

# 元素間の混ざり方の違いを利用して新しい結晶構造の安定化に成功

—未踏の高機能材料開発への貢献に期待—

## 概要

京都大学化学研究所 松本憲志特定助教、佐藤良太 同助教、高畑遼 同助教、治田充貴 同准教授、倉田博基 同教授、寺西利治 同教授、名桜大学 立津慶幸 准教授、東京都立大学 山添誠司 教授、九州大学 山内美穂 教授、工藤昌輝 同学術研究員、九州工業大学 堀部陽一 准教授らの共同研究グループは、元素間に固有の相溶性（固体状態での混ざり方）を駆動力として、前例のない Z3 型構造の安定化に成功しました。

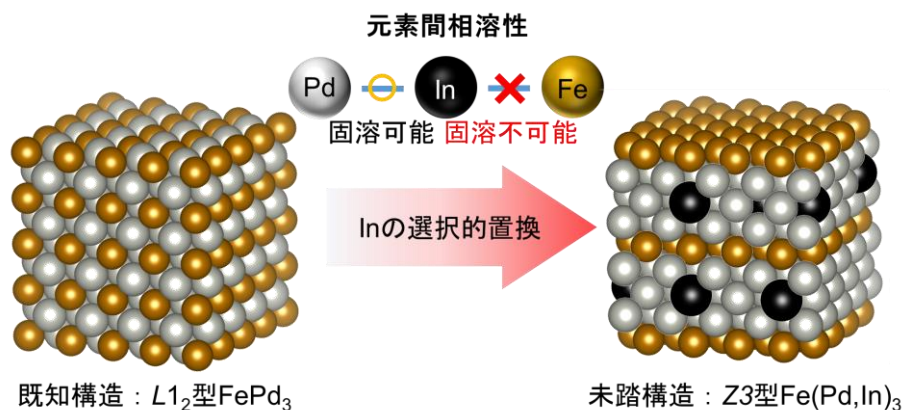
複数の金属元素で構成される合金の化学的・物理的な特性は、その結晶構造に大きく依存することが知られています。そのため、新しい物性や高機能材料を発見する方法の一つとして、未踏構造の安定化が考えられます。ところが、特定の組成比をもつ二元系合金においてさえ幾何学的に膨大な数の構造を取り得る一方で、実際には安定に合成できる構造はごくわずかしきありません。そのため、新しい結晶構造の安定化は極めて挑戦的な課題として考えられてきました。

今回、熱力学的に  $L1_2$  相のみ形成可能な  $FePd_3$  合金に対して、Fe とは固溶できないが Pd とは固溶可能な In を微量導入することで、Z3 型  $Fe(Pd,In)_3$  構造が安定に形成することを発見しました。第一原理計算によると、この構造安定化は In の元素間相溶性が駆動力として働いていることが示唆され、In と同様の元素間相溶性を有する Pb を導入した場合でも、Z3 型  $Fe(Pd,Pb)_3$  構造が形成することも実証しました。

さらには、物質の特性を決定するフェルミ準位近傍の電子状態密度が In の有無でほとんど変化せず、Z3 型構造の電子状態密度を保持していることも第一原理計算から確認することができ、擬似的に Z3 型  $FePd_3$  合金の特性が発現することが示唆されました。

これらの知見は、従来困難とされてきた未踏合金構造の安定化が、元素間相溶性という単純な特性を利用することで達成可能であることを意味しており、今後の未踏材料開発の促進に貢献すると考えられます。

本研究成果は、2022 年 2 月 24 日（現地時刻）に国際学術誌「Nature Communications」にオンライン掲載されました。



図：In、Pd、Fe の元素間相溶性を駆動力とした擬二元系 Z3- $Fe(Pd,In)_3$  合金相の安定化

## 1. 背景

複数の金属元素で構成される合金の化学的・物理的な特性は、その結晶構造に大きく依存することが知られています。そのため、新しい物性や高機能材料を発見する方法の一つとして、未踏構造の安定化が考えられます。ところが、特定の組成比をもつ二元系合金においてさえ幾何学的に膨大な数の構造を取り得る一方で、実際には安定に合成できる構造はごくわずかしか存在しません。そのため、新しい結晶構造の安定化は極めて挑戦的な課題として考えられてきました。

