### スパッタ蒸着法によるジングルベル型構造体の作製と電極触媒への応用

研究代表者 名古屋大学大学院工学研究科 教授 鳥本 司

#### 1. 緒言

粒径が約10 nm 以下の金属や半導体の粒子は、量子サイズ効果によってバルク とは異なる電子エネルギー構造をとり、粒子サイズに依存した電気的・光学的特 性を示す。さらに、このようなサイズのナノ粒子は、体積に対する表面積の割合 が非常に大きくなり、高活性な触媒あるいは光触媒として働くことが期待される。 このサイズに依存した粒子の特異な物理化学特性を利用して、半導体ナノ粒子で は、発光材料・太陽電池・光触媒など、金属ナノ粒子では、プラズモン材料・触 媒などへの応用が活発に研究されている。

これまでに、様々なナノ粒子の合成法が開発されており、液相中における化学 反応を利用するウエットプロセスと、真空中下における蒸着など物理的手法によ るドライプロセスに大きく2つに分類することができる。ウェットプロセスは、 チオールや高分子などの安定化剤の存在下で、溶液中に存在する化学種の反応を 利用してナノ粒子を合成するものであり、単分散なナノ粒子を精度よく大量に合 成することが可能である。しかし、得られた粒子表面は安定化剤に修飾されてお り、触媒反応に利用する際に、その活性が大きく低下するという欠点がある。一 方で、ドライプロセスでは、たとえば真空中で固体基板や担体粉末上に金属・半 導体を蒸着することによってナノ粒子を作製する。この手法では、未修飾な表面 を持つナノ粒子を得ることが可能であるが、得られるナノ粒子は固体担体上に固 定されており、そのサイズ分布も比較的多分散であるという欠点がある。

いっぽう、最近、イオン液体がナノ材料合成の媒体として、注目を集めている。 イオン液体の特徴は、数多くあるが、中でも従来の溶媒とは全く異なる性質とし て、蒸気圧が測定できないくらいに低いということがあげられる。それゆえ、イ オン液体は真空中で扱うことのできる溶媒であり、真空下においても溶液中での 化学反応を行うことができる。私たちのグループでは、イオン液体のこの特徴を ナノ粒子合成に応用し、イオン液体への金属スパッタリングによる金属ナノ粒子 合成法を独自に開発した[1-3]。この手法は、固体基板上に高純度の金属薄膜を作 製する手法の1つである金属スパッタ蒸着法を、液体であるイオン液体に適用し たものであり、高電圧を印加してチャンバ内のガスを効率よくイオン化させ、タ ーゲット金属に衝突させてスパッタリングし、飛び出した金属原子/クラスター をイオン液体に付着させることによって、イオン液体内部に高分散した金属ナノ 粒子を作製する手法である。これまでに、数ナノメートルサイズの比較的単分散 な Au、Ag、Pt などの純金属ナノ粒子を合成することに成功している。さらに、ス パッタターゲットを複数の金属プレートとすることによって、AuAg や AuPt など の合金ナノ粒子を作製することも可能である。イオン液体へのスパッタ蒸着法は、 減圧ガス雰囲気中で化学反応を用いずにナノ粒子を作製できるため、より酸化さ れやすい遷移金属のナノ粒子合成も行うことが可能と期待される。そこで本研究 では、非常に還元力の大きな金属であるインジウムに着目し、イオン液体-金属 スパッタリング法を用いて金属インジウムナノ粒子を作製し、得られた粒子を前 駆体とする複合ナノ粒子の合成を試みた。

# 2. イオン液体への Au-In 同時スパッタ蒸着による複合ナノ粒子の作製

まず、インジウムのみをイオン液体に スパッタ蒸着することによってナノ粒子 を作製した。イオン液体として、1-エチ ル-3-メチルイミダゾリウム テトラフ ルオロボレート(EMI-BF4)を用い、120℃ で3時間減圧乾燥を行った。スパッタタ ーゲットとして、インジウム金属プレー トを用いた。イオン液体(0.6 cm<sup>3</sup>)をスラ イドガラス(10 cm<sup>2</sup>)上に塗布し、ターゲ ットとイオン液体の距離を2.0 cm、蒸着 電流 40 mA、アルゴンガス圧 2.0 Pa と して、10 分間スパッタ蒸着を行った。

エチルメチルイミダゾリウムテトラフ ルオロボレート(EMI-BF4)にインジウム 金属をスパッタ蒸着すると、溶液は黒褐 色となり、液体中に金属粒子が生成した ことがわかった。得られた粒子をTEM観 察すると、図1(a)に示すようなTEM像が 得られた。個々の粒子は黒い内部とグレ ーの外側のコア・シェル構造となってい た。ナノ粒子の平均粒径は8.0 nmであり、 平均のコアサイズは4.6 nm、シェルの平 均膜厚は1.7 nmであった。得られたナノ 粒子のXRDパターンは、金属インジウム (a)



