

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620002

研究課題名(和文) 保護剤を用いずに1 nm以下の金属ナノ粒子を物理的に合成する新規方法の開発

研究課題名(英文) Physical preparation method of subnanometer metal nanoparticles

研究代表者

真船 文隆 (MAFUNE, Fumitaka)

東京大学・大学院総合文化研究科・教授

研究者番号：50262142

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ナノメートルおよびサブナノメートルサイズのナノ粒子・クラスターは、バルクの物質にはない、新しい物理的・化学的性質を示す。本研究では、まず気相クラスターの手法を用いて、どのような金属・金属酸化物およびそれらの複合系ナノ粒子・クラスターがどのような反応性を示すのかを系統的に調べた。また、液相中にナノ粒子・クラスターを生成する汎用かつ物理的な手法である液相レーザー蒸発法をより精密化すると同時に、シャドウグラフ測定装置を立ち上げてナノ粒子・クラスターの生成の際に生じるキャビテーションバブルを観測し、生成条件の最適化を行った。

研究成果の概要(英文)：Nanoparticles and sub-nanoparticles are known to exhibit specific physical and chemical properties that the bulk materials do not possess. In the present study, chemical properties of metal, metal oxide, and their complexed clusters and nanoparticles were investigated on the bases of the gas phase clusters. For the practical use of the clusters and nanoparticles, pulsed laser ablation in liquid (PLAL), versatile and physical preparation method of clusters and nanoparticles in liquid, was developed using nanometer sized silica. Especially, the cavitation bubbles generated simultaneously with nanoparticle and cluster formation were observed using a shadow graph, and the formation condition was optimized.

研究分野：物理化学

キーワード：クラスター ナノ粒子 レーザー蒸発 熱脱離分析 シャドウグラフ ナノシリカ

1. 研究開始当初の背景

ナノメートル ( $10^{-9}$  m) およびサブナノメートル ( $10^{-10}$  m) サイズの微小粒子 (ナノ粒子・クラスター) は、バルク (塊状) の物質にはない、新しい物理的・化学的性質を示すことが知られている。例えば、バルクの金は化学的に不活性であるが、10 nm よりも小さい金ナノ粒子は、酸素存在下で CO の低温酸化反応の触媒として用いられるほど、反応活性が高いことが知られている。

このような微小粒子は、化学的合成法によって液相で合成されることが多い。金属ナノ粒子の場合、その金属イオンと粒子の保護剤とを混合し、必要によっては還元剤を加えて還元すると、表面を保護剤でコートされたナノ粒子の合成できる。液相中のコロイド粒子として、ナノ粒子を合成するうえでは、粒子の凝集を防ぎながら粒子のサイズを制御するためには、保護剤は必要不可欠である。

一方、これらの確立された化学合成法によってナノ粒子の合成は可能であるが、合成後、これらの粒子を何かに応用しようとする、これらの保護剤がかえって邪魔になることが多い。例えば、触媒の例では、ナノ粒子をシリカやアルミナなどの酸化物上に担持させたのちに、高温で焼成して保護剤を取り除くというプロセスが必要であり、場合によっては、これらのプロセスによってナノ粒子の性質が変化する可能性もある。

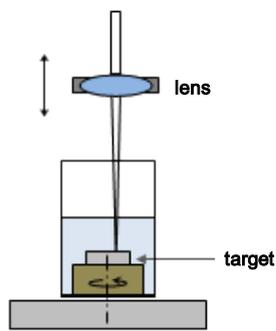


図 1. 液相レーザー蒸発法の概略図

保護剤を用いなくて、ナノ粒子を合成することは可能である。我々は、以前から、液体中でバルクの金属をレーザー蒸発することで、ナノメートルサイズの粒子が合成できることを示してきた。気相のレーザー蒸発は、物質合成で広く用いられているが、液相のレーザー蒸発との最大の違いは、液相では物質の閉じ込め効果があり、高温高压の非平衡条件下でナノ粒子が生成することである。この効果によって、金、白金などの貴金属系の物質は、表面がわずかに酸化されて電荷をもち、保護剤を用いなくても、液体中に安定して分散される。またこれまで、ナノ粒子の物性、反応性研究は、貴金属系の物質に重点が置かれてきた。これらは生成の容易さによるところが多い。本研究で提案する、保護剤を用いない微小ナノ粒子の合成法は、広い物質群へ

