

無機ナノ粒子の結晶構造変化による機能発現

(筑波大院数理物質科学) ○寺西利治

複数の無機化学種からなるナノ粒子において、自発的に形成する相構造として現在までに知られているのは、大きく分けて、化学的に不規則なアロイ構造 (図 1a) あるいはコアシェル層構造 (図 1b) の二種類であり、これらの構造は相分離の観点からはいずれも等方的である。二つの化学種が異方的に相分離した構造 (図 1c) が形成できれば、複数機能の同時発現、機能性有機分子の表面選択的配位によるナノ粒子の指向性配列、界面原子・イオン拡散による新奇材料の開発が可能になる¹⁾。

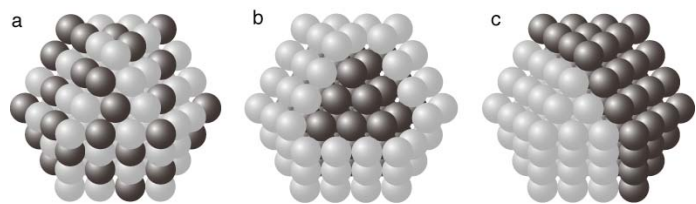


図 1 (a) アロイ、(b) コアシェル、(c) 異方性相分離構造ナノ粒子の模式図

最近我々は、3d 遷移金属と貴金属からなる二元金属ナノ粒子の合成および磁気特性に関する系統的な研究において、結晶性 Co_9S_8 と非晶質 PdS_x が異方性相分離したナノ粒子の合成に成功した (図 2a,b)²⁻⁴⁾。 PdS_x 粒子を種粒子とする seed-mediated 成長法を利用することにより、種々の異方性相分離金属硫化物半導体ナノ粒子を選択的に合成する

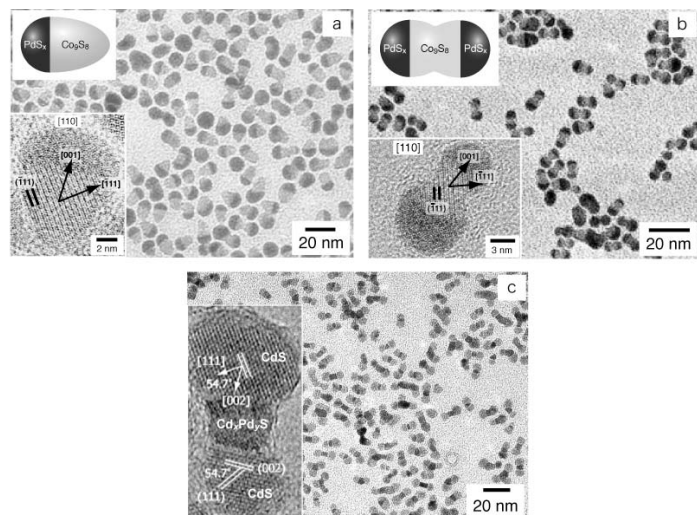


図 2 (a) どんぐり状 $\text{PdS}_x/\text{Co}_9\text{S}_8$ 、(b) ピーナッツ状 $\text{PdS}_x/\text{Co}_9\text{S}_8/\text{PdS}_x$ 、(c) ダンベル状 $\text{CdS}/\text{Cd}_x\text{Pd}_y\text{S}/\text{CdS}$ 異方性相分離構造ナノ粒子の TEM 像

ことができる。興味深いことに、非晶質 PdS_x ナノ粒子表面に CdS ナノ粒子を異方成長させた場合、 Cd^{2+} イオンが非晶質 PdS_x 相内に拡散し、未知の立方晶 $\text{Cd}_x\text{Pd}_y\text{S}$ 相に構造変態することが分かった (図 2c)⁵⁾。非晶質 PdS_x 相から結晶性 $\text{Cd}_x\text{Pd}_y\text{S}$ 相への構造変態過程や最終構造の単位格子決定について XAFS にかける期待は大きい。

