御することによって進行する反応とに分類され, 後者では析出速度を電位制御により調節可能という特長が ある<sup>5)~8)</sup>.代表的な金ナノ構造はナノ粒子であるが、より 複雑な金ナノ構造を油水界面を反応場として合成した報告 例もある. Rao らの研究では tetraoctylammonium bromide (TOAB) や cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) の 存在下で、"金カリフラワー"からなる二次元フラクタル構 造が油水界面上に生成している<sup>9)</sup>. Soejima らは tetrabutylammoniumとAu(OH)<sub>4</sub>のイオン対の油水界面における線 形凝集と光還元を利用して金の中空ナノワイヤーの合成に 成功している<sup>10)</sup>.

著者らも先の研究で、通常の分子性有機溶媒(油)の代わりに疎水性イオン液体(IL)を利用することによって新規な金ナノ構造である樹枝状金ナノファイバーを疎水性 IL|水(W)界面にて合成した<sup>11)</sup>. ILは常温付近で液体となる塩であり、イオン伝導性や不揮発性、難燃性など、分子性溶媒とは異なる特長を有し、さまざまな分野で分子性溶媒に代わる新規な液体として期待されている<sup>12)~14)</sup>. 疎水性 IL は水と混じり合わず、IL |W 二相系を成す<sup>15)</sup>. さらに極めて疎水性の高いイオン液体では IL |W 界面を電気化学的に分極させることができる<sup>16)17)</sup>. これはすなわち界面 電位差を制御して電気化学測定を行うことが可能というこ とである<sup>18)19)</sup>.この性質から電気化学測定によって界面を 横切るイオン移動及び電子移動を電流として検出すること が可能になる.さらに疎水性ILは油の代わりになるだけで なく、金属ナノ構造を安定化する効果が期待できる.これ はIL構成イオンが金属ナノ構造表面で層構造化し<sup>20)21)</sup>、凝 集を防いでいるためと考えられる<sup>22)</sup>.つまりILのみで水と 混じりあわない液相と安定化剤の両方の役割を果たすこと ができる.加えて、電気化学液液界面を反応場にすること によって還元反応のギブズエネルギーが界面電位差によっ て容易に制御でき、金ナノ構造の構造制御が可能になると 予想される.

今回著者らは IL | W 界面で合成した樹枝状金ナノファイ バーの異方性の高さに着目し、その生成理由の検討を行っ た.異方性の高い金属ナノ構造の生成の原因として、液液 界面から粘度の高い液体側へ異方成長が促進されるという 機構が提唱されている<sup>23)</sup>.その機構を IL | W 界面における 樹枝状金ナノファイバーの生成を例に以下で説明する.

AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>がWに,還元剤(Red)がILに存在するとき, IL|W界面における酸化還元反応によりIL|W界面に金が 核生成する<sup>11)</sup>.

 $4\operatorname{AuCl}_{4}^{-}(W) + 3\operatorname{Red}(IL) \rightleftharpoons$ Au(int) + 3AuCl\_{4}^{-}(IL) + 4Cl^{-}(W) + 3 Ox^{+}(IL)

ここで int は界面であり、Ox<sup>+</sup>は Red の酸化体である. 核 生成ののち、核成長により金ナノ構造は成長する. 核成長 過程では AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>と Red は直接電子をやりとりする必要は なく、金ナノ構造の表面のそれぞれ W 側で還元, IL 側で 酸化されればよい. AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>または Red の金表面に向かう最 大拡散流束(それぞれ  $J_{w}$ ,  $J_{IL}$ とする)は、それが球状拡散 もしくは円柱状拡散であれば、

 $J_{\rm i} \propto A_{\rm i} \times C_{\rm i} \times D_{\rm i} \tag{1}$ 

と表せる. ここで i は W もしくは IL であり, A<sub>i</sub> は界面に 存在する金の W 側または IL 側の表面積, C<sub>i</sub> は W 中の

<sup>\*</sup> E-mail : nishi.naoya.7e@kyoto-u.ac.jp

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻:615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂



Fig. 1 Schematic diagram of the growth of Au nanostructures (a) at the  $TOMAC_4C_4N|W$  interface and (b) at the DCM |W interface

AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>または IL 中の Red のバルク濃度, $D_i$ は W 中の AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>または IL 中の Red の拡散係数である.上で述べた ように,AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>の還元と Red の酸化は同じ場所で起こる必 要はないが同時に(同量)起こる必要があるので

$$J_{\rm w} = J_{\rm IL} \tag{2}$$

と書ける. つまり IL | W 界面上の金は電子のソースにもシ ンクにもならない. この式(2) では化学量論比を無視し ているが,以下の議論には影響しない. 式(1), (2) より

$$\frac{J_{w}}{J_{IL}} = \frac{A_{W}C_{W}D_{W}}{A_{IL}C_{IL}D_{IL}} = 1$$
(3)

ここで IL の粘性の高さから(IL の粘度は 25℃ において 2000 mPa·s で水の 2200 倍<sup>24)</sup>)

 $D_{\rm W} \gg D_{\rm H}$  (4)

酸化還元種のバルク濃度(仕込み濃度)は同程度であるから,

 $C_{\rm W} \sim C_{\rm IL} \tag{5}$ 

式(4), (5) より, 式(3) が成立する条件として

 $A_{\rm W} \ll A_{\rm IL} \tag{6}$ 

となる. つまり界面の金の IL 側, W 側の表面積比が IL 中 とW中の酸化還元種の拡散係数比に反比例する. この条件 より Fig. 1(a)のように粘度の高い IL 側の表面積が増加 する方向に金が成長すると考えられる.一方で拡散係数が Wと同程度であるジクロロメタン (DCM)をILの比較対 象として用いると,DCM|Wを成す2液体の粘度が同程度 であることからDCM 側とW側,双方の金の表面積も同程 度になる.結果として異方成長は起こらず,Fig.1 (b)の ような等方的な成長が起きると考えられる.以上の生成機 構による構造予測は先に報告した著者らの実験結果(後 述)と一致する<sup>11)</sup>.

異方性の高い金ナノ構造が生成するもう一つの理由とし て IL 構成イオンの金表面への吸着によるキャッピングが 考えられる.金ナノロッド合成において界面活性剤である CTAB を用いると金表面が CTAB (CTA<sup>+</sup>と Br<sup>-</sup>)によって キャッピングされ金が異方成長することが知られており<sup>1)</sup> 界面活性能を持つ IL 構成イオンでも同様の機能が発現す る可能性がある.今回,著者らは上記の2液の粘度差及び IL 構成イオンキャッピングによる異方成長を検討するた めに,増粘 DCM |W 界面や疎水性 IL の DCM 溶液 |W 界面 において金の析出実験を行った.結果,異方性の高い金ナ ノ構造の合成には液液界面を成す2液の大きな粘度差と IL 構成イオンの金表面へのキャッピングの二つが重要である ことが分かった.

### 2 実 験

IL は既報のとおりに合成<sup>24)</sup>と精製<sup>25)26)</sup>を行った trioctylmethylammonium bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide {TOMAC<sub>4</sub>C<sub>4</sub>N, 粘度 η = 2000 mPa⋅s (25 ℃)} を採用した. TOMAC<sub>4</sub>C<sub>4</sub>N は IL の中でも特に疎水性が高く, W と相分 離するだけでなくその IL | W 界面を十分に電気化学的に分 極させる事が可能である<sup>24)26)</sup>.Wに 10 mM HAuCl<sub>4</sub>(島津 製作所製)を,ILに40 mmol kg<sup>-1</sup>の還元剤 tri-*p*-tolylamine (TPTA) (TCI Co.) を溶かした. 生成した金ナノ構造を回 収して走査型電子顕微鏡 (SEM) などの分析が可能な物質 量を得るために必要な濃度の絶対値を決め、また、酸化還 元反応の化学量論比1:3に近くなるよう,濃度比を決めた (10:40/1.28~1:3, neat な TOMAC<sub>4</sub>C<sub>4</sub>N の密度<sup>24)</sup>:1.281 g cm<sup>-3</sup>). 濃度比を 10 倍, もしくは 1/10 にする実験も行っ たが、生成する構造に変化はなかった. これらの液体を内 径12 mmのガラス管中に入れIL|W界面を形成してから室 温で3日以上静置した. IL|W界面に析出した金を,メタ ノール分散及び遠心沈降をくり返して洗浄した. この洗浄 の際に構造が変わるのではないか、という懸念があるが、 遠心沈降を用いない場合でも SEM で同じ構造が見られて おり、遠心沈降は金ナノ構造に影響を与えない. その他の 影響に関しては, IL |W界面上の金ナノファイバーを in situ かつナノスケールの分解能で確認する方法がなく、構造変 化が無いとは断定できない.しかし, IL|W 界面上の金を in situ ラマン分光分析したところ表面増強効果が確認でき



**Fig. 2** (a) (b) Dendritic gold nanofibers prepared at the TOMAC<sub>4</sub>C<sub>4</sub>N |W interface<sup>11)</sup> and (c) gold micro particles prepared at the DCM |W interface<sup>11)</sup>

たので, IL|W 界面に存在している状態で既に SEM に示す ようなナノギャップを持つファイバー構造が発現している と考えられる.

