

1B06 ニッケルクラスターイオンと酸素との反応による選択的な $\text{Ni}_{13}\text{O}_8^+$ と $\text{Ni}_{16}\text{O}_{10}^+$ の生成

(産総研ナノテク¹・ナノ機能合成プロ²) ○菅原孝一^{1,2}, 古賀健司^{1,2}

【序】 NEDO のプロジェクトで、サイズ、組成、構造の揃った磁性ナノ粒子を大量に合成するためのプロセス開発を行っている[1]。このプロセスは、(1)レーザー蒸発と気相アニールによるニッケルナノ粒子の生成、(2)ナノ粒子のイオン化後 DMA(differential mobility analyzer)によるサイズ選別、(3)ナノ粒子の酸化によるニッケル酸化物表面層(Ni/NiO コアシェル構造)の形成、(4)基板への堆積、などから構成される。私たちは、(3)のプロセスの最適化のために FTICR 質量分析法を用いてニッケルクラスターイオンの酸化速度、初期生成物、後続反応、最終生成物を調べている。その中で、酸素分子との反応において、バルクニッケル酸化物の組成(Ni:O=1:1)に達していない $\text{Ni}_{13}\text{O}_8^+$ と $\text{Ni}_{16}\text{O}_{10}^+$ が特異的に多く生成し、後続の酸化が進みにくいことを見いだした[2]。今回、ニッケル同位体を用いて、これらの生成過程と詳細な反応過程の解明を試みた。

【実験】 装置と手法は既報のものとはほぼ同じである[3]。ヘリウムパルス中(パルス幅 35 μs , 押し圧 0.3–1MPa)で ^{58}Ni 固体をレーザー蒸発(波長 532nm, 出力 10–15mJ, パルス幅 5ns, $f=30\text{cm}$ レンズで集光)することにより $^{58}\text{Ni}_n^+$ ($n=2-30$) を生成した。静磁場(3T)超高真空($\sim 10^{-8}\text{Pa}$)中に置かれた三組の電極に囲まれた立方体セル中にイオンを移送しトラップした(磁場方向のトラップに一組の電極を用いる)。アルゴンを導入し($\sim 10^{-3}\text{Pa}$)数千回衝突させることによりクラスターイオンをセル壁(300K)と熱平衡化した。アルゴンを脱気した後 O_2 (10^{-6} – 10^{-4}Pa)との反応を開始し、0.1–20 秒後に存在するイオンの質量を分析した。 O_2 濃度はイオン濃度より二桁以上高い。イオンサイクロトロン運動の回転半径は今回の条件で(室温, 3T, 質量 100–2000) 0.1–0.4mm である。一組の電極に交流電場をかけ、質量ごとに位相を揃えて、回転半径を 2cm に励起する。この回転運動によりもう一組の電極に誘起される電流を測定する。これを Fourier 変換することにより質量スペクトルが得られる。特定サイズのクラスターイオンの反応を調べる場合は、トラップした後 SWIFT 法(stored waveform inverse Fourier transform)を用いて不必要なイオンを系外に除去した。

【結果・考察】 トラップした $^{58}\text{Ni}_n^+$ ($n=13-28$) の典型的な質量スペクトルを図 1 (a) に示す。ニッケル同位体を用い

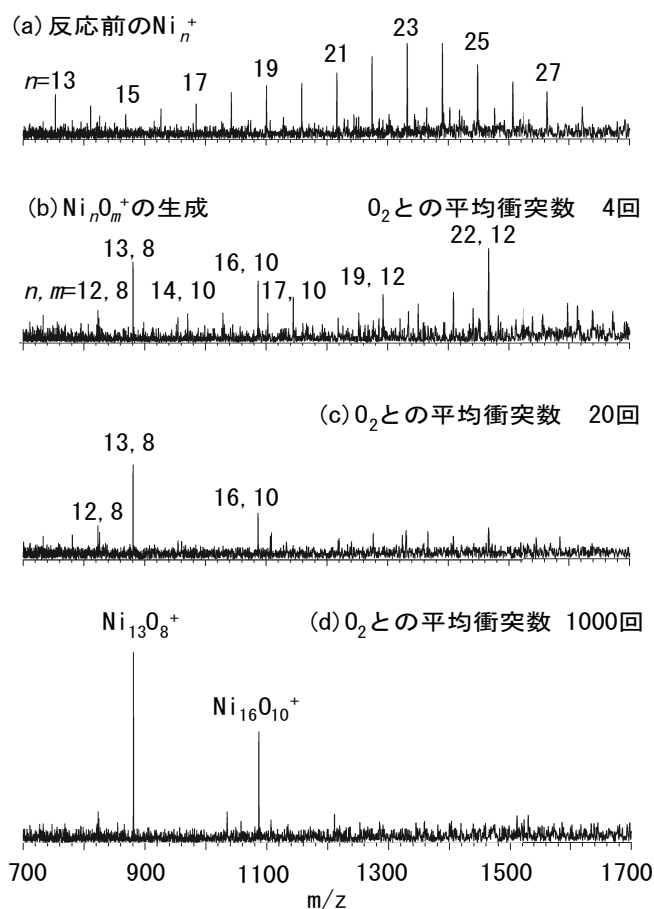


図 1 $^{58}\text{Ni}_n^+$ ($n=13-28$) + O_2 反応の生成物の衝突数依存

ることにより C, O などを含む不純物イオンや反応生成物を容易に帰属できる。

O_2 存在下で Ni_n^+ は指数関数的に減衰し、その速度は O_2 濃度に比例する。反応速度の O_2 濃度依存から、 O_2 との反応速度定数 k を求め、表 1 にまとめた。 k の値は、イオンにより O_2 に誘起される双極子モーメントとイオンとの相互作用で決まる衝突頻度 (Langevin 速度 $\sim 5 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) にほぼ等しいことから、反応入口にポテンシャル障壁の無い速い反応であるといえる。

