

「イオン液体のソフト液液界面で成長する金属ナノファイバー」

西 直哉

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 京都市西京区京都大学桂

075-383-2491

nishi.naoya.7e@kyoto-u.ac.jp

要旨（300字以内）

イオン液体－水二相系は、従来の油－水二相系に代わる新奇な液液二相系として応用が期待されている。本解説では、イオン液体と水との間のソフト液液界面を反応場として、金属ナノ構造を形成させる研究を紹介する。イオン液体 | 水界面という二次元反応場で空間選択的に金属イオンを還元して金属を析出させると、生成する金属ナノ構造は一次元的な構造を持つナノファイバーとなる。その反応系および反応メカニズムを概説する。

キーワード（3-6 個）

イオン液体、液液界面、金属ナノ構造、酸化還元、電子移動、イオン移動

1. はじめに

イオン液体 (IL) とは、常温付近で液体となる低融点の塩 (えん) であり、カチオンとアニオンのみから構成される。塩が溶媒に溶解した電解質溶液とは異なり、IL は溶媒分子を含まないにもかかわらず液体として存在する。IL の特長として、広い温度範囲で液体であること、揮発性が無視できるほど低いこと、従って難燃性であること、熱的・化学的・電気化学的に安定であること、それ自体がイオン伝導性を持つこと、イオン構造デザインにより物理化学的性質をチューニングできること、がある。このイオンのみからなり溶媒分子を含まない IL は、水 (第一) ととも有機溶媒 (第二) と異なる「第三の溶媒」として、基礎科学的・応用科学的な見地から注目されている。

種々の分野において有機溶媒の IL への置換が試みられている。IL－水 (W) 二相系も、従来の油－水二相系に代わる新奇な液液二相系として注目されており、液液抽出[1-6]、二相合成[7,8]、イオン選択性電極[9-13]、塩橋[14,15]への応用が報告されている。本解説では、IL | W 界面を反応場として金属ナノ構造を形成する筆者らの研究[16-18]を紹介する。これは油水界面を反応場として金属ナノ粒子を生成する研究[19-21]を参考に始めたものだが、IL | W 界面において生成したのは、一次元的な構造を持つナノファイバーであった。

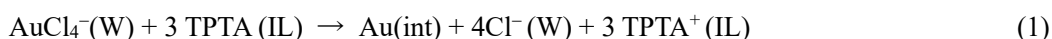
2. IL | W 界面における Au ナノファイバー生成

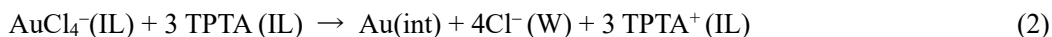
2-1. 反応系

図1に、用いた疎水性 IL の構造を示す。この IL は非常に疎水性であり、水と混じり合わないだけでなく、IL 構成イオンが W に移動しない IL|W 界面の界面電位差の領域（すなわち電位窓）を、500 mV の幅で有する[22]（図4 b 破線）。IL|W 界面における電位窓は、電極系において溶媒や電解質が分解しない電位幅である電位窓と同様の概念であり、その範囲内で界面電位差を任意に制御でき、溶存種由来の電荷移動（IL|W 界面の場合には電子移動およびイオン移動）を引き起こすことができる。筆者らはさらに IL|W 界面の電位窓の広い疎水性 IL も開発している[23-25]が、融点・粘度・合成の容易さの観点から、図1の IL を疎水性 IL のベンチマークとしてこれまでの IL|W 界面研究に用いてきている。

金属を析出させるには、金属イオンを還元させる、つまり、金属イオンに電子を供給する必要がある。電極系であれば、電極が電子を供給できる。電極がない場合には、還元剤が電子を供給する。金属イオンと還元剤が液バルクで出会うと、還元剤から金属イオンへの電子移動が起こる（もちろん速度論的に熱力学的に都合が良ければ）。では、どうすれば、IL バルクでも W バルクでもなく、IL | W 界面のみを金属析出の反応場にできるだろうか？ 金属イオンと還元剤とのあいだでおこる電子移動が IL | W 界面でのみ起こるようにすればよい。簡単には、金属イオンが片方の相にのみ存在し、還元剤がもう片方の相にのみ存在すれば、界面でのみ反応が起こると考えられる。

