

水-イオン液体中における CdS ナノ粒子の サイズ制御合成

(和歌山高専・物質工学科) ○林純二郎・井戸本祥・森緑・
山本吉輝

1. 諸言 ナノメートルの大きさのナノ粒子は、サイズが変化するだけで光学的・磁気的性質が大きく変化するという特異な性質を有しており、新規の材料として大変興味を持たれ多くの分野で研究が盛んである。ナノ粒子の物性を決定するサイズの制御法の開発は、その物性を制御するためにも大変重要なものである。また、近年特異な物性を有する液体として注目されているイオン液体は、化学反応場としても大変魅力的である。我々は、親水性イオン液体を反応場として CdS ナノ粒子を合成したところ、イオン液体 (IL) 中の含水量にのみ依存して、安定でかつ再現性の良いサイズ制御合成が行えることをこれまでに示してきた。このサイズ制御は含水量のみに依存し、イオン液体の持つ特異な溶液構造に起因することが我々の実験で示唆された。今回は、含水量によるサイズ制御の機構を検討するために、蛍光プローブを用いて、イオン液体中での水の状態について検討したので報告する。

2. 実験 親水性イオン液体としてリン酸系イオン液体であるトリブチルメチルリン酸-ジメチルリン酸塩(TBMP-DMP: 日本化学工業社製)を用いた。このイオン液体中に CdS の最終濃度 $[CdS]_0$ が 0.8 mM となるように、 $CdCl_2$ 水溶液、と Na_2S 水溶液を加え、イオン液体中の含水量を 0.5–30 wt% となるようにして各サイズの CdS ナノ粒子は合成する。親水性蛍光プローブとしてローダミン B (RhB)、疎水性蛍光プローブとしてペリレンを用いて、イオン液体中の含水量に対する吸光度、蛍光強度を測定した。逆ミセルは、0.33 M となるように AOT(エーロゾル OT)をヘプタンに溶解させた。含水量はカールフィッシャー法で測定した。

3. 結果と考察 これまでに、本 IL 中では、水は凝集して存在しており、形成された CdS NPs は IL の局所的な領域に集合して形成されていることが示されている。ナノ粒子サイズは、IL 中の含水量にのみ依存し、Fig.1-(A)に示すように、含水量が 30 wt%程度までは、含水量の増加に応じてそのサイズは増加するが、30wt %を超すと突然 CdS の黄色沈殿が形成され、もはやナノ粒子は形成されない。このことは、含水量が 30 wt%程度までは、イオン液体の特有の溶液構造を保持し、ナノ粒子合成場としての機能を発現している事を示唆しているように考えられる。”水相“の物性を評価するために、親水性の RhB 水溶液を IL 中での濃度を一定となるようにして添加すると、Fig.1-(B)に示すように、含水量が 30 wt%程度までは、含水量に応じて RhB の吸光度は増加して、その後一定の値を示した。この挙動は、IL 中での CdS NPs 形成のものと大変似通っている。また、Fig.1-(C)に示すように、RhB 水溶液を AOT 逆ミセルへ添加すると、吸光度は w_0 値 ($= [H_2O]/[AOT]$) が 10 程度までは増加し、その後は一定の吸光度を示した。これは、水相のサイズが小さくなるのに応じて RhB が凝集するためと考えられる。これらの事より、合成される CdS NPs の含水量におけるサイズ依存性は、IL 中に形成される”水相の大きさ“が影響しているのではないかと考えられる。

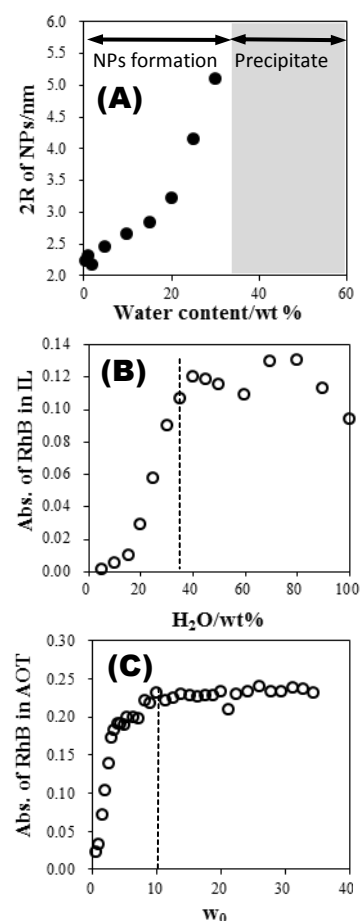


Fig.1 (A) Size dependence of CdS NPs on water content in the IL. Absorbance of Rh B in the IL with various water contents (B) and in AOT reversed micelle solution with various W_0 values (C).

Size-Controlled Synthesis of CdS Nanoparticles in Water-Ionic Liquid Mixed Solution

J. Hayashi, S. Idomoto, M. Mori, Y. Yamamoto

(Wakayama National College of Technology, junjiro@wakayama-nct.ac.jp)

We found the size of CdS NPs can be tuned by changing water content in tributylmethyl phosphonium-dimethylphosphate ionic liquid (TBMP-DMP IL). Our results show the amount of water in the IL determined the size and CdS NPs were synthesized in water aggregated region in the IL. The size of CdS NPs was increased with increasing water content until about 30 wt %, beyond which the yellow precipitate of CdS was suddenly formed. When Rhodamine B (RhB) as a hydrophilic fluorescence probe was added into the IL with various amount of water, the dependency of the absorbance of RhB on water content was very similar to that in CdS NPs formation. These results suggest that the IL retains their specific solution structure until the water content in the IL is within about 30 wt%, so that the water-IL solution provides an effective formation medium for size-controlled CdS NPs.