そこで、新しい結晶構造を安定に形成させるために、元素間の相溶性に着目しました。例えば、Fe-Ni 合金に N 原子を導入することで N が Fe の近傍に配置されるように結晶構造変態することが報告されています。つまり、二元系合金に対して一方の金属とのみ固溶する第三元素を微量導入することで、結晶構造の変態が可能と考えました。そのため私たちが着目した指標が、二元系合金の相図<sup>注1)</sup> から読み取ることの可能な固溶可能/不可能といった特徴（以下、元素間相溶性）になります。未踏構造を有する合金相の安定化を促す因子が見つければ、様々な組み合わせでの新規構造の創出につながると期待されます。

## 2. 研究手法・成果

私たちは、FePd<sub>3</sub> 合金に対して Fe とは固溶できないが Pd とは固溶可能な In を微量導入した際の構造変化について調査しました。逐次合成より Pd-In@FeO<sub>x</sub> コアシェルナノ粒子<sup>注2)</sup>を合成後、還元雰囲気下で熱処理（600 °C あるいは 800 °C、3 時間）を行いました（図 A）。その結果、In/(Pd+In) < 11 at.% の組成では In が Fe と置換した L1<sub>2</sub>-(Fe,In)Pd<sub>3</sub> 相、15 < In/(Pd+In) < 17 at.% の組成では In が Pd と置換した Z3-Fe(Pd,In)<sub>3</sub> 相が形成されました（図 B）。一方、Pd@FeO<sub>x</sub> コアシェルナノ粒子と In 粉体を Z3 構造の形成可能な組成比で物理的に混合した後に還元熱処理を行った場合には、Z3 型構造ではなく Pd-In 合金と Fe-Pd 合金の相分離が確認され、熱処理過程前のナノレベルでの三原子の混合が Z3 型構造形成に重要であることが分かりました。

Z3 型構造が安定に形成した要因として、元素間相溶性の他にナノサイズ効果<sup>注3)</sup>による安定化と速度論的形成が考えられます。そこで、ナノサイズ効果について調べるために、Pd-In@FeO<sub>x</sub> コアシェルナノ粒子の還元熱処理前に空気中での熱処理を行いました。この操作によって、ナノ粒子表面上の有機配位子が除去され、還元熱処理過程での粒子間の焼結により粒径が増大します。その結果、マイクロメートルサイズの Z3 型構造が形成できたため、ナノサイズ効果は Z3 型構造の安定化に寄与していないことが分かりました。一方、熱処理時間を 3 時間から 25 時間に変えても全く構造は変化せず、Z3 型構造が速度論的に形成していないことが確認されました。

続いて、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<sup>注4)</sup>を用いて 10~12 族金属元素（Zn, Ga, Ge, Cd, In, Sn, Hg, Tl, Pb）を L1<sub>2</sub>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ました。その結果、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）を微量に導入したときのみ、Z3 型構造が L1<sub>2</sub>型構造よりも安定になることが分かりました（図 C）。そこで、In の代わりに Pb を用いて同様の実験を行ったところ、In と同様に Z3 型 Fe(Pd,Pb)<sub>3</sub> 構造の形成が確認され、特定の元素間相溶性が前例のない Z3 型構造を安定化することが実証されました。

最後に、Z3 型 Fe(Pd,In)<sub>3</sub> 構造の物理的・化学的特性の指標として電子状態密度 (DOS)<sup>注5)</sup>を第一原理計算から算出しました。その結果、Z3 型構造の状態密度は In の有無でほとんど変わらず、擬似的に Z3-FePd<sub>3</sub> 相の特性が発現することが示唆されました。