筆者らが IL | W 界面で Au ナノファイバーを生成させている反応系を図2に示す。金属イオンとして AuCl_4^- を W に、還元剤として tri-p-tolylamine (TPTA) を IL に、それぞれ溶解している。この物質選択は、Dryfe らが油水界面において Au ナノ粒子の作成を試みた系と同じである（彼らは AuCl_4^- も TPTA も油相に溶解させている）[21]。TPTA は非常に疎水性（1-オクタノール-水二相系での分配比 P の見積値は $\log P = 8.18$ [26]）であり、W に移動しない。あとは AuCl_4^- が親水性であれば良いのだが、実は AuCl_4^- はそれほど親水性ではないことが2-3節で述べる IL | W 界面の電気化学実験によりわかっている。IL|W 界面の界面電位差（IL に対する W の電位）をより負にしていくと、 AuCl_4^- は W から IL にイオン移動する（図4 b 実線）。4節で述べるように、この W から IL への AuCl_4^- のイオン移動は、電子移動による電流を相殺して自発反応を可能にするだけでなく、界面の IL 側で Au ナノファイバーを形成するための先行反応としても重要である。 AuCl_4^- が IL に移動できるなら、IL に存在する TPTA との間の電子移動は IL|W 界面のみならず IL 中でも起こりそうにも思えるが、そうはならない。そこで重要な働きをするのが AuCl_4^- の還元により放出される副生成物の Cl^- である（図2）。IL | W 界面での電子移動は、 AuCl_4^- が界面の W 側に存在する場合（図2 a）と IL 側に存在する場合（図2 b）に分けて、次の二式のように書ける。





どちらの場合でも、電子移動により Au だけでなく Cl⁻と TPTA⁺が生成していることがわかる。Cl⁻は非常に親水性が高く[27]、Cl⁻が IL ではなく W に放出される場合にのみ、電子移動が熱力学的に実現可能になる。この反応物 TPTA の疎水性と生成物 Cl⁻の親水性が、電子移動の反応領域を IL|W 界面に制約している。ちなみにもうひとつの生成物 TPTA⁺は安定なカチオンラジカルであり[28]、電荷を帯びているので TPTA よりも疎水性は弱いと予想される。しかし、自発反応の進行時に、生成した TPTA⁺により IL が濃青色を呈するのに対し、W にはそのような呈色は見られないため、TPTA⁺は W に移動していない。

2-2. 自発反応と得られる Au ナノファイバーの構造

さて、W に AuCl₄⁻を、IL に TPTA をそれぞれ仕込み、二液相を接触させると、自発反応が進行し、数分で IL|W 界面の IL 側が青くなる。この呈色は TPTA⁺によるものであり電子移動（式(1)もしくは式(2)）が進行していることを意味している。さらに待つと、数十分で IL|W 界面がまだらに黒くなる。これは IL|W 界面で Au のナノ構造が形成しているためである。ちなみに、金属 Au にもかかわらず金色にならないのは、ナノサイズの構造体がバルクの金属 Au とは異なる光学特性を持っているためである。二日後に黒色の析出物を取り出して SEM 写真を撮った結果を図 3 a と図 3 b に示す。析出物は Au ナノファイバーであり、その直径は数百 nm、長さは数十μm であった。また、ファイバーは束ねられたようなモルフロジーを示しており、先端は樹枝状であった（図 3 b）。対照実験として、有機溶媒であるジクロロメタン（DCM）を IL の代わりに用い、同様の析出実験を行った結果が図 3 c である。DCM|W 界面では Au ナノファイバーは得られず、マイクロサイズの雲丹のような構造体、Au マイクロアーチンが得られた。

2-3. 反応メカニズム：IL|W 界面の電気化学による解析

反応メカニズムを調べるために、IL|W 界面の電気化学を行った。IL、W の両相に電極を挿入し、二つの電極間に電圧を印加することにより IL|W 界面の界面電位差を変化させ、それに伴って IL|W 界面を横切る電子移動・イオン移動を電流として検出することができる。実験の詳細は既報[16,18]を参照してほしい。IL|W 界面を横切る電子移動を測定したのが図 4 a である。このリニアスイープボルタモグラムの、界面電位差（IL に対する W）を正方向に掃引（スイープ）していくと、正電流が観測された。正電流は、図 2 a 左に示すように、電子が IL から W に移動することに対応する。自発反応時には、この電子移動電流は、各液相の電気的中性を乱さないように、反対方向の電流で相殺されなければならない。IL|W 界面を横切るイオン移動を測定したところ、その反対方向の電流が AuCl₄⁻の W から IL へ

のイオン移動によることが分かった。図 4 b にそのリニアスイープボルタモグラムを示している。観測された負電流は AuCl_4^- の W から IL へのイオン移動に対応している。



