



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Sputter deposition and formation mechanism of Pt and Pt alloy nanoparticles [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	DENG, Lianlian
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第13783号
Issue Date	2019-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75869
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Deng_Lianlian_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士(工学) 氏名 DENG Lianlian

審査担当者 主 査 教 授 米澤 徹
副 査 教 授 岩井 一彦
副 査 教 授 橋本 直幸
副 査 特任准教授 Cheng-Yen Wen

学位論文題名

Sputter deposition and formation mechanism of Pt and Pt alloy nanoparticles

(スパッタリング法による Pt と Pt 系二元金属ナノ粒子生成と形成メカニズムの研究)

白金および白金合金ナノ粒子は、特に触媒作用に関して、これまでも興味深い研究対象となってきた。主な合成法として著名な化学還元法は、ほとんどの場合、化学的還元剤と粒子の安定分散材を使用して金属ナノ粒子を生成するため、粒子表面やその分散液中において触媒特性に影響を与える可能性のある副生成物を含む可能性がある。さらに、化学還元法による合金ナノ粒子の合成の場合には、異種金属イオンのそれぞれ異なる還元電位の影響から、コアシェル構造または相分離が生じる可能性がある。これらの問題を解決するために、液体マトリックスへの真空中でのスパッタリングによる金属および金属合金ナノ粒子の合成法が提案されている。この手法は、毒性のある還元剤を使用せず、副生成物も生成しないため、環境に優しいグリーンアプローチである。また、このスパッタリング法というトップダウン真空技術は、異なる金属の異なる還元電位に関係なく、バルク金属ターゲットから金属原子/クラスターを生成することができ、固溶体合金ナノ粒子の合成が可能となる。具体的には低揮発性液体媒体を真空チャンバー内に導入しスパッタリング法での液体マトリックスとして使用し、ナノ粒子の成長、分散、および安定化を制御する。しかしながら、ナノ粒子の安定性、成長、および形成メカニズムはまだ議論の対象であり、複数のスパッタリングパラメーターに依存している。そこでこの研究では、所望のサイズの白金および白金系合金ナノ粒子の合成法を確立し、得られたナノ粒子の安定性、成長・形成メカニズムを理解することを目的とした。

第2章では、分子量 600 の液体ポリエチレングリコールをマトリックスとし、白金のスパッタリングによるナノ粒子の合成についてその研究成果を議論した。ここでは、非常にサイズが小さく (2.0 nm 未満)、サイズ分布が狭い非常に均一な白金ナノ粒子を得ることを目標とした。スパッタリング中の PEG での粒子凝集は無視できる程度であった。スパッタリング電流を 5 から 50 mA と変化させることにより、白金ナノ粒子サイズは $0.9 \pm 0.3 \text{ nm}$ から $1.4 \pm 0.3 \text{ nm}$ まで変化させることができた。スパッタリング後の粒子サイズのわずかな成長は、すでに PEG 中に存在する白金ナノ粒子が遊離白金原子をその粒子内に取り込むことが原因であることを見出した。すべての白金ナノ粒子試料は、5 か月間の保存期間中、PEG 内に分散していた。この結果は、液体マトリックスを使用したナノ粒子生成法の利点とその高い分散安定性を示唆している。

論文の第3章では、白金/銅合金ターゲットを液体ポリエチレングリコールにスパッタリングすることによる、十分に分散した安定した白金/銅合金ナノ粒子の合成と、その合金ナノ粒子の成長メカニズムの研究について検証した。スパッタリング電流、ポリエチレングリコールの攪拌回転速

度、スパッタリング時間、スパッタリング期間、およびポリエチレングリコールの温度が粒子サイズに及ぼす影響を体系的に調査した。その結果、白金/銅合金ナノ粒子の凝集と成長が、粒子・クラスターが液体表面に着弾した後に、液体ポリエチレングリコール表面やその内部で生じたことを示した。得られた合金ナノ粒子の粒径を焼成に分析すると、低いスパッタリング電流、速い攪拌回転速度、短いスパッタリング時間、より小さい単結晶合金ナノ粒子を生むことを見出した。一方、液体ポリエチレングリコールの温度を変化させても、得られる合金ナノ粒子の大きさには、大きな影響はなかった。これらの研究結果は、新たに開発したこのグリーンなマトリクススパッタリング法での白金/銅合金ナノ粒子の成長および制御について明らかとできたと考える。

第4章では、2つの独立したマグネトロン源を分子量 600 の液体ポリエチレングリコールに同時にスパッタリングすることにより、幅広い組成範囲での白金/金合金ナノ粒子の合成法の検討ならびに得られる白金/金合金ナノ粒子の形成メカニズムを考察した。得られた合金ナノ粒子は、面心立方 (fcc) 構造の合金であった。その粒子サイズ、組成、および形状は互いに強く相関していることが観察された。また、得られた粒子の特徴は、スパッタリングパラメーターを変更することで制御できることが明らかとなった。20 原子パーセント (モルパーセント) 未満の白金含有量では、大きな凝集体が形成され、部分的な合金構造が見られた。それに対し、白金が含有量が 34 原子パーセント (モルパーセント) を超えると、ポリエチレングリコール中では凝集しない高度に分散したナノ粒子が得られた。さらに、TEM グリッド上へのスパッタリングにおいて、少量の白金がスパッタリングされることで、金の凝集が抑制されることを見出した。このようなさまざまなスパッタリング電流・インターバルを用いての液体ポリエチレングリコールへの白金および金の 30 分間のスパッタリングの実験結果と、計算機シミュレーションを複合的に検討することで、粒子形成中の形成エネルギーと2つの元素の原子の位置選択的存在、白金および白金/金合金な合金粒子の粒子径の組成依存性が理解できることを見出した。

第5章では得られた研究成果を総括した。

これを要するに、著者は、液体マトリクスへのスパッタリング法による、白金および白金合金ナノ粒子の合成法について確立し、そのナノ粒子の構造、粒子径、組成分布、分散性を詳細に検討した結果、ナノ粒子の微細構造のみならずその成長機構、決定機構についても議論できた。特に合金ナノ粒子に対する計算科学的手法の適用による粒子径の組成依存性についても詳細に理解できた。こうした成果はマトリクススパッタリング法による金属・合金ナノ粒子の生成についての有益な知見を得たものであり、ナノ材料分野を含め、材料科学の進歩に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。