次に、異方性相分離構造ナノ粒子のヘテロ界面原子拡散に伴う結晶構造変態による機能性材料の創出に焦点を当てた (図 3 a)。まず、fcc-Pd ナノ粒子を種粒子とする seed-mediated 成長法により、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が異方的

に成長した Pd/ γ -Fe₂O₃ ナノ粒子を合成した (図 3 b)。両相はともに結晶性であり、 γ -Fe₂O₃ は Pd と格子ミスマッチの小さい面同士で接合しているものと考えられる。この Pd/ γ -Fe₂O₃ ナノ粒子を還元熱処理することにより、L1₀-FePd/ α -Fe ナノコンポジット磁石へ結晶構造変態した (図 3 c) 6)。

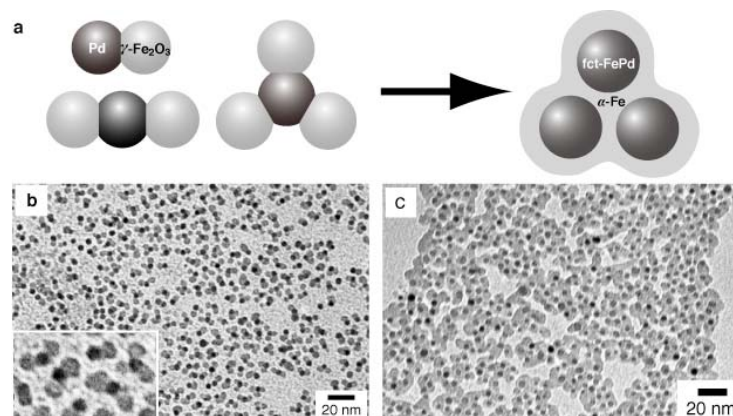


図 3 (a) Pd/ γ -Fe₂O₃ ナノ粒子の界面原子拡散による構造変態模式図、(b) Pd/ γ -Fe₂O₃ ナノ粒子と (c) L1₀-FePd/ α -Fe ナノコンポジット磁石の TEM 像

これは γ -Fe₂O₃ の還元により生成した Fe 原子がヘテロ界面において Pd 相に原子拡散し、安定共存相である L1₀-FePd/ α -Fe が形成したためである。磁化測定ならびに HRTEM 観察から、硬磁性相 (L1₀-FePd) と軟磁性相 (α -Fe) の間に交換結合相互作用がはたらいっていることが明らかとなり、高性能永久磁石への応用が期待できる。このように、異方性相分離構造のヘテロ界面原子・イオン拡散による結晶構造変態を利用することにより、種々の機能性材料を創り出すことができる。構造変態過程の in situ 構造解析が、異方性相分離構造ナノ粒子の構造設計に大いに役立つと考えられる。

本講演では、化学的に不規則な fcc-FePt ナノ粒子の還元熱処理による L1₀ 規則構造への低温結晶構造変態と強磁性付与についても紹介する (7,8)。

References

- 1) T. Teranishi, *Small* **2006**, 2, 596.
- 2) T. Teranishi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9914.
- 3) T. Teranishi, Y. Inoue, M. Saruyama, M. Nakaya, and M. Kanehara, *Chem. Lett.* **2007**, 36, 490.
- 4) T. Teranishi, M. Saruyama, M. Nakaya, and M. Kanehara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1713.
- 5) M. Saruyama, M. Nakaya, M. Kanehara, and T. Teranishi, manuscript in preparation.
- 6) T. Teranishi, A. Wachi, M. Kanehara, T. Shoji, N. Sakuma, and M. Nakaya, *J. Am. Chem. Soc.*, in revision.
- 7) M. Nakaya, M. Kanehara, and T. Teranishi, *Langmuir* **2006**, 22, 3485.
- 8) M. Nakaya, M. Kanehara, M. Yamauchi, H. Kitagawa, and T. Teranishi, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 7231.