

1B16

ナノ物質科学に向けたナノクラスタの精密大量合成法の開発

慶大理工 ○角山 寛規

Development of Large-Scale Fine Synthesis Methods for Nanoclusters toward Nano-Materials Science

○Hironori Tsunoyama

Faculty of Science and Technology, Keio University, Japan

【Abstract】 Nanoclusters (NCs) exhibit high potential for functional materials based on their unique, size-specific properties. Toward the NC materials science, two types of nanocluster synthesis methods have been developed. The yield of NCs in the clean dry-physical process was improved by a high-power impulse magnetron sputtering. Ultra-fine microfluidic mixer was developed for an advance in size-selectivity by the uniform reaction field. Two methods were demonstrated for fine synthesis of metal NCs.

【序】 数千個以下の原子で構成されるナノクラスタ (NC) は、組成だけでなく構成原子数によって多様な性質を示し、機能物質科学の発展の上で重要な物質群である。NC のサイズ特異性を活かした物質創製には、サイズ選択的な合成が必要不可欠であり、一般に物理的 (乾式) および化学的 (湿式) 手法が用いられてきた。レーザー蒸発法に代表される乾式法では、清浄かつ局所的に高温の反応場を活かしてフラーレンを始めとする新規物質の探索がなされてきた。しかしながら、その合成量の少なさが物質合成の上で課題となっていた。化学還元法に代表される湿式法では、グラムスケールの合成量が達成できる反面、NC 形成機構が複雑であるために、反応制御に基づく高いサイズ選択性の実現が難しい。本研究では、原子の自己組織化反応の制御に立脚し、乾式および湿式法の課題を解決した NC 精密合成手法の開発を進めた。

【乾式高強度ナノクラスタイオン源】 乾式法の課題である合成スケールを克服するために、高出力インパルスマグネトロンスパッタリング (HiPIMS) に基づく NC 源を開発した (fig. 1) [1,2]。金属ターゲットを陰極とし、アルゴン (Ar) を用いた HiPIMS によって金属原子を生成する。変調パルス型の放電電源を用いることで、最大 20 kW 程度のピーク電力で放電が可能である。生成した金属原子の一部はプラズマ内でイオン化され、会合によって生じるエネルギーをヘリウム (He) ガスとの衝突によって取り除くことで NC イオンへと成長させる。NC イオンは、四重極イオン偏向器によって電荷を選別し、四重極質量分析器 (Q-MS) によってサイズを選別する。Q-MS の下流に電圧を印加した基板を配することで、特定サイズの NC イオンを

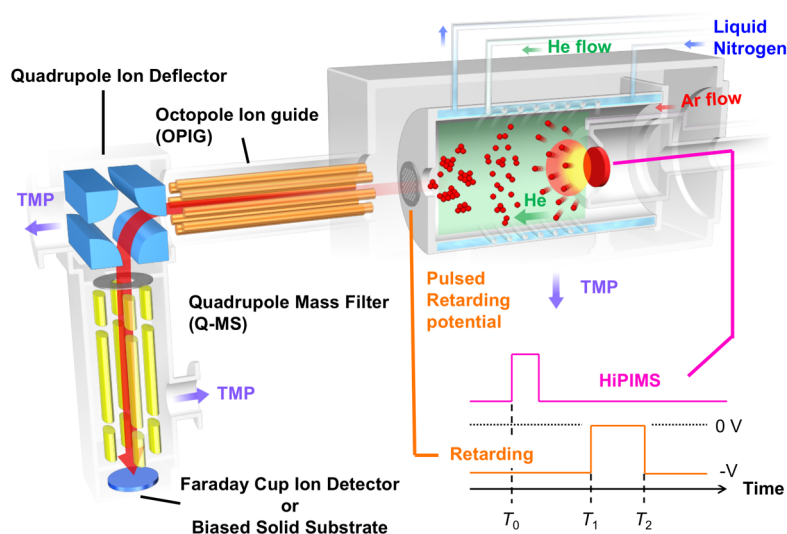


Figure 1. Schematic of intensive, size-selective nanocluster ion source based on HiPIMS. Reproduced from ref. [2] with permission from American chemical society 2013.