電子移動(1,2)とイオン移動(3)を、各液相の電気的中性が成り立つように組み合わせると、式(1)と式(3)の組み合わせも式(2)と式(3)の組み合わせも、以下の同じ式になる。



これが、自発反応の際に進行している正味の反応である。反応(4)の左辺と右辺で、各相の電荷数が変化せず、電気的中性を保ちながら自発反応が進行していることがわかる。図 4 c は、電子移動とイオン移動の両方が起こる系でのボルタモグラムであり、 -400 mV で電子移動による正電流とイオン移動による負電流が釣り合っ、正味の電流がゼロになっている。自発反応時には、界面電位差はこの状態になっていると考えられる。

3. IL | W 界面における Au とポリマーのコンポジットの生成

還元剤として、TPTA の代わりに酸化重合するオリゴマーを IL に溶解させることで、Au とポリマーのコンポジットを作成することも可能である。本解説では、Au とポリチオフェンのヤヌス型コンポジットを紹介する。ヤヌスとはローマ神話に登場する神であり、二つの顔を持っている。ヤヌス神にちなんで、表裏二面性を持つ構造をヤヌス型の構造と呼ぶ。

TPTA の代わりにテルチオフェン（チオフェンモノマーの 3 量体）を用いて得られた析出物の SEM 写真を図 5 に示す。析出物はポリチオフェンプレートであり、その表面に Au が付着していた。ポリチオフェンプレートには二種類の表面モルフォロジーが観察された（図 5 a と図 5 b）。片方の面はフラットであり、その表面には Au マイクロアーチンが付着していた（図 5 a）。もう片方の面は、花びら状構造を持ち、この表面には Au ナノファイバーが付着していた（図 5 b）。IL|W 界面で生成したコンポジットが二種類の面を持つということから、界面の IL 側と W 側でそれらのモルフォロジーが発現すると考えられる。コンポジットのどちらの面が IL|W 界面においてどちらの液相を向いているかを決定するために、配向を固定して SEM 観察することを考えた。融点が室温よりも高い別の IL を用い、その融点よりも高い温度で液液二相系として IL|W 界面にコンポジットを生成させ、その後、室温に戻すことで IL を固化させてコンポジットの配向を固定した。W を取り除き、固化した IL 上のコンポジットを SEM 観察した。その結果、図 5 a のフラットなポリチオフェンプレート面と Au マイクロアーチンのモルフォロジーのみが観察された。よって、図 5 a は W 側、図 5 b は IL 側を向いていることが確かめられた。図 5 の inset にはそのことを示す模式

図が描かれている。他にも、図 4 と同様の電気化学測定や、反応過程でのコンポジットの構造観察も行っているがここでは省略する。

4. 考察

3 節での、Au マイクロアーチンは W 側、Au ナノファイバーは IL 側というコンポジット生成系での実験事実は、2 節の TPTA 還元系の考察材料にもなる。IL|W 界面での TPTA 還元系でも Au ナノファイバーが得られたことから、 AuCl_4^- は、界面の IL 側で還元されていると考えられる (図 2 b)。初期段階では AuCl_4^- は W にしか存在しないが、Au の核生成などの電子移動が進むにつれて、同時に進む AuCl_4^- の W から IL へのイオン移動により、界面の IL 側にも AuCl_4^- が存在するようになる。この IL の粘度は非常に高い (25°C で水の 2200 倍 [22]) ので、界面の IL 側に移動した AuCl_4^- は IL バルクに拡散していかず、界面領域に濃縮される。その濃縮比率は、一次元の半無限線形拡散と界面の両側でのフラックス一定条件から考えると両相の粘度比の平方根で表され、40 倍にも達する。一方で界面の W 側では、電子移動およびイオン移動により AuCl_4^- は枯渇するだろう。従って、 AuCl_4^- が界面の W 側から反応する電子移動 (図 2 a) よりも、界面の IL 側から反応する電子移動 (図 2 b) が優先的に起こるだろう。

IL ではなく有機溶媒の DCM を用いた場合には、Au ナノファイバーではなく、Au マイクロアーチンが得られている (図 3 c)。この構造は、Au ポリマーコンポジットの W 側で見られたもの (図 5 a) と類似しており、DCM|W 界面での TPTA 還元系でも Au の析出は界面の W 側で起こっていると考えられる。DCM の粘度は水よりむしろ小さく (25°C で水の 0.46 倍)、W から界面の DCM 側に移動した AuCl_4^- は DCM バルクに拡散してしまい、濃縮されない。よって、IL|W 界面に比べて DCM|W 界面では、図 2 b よりも図 2 a の過程が起こりやすい状態にある。

