

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K22231

研究課題名（和文）界面応力による未踏規則合金ナノ粒子の創製と構造特異物性の開拓

研究課題名（英文）Formation of interfacial stress-induced unprecedented ordered alloy nanoparticles and exploration of their structure-specific properties

研究代表者

寺西 利治（Teranishi, Toshiharu）

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：50262598

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、P4/mmm空間群を基礎とした新奇FePd3規則合金相の形成メカニズムを解明し、新奇規則合金相が発現する構造特異物性を評価するとともに、未踏規則合金材料群の設計指針を提案することを目的とした。研究期間全体を通じて、Z3-Fe(Pd,In)3構造ならびに等方性L12構造と異方性L10構造の中間的Pt-Ir-Fe合金構造を合成することに成功し、ナノ粒子の構造変換により得られる新奇結晶相が、一段合成で得られるナノ粒子にはない興味深い結晶構造・物性をもつことを実証した。特に、無機物質の異方結晶構造に基づく異方的機能の発現は、高性能触媒・磁性材料創製の観点から極めて興味深いものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で合成されたZ3-Fe(Pd,In)3ナノ粒子は、等方性L12構造にはない高い酸素還元能および磁気特性を有していることが明らかとなっている。特に、異方性規則合金ナノ粒子は、(111)面の異方性二次元歪みにより、非常に高い酸素還元触媒特性を示す可能性が高く、固体高分子質型燃料電池のカソード触媒への展開が期待される。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study was to clarify the formation mechanism and the structure-specific properties of a novel FePd3 ordered alloy phase based on the P4/mmm space group and propose a design guideline for an unprecedented ordered alloy nanomaterials. We succeeded in synthesizing the Z3-Fe(Pd,In)3 phase and the Pt-Ir-Fe alloy phase possessing the intermediate structure between the isotropic L12 and the anisotropic L10 structure. It was demonstrated that the novel crystal phases obtained by our method have interesting crystal structures and physical properties that are not found in the nanoparticles obtained by the one-step synthesis. In particular, the anisotropic functions based on the anisotropic crystal structures of inorganic materials are extremely interesting from the viewpoint of creating high-performance and high-efficiency catalytic and magnetic materials.

研究分野：無機化学

キーワード：ナノ材料 パラジウム 鉄 第三元素 規則合金相 Z3構造 磁気特性

1. 研究開始当初の背景

我々は近年、ナノスケール無機物質（ナノ粒子）の構造変換により得られる新奇結晶相が、一段合成で得られるナノ粒子にはない興味深い結晶構造・物性をもつことを見出してきた (*Science* **2016**, *351*, 1306; *Nature Commun.* **2018**, *9*, 2314.)。特に、異方結晶構造に基づく異方的機能の発現は、高性能・高効率材料創製の観点から極めて興味深い。我々はこれまでに、Fe 原子層および Pd 原子層が交互に積層した体心正方晶（あるいは $L1_0$ 構造）FePd 硬磁性相に、ナノスケールの体心立方晶 α -Fe 軟磁性相が接合した $L1_0$ -FePd/ α -Fe ナノコンポジット磁石の磁気特性について系統的に検討しており (*JACS* **2008**, *130*, 4210; *ACS Nano* **2011**, *5*, 2806.)、異方結晶構造に基づく保磁力が硬磁性相の規則化度ではなく硬磁性相/軟磁性相の相分離構造で決定されることを明らかにした。このナノコンポジット磁石の生成過程において、In 不純物の混入・表面偏析により熱力学的に安定な $L1_0$ -FePd 相ではなく、 $P4/mmm$ 空間群を基礎とした未知の FePd_3 規則化合物相 ($L1_0$ -FePd 相と fcc -Pd 相が交互積層した結晶相) が形成し、Fe-Fe 間距離増加により保磁力が大きく向上することを発見した (図 1)。