また粘度差や IL が金ナノ構造形成に与える影響を調べ るために DCM (キシダ化学製特級,  $\eta$ =0.43 mPa·s)を油 相に用い,以下の三つの条件の DCM |W 界面においても, 上記の TOMAC<sub>4</sub>C<sub>4</sub>N |W 界面と同様の条件で析出実験を 行った.

1) DCM  $\mathcal{O}\mathcal{A}$  ( $\eta = 0.43$  mPa·s).

 DCM に 0.5 w% ポリ塩化ビニル (PVC, Sigma-Aldrich 製, M<sub>w</sub>=62000) を添加し増粘させたもの (η=150 mPa·s).

3) DCM に (a) 0.01 (b) 0.1 (c) 1 mol kg<sup>-1</sup> TOMAC<sub>4</sub>C<sub>4</sub>N を添加したもの ((a)  $\eta = 0.46$  mPa·s (b)  $\eta = 0.57$  mPa·s (c)  $\eta = 3.1$  mPa·s).

なお, これらの溶液の粘度はすべて 25.0 ℃ でコーンプ レート型粘度計(TV-33, 東機産業製)を用いて 10 rpm で 測定した. 得られた金ナノ構造を SEM で分析した.

## 3 結果と考察

# 3·1 TOMAC<sub>4</sub>C<sub>4</sub>N|W界面での析出実験

Fig. 2(a)(b)はTOMAC<sub>4</sub>C<sub>4</sub>N|W界面に析出した金ナ ノ構造である<sup>11)</sup>. 生成した金ナノ構造は金の単体であ り<sup>11)</sup>,樹枝状構造とファイバー構造を持つ,樹枝状金ナノ ファイバーであった. このような異方性の高い金ナノ構造 は液液界面を成す2液の大きな粘度差によるFig.1(a)の 生成機構から予想される構造と矛盾しない. 金ナノファイ バーの直径は約200 nm であった。先端部分の樹枝状構造 は IL 構成イオンにより金表面がキャッピングされた結果 だと考えられる. この構造は IL 中の Zn 電極表面上で Au が樹枝状に析出した構造と類似している27). ナノファイ バーは金の繊維が束ねられて構成されているが先端ではほ どかれている. これにはIL構成イオンによる静電遮蔽効果 が関係していると考えられる.水中でのデバイ長は例えば 0.1 M HCl aq 中では約1 nm であるのに対して, IL 中では デバイ長は約0.1 nm である.よって金ナノファイバーが W中に存在する時は金の繊維同士が静電反発によって反 発し合いほどかれているが、ナノファイバーがILに入るこ



**Fig. 3** Gold nanostructure prepared at the DCM(PVC) |W interface

とによって IL の静電遮蔽効果で繊維どうしの反発力が弱 まり、繊維同士の距離が短くなることで金ナノファイバー が束ねられたと考えられる.

## 3・2 DCM | W 界面での析出実験

Fig. 2 (c) は DCM | W 界面に析出した金ナノ構造であり, 粒径 5 µm ほどの針状のマイクロ粒子が析出していること が分かる<sup>11)</sup>. この系においては DCM と W の粘度がほぼ等 しいことから異方成長は起こらず (Fig. 1 (b)), また IL 構 成イオンの金表面へのキャッピングがないために樹枝状の 構造が発現しないものと考えられる. 針状の構造が得られ た理由は, W 中の拡散係数が大きいことから拡散層が十分 に広がり,金ナノ構造の先端で選択的に金属析出がおこっ たためと考えられる.