のアプローチを可能にすると考えられ、物性・反応性研究への扉を開くものと期待される。

2. 研究の目的

上記のような物理的な合成法では、ニッケルや金属合金などは、保護剤を用いないと凝集してしまうことがわかっている。また、狙ったサイズのナノ粒子を合成することはできない。これは、凝集過程を制御するのが困難なためである。また、そもそもどのようなナノ粒子が興味深い物性、反応性を示すのかもわかっていない。これらの背景を踏まえて、本研究では、① 気相クラスターの手法を用いて、どのようなサブナノメートルサイズの粒子がどのような物性・反応性を示すのかを系統的に調べ、②その一方で、保護剤を用いなくて液相中に微小粒子を生成するための新しい方法論を開発すると同時に、③微小ナノ粒子の生成メカニズムを解明し、生成条件の最適化を行う。また、どのような元素のナノ粒子・合金に対して適用可能かを探索する。

3. 研究の方法

(1) 気相クラスターによる微小粒子のキャラクタリゼーション

気相クラスターの研究には、我々がこれまでに立ち上げた多元素クラスター合成解析装置を用いる。パルスレーザー蒸発法によって、複数の種類の金属棒を蒸発させ、気相凝集によって、複数の元素を含む多元素クラスターを多種類同時に合成する。生成した異なる組成のクラスターをヘリウムで希釈した反応ガスで満たされた反応セルの中に同時に通す。ヘリウムの密度は十分に高く、反応は室温下で進行する。さらにこれらを加熱延長管内に導入したのち、分析器で質量を求める。

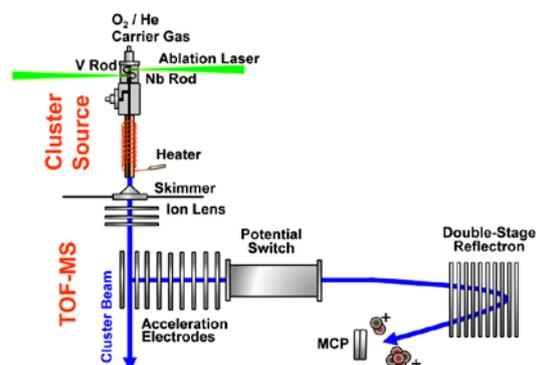


図 2. 多元素クラスター合成解析装置の概略図

また、反応セルの下流に加熱延長管が設置されており、温度コントロールが可能である。反応後の生成物は、加熱延長管中に滞在する間に加熱され、弱く結合した分子種は脱離する。脱離の有無およびその温度依存性を求めることで、TDS スペクトルが得られる。これ

ら熱脱離反応は、いわゆる擬一次反応であるので、その反応速度定数の温度依存性から、脱離に要する活性化エネルギーを直接測定することができる。得られた結果を理論計算の結果と照合し、クラスターおよび分子の吸着形態から反応性についての知見を得る。

#### (2) ナノシリカを用いた微小粒子の合成

ナノ粒子合成は、原子が凝集しようとするプロセスと、それを制御して安定化させるプロセスのバランスからなる。前者の凝集は、物質がそもそも本質的にもつ性質であり、自由エネルギーを下げようとする方向である。したがって、「保護剤を用いない」ならば、粒子は近傍に原子がいなくなるまで成長を続けることになる。本研究では、これらの問題を解決するために、ナノメーターサイズのシリカ（ナノシリカ）粒子を水に分散させた媒質の中でレーザー蒸発を行った。ナノシリカは、赤外～可視領域に吸収散乱を持たない。また、微粒子自体が電荷を有するために、保護剤などを用いなくても水中に安定して存在する。また、20 wt%程度まで水中に分散できるので、ナノ粒子に対して大きな表面を提供することができるのがメリットである。

#### (3) シャドウグラフによる微小粒子生成機構の解明

液相で金属ターゲットに対してパルスレーザーを絞り込んで照射すると、照射と同時にプレズマが形成される。その後局所的にまた熱的に励起された状態から、キャビテーションバブルという非平衡状態が形成される。このキャビテーションバブルとナノ粒子生成が強く関係していることがこれまでの研究によって示唆されている。このキャビテーションバブルは、シャドウグラフを用いることでリアルタイムで観測することができる。本研究では、高輝度 LED と対物レンズ、CCD カメラを組み合わせることで、シャドウグラフ観測装置をくみ上げ、シャドウグラフでキャビテーションを観測する。