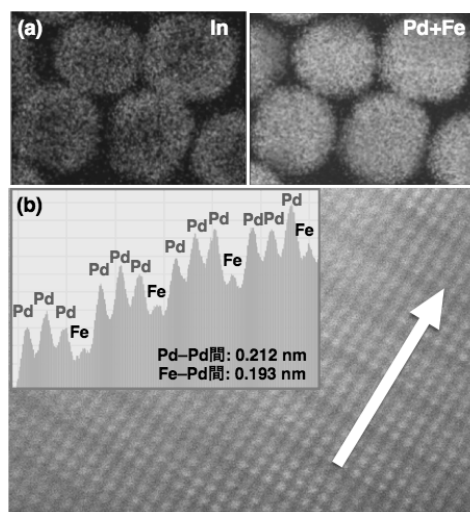


図 1. 一辺 19 nm の立方体 Pd ナノ粒子から合成した規則化 $\text{FePd}_3@In$ ナノ粒子の (a) 元素マッピング像、(b) 高分解能走査透過電子顕微鏡像

2. 研究の目的

本研究では、新奇 FePd_3 規則化合物相の形成メカニズムを解明し、新奇規則化相が発現する軽元素吸蔵特性や磁気特性等の基礎物性を評価する。また、このメカニズムを一般化し、汎用性の高い未踏規則化合物材料の設計指針を提案する。具体的には、以下の項目について重点的に検討を行う。

- 一辺 6~20 nm の立方体形状単結晶 Pd ナノ粒子に原子半径の異なる金属 M (Cd, In, Pb) を固溶させ、 FeO_x シェルを被覆後、加熱還元処理で Fe を PdM_x 固溶相へ拡散させることにより、Fe と固溶しない金属 M の表面析出等を駆動力とした新奇規則化 $\text{FePd}_x@M$ コアシェルナノ粒子を合成する。さらに、このメカニズムを他の系 (FePt など) へも応用展開し、未踏規則化合物材料群の設計指針を提案する。
- 金属 M の原子半径一生成する FePd_x 規則化相の相関を明らかにするとともに、電気伝導率やプラズモン特性を明らかにした上で、 d バンド構造変調に基づく軽元素 (H, B, C) 吸蔵特性の変化や、軽元素吸蔵に基づく磁気特性の変化について詳細に検討する。

3. 研究の方法

ターゲット材料として立方体形状単結晶 Pd ナノ粒子を主に用い、Fe と固溶しない金属元素として Cd, In, Pb (原子半径 0.151, 0.167, 0.175 nm) に焦点を当てる。一辺 6~20 nm の立方体形状単結晶 Pd ナノ粒子を用い一連の $\text{FePd}_x@M$ コアシェルナノ粒子の精密合成・構造解析を行った後、酸処理で M シェルを溶解した FePd_x ナノ粒子の軽元素 (H, B, C) 吸蔵特性および磁気特性を詳細に検討する。 $\text{FePd}_x@M$ コアシェルナノ粒子の構造解析および FePd_x ナノ粒子の磁気特性評価は現有装置で行うとともに、結晶中の原子位置の決定および水素吸蔵特性評価を共同研究により行う。

4. 研究成果

(1) 新奇 FePd_3 規則化合物相の形成メカニズムの解明

まず、二元系相図上 Fe と固溶できず、Pd と固溶可能な In を Fe-Pd 系合金ナノ粒子へ微量添加することにより、Fe-Pd 系合金の原子再配列を促し、新奇合金相の形成ならびに形成メカニズムの解明を試みた。逐次合成より Pd-In@ FeO_x コアシェルナノ粒子を合成後、還元雰囲気下で熱処理 (600 °C あるいは 800 °C で 3 時間) を行った (図 2A)。その結果、 $In/(Pd+In) < 11 \text{ at.}\%$ の組成では In が Fe と置換した $L1_2$ -(Fe,In) Pd_3 相が、 $15 \text{ at.}\% < In/(Pd+In) < 17 \text{ at.}\%$ の組成では $L1_0$ -FePd ユニットセル層と Pd-In 固溶体原子層が交互積層した先例のない $Z3$ -Fe(Pd,In) $_3$ ナノ粒子が形成した。第一原理計算から、 $Z3$ 型構造の形成駆動力が界面応力ではなく、In の置換サイト (Fe と隣接しない原子配置) であることが分かった (図 2B)。さらに、元素間相溶性による $Z3$ 型構造の安定化について調べるために、第一原理計算を用いて 12~14 族金属元素 (Zn, Ga, Ge, Cd, In, Sn, Hg, Tl, Pb) を $L1_2$ 型構造と $Z3$ 型構造に導入した際の形成エネルギーを算出した。そ