#### 3·3 DCM(PVC)|W界面での析出実験

液液界面を成す 2 液の粘度差が異方成長に与える影響を 調べるために PVC 添加により DCM を増粘させた DCM(PVC) |W 界面における金の析出実験を行った.得ら れた構造を Fig. 3 に示した.DCM(PVC) |W 界面において も TOMAC<sub>4</sub>C<sub>4</sub>N |W 界面(Fig. 2 (a) (b))のように異方性 の高い構造が得られた.これは 2 液の粘度( $\eta_{DCM(PVC)}$ :  $\eta_{W}$ = 150:0.9)の大きな違いにより金の表面積が DCM 側に 増加した結果と考えられる.異方成長が見られる部分の平 均径は 100 nm であり,樹枝状の構造は見られなかった. 樹枝状構造が見られなかったのは,IL 構成イオンの金表面



**Fig. 4** Gold nanostructures prepared at the DCM(IL) |W interface with the TOMAC<sub>4</sub>C<sub>4</sub>N concentration of (a) 0.01 mol kg<sup>-1</sup>, (b) 0.1 mol kg<sup>-1</sup>, (c) 1 mol kg<sup>-1</sup> in DCM

へのキャッピングがなくなる事で,IL構成イオンによる キャッピングで保護されていない結晶面のみでの成長が起 きず,金表面すべてが反応箇所となったためだと考えられ る.

#### 3・4 DCM(IL) | W 界面での析出実験

IL 構成イオンのキャッピングが異方成長に与える影響 を調べるために DCM に IL を溶解させた DCM(IL) | W 界面 における金の析出実験を行った. その構造を Fig. 4 (a)~ (c) に示した. 結果, TOMAC<sub>4</sub>C<sub>4</sub>N の濃度が (a) 0.01 mol  $kg^{-1}$  ( $\eta = 0.46 \text{ mPa} \cdot s$ ), (b) 0.1mol  $kg^{-1}$  ( $\eta = 0.57 \text{ mPa} \cdot s$ ) では異方成長は起こらず、(c)の1 mol kg<sup>-1</sup> DCM(IL) (η=3.1 mPa·s) でのみ異方性の高い金ナノ構造が析出し た. (c) の  $1 \mod kg^{-1}$ の場合には、その粘度は水と同程度 であるにもかかわらず TOMAC<sub>4</sub>C<sub>4</sub>N|W 界面に析出した樹 枝状金ナノファイバー(Fig.2(b))と類似した構造を持つ 金ナノファイバーが析出した. このことからIL構成イオン にも異方成長を促進する作用があることが示唆された. し かしながら樹枝状構造は観察されなかった.これは、DCM の存在により TOMAC<sub>4</sub>C<sub>4</sub>N の界面構造がより柔軟になり、 十分なキャッピングが行われなかったためだと考えられ る. このことから、樹枝状構造の発現には IL が界面に形成 する微視的構造28)~30)が重要である考えられる.

#### 4 結 言

疎水性 IL |W 界面にて自発的に生成する樹枝状ナノファ イバーの生成理由について検討した.異方性の高い金ナノ 構造には液液界面を成す2液の粘度差と IL 構成イオンの キャッピングが作用していることが明らかとなった.また 樹枝状構造の発現には IL 構成イオンによる界面構造が必 要であることが示唆された.

#### 謝 辞

本研究は科研費(26410149, 26248004)及び服部報公会の援助のもと行われた.