### 4. 研究成果

#### (1) 気相クラスターによる微小粒子のキャラクタリゼーション

金属酸化物クラスター  $M_nO_m^+$  の熱的安定性および化学反応性について調べた。まず、5 族元素であるニオブやバナジウム原子は、酸素との親和性が極めて高いことが知られている。とりわけバナジウムは広い範囲の酸化数を取り、様々な酸化物が知られている。サブナノメートルスケールのクラスターでは、 $V_2O_5$  の組成に近いもの、すなわち V 原子が +5 価（一部 +4 価）として安定に存在することがわかった。これよりも酸素不足なクラスターでは、気相の酸素分子と激しく反応して  $V_2O_5$  に近い組成をとる一方、これよりも酸素過剰なクラスターでは、加熱 (TDS 測定) によってクラスターから酸素分子が脱離する現象を

観測した。脱離によって、一部のニオブ原子が +4 価の酸化数を取りうるということが明らかとなった。これに対して同族元素であるニオブの酸化物クラスターでは、ほぼすべての原子が +5 価の酸化数しかとらない。 $Nb_2O_5$  の組成よりも酸素過剰なクラスターを生成して加熱すると、 $Nb_2O_5$  の組成に相当するクラスターまでは酸素分子脱離が進行するが、それよりも酸素の少ないクラスターは全く生成しなかった。さらに、+5 価の酸化数をとる範囲で、酸素原子脱離が進行することも明らかになった。これら 5 族の元素が任意の割合で混合したニオブ-バナジウム酸化物クラスターについて同様な実験および量子化学計算をおこなった。混合クラスターの中でも、ニオブは +5 価、バナジウムは +5 価と一部 +4 価をとると考えることで、全ての熱的安定性に関する現象が説明できることがわかった。

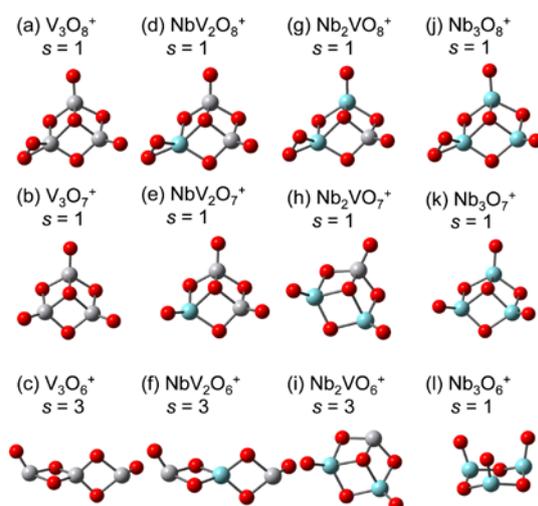


図 3. 量子化学計算によって求められた Nb-V クラスターの構造

また、触媒の担持体としてよく用いられているセリア（酸化セリウム）のクラスターを合成し、その熱力学安定性および反応性を調べた。セリウムと酸素の原子数比が主に 1:2 かそれよりも酸素が多いクラスターが生成した。これらを加熱することで、安定なセリアクラスターを調べたところ、 $Ce_nO_{2n}^+$  と  $Ce_nO_{2n-1}^+$  ( $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ ) が選択的に生成した。気相の TDS 測定により、1:2 より過剰な酸素は、セリアクラスターに対して弱く結合し、解離の活性化エネルギーは 0.5 eV 程度であることが分かった。一方、1:2 より酸素が不足したクラスターは、セリア粉末を焼成したロッドをレーザー蒸発することで生成可能であったが、酸素を含む小分子 ( $NO$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  など) から酸素を奪って、1:2 の組成に近づこうとすることが分かった。

一方触媒の活性点として用いられる 9 族元素のクラスターの反応性についても実験および量子化学計算から調べた。気相ロジウムクラスターと一酸化窒素  $NO$  との反応性を熱エネルギー領域で観測したところ、 $Rh_6^+$  では

NO との反応により NO が付着するが、加熱すると NO が用意に脱離することが TDS 測定よりわかった。DFT 計算の結果および振動スペクトル解析と併せて考えると、NO は  $Rh_6^+$  に対して分子吸着する。解離吸着するためには、高エネルギーな遷移状態が存在し、そのエネルギー障壁を超えるためには、+1 eV 程度のエネルギーを要することがわかった。一方、7 量体以上では、高温にすることで活性化障壁を超え、解離吸着を経て NO の還元が進行することが示唆された。また同族元素のコバルトクラスターについても NO との反応性を調べた。コバルトは、室温でも NO との親和性が高く、 $Co_6^+$  は N にせよ O にせよ 4 個の原子と結合して安定化することがわかった。また、特に酸素との親和性が高く、 $Co_6^+ (NO)_2 + NO \rightarrow Co_6^+ O_2 (NO)_2$  のように、NO を取り組みながら  $N_2$  を放出するメカニズムが存在することがわかった。しかし、最終的に生成した  $Co_6^+ O_4$  は極めて安定であり、酸素脱離はほぼ進行しないことがわかった。