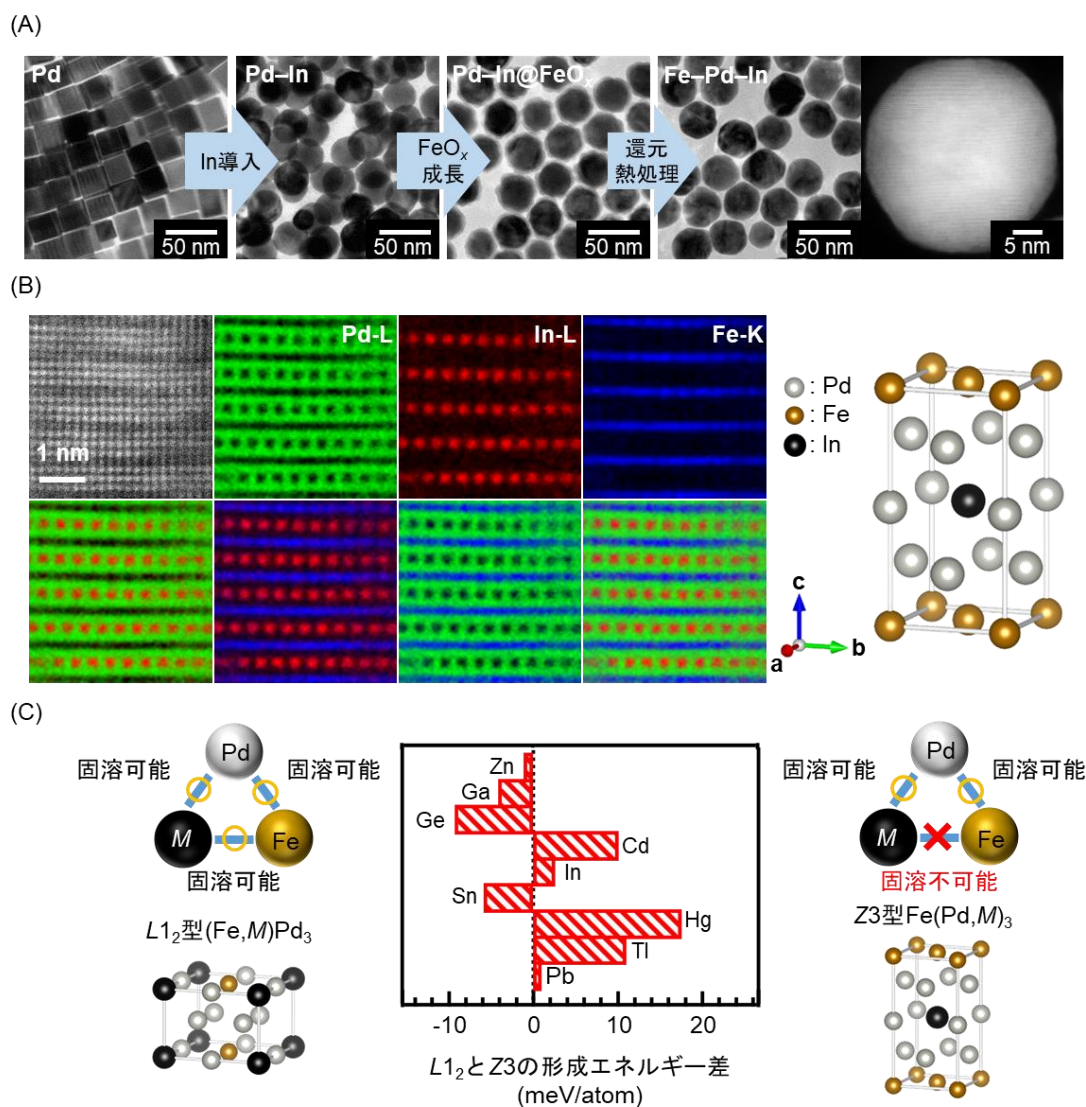


図. (A) Z<sub>3</sub> 型 Fe(Pd,In)<sub>3</sub> 相に至るまでの逐次合成過程で形成されたナノ粒子の透過電子顕微鏡 (TEM) 像、および Z<sub>3</sub> 構造の高角度環状暗視野走査 TEM (HAADF-STEM) 像、(B) エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) による原子分解能での元素組成マップ図、および Z<sub>3</sub> 型 Fe(Pd,In)<sub>3</sub> 相の模式図、(C) 第一原理計算により算出された各導入元素の L<sub>12</sub>、Z<sub>3</sub> 型構造間の形成エネルギー差、および導入元素の元素間相溶性。