生じる疑問のひとつとして、界面の IL 側で析出するとなぜ Au が一次元構造になるのか、がある。Au ナノロッドを作成する際に CTAB などの表面保護剤を用いると、面選択的に CTAB が Au 表面にキャッピングし、析出方向に異方性を持たせられることが知られている [29]。IL 中でも似たようなことが起こっているかもしれない。IL は界面でイオン多層構造を形成することがわかっており、筆者らは図 1 の IL や他の疎水性 IL でもそれを確かめている [30-32]。IL が Au 表面で作るイオン多層構造が、表面保護剤の働きをしていることが考えられる。ただ、面選択的な保護だけだと樹枝状の Au ナノファイバーにならずに表面が滑らかな Au ナノワイヤーになりそうに思う。

一方、上記の粘度比の議論から、水と接する液相の粘度が高ければ一次元構造が得られると予想される。有機溶媒に増粘剤を添加して同様の Au 析出実験を行ったところ、結果は予想どおりで、Au の一次元構造が得られた [17]。しかし、得られたものは、樹枝状の Au ナノファイバーではなく、Au ナノワイヤーであった。このことから、IL の存在が樹枝状構造形

成の要因になっていることが示唆される。

5. おわりに

以上、IL|W 界面という新奇なソフト液液界面を用いると、テンプレートなしに、一次元ナノ構造である Au ナノファイバーが生成できることを紹介した。元素は Au に限らず、これまでに Pt と Pd にも展開できている。このような樹枝状のナノファイバーは、比表面積が大きいことはもとより、樹枝状構造の内部においてホットスポットとなる空隙を有していることから、表面増強ラマン散乱の増強場として期待される。また、そのような空隙を持ちながらも一次元的に安定した導電パスを持っていることから、電極触媒としての応用も期待される。

6. 謝辞

本解説で紹介した研究は、柿並達也 (Au ナノファイバー)・矢島郁実 (Au ポリマーコンポジット) の学生両氏による実験の成果である。また、所属している研究室の作花哲夫教授・天野健一助教からは日々のディスカッションで有意義な助言をいただいている。以上の方々にお礼申し上げる。

7. 文献

- [1] S. Dai, Y.H. Ju, C.E. Barnes, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1999) 1201–1202.
- [2] A.E. Visser, R.P. Swatloski, W.M. Reichert, S.T. Griffin, R.D. Rogers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 3596–3604.
- [3] M.L. Dietz, J.A. Dzielawa, I. Laszak, B.A. Young, M.P. Jensen, *Green Chem.* 5 (2003) 682–685.
- [4] K. Shimojo, M. Goto, *Anal. Chem.* 76 (2004) 5039–5044.
- [5] N. Nishi, H. Murakami, S. Imakura, T. Kakiuchi, *Anal. Chem.* 78 (2006) 5805–5812.
- [6] S.R. Yousefi, F. Shemirani, *Anal. Chim. Acta* 669 (2010) 25–31.
- [7] J.M. Pringle, O. Ngamna, C. Lynam, G.G. Wallace, M. Forsyth, D.R. Macfarlane, *Macromolecules* 40 (2007) 2702–2711.
- [8] K. Yao, W. Lu, X. Li, J. Wang, J. Yuan, *Chem. Commun.* 49 (2013) 1398–1400.
- [9] C. Coll, R.H. Labrador, R.M. Mañez, J. Soto, F. Sancenón, M.-J. Seguí, E. Sanchez, *Chem. Commun.* (2005) 3033–3035.
- [10] P.G. Boswell, E.C. Lugert, J. Rábai, E.A. Amin, P. Bühlmann, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 16976–16984.
- [11] N. Nishi, H. Murakami, Y. Yasui, T. Kakiuchi, *Anal. Sci.* 24 (2008) 1315–1320.