## 文 献

- 1) S. E. Lohse, C. J. Murphy: *Chem. Mater.*, **25**, 1250 (2013).
- N. Li, P. Zhao, D. Astruc : Angew. Chem. Int. Ed., 53, 1756 (2014).
- M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. Schiffrin, R. Whyman : J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994, 801.
- Y. Cheng, D. Schiffrin : J. Chem. Soc., Faraday Trans., 92, 3865 (1996).
- 5) C. Johans, R. Lahtinen, K. Kontturi, D. Schiffrin : J. *Electroanal. Chem.*, **488**, 99 (2000).
- R. A. W. Dryfe : Phys. Chem. Chem. Phys., 8, 1869 (2006).
- A. Trojànek, J. Langmaier, Z. Samec : J. Electroanal. Chem., 599, 160 (2007).
- 8) R. A. W. Dryfe, A. Uehara, S. G. Booth : *Chem. Rec.*, **14**, 1013 (2014).
- 9) V. V. Agrawal, G. U. Kulkarni, C. N. R. Rao : J. Colloid Interface Sci., 318, 501 (2008).
- 10) T. Soejima, M. Morikawa, N. Kimizuka : *Small*, 5, 2043 (2009).
- N. Nishi, T. Kakinami, T. Sakka: Chem. Commun., 51, 13638 (2015).
- 12) N. V. Plechkova, K. R. Seddon : *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 123 (2008).
- 13) J. P. Hallett, T. Welton: Chem. Rev., 111, 3508 (2011).
- 14) M. V. Fedorov, A. A. Kornyshev: Chem. Rev., 114, 2978 (2014).
- J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, R. D. Rogers : *Chem. Commun.*, 1998, 1765.
- 16) T. Kakiuchi, N. Tsujioka : *Electrochem. Commun.*, 5, 253 (2003).
- 17) H. Katano, H. Tatsumi : Anal. Sci., 19, 651 (2003).
- 18) T. Kakiuchi, N. Tsujioka, K. Sueishi, N. Nishi, M. Yamamoto : *Electrochemistry*, **72**, 833 (2004).
- 19) Z. Samec, J. Langmaier, T. Kakiuchi : *Pure Appl. Chem.*, **81**, 1473 (2009).
- 20) M. Mezger, H. Schröder, H. Reichert, S. Schramm, J. S. Okasinski, S. Schöder, V. Honkimäki, M. Deutsch, B. M. Ocko, J. Ralston, M. Rohwerder, M. Stratmann, H. Dosch: *Science*, 322, 424 (2008).
- N. Nishi, Y. Yasui, T. Uruga, H. Tanida, T. Yamada, S. Nakayama, H. Matsuoka, T. Kakiuchi : *J. Chem. Phys.*, **132**, 164705 (2010).
- 22) T. Torimoto, T. Tsuda, K.-i. Okazaki, S. Kuwabata :

Adv. Mater., 22, 1196 (2010).

- 23) F. Scholz, U. Hasse : *Electrochem. Commun.*, **7**, 541 (2005).
- 24) N. Nishi, H. Murakami, Y. Yasui, T. Kakiuchi : Anal. Sci., 24, 1315 (2008).
- 25) M. J. Earle, C. M. Gordon, N. V. Plechkova, K. R. Seddon, T. Welton : *Anal. Chem.*, **79**, 758 (2007).
- 26) Y. Yasui, Y. Kitazumi, R. Ishimatsu, N. Nishi, T. Kakiuchi : *J. Phys. Chem. B*, **113**, 3273 (2009).
- 27) Y. Qin, Y. Song, N. Sun, N. Zhao, M. Li, L. Qi : *Chem. Mater.*, **20**, 3965 (2008).
- 28) Y. Yokota, T. Harada, K. Fukui : Chem. Commun., 46, 8627 (2010).
- 29) N. Nishi, J. Uchiyashiki, R. Oogami, T. Sakka: *Thin Solid Films*, **571**, 735 (2014).
- N. Nishi, T. Uruga, H. Tanida : J. Electroanal. Chem., 759, 129 (2015).

Preparation of Dendritic Gold Nanofibers Using a Redox Reaction at the Interface between an Ionic Liquid and Water: Correlation between Viscosity and Nanostructure

Tatsuya KAKINAMI<sup>1</sup>, Naoya NISHI<sup>\*1</sup>, Ken-ichi AMANO<sup>1</sup> and Tetsuo SAKKA<sup>1</sup>

\* E-mail : nishi.naoya.7e@kyoto-u.ac.jp

<sup>1</sup> Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 615-8510

(Received November 11, 2015; Accepted January 28, 2016)

We recently found that dendritic gold nanofibers are formed by a redox reaction at the interface between water (W) and trioctylmethylammonium bis(nonafluorobutanesulfonyl) amide, a hydrophobic ionic liquid (IL) [N. Nishi, T. Kakinami, T. Sakka: *Chem. Commun.*, **51**, 13638 (2015)]. The formation of such a highly anisotropic structure at the IL|W interface is likely to be achieved due to the viscosity difference of the two liquids, considering a proposed mechanism [F. Scholz, U. Hasse: *Electrochem. Commun.*, **7**, 541 (2005)] in which metal nanostructures grow towards the more viscous liquid phase from the liquid|liquid interface. In this paper, we considered the effect of the viscosity difference of the two liquids on the structure of the gold nanostructures formed at the liquid|liquid interface. We used two kinds of dichloromethane (DCM) solutions for the oil phase: the one thickened with polyvinyl chloride and the other containing the IL with a low viscosity compared with the IL itself. It has been revealed that not only the viscosity difference of the two liquids, but also the existence of the IL-ions in the DCM solution promote an anisotropic growth of Au at the liquid|liquid interface.

*Keywords*: electrodeposition; ionic liquid | water interface; oil | water interface; nanowire; nanoparticle.