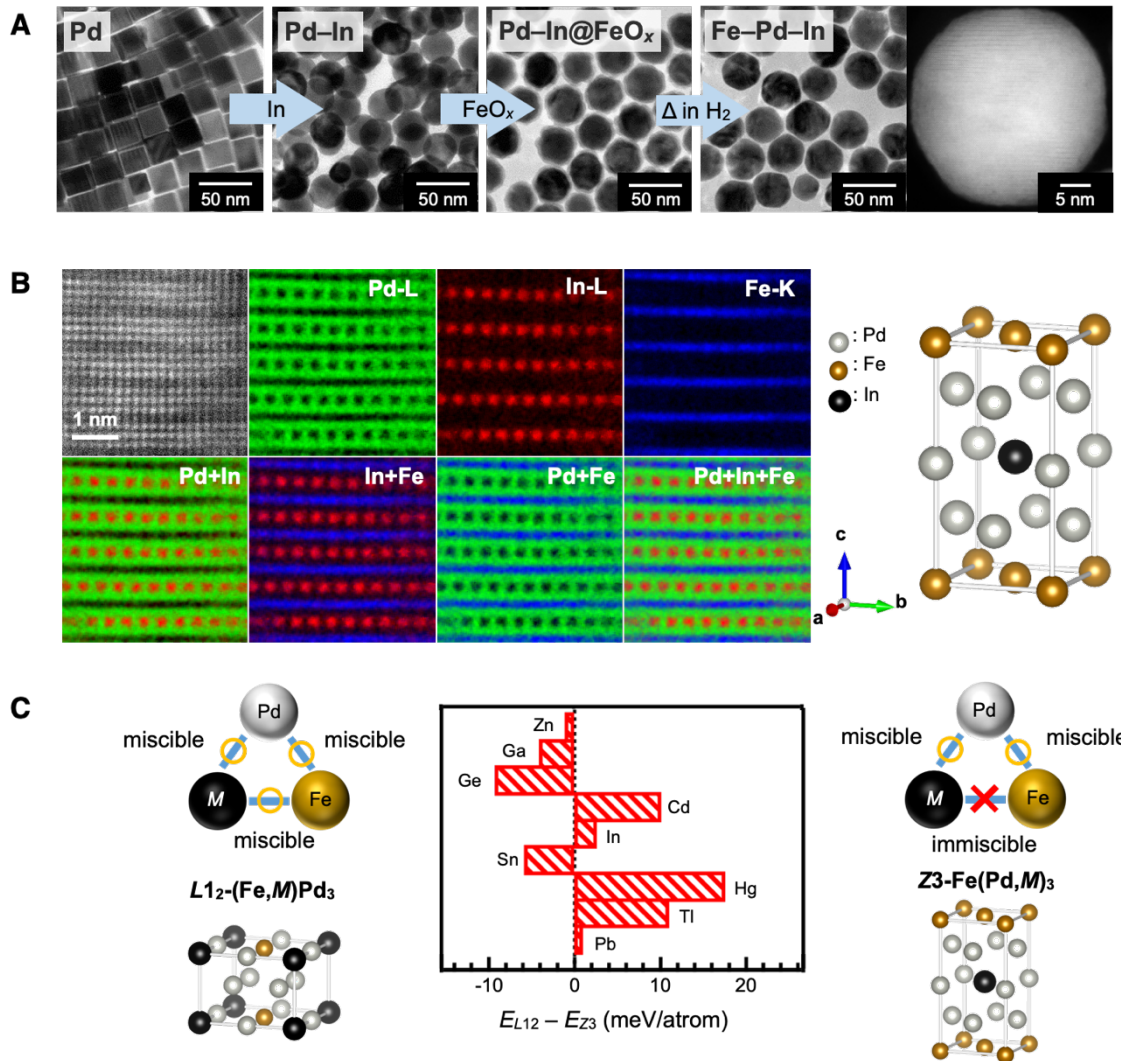


図 2. (A) 23 nm Pd ナノ粒子からの多段階合成で生成したナノ粒子の TEM 像および $Z3\text{-Fe}(\text{Pd}, \text{In})_3$ ナノ粒子の HAADF-STEM 像、(B) $Z3\text{-Fe}(\text{Pd}, \text{In})_3$ ナノ粒子の HAADF-STEM 像、元素マッピング、単位格子、(C) 12–14 族金属元素を添加した場合の最安定 $Z3$ 構造と最安定 $L1_2$ 構造の生成エネルギー差

の結果、Fe とは固溶できないが Pd とは固溶可能な元素 (Cd, In, Hg, Tl, Pb) を微量導入したときのみ、 $Z3$ 型構造が $L1_2$ 型構造よりも安定になることが分かった (図 2C)。実際、In の代わりに Pb を微量添加した場合でも、 $Z3\text{-Fe}(\text{Pd}, \text{Pb})_3$ ナノ粒子が形成することを確認した。

$Z3\text{-Fe}(\text{Pd}, \text{In})_3$ ナノ粒子の構造特異物性として、 $Z3\text{-Fe}(\text{Pd}, \text{In})_3$ ナノ粒子の磁気特性が、In 量がより少ない場合に形成される $L1_2\text{-}(\text{Fe}, \text{In})\text{Pd}_3$ ナノ粒子と飽和磁化が同程度である一方で、15 倍程高い保磁力を有することが分かった (図 3)。