- [12] T. Ohtani, N. Nishi, T. Kakiuchi, *J. Electroanal. Chem.* 656 (2011) 102–105.
- [13] C. Wardak, J. Lenik, *Sensors Actuators B Chem.* 189 (2013) 52–59.
- [14] T. Kakiuchi, T. Yoshimatsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 79 (2006) 1017–1024.
- [15] T. Kakiuchi, *Electrochem. Commun.* 45 (2014) 37–39.
- [16] N. Nishi, T. Kakinami, T. Sakka, *Chem. Commun.* 51 (2015) 13638–13641.
- [17] T. Kakinami, N. Nishi, K. Amano, T. Sakka, *分析化学* 65 (2016) 157–161.
- [18] N. Nishi, I. Yajima, K. Amano, T. Sakka, in press (予定) .
- [19] Y. Cheng, D. Schiffrin, *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.* 92 (1996) 3865–3871.
- [20] A. Trojánek, J. Langmaier, Z. Samec, *J. Electroanal. Chem.* 599 (2007) 160–166.
- [21] Y. Gründer, J. F. W. Mosselmans, S. L. M. Schroeder, R. A. W. Dryfe, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 5765–5773.
- [22] N. Nishi, H. Murakami, Y. Yasui, T. Kakiuchi, *Anal. Sci.* 24 (2008) 1315–1320.
- [23] N. Nishi, S. Imakura, T. Kakiuchi, *Anal. Chem.* 78 (2006) 2726–2731.
- [24] R. Ishimatsu, N. Nishi, T. Kakiuchi, *Chem. Lett.* 36 (2007) 1166–1167.
- [25] Y. Yasui, Y. Kitazumi, H. Mizunuma, N. Nishi, T. Kakiuchi, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 1479–1482.
- [26] Calculated using Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02
- [27] J. Koryta, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 445–452.
- [28] E. T. Seo, R. F. Nelson, J. M. Fritsch, L. S. Marcoux, D. W. Leedy, R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 3498–3503.
- [29] S. E. Lohse, C. J. Murphy, *Chem. Mater.* 25 (2013) 1250–1261.
- [30] N. Nishi, Y. Yasui, T. Uruga, H. Tanida, T. Yamada, S. Nakayama, H. Matsuoka, T. Kakiuchi, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 164705.
- [31] N. Nishi, T. Uruga, H. Tanida, T. Kakiuchi, *Langmuir* 27 (2011) 7531–7536.
- [32] N. Nishi, T. Uruga, H. Tanida, *J. Electroanal. Chem.* 759 (2015) 129–136.

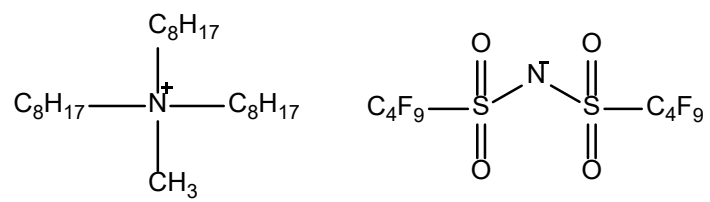


図 1. 本稿で紹介する IL を構成するカチオン・アニオンの構造.