### 3. 波及効果、今後の予定

金属合金の物理的・化学的な特性を向上させる方法の一つとして、準安定相の安定化は重要な研究テーマになっています。本研究で得られた知見は、Z<sub>3</sub> 型構造だけでなくあらゆる未踏構造を安定化させる技術につながると考えられます。今回は Z<sub>3</sub> 型構造の形成にのみ焦点を当てましたが、元素間相溶性がもたらす未踏構造の安定化について理論的に体系化するためには、様々な二元合金に対して一方とのみ固溶可能な第三元素の導入を検討する必要があります。実験・計算の両面で研究を続けていく予定です。

### 4. 研究プロジェクトについて

本研究は、文部科学省 JSPS 科学研究費助成事業 基盤研究 (S, B, C)、挑戦的研究 (萌芽)、特別研究員奨励費、ナノテクノロジープラットフォーム事業 (課題番号: JPMXP09A18KU0274、JPMXP09A20KU0357)、高輝度光科学研究センター (課題番号: 2018A1666、2018A0910、2018B1119、2018B1422)、東京大学物性研

研究所、京都大学化学研究所国際共同利用・共同研究拠点事業（課題番号：2021-22）の支援を受け実施いたしました。

#### <用語解説>

##### 注 1) 相図

特定の元素組成と温度に対応した熱力学的に安定な構造が記された平衡状態図のこと。これまでの研究で得られた知見に基づいてデータベース化されている。

##### 注 2) コアシェルナノ粒子

ある無機相が核(コア)を形成し、別の無機相がその外殻(シェル)を形成するナノ粒子のこと。

##### 注 3) ナノサイズ効果

粒径減少に伴う融点降下や表面エネルギーの増加によって、バルクでは不安定だった構造が安定化することがある。例えば、バルクで固溶できない元素同士がナノ粒子では固溶可能になる。

##### 注 4) 第一原理計算

物質中の電子の運動エネルギーを量子力学の方程式に従って数値計算により解く手法のこと。

##### 注 5) 電子状態密度

固体中のすべての原子間の軌道混成によって形成される電子のエネルギー分布のこと。構造の対称性や原子間距離、構成元素種によってその形状は決定される。特に、最大エネルギーを持った（フェルミ準位近傍での）電子の状態密度は電気伝導性や触媒特性など様々な物理的・化学的特性の説明に使用される。

#### <研究者のコメント>

合成および構造解析をする過程で抱いた違和感がきっかけで、新しい構造を発見しました。また、様々な研究者の力をお借りすることで、構造安定化機構について提唱することができました。改めて、この場を借りて共同研究者の皆様に御礼申し上げます。多元系金属合金の結晶構造の多様化はまだまだ未開拓な研究領域ですが、これからも研究で感じた違和感と素直に向き合いつつ、本研究成果で提唱した知見を基に新しい結晶構造を開拓していきたいと考えています。（松本憲志）

#### <論文タイトルと著者>

タイトル：Inter-element miscibility driven stabilization of ordered pseudo-binary alloy （元素間相溶性を駆動力とした擬二元系規則構造の安定化）

著者：Kenshi Matsumoto, Ryota Sato, Yasutomi Tatetsu, Ryo Takahata, Seiji Yamazoe, Miho Yamauchi, Yuji Inagaki, Yoichi Horibe, Masaki Kudo, Takaaki Toriyama, Mitsunari Auchi, Mitsutaka Haruta, Hiroki Kurata, and Toshiharu Teranishi

掲載誌：Nature Communications DOI：10.1038/s41467-022-28710-0