20 nm



20 nm

図1 EMI-BF4 にインジウムをス パッタ蒸着することによって得 られた粒子(a)と 250℃加熱処理 後の粒子の TEM 像(b)。

に帰属できる回折ピークのみを示した。一方、粒子の XPS スペクトルは、In 3d<sub>5/2</sub> と In 3d<sub>3/2</sub>に帰属されるシグナルが、それぞれ 444.8 および 452.5 eV に観察され た。これらのシグナルはその化学シフトから、金属インジウムによるものでは無 く、酸化インジウム(III)に由来するものであることがわかった。以上のことから、 スパッタ蒸着することでイオン液体中に生成したナノ粒子は、コアは結晶性の金 属インジウム(In)からできており、シェルはアモルファス酸化インジウム(In<sub>2</sub>0<sub>3</sub>) であることがわかった。この粒子構造は、高分解能 TEM 観察からも確認された。

イオン液体は高い熱安定性をもっており、イオン液体の種類にもよるが、ある 程度の温度(~300℃)までなら空気中で加熱しても変性することはほとんどない。 この特徴を利用すると、イオン液体から粒子を単離することなく、空気中で熱処 理することができ、ナノ粒子を酸化することができる。そこで、スパッタ蒸着に よって作製した In コア・In<sub>2</sub>0<sub>3</sub>シェル粒子を含むイオン液体を、空気中 250℃で1 時間加熱を行った。スパッタ直後の金属インジウム粒子を含むイオン液体が黒褐 色であったのに対し、これを熱処理した後の液体の色は黄色透明へと変化した。 このことから、金属インジウム粒子が酸化されて消失し、さらに、生成したナノ 粒子はイオン液体中で凝集することなく均一に分散していることが示唆された。 熱処理後のナノ粒子の TEM 像を図 1(b)に示す。スパッタ蒸着直後にみられたコ ア・シェル構造粒子は消失し、かわって球状の中空粒子が生成したことがわかっ た。これら中空粒子の XRD 測定を行ったところ、その回折パターンが In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とよく 一致していたことから、粒子は結晶性の In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる中空粒子であることがわか った。TEM 像より中空粒子のサイズを計測すると、粒子の平均粒径は8.1 nm、空 隙サイズは 4.1 nm であった。これらの値は、加熱処理前のコア・シェル構造粒子 の粒子サイズと In コアサイズにそれぞれよく一致していた。また、シェル膜厚は 2.0 nm であり、加熱処理前の粒子よりもわずかに増大していた。中空粒子生成の 詳細なメカニズムは、ナノスケールのカーケンドール効果であると考えられる。 すなわち、In コア・In₂0₃シェル粒子を空気存在下で加熱処理すると、In コア中 のIn原子がIn<sub>2</sub>03シェル中を拡散して粒子の外表面でおもに酸化されてIn<sub>2</sub>03とな ることで、粒子が中空化するとともに、シェル膜厚がいくぶん増加した。

つづいて、Au と In を同時にスパッタ蒸着を行い、イオン液体中での複合ナノ 粒子合成を試みた。ターゲットとして、Au および In の扇形プレートを交互配列 させたものを用い、その面積比を1:1とした。

Au と In を同時スパッタ蒸着することで得た EMI-BF4 溶液、空気中 250℃で加熱 処理した溶液の吸収スペクトルを図 2 に示す。Au-In 同時スパッタ直後に得られ たイオン液体は、900 nm 付近に吸収の立ち上がり波長を示し、520 nm に Au ナノ 粒子の表面プラズモン共鳴に由来するわずかな吸収の肩が見られた。これに対し、 この溶液を空気中 250℃で1時間加熱 することによって得られたイオン液 体の吸収スペクトルでは、1000 nm 以 上にまで吸収端が長波長シフトし、さ らに 550 nm 付近に明瞭な Au ナノ粒子 の表面プラズモン共鳴ピークが観察 された。これらのことは、スパッタ蒸 着直後ではごく小さな Au 粒子あるい は Au-In 合金粒子が生成しているが、 加熱処理後では、Au 粒子の融合が生じ てより大きな粒子が生成したことを 示唆している。 図3に、Au-In 同時 スパッタ直後の粒子および加熱処理 後の粒子の TEM 像を示す。In のみをス パッタしたときには、コア・シェル構 造粒子が得られたのに対し(図1(a))、 Au-In を同時スパッタ蒸着した場合に は、均一なコントラストを示す球状粒 子が得られ(図3(a))、コア・シェ ル構造を持つものはほとんどなかっ た。いっぽうで、250℃で加熱処理し た粒子は、図3(b)に見られるように 中空構造をしたグレーのコントラス トの粒子と、より黒いコントラストを もつ中実の小さな粒子の混合物であ った。図3(b)の挿入図に見られるよ うに、小さな中実粒子のいくつかは、 中空粒子内部の空隙中に取り込まれ ており、鈴状のジングルベル型構造と なっていることがわかった。TEM 像よ り粒子の粒径分布を求めたところ、加 熱前の粒子では、平均粒径が約 6 nm であったのに対し、加熱後のジングル ベル型構造体粒子は平均粒径が約 12