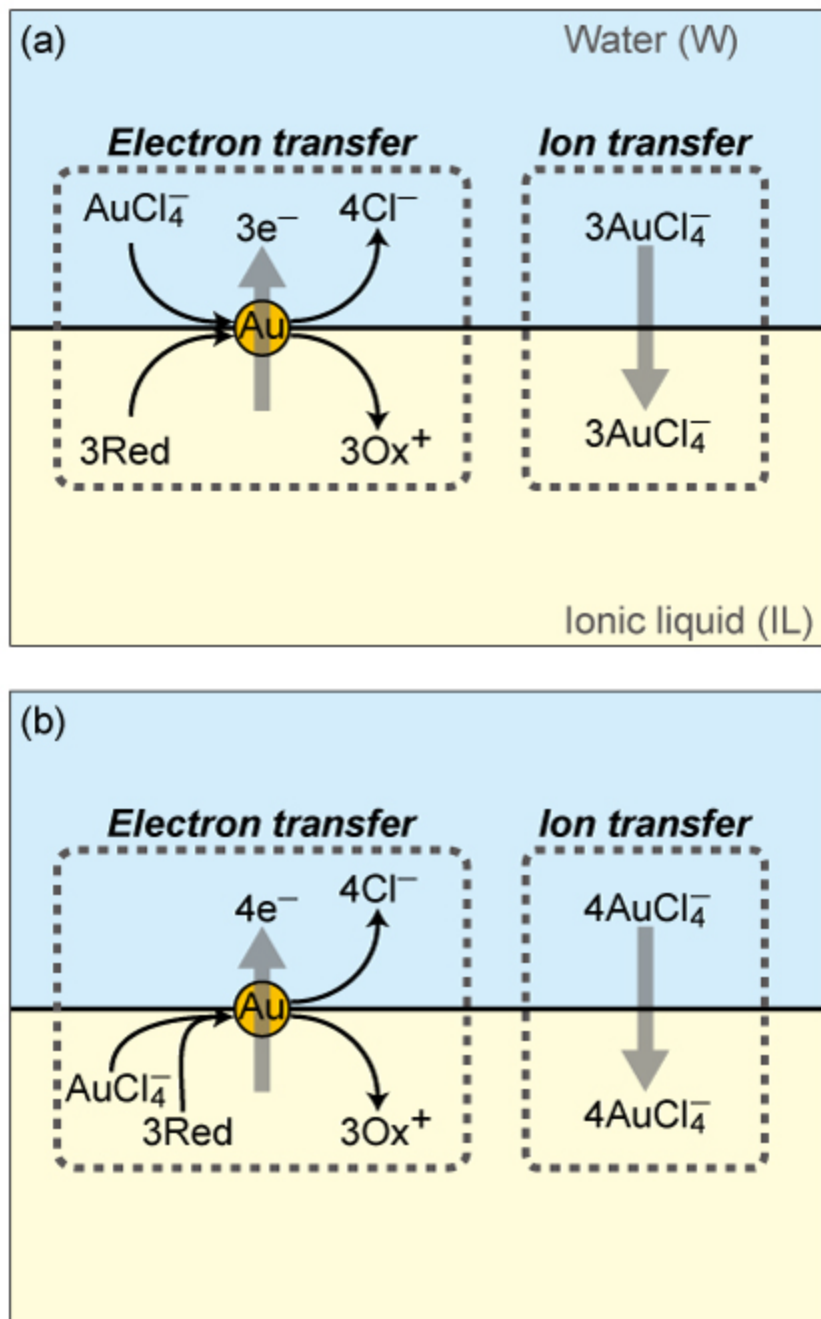


図 2. IL|W 界面で起こる電子移動とイオン移動. (a)初期、(b)初期以降. どちらも正味の反応式は同じになる. 界面を横切って移動する正味の電荷はゼロであり、自発的に反応が進行する.

