

ノ ー ト

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¹, 西 直哉^{*1}, 天野 健一¹, 作花 哲夫¹

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¹⁾²⁾。

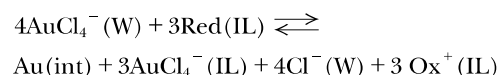
油水二相系での金イオンの還元を利用する金ナノ構造の生成はBrust法³⁾確立後より盛んに研究が行われている。一方の液相にのみ可溶の金イオンを溶かし、もう片方の液相にのみ可溶の還元剤を溶かすことによって反応場を油水界面という異方的な場に制限することができる⁴⁾。このような油水界面における金の還元析出は、金イオンと還元剤の組み合わせによって、自発反応もしくは液液界面の界面電位差を制御することによって進行する反応とに分類され、後者では析出速度を電位制御により調節可能という特長がある^{5)~8)}。代表的な金ナノ構造はナノ粒子であるが、より複雑な金ナノ構造を油水界面を反応場として合成した報告例もある。Rao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⁹⁾。SoejimaらはtetrabutylammoniumとAu(OH)₄⁻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¹⁰⁾。

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¹¹⁾。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^{12)~14)}。疎水性ILは水と混じり合わず、IL | W二相系を成す¹⁵⁾。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¹⁶⁾¹⁷⁾。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¹⁸⁾¹⁹⁾。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²⁰⁾²¹⁾、凝集を防いでいるためと考えられる²²⁾。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²³⁾。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。

AuCl₄⁻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¹¹⁾。



ここでintは界面であり、Ox⁺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AuCl₄⁻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。AuCl₄⁻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、

$$J_i \propto A_i \times C_i \times D_i \quad (1)$$

と表せる。ここでiはWもしくはILであり、A_iは界面に存在する金のW側またはIL側の表面積、C_iはW中の

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

¹ 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

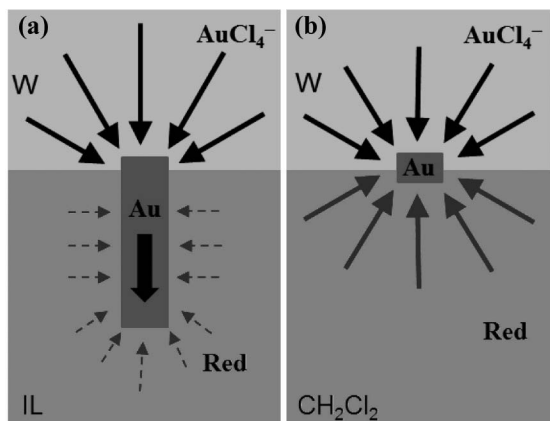


Fig. 1 Schematic diagram of the growth of Au nanostructures (a) at the TOMAC₄C₄N|W interface and (b) at the DCM|W interface

AuCl₄⁻またはIL中のRedのバルク濃度、 D_i はW中のAuCl₄⁻またはIL中のRedの拡散係数である。上で述べたように、AuCl₄⁻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

$$J_w = J_{IL} \quad (2)$$

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

$$\frac{J_w}{J_{IL}} = \frac{A_w C_w D_w}{A_{IL} C_{IL} D_{IL}} = 1 \quad (3)$$

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²⁴⁾）

$$D_w \gg D_{IL} \quad (4)$$

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、

$$C_w \sim C_{IL} \quad (5)$$

式(4), (5)より、式(3)が成立する条件として

$$A_w \ll A_{IL} \quad (6)$$

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¹¹⁾。

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⁺とBr⁻）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¹⁾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は既報のとおり合成²⁴⁾と精製²⁵⁾²⁶⁾を行った trioctyl-methylammonium bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide [TOMAC₄C₄N, 粘度 $\eta = 2000$ mPa·s (25℃)] を採用した。TOMAC₄C₄N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²⁴⁾²⁶⁾。Wに10 mM HAuCl₄（島津製作所製）を、ILに40 mmol kg⁻¹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TOMAC₄C₄Nの密度²⁴⁾:1.281 g cm⁻³)。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、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

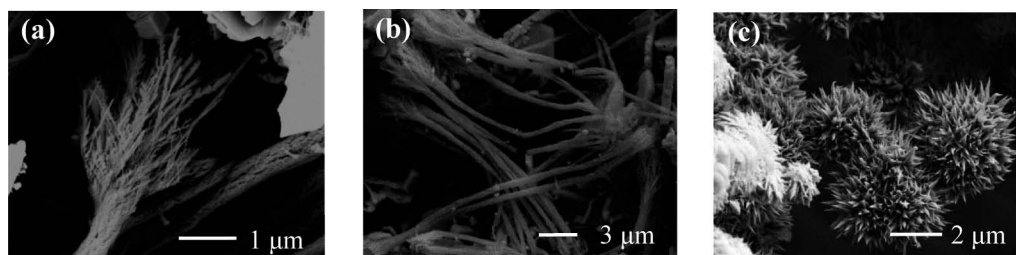


Fig. 2 (a) (b) Dendritic gold nanofibers prepared at the $\text{TOMAC}_4\text{C}_4\text{N}|W$ interface¹¹⁾ and (c) gold micro particles prepared at the $\text{DCM}|W$ interface¹¹⁾