これは、 $Z3$ 構造が極めて異方性の高い結晶構造であるためと考えられる。一方、 $Z3\text{-Fe}(\text{Pd}, \text{In})_3$ ナノ粒子の水素吸蔵特性について検討した結果、 $Z3\text{-Fe}(\text{Pd}, \text{In})_3$ 構造は Pd_3 層構造を有するものの、水素をほとんど吸蔵しないことが分かった。

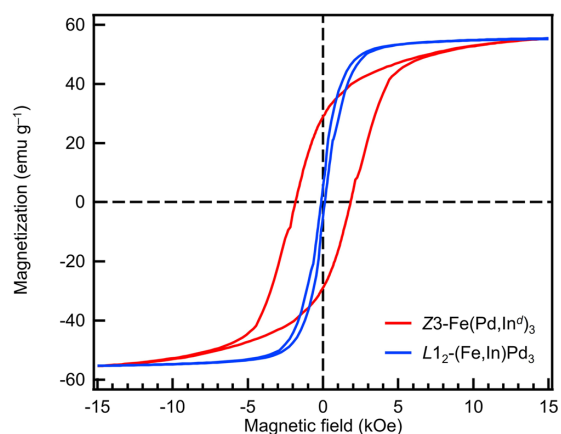


図 3. $L1_2\text{-}(\text{Fe}, \text{In})\text{Pd}_3$ ナノ粒子と $Z3\text{-Fe}(\text{Pd}, \text{In})_3$ ナノ粒子の室温磁気特性

(2) 新奇 Pd 基規則化合物相の形成

$Z3$ 型構造ナノ粒子の形成には、Fe とは固溶できないが Pd とは固溶可能な元素微量金属元素導入を行ったが、Pd および Fe と固溶可能な Zn を用いると、 $L1_2$ 型構造ではなく FePdZn 層と Pd 層が交互積層した $P4/mmm$ 空間群をもつ全く新しい異方性合金相が形成した。すなわち、元素

