



Title	Synthesis of mono-, bi-, and tri-metallic alloy nanoparticles by co-sputtering onto liquid substrate [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	ZHU, Mingbei
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15348号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89560
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	ZHU_Mingbei_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 ZHU Mingbei

審査担当者 主査教授 米澤 徹
副査教授 橋本 直幸
副査准教授 池田 賢一

学位論文題名

Synthesis of mono-, bi-, and tri-metallic alloy nanoparticles by co-sputtering onto liquid substrate
(液体基板への同時スパッタによるモノ、バイ、およびトリメタリック合金ナノ粒子の合成)

スパッタリング法は、基板の上に薄膜や小さなナノ粒子を合成するために広く用いられている物理的方法である。本手法を固体基板上ではなく液体に対して行うことで、従来の化学還元法によるナノ粒子合成に比べ、加熱を必要としないことから、室温下で微細なナノ粒子を合成することができる。また、本手法は、有害な還元剤を使用せず、副産物も発生しない利点を有する。このように、スパッタリング法は環境にやさしいナノ粒子合成方法である。複数の金属ターゲットからの液体への同時スパッタリングによる合金ナノ粒子の合成は、長時間のスパッタリングで多くの合金ナノ粒子が合成できるとともに、金属相図における固溶性のギャップの制約を打破し、スパッタリング時のパラメータ制御によって、得られるナノ粒子をコントロールすることができるようになる。具体的には、スパッタリング電流、スパッタリング時間などを調整することで、粒子径や組成を制御することが可能である。その結果、得られる合金ナノ粒子は様々な用途に使用することができる。一方、スパッタリングによって合成された白金ナノ粒子は、酸素還元反応 (ORR) の触媒として利用することができる。しかし、白金はコストが高く、その反応速度も遅いため、工業的な利用には適していない。そこで、白金を他の金属と合金化することで、コストを削減できるだけでなく、触媒活性を向上させることができる可能性がある。そのため、同時スパッタリング法を用いて白金ベースの合金ナノ粒子を調製することにより、ナノ粒子触媒の組成を最適化し、触媒活性を最大化できることが期待される。さらに、このスパッタリング法は、リガンドの共存下、粒子の成長を抑制し、蛍光性ナノ粒子の調製にも用いることができる。複数のターゲットを用いた同時スパッタリングによって合成される蛍光性合金ナノ粒子は、多様な応用研究への道を開くことができる。そこで、本研究ではスパッタリング法による合金ナノ粒子の合成・構造・物性について検討することとした。

第1章は、これまでの研究内容まとめと本研究の目的について紹介した。

第2章では、まず液体ポリエチレングリコール (PEG) に複数の金属を同時にスパッタリングすることで、固溶性のギャップのある組成領域の組成をもつ粒子径 3 nm 以下の銀-白金固溶体合金ナノ粒子の合成に成功した。このとき用いるスパッタリング電流は粒子径には影響しないが、合金ナノ粒子の組成や組成分布には明らかに影響を与えた。PEG 上にスパッタリングされたナノ粒子のサイズはガラス基板上に合成したものよりも小さかった。また、PEG 中のナノ粒子の組成分布はガラス上のものよりも広がった。このことから、PEG がナノ粒子とクラスターの結合を阻害し、長時間のスパッタリングでも粒子径は小さくなるものの、組成分布は広がっていることが明らかに

なった。したがって、PEG 中で得られた試料の組成は、主に真空槽内でのランダムな原子の組み合わせと、おそらくは PEG 表面への原子・クラスターの初期着地の状態によって決定されていることがわかった。

第 3 章では、銅-白金合金ターゲットと銀ターゲットを用いて、PEG 上に同時スパッタリングすることで合成する銅-白金/銀三元合金ナノ粒子について報告した。微細構造解析の結果、得られたナノ粒子は三元系固溶体合金であることがわかった。銅-白金合金ターゲットに印加するスパッタリング電流を一定に保ちながら、銀ターゲットに印加するスパッタリング電流を増加させると、銀含有量が増加した。さらに、エネルギー分散型分光法 (EDS) と走査型透過電子顕微鏡 (STEM) を併用して測定した一つのナノ粒子の銅:白金原子比は、ICP で測定して得た PEG に分散させたスパッタリングナノ粒子全体の平均値よりも低かった。このことは、STEM-EDS で確認できる大きさのナノ粒子は、主に白金に富むナノ粒子であることを示唆している。三元金属ナノ粒子の銅、銀、白金組成は広い範囲で変化していたが、固溶体構造を持つ合金形成が確認された。スパッタリングした銅-白金/銀三元金属ナノ粒子を酸素還元反応 (ORR) 電極触媒とし、同様にスパッタリングした二元金属合金銅/白金および銀/白金ナノ粒子、白金ナノ粒子と触媒性能を比較検討した。銅-白金/銀三元金属ナノ粒子は、銅/白金二元金属ナノ粒子よりも高い ORR 触媒活性を示し、その理由はカーボン担体上での安定性と分散性が優れているためであった。しかし、三元金属合金ナノ粒子は銀/白金二元金属ナノ粒子や白金ナノ粒子よりも残念ながら性能が低かった。これは銅の酸化と白金および銅の溶出が原因である。銀/白金ナノ粒子 (40 at% 銀) の ORR 触媒性能が白金ナノ粒子と同等なのは、白金と銀の相乗効果によるものと思われる。

第 4 章では、メルカプトウンデカン酸を溶解させた PEG に同時スパッタリングにより合成した蛍光性 Au 合金ナノ粒子の合成について報告した。得られた二元金属合金ナノ粒子の粒子径と光学特性を確認し、単金属蛍光ナノ粒子と比較した。また、金属ターゲットに印加するスパッタリング電流と得られる合金ナノ粒子の粒子径の関係を調べた。そして、合金ナノ粒子の蛍光波長を単金属ナノ粒子と比較した。これらの結果、粒子径の大きなナノ粒子ほど蛍光波長が長くなることがわかったが、同じ粒子径の合金ナノ粒子の場合では、合成時のスパッタリング電流の違いは蛍光ピーク位置に明らかな影響を及ぼさないことが明らかになった。

第 5 章では、本論文の研究成果と得られる結論についてまとめた。

これを要するに本論文では、新規なナノ粒子合成法において、複数の金属をターゲットとして同時にスパッタリングし、固溶体的な構造をもつナノ粒子を得るという新しい手法を導入した。複数の金属の固溶性のギャップを乗り越え、銀-白金固溶体ナノ粒子の合成に成功し、さらには、三元合金として銅-銀-白金系固溶体ナノ粒子の合成にも成功した。一方で、メルカプトウンデカン酸を添加することで、蛍光性ナノ粒子を得ることに成功している。これらの結果は、新規合金ナノ粒子を含む金属ナノ材料に関する知見を大きく広げたものと考えられ、材料科学に対する貢献度は大きい。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があるものと認められる。