基板上にソフトランディングさせる。

【超微細マイクロ流体混合器】 化学還元法に基づく NC 合成においては、前駆体と還元剤溶液の混合における微視的な濃度分布による NC 成長の差異が、サイズ分布を生じる要因となる。そこで、サイズ選択性の向上を目指して、100 μm 以下の流路幅を複数配した超微細マイクロ混合器を開発した (fig. 2) [3]。流路幅 15 μm の楕円混合部において 2 液を層流化し、台形スリット内で層流群を圧縮し、2 液を速やかに混合する (fig. 2b)。砥石による切削によって平滑なチャンネルを形成できたこと、0.4 mm 程度にチャンネルを深くしたことによって、圧力損失の低減し、総流量 32 mL/min 程度の高流量化を達成した。

【気相ナノクラスター源の特徴】

HiPIMS 法によってプラズマ密度を高めたこと、イオン光学系の最適配置によって、従来の 10 倍程度の高強度化を実現した [1]。Fig. 3 に白金 (Pt) NC 負イオンの質量スペクトルを示す。最も強い Pt 7 量体のイオン電流は、20 nA (10^{11} NCs/sec) に到達した。スパッタリングをパルス化し、放電電力や周波数による中性原子密度およびイオン化率の制御性を高めたことにより、直流放電では難しかった、数十量体領域のサイズ制御を可能とした [1,2]。

【マイクロ流体混合器の特徴】

開発したマイクロ流体混合器によって、2 nm 以下の金 (Au) - パラジウム (Pd) 合金 NC を高いサイズ選択性で合成することができた [3]。還元速度が遅いため、バッチ式混合ではサイズ分布の制御が難しい Pd についても、反応温度を最適化することによって単分散 NC を得ることに成功した。この選択合成の結果、AuPd 合金触媒における元素相乗効果をサイズ効果と独立に明らかにすることができた [3]。

講演では、これらの手法を用いた最近の合成研究の成果について述べる。

【謝辞】 本研究は、JST-ERATO 中嶋ナノクラスター集積制御プロジェクトの支援を受けて実施しました。一連の成果は、多くの共同研究者のご協力によって実現できました。とくに中嶋敦教授 (慶大理工)、佃達哉教授 (東大院理)、根岸雄一雄一教授 (東理大理) には研究の契機と有意義な助言を頂きました。装置製作においては、寺寄亨教授 (九大院理)、安松久登教授 (豊田工大)、長岡修平助教、塚本恵三氏 (アヤボ)、戸名正秀博士 (アヤボ)、田中克敏博士 (東芝機械) にご協力頂きました。ともに研究を進めてくれた張初航博士研究員を始めとした中嶋研究室のメンバーにお世話になりました。この場を借りて心より感謝申し上げます。

【参考文献】

[1] H. Tsunoyama *et al.*, Chem. Lett. **42**, 857 (2013). [2] C. Zhang *et al.*, J. Phys. Chem. A **117**, 10211 (2013). [3] N. Hayashi *et al.*, Langmuir **30**, 10539 (2014).

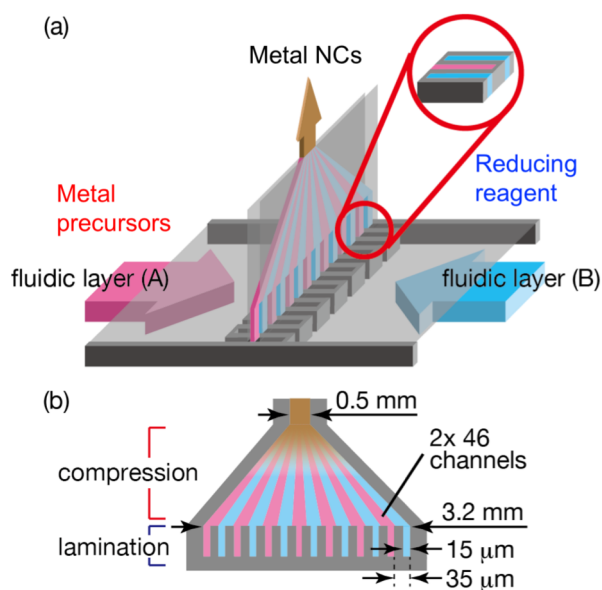


Figure 2. Schematic of the microfluidic mixer. (a) Overview of the flow diagram and (b) side view of the lamination-compression regions. Reproduced from ref. [3] with permission from American chemical society 2014.

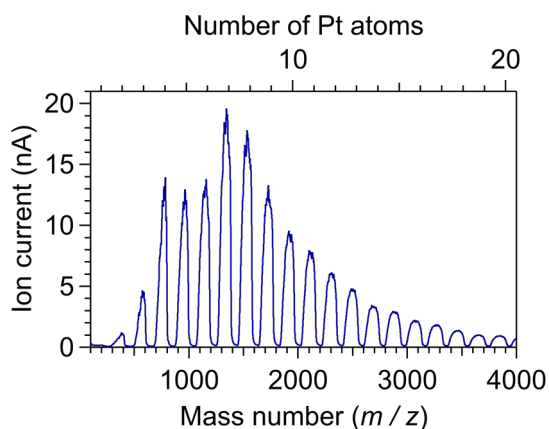


Figure 3. Representative mass spectra of Pt NC negative ions generated by the HiPIMS NC ion source.