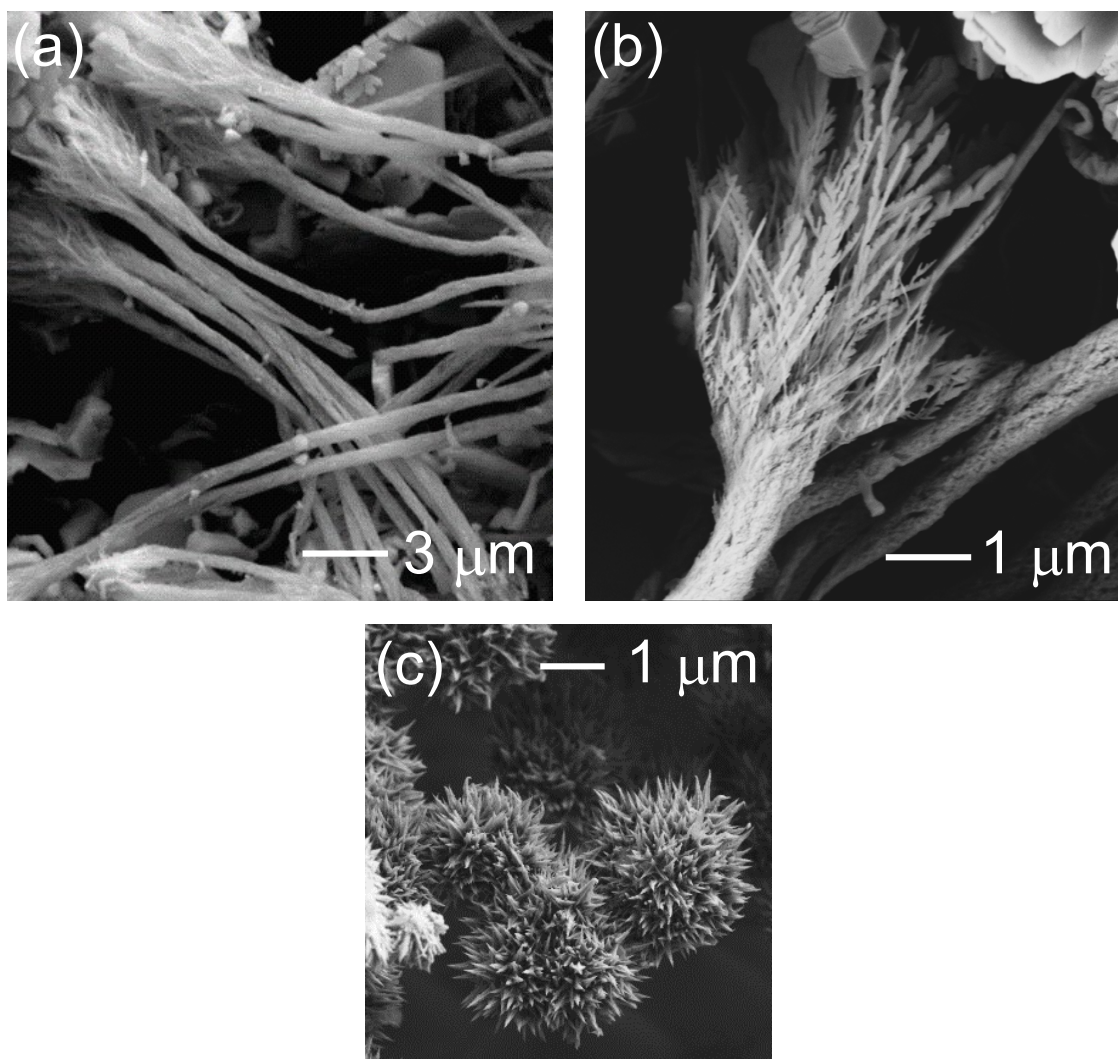


図 3. (a,b) IL|W 界面で自発的に生成した Au ナノファイバーの SEM 写真. (c)は IL ではなく有機溶媒を用いた DCM|W 界面での結果. 文献 1 6 より許可を得て転載.