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, $\eta = 0.43 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) を油相に用い, 以下の三つの条件の $\text{DCM}|W$ 界面においても, 上記の $\text{TOMAC}_4\text{C}_4\text{N}|W$ 界面と同様の条件で析出実験を行った。

- 1) DCM のみ ($\eta = 0.43 \text{ mPa}\cdot\text{s}$).
- 2) DCM に 0.5 w% ポリ塩化ビニル (PVC, Sigma-Aldrich 製, $M_w = 62000$) を添加し増粘させたもの ($\eta = 150 \text{ mPa}\cdot\text{s}$).
- 3) DCM に (a) 0.01 (b) 0.1 (c) 1 mol kg^{-1} $\text{TOMAC}_4\text{C}_4\text{N}$ を添加したもの ((a) $\eta = 0.46 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (b) $\eta = 0.57 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (c) $\eta = 3.1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$).

なお, これらの溶液の粘度はすべて 25.0°C 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 $\text{TOMAC}_4\text{C}_4\text{N}|W$ 界面での析出実験

Fig. 2 (a) (b) は $\text{TOMAC}_4\text{C}_4\text{N}|W$ 界面に析出した金ナノ構造である¹¹⁾。生成した金ナノ構造は金の単体であり¹¹⁾、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

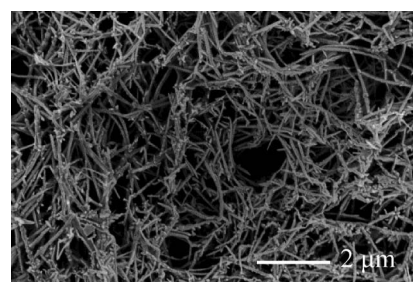


Fig. 3 Gold nanostructure prepared at the $\text{DCM(PVC)}|W$ interface

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 $\text{DCM}|W$ 界面での析出実験

Fig. 2 (c) は $\text{DCM}|W$ 界面に析出した金ナノ構造であり, 粒径 $5 \mu\text{m}$ 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¹¹⁾。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 $\text{DCM(PVC)}|W$ 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 $\text{DCM(PVC)}|W$ 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。 $\text{DCM(PVC)}|W$ 界面においても $\text{TOMAC}_4\text{C}_4\text{N}|W$ 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 ($\eta_{\text{DCM(PVC)}} : \eta_W = 150 : 0.9$) 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

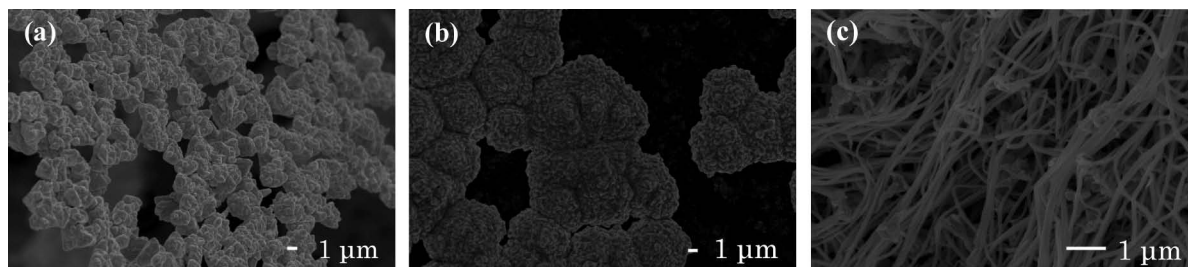


Fig. 4 Gold nanostructures prepared at the DCM(IL)|W interface with the TOMAC₄C₄N concentration of (a) 0.01 mol kg⁻¹, (b) 0.1 mol kg⁻¹, (c) 1 mol kg⁻¹ in DCM

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、TOMAC₄C₄N の濃度が (a) 0.01 mol kg⁻¹ ($\eta=0.46$ mPa·s), (b) 0.1 mol kg⁻¹ ($\eta=0.57$ mPa·s) では異方成長は起こらず、(c) の 1 mol kg⁻¹ DCM(IL) ($\eta=3.1$ mPa·s) でのみ異方性の高い金ナノ構造が析出した。(c) の 1 mol 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 TOMAC₄C₄N|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 TOMAC₄C₄N 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)}が重要であると考えられる。

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).
- 2) N. Li, P. Zhao, D. Astruc : *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 1756 (2014).
- 3) M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. Schiffrin, R. Whyman : *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 801.
- 4) 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).
- 6) R. A. W. Dryfe : *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 1869 (2006).
- 7) A. Trojaneček, 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).
- 11) 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).
- 15) 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).
- 21) 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).
- 30) 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 KAKINAMI¹, Naoya NISHI^{*1}, Ken-ichi AMANO¹ and Tetsuo SAKKA¹

^{*} E-mail : nishi.naoya.7e@kyoto-u.ac.jp

¹ Department of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Katsura, Nishikyo-ku, 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.