図2 Au-In を同時スパッタ蒸着 することによって得た EMI-BF4 溶 液と 250℃加熱処理後の溶液の吸 収スペクトル。







図3 Au-In を同時スパッタ蒸着 することによって得た複合粒子 (a)と 250℃加熱処理後の粒子の TEM像(b)。

nmであった。また、構造体内部のコア粒子サイズは、平均粒径が約4 nm と求ま った。Inのみをスパッタ蒸着することにより得た中空粒子(図1(b))が In<sub>2</sub>0<sub>3</sub>で あり、金属 In が含まれていないことを考えると、図3(b)におけるグレーのコン トラストの中空粒子は、おもに In<sub>2</sub>0<sub>3</sub>で形成されており、中実の黒いコントラスト の粒子は金属 Au ナノ粒子であることがわかる。このことは、図2に示した吸収ス ペクトルにおいて、加熱処理後の粒子が比較的大きな Au ナノ粒子が存在すること を示す、明確な表面プラズモン共鳴ピークをもつことからも支持される。また、 Au のみをスパッタ蒸着することによって作製した Au ナノ粒子分散 EMI-BF4 を、 100 ℃以上の温度で加熱処理した場合には、ナノ粒子同士が融合し、100 nm 以上 の巨大な Au ナノ粒子が生成した。これらのことから考えると、250℃の熱処理で 作製した Au-In 複合体ナノ粒子(図3(b))においては、生成した Au ナノ粒子が ジングルベル型構造体をとっていなくとも、Au ナノ粒子表面が In<sub>2</sub>0<sub>3</sub>シェルで被 覆され、加熱による粒子同士の融合が阻害されていることが示唆された。

図4に、Au ナノ粒子コ アーIn<sub>2</sub>0<sub>3</sub>シェルからなる ジングルベル型構造体の 生成メカニズムを示す。ま ず、Au-In 同時スパッタ蒸 着によって均一なコント ラストの粒子が生成した ことから、Au-In 合金ナノ 粒子、あるいはクラスター サイズの Au ナノ粒子が取 り込まれた In ナノ粒子 複 合体が生成すると考えら れる。この粒子を、酸素存 在下で加熱することによ



図4 Au ナノ粒子コアーIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> シェルからな るジングルベル型構造体の生成メカニズム。

って、カーケンドール効果が生じて中空の In<sub>2</sub>0<sub>3</sub>ナノ粒子が生成するとともに、In 酸化による脱合金化あるいは Au-In ナノ粒子複合体の In 酸化によって、Au 原子 あるいは Au クラスターが放出され融合することで、比較的大きな Au 粒子が中空 粒子内部に生成したと考えられる。

得られた Au コアーIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>シェル構造体は、比較的高温においても Au 粒子が凝集 することなく安定に存在することから、燃料電池用の電極触媒としての利用が考 えられる。現在、この複合体粒子を電極上に固定して、水素酸化および酸素還元 反応に対する電極触媒活性を評価中である。

# 3. 結論

減圧下におけるイオン液体への Au-In の同時スパッタ蒸着によって、Au-In 複 合ナノ粒子を作製することができた。さらにこの粒子を前駆体として用いて、複 合体中の In 金属を空気中での加熱によって酸化することで、従来の化学的なナノ 粒子合成法ではその作製が非常に困難であった、内部に貴金属ナノ粒子をもつジ ングルベル型構造体が容易に作製できることを示した。また、得られた複合体ナ ノ粒子中に含まれる Au ナノ粒子は、高い熱安定性をもち、250℃で加熱しても、 凝集せずに4 nm 程度の粒子サイズを保っていた。本研究では、コアとして Au ナ ノ粒子およびシェルとして In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなるジングルベル型構造体の例を示したが、 イオン液体への異種金属同時スパッタ蒸着法は、用いる貴金属および卑金属の種 類とその組み合わせを適切に選択することによって、様々な種類の貴金属ナノ粒 子を内部に取り込んだジングルベル型構造体の作製を可能にすると期待される。 また、得られた複合ナノ粒子中の貴金属ナノ粒子が、高い熱安定性をもつことか ら、様々な触媒としての応用が期待される。この技術を利用すると、たとえば、 Pt ナノ粒子の凝集を極端に低下させることが可能になると期待され、Pt 使用量を 極端に低減した燃料電池用の高活性電極触媒の開発も可能となるであろう。現在、 これらの研究は鋭意推進中である。

## 謝辞

本研究は、(公財) JFE21 世紀財団 2010 年度技術研究助成のもとで行われた。 関係者各位に心より謝意を表する。

#### 参考文献

- [1] T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, and S. Kuwabata, Appl. Phys. Lett., 89, 243117 (2006).
- [2] K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata, and T. Torimoto, *Chem. Commun.*, 691-693 (2008).
- [3] T. Torimoto, T. Tsuda, K. Okazaki, S. Kuwabata, Adv. Mater., 22, 1196-1221 (2010).