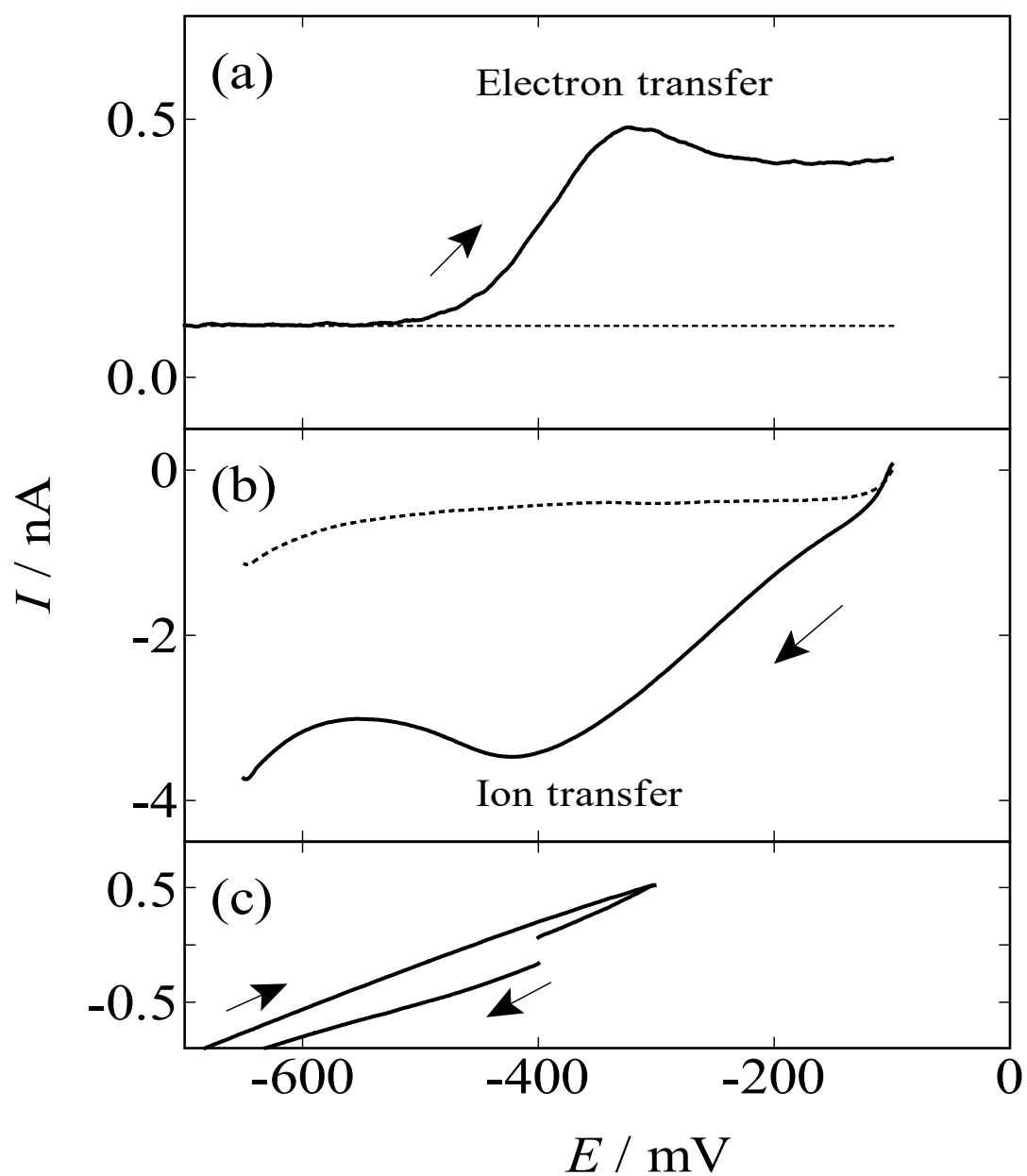


図4. (a)電子移動,(b)イオン移動のリニアスイープボルタモグラム(実線). 点線は残余電流によるベースライン. 掃引速度: 0.1 V s^{-1} . (c)は電子移動とイオン移動の両方が起こる場合.

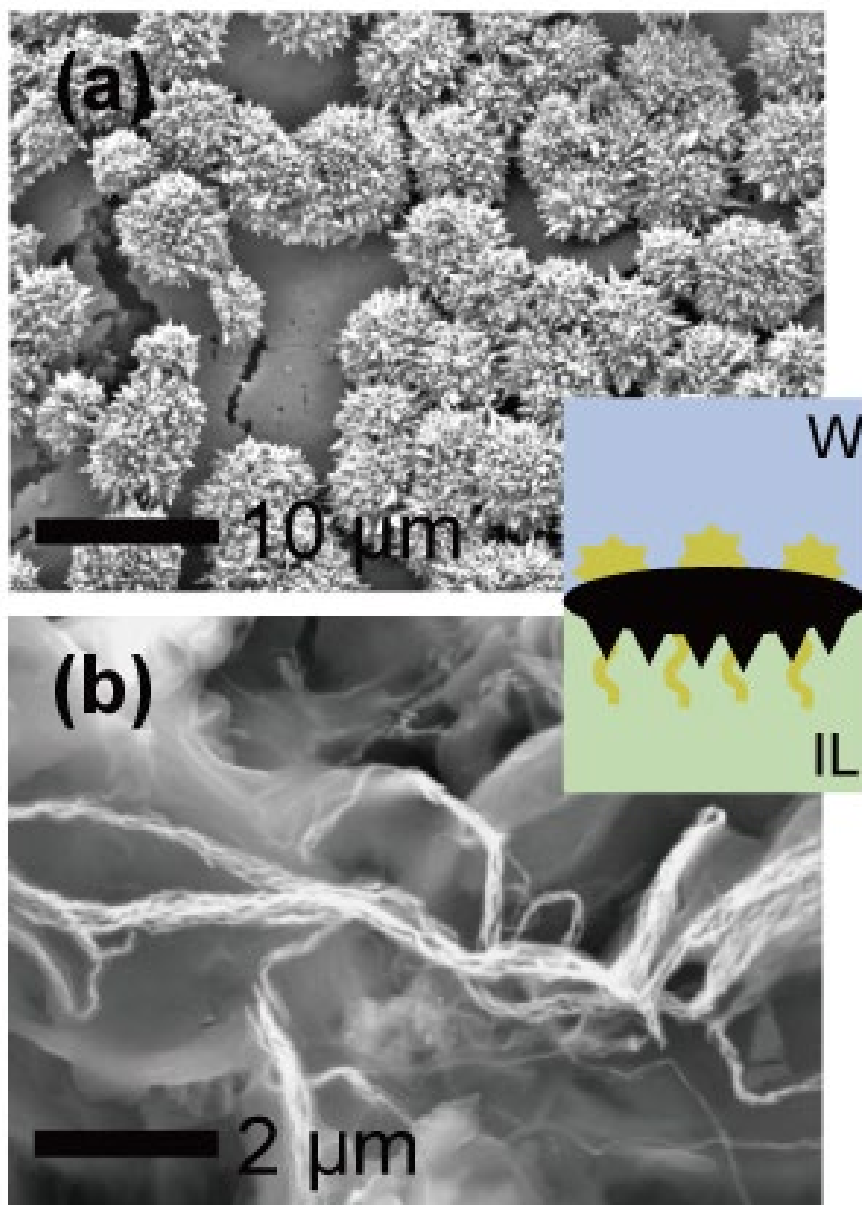


図5. ヤヌス型 Au ポリチオフェンコンポジットの SEM 写真. (a) W 側ではフラットなポリチオフェン面に Au マイクロアーチンが付着した構造、(b)IL 側では花びら状構造を持つポリチオフェン面に Au ナノファイバーが付着した構造を示す. inset はその模式図. 文献18より許可を得て転載. (予定)