## (2) ナノシリカを用いた微小粒子の合成

一般に液相レーザー蒸発によるナノ粒子生成は早い核生成と遅い凝集の二段階の過程を経て進むと考えられる。本研究では、この遅い凝集が進行する前に、ナノシリカでトラップしてそれ以上の成長を抑え安定化するのがねらいである。実際にナノシリカを含む水中でニッケルをターゲットとして液相レーザー蒸発を行うと 10 nm 程度のナノシリカ上に 1~2 nm の Ni ナノ粒子が担持された物質が生成することがわかった。ターゲットに対するレーザー照射を 2 時間続けることで、10 mg 程度のナノ粒子が生成した。つまり、シングルレーザーパルスあたり、 $10^{15}$  個程度の原子がターゲットから液体中に放出され、これらが集合してナノ粒子になった。核生成によって 1 nm 程度の初期粒子が生成すると仮定する。レーザーはレンズで絞り込み、ターゲット表面では直径 1 mm 程度の照射領域になっているので、これら初期粒子が、 $1 \text{ mm}^3$  の領域に分布するとすれば、 $10^{12}$  個程度の初期粒子がこの領域にあることになる。また、同時に、この領域には、 $10^{19}$  個の水分子が存在し、それに比べて重量比で最大 20% のナノシリカが存在することになる。つまり、 $10^{12}$  個程度の初期粒子同士が衝突して成長する凝集過程よりも、ナノシリカに吸着して安定化される方が圧倒的に速いと考えられる。

ただ、全ての元素に対して同様の手法が使えるわけではないこともわかった。金のように、それ自身が電荷を持つものは、純水中でも安定に存在するので、ナノシリカに捕捉される割合が極めて低い。その結果として、遅い凝集過程が進行し 10 nm 程度の粒子が生成する。一方銅やモリブデンなど酸化されやすい金属は、酸化されてイオンとして溶出してしまい、ナノ粒子として安定に存在しない。つまり、安定化に保護剤を必要とする元素で

かつ酸化されにくい元素がナノシリカを担持剤として用いるのが有効であることがわかった。

## (3) シャドウグラフによる微小粒子生成機構の解明

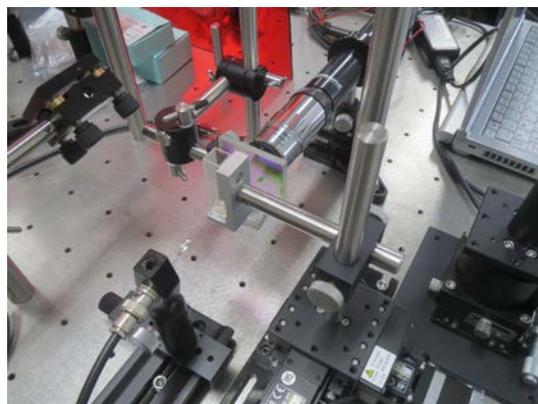


図 4. シャドウグラフ測定装置の写真

図 4 に本研究でくみ上げたシャドウグラフ測定装置の写真を示す。液体で満たされた光学セルの中に設置されたターゲットに対して、上方からパルスレーザーをレンズで絞って照射した。液体中のレーザー蒸発では、レーザーが照射されるターゲットの位置を常に動かし続ける必要がある。そのため、ターゲットを二軸の可動ステージ上に設置して自動制御を可能にした。照射と同時にレーザープラズマが発生し、その後 100 マイクロ秒程度の時間スケールで成長・減衰するキャビテーションバブルを、対物レンズ付きのカメラで観測した。カメラは汎用の CCD カメラであるが、シャッターの時間分解能は 10 マイクロ秒が下限であった。さらに時間分解能を高めるために、視野を背後から照らす高輝度 LED のパルス幅を調整し、1 マイクロ秒程度にできるようになった。