間相溶性を考慮することにより、等方結晶構造以外の新たな未踏合金を合成することができることを実証した。

(3) 新奇 Pt 基規則化合物相の形成

$Z3\text{-Fe(Pd,In)}_3$ ナノ粒子の発見・合成をさらに発展させ、微量金属元素置換により三元素間相溶性の差異を誘起した新たな Pt 基規則化合物相の形成について検討した。対象として、Pt-Ir-Fe 合金ナノ粒子の構造制御を行った。Fe とは固溶するが Pt とは固溶しない Ir を微量添加することにより、等方性 $L1_2$ 構造と異方性 $L1_0$ 構造の間のような新規合金構造が生成することを見出した。

研究期間全体を通じて、 $Z3\text{-Fe(Pd,In)}_3$ 構造ならびに等方性 $L1_2$ 構造と異方性 $L1_0$ 構造の中間的 Pt-Ir-Fe 合金構造を合成することに成功し、ナノ粒子の構造変換により得られる新奇結晶相が、一段合成で得られるナノ粒子にはない興味深い結晶構造・物性をもつことを実証した。特に、無機物質の異方結晶構造に基づく異方的機能の発現は、高性能・高効率材料創製の観点から極めて興味深いものである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 K. Matsumoto, R. Sato, Y. Tatetsu, R. Takahata, S. Yamazoe, M. Yamauchi, Y. Inagaki, Y. Horibe, M. Kudo, T. Toriyama, M. Auchi, M. Haruta, H. Kurata, and T. Teranishi	4. 巻 13
2. 論文標題 Inter-element miscibility driven stabilization of ordered pseudo-binary alloy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nat. Commun.	6. 最初と最後の頁 1047(1-7)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-022-28710-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Matsumoto Kenshi, Sato Ryota, Teranishi Toshiharu	4. 巻 5
2. 論文標題 Stabilization of unprecedented crystal phases of metal nanomaterials	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Trends in Chemistry	6. 最初と最後の頁 201 ~ 213
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.trechm.2022.12.011	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 6件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 寺西利治
2. 発表標題 ナノ元素置換科学：未踏構造ナノ粒子の合成と構造特異機能
3. 学会等名 光・量子デバイス研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Toshiharu Teranishi
2. 発表標題 Nanoscale Element Replacement Science: Structural Transformation of Nanocrystalline Phases and Development of Novel Functions
3. 学会等名 Seminar on Low-dimensional Physics and Devices (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松本憲志
2. 発表標題 微量第三元素の固溶性を駆動力とした新奇規則合金の形成
3. 学会等名 ナノ学会第17回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenshi Matsumoto
2. 発表標題 First Synthesis of Mille-Feuille FePd ₃ Framework by the Introduction of a Third Element
3. 学会等名 Okinawa Colloids 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toshiharu Teranishi
2. 発表標題 New Class of Plasmonic Alloy Nanoparticles
3. 学会等名 The 13th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics (APNF013) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 寺西利治
2. 発表標題 元素置換による可視-近赤外プラズモンナノ材料の開拓
3. 学会等名 2022光化学討論会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Toshiharu Teranishi
2. 発表標題 Synthesis of Near Infrared Plasmonic Nanoparticles for Hydrogen Evolution
3. 学会等名 Conference on Advanced in Catalysis for Energy and Environment (CACEE 2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 寺西利治
2. 発表標題 可視-近赤外光に応答するプラズモニックナノ粒子
3. 学会等名 第23回プラズモニック化学シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Teranishi Laboratory https://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~teranisi/

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	松本 憲志 (Matsumoto Kenshi)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	佐藤 良太 (Sato Ryota)		
研究協力者	立津 慶幸 (Tatetsu Yasutomi)		
研究協力者	山内 美穂 (Yamauchi Miho)		
研究協力者	堀部 陽一 (Horibe Yoichi)		
研究協力者	工藤 昌輝 (Kudo Masaki)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関