主な初期生成物 $Ni_n O_m^+$ を表 1 にまとめた。2 量体では $Ni_2 O^+ + O$ および $Ni^+ + NiO$ 、3, 4 量体では $Ni_{n-1} O^+ + NiO$ 、4 量体以上では $Ni_{n-1} O_2^+ + Ni$ 、8 量体以上では $Ni_n O_2^+$ も生成する。これらは最近報告されたイオンビームを用いた衝突実験の結果 [4] とほぼ一致する。

後続反応 $Ni_p O_2^+ + O_2$ ($p=n, n-1$) もほぼ衝突するごとに起こり $Ni_{p-1} O_4^+ + Ni$ および $Ni_p O_4^+$ を生成するが、 n あるいは m が大きくなるに連れ Ni 原子の脱離は起きにくくなる。内部自由度が多くなり、付加生成物の寿命が長く、衝突や赤外放射による振動緩和が起こるためと考えられる。図 1 (b) に示すように、 O_2 との反応は数回の衝突までは衝突ごとに起こるが (O_2 付加数 \sim 衝突数)、その後は反応が進みにくい。表 1 に平均衝突数 4 回の生成物を示した。バルク組成に近いものを除くと (9, 6) (12, 8) (13, 8) が多く生成し、これらが酸化進行のボトルネックになっている。

特に (13, 8) は 13, 14, 15 量体のどれからも生成し、図 1 (c) (d) に示すように、数千回の衝突でも酸化されない。(16, 10) も同様の耐酸化性を持つ。(13, 8) は図 2 に示す対称性の高い安定な構造を持つと推察される ($Au_{12} S_8^{4+}$ [5] や $Fe_{13} O_8$ [6] について同様の構造が報告されている)。

表 1 室温での Ni_n^+ と酸素との反応速度定数 k 、主な初期生成物および平均 4 回衝突後の主生成物。 $Ni_n O_m^+$ を (n, m) と表示。

n	$k / 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	初期主生成物	4 回衝突後主生成物
2	2.5 ± 0.7	(1, 0) (2, 1)	
3	4.3 ± 1.0	(2, 1)	
4	5.9 ± 1.1	(3, 1) (3, 2)	
5	5.3 ± 1.1	(4, 2)	(3, 3)
6	6.3 ± 1.2	(5, 2)	(4, 4)
7	6.1 ± 0.8	(6, 2)	(5, 4)
8	4.4 ± 0.6	(7, 2) (8, 2)	(7, 6) (7, 8)
9	4.9 ± 0.8	(8, 2) (9, 2)	(7, 6) (8, 8)
10	4.8 ± 0.9	(9, 2) (10, 2)	(8, 8)
11	3.9 ± 0.4	(10, 2)	(9, 6)
12	4.3 ± 1.1	(11, 2) (12, 2)	(9, 6) (10, 8)
13	4.2 ± 1.3	(12, 2) (13, 2)	(12, 8) (13, 8)
14	4.5 ± 1.2	(13, 2) (14, 2)	(12, 8) (13, 8)
15	4.2 ± 1.0	(14, 2) (15, 2)	(13, 8)

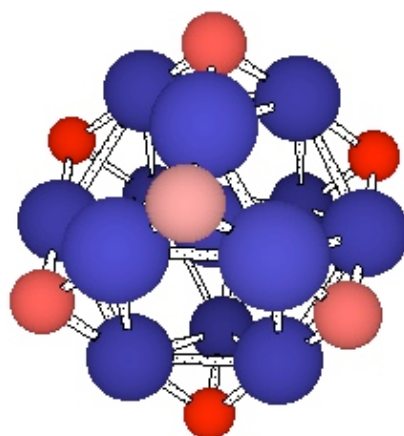


図 2 $Ni_{13} O_8^+$ のモデル。立方八面体構造の Ni_{13} の 8 つの (111) 面に酸素原子が配位。

- [1] K. Sakiyama et al., *J. Phys. Chem. B* **108**, 523 (2004).
 [2] 菅原、古賀、第一回ナノ学会大会講演予稿集 p121 (2003).
 [3] 例えば K. Sugawara et al., *J. Chem. Phys.* **118**, 7808 (2003).
 [4] D. Vardhan et al., *J. Chem. Phys.* **119**, 4166 (2003).
 [5] G. Marbach et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **23**, 715 (1984).
 [6] Q. Wang et al., *Phys. Rev. B* **59**, 12672 (1999).