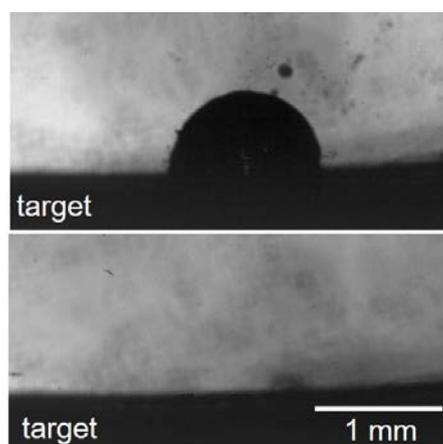


図 5 キャビテーションバブルのシャドウグラフ

図 5 に銀をターゲットとして、1064 nm の Nd:YAG パルスレーザーを銀のターゲットに照射した際に生成するキャビテーション

バブルの像を示す。下はレーザー照射前で、上が照射後 60 マイクロ秒後である。レーザー照射点を中心に、1mm 程度の大きさまで成長することがわかる。装置は、2つのパルスレーザーを異なるタイミングで異なる場所に導入できるようになっているので、これらのシステムを用いて、ナノ粒子生成機構と生成するナノ粒子の相関を明らかにする。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 21 件)

- ① Daigo Masuzaki, Toshiaki Nagata, Fumitaka Mafuné, Oxygen Release from Cationic Niobium-Vanadium Oxide Clusters,  $\text{NbnVmOk}^+$ , Revealed by Gas Phase Thermal Desorption Spectrometry and DFT Calculations, *J. Phys. Chem. A*, 査読有, 2017, 121, 3864–3870.
- ② Daigo Masuzaki, Toshiaki Nagata, Fumitaka Mafuné, Desorption of Oxygen from Cationic Niobium Oxide Clusters Revealed by Gas Phase Thermal Desorption Spectrometry and Density Functional Theory Calculations, *J. Phys. Chem. A*, 査読有, 2017, 121, 2079–2085.
- ③ Fumitaka Mafuné, Yuki Tawaraya, Satoshi Kudoh, Reactivity Control of Rhodium Cluster Ions by Alloying with Tantalum Atoms, *J. Phys. Chem. A*, 査読有, 2016, 120, 861–867.
- ④ Toshiaki Nagata, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné, Gold Atoms Supported on Gas-Phase Cerium Oxide Cluster Ions: Stable Stoichiometry and Reactivity with CO, *J. Phys. Chem. A*, 査読有, 2016, 120, 7624–7633.
- ⑤ Kohei Koyama, Toshiaki Nagata, Satoshi Kudoh, Ken Miyajima, Douwe M. M. Huitema, Valeriy Chernyy, Joost M. Bakker, Fumitaka Mafuné, Geometrical Structures of Partially Oxidized Rhodium Cluster Cations,  $\text{Rh}_6\text{O}_m^+$  ( $m = 4, 5, 6$ ), Revealed by Infrared Multiple Photon Dissociation Spectroscopy, *J. Phys. Chem. A*, 査読有, 2016, 120, 8599–8605.
- ⑥ Yuki Tawaraya, Satoshi Kudoh, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné, Thermal Desorption and Reaction of NO Adsorbed on Rhodium Cluster Ions Studied by Thermal Desorption Spectroscopy, *J. Phys. Chem. A*, 査読有, 2015, 119, 8461–8468.

⑦ Kohei Koyama, Satoshi Kudoh, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné, Stable Stoichiometry of Gas-Phase Manganese Oxide Cluster Ions Revealed by Temperature-Programmed Desorption, *J. Phys. Chem. A*, 査読有, 2015, 119, 8433–8442.

⑧ Toshiaki Nagata, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné, Oxidation of Nitric Oxide on Gas-Phase Cerium Oxide Clusters via Reactant Adsorption and Product Desorption Processes *J. Phys. Chem. A*, 査読有, 2015, 119, 10255–10263.

[学会発表] (計 27 件)

- ① 真船 文隆・武田佳宏 「液中レーザー蒸発によるナノ粒子生成」レーザー加工学会、招待講演、2016年1月19日(火)～1月20日(水)、三菱電機名古屋工場(名古屋市, 愛知県).
- ② Masato Takenouchi, Satoshi Kudo, Ken Miyajima, Fumitaka Mafuné “Adsorption and desorption of hydrogen by gas-phase palladium clusters revealed by in-situ thermal desorption spectroscopy” Pacificchem2015、招待講演、2015年12月15日(火)～12月19日(土)、Honolulu, (USA).
- ③ Ken MIYAJIMA, Fumitaka Mafuné “Oxidation process of rhodium metal clusters with nitrous oxide” 2016 化学反応討論会、2016年6月1日(木)～6月3日(日)、大宮ソニックシティ(大宮市, 埼玉県).

[その他]

ホームページ等

<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/Mafunelab/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

真船 文隆 (MAFUNE, Fumitaka)  
東京大学・大学院総合文化研究科・教授  
研究者番号：50262142

### (2) 研究分担者

宮島 謙 (MIYAJIMA, Ken)  
東京大学・大学院総合文化研究科・助教  
研究者番号：20365456