



イオン液体／界面活性剤混合系での金属ナノ粒子形成過程の 時間分解 in-situ SAXS/WAXS 解析

原田雅史, 坂田万青
奈良女子大学生生活環境学部

キーワード：イオン液体, 界面活性剤会合体, Pd ナノ粒子, 時分割 SAXS/WAXS, その場測定

1. 背景と研究目的

イミダゾリウム系イオン液体のアルキル鎖長や非イオン性界面活性剤のポリオキシエチレン鎖長を変化させることにより、イオン液体／非イオン性界面活性剤混合系のナノ構造を制御できることが知られている^[1]。また、混合系中で形成されたナノ構造体の小角X線散乱(SAXS)測定から、イオン液体の周期構造や界面活性剤分子会合体のサイズを評価できる^[2]。本測定では、イミダゾリウム系イオン液体中で非イオン性界面活性剤の分子会合体を形成し、時間分解 in-situ SAXS/WAXS 測定を用いて、得られた会合体内部で室温から 433 K の昇温処理により Pd ナノ粒子複合体が形成される過程を追跡し、イオン液体内部の界面活性剤会合体の周期構造や Pd ナノ粒子のサイズの時間変化を評価した。

2. 実験内容

イミダゾリウム系イオン液体([BMIM][BF₄], [BMIM][PF₆], [OMIM][BF₄], [OMIM][PF₆])と非イオン性界面活性剤(Brij-58)を用いた。所定量の界面活性剤を溶解させたイオン液体に金属塩(Pd(acac)₂)を添加後、温度制御装置付き試料ステージに試料セルをセットし、室温から 433 K の昇温過程の変化を、BL8S3にて所定時間ごと in-situ SAXS/WAXS 同時測定を行い、得られた Pd ナノ粒子の粒径や粒径分布の経時変化を追跡した。入射X線波長(λ)は 1.5 Å、露光時間は 18 秒(Pilatus 検出器：カメラ長 = 2 m)および 10 秒(Flat panel：カメラ長 = 0.065 m)とした。

3. 結果および考察

[OMIM][PF₆]/Brij-58/Pd(acac)₂ 混合系を室温から 433 K まで昇温させ、引き続き 433 K で約 15 分間保持させた Pd ナノ粒子コロイドサンプルの SAXS プロファイルを Fig.1 に示す。散乱強度 $I(q)$ は、12 分後(425 K)から 18 分後(433 K)の反応時間で顕著に増大していることから、425 K 以上で Pd(acac)₂ が熱分解し Pd ナノ粒子が形成していると考えられる。また、Pd ナノ粒子を球状と仮定し、球状粒子を散乱モデルとしてフィットすることにより、粒子の粒子直径の時間変化を算出したところ、1.7 nm (6 分後) → 2.2 nm (9 分後) → 2.2 nm (12 分後) → 2.4 nm (15 分後) → 3.6 nm (18 分後) と増大し、それ以降ほとんど変化は見られなかった。今後は、WAXS プロファイルを解析するとともに、cryo-TEM 観察等の結果と照らし合わせて検討を進めていく予定である。

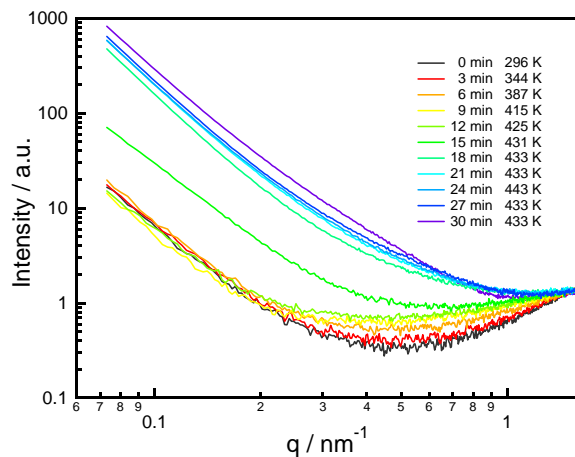


Fig.1. SAXS profiles in the heating process for the colloidal dispersions of Pd nanoparticles ([Pd] = 11.2 mM) in the [OMIM][PF₆]/Brij58 hybrid system.

4. 参考文献

1. R. Rai, S. Pandey, *Langmuir* **30**, 10156-10160 (2014).
2. M. Harada, M. Yamada, Y. Kimura, K. Saijo, *J. Colloid Interface Sci.* **406**, 94-104 (2013).