

In と固溶できない Fe の Pd-In 合金ナノ粒子内への拡散過程

(京大化研¹) ○松本 憲志¹・高畑 遼¹・佐藤 良太¹・寺西 利治¹

Diffusion process of Fe immiscible with In into Pd-In alloy nanoparticles (¹*Institute for Chemical Research, Kyoto University, Gokasho, Uji, Kyoto 611-0011, Japan.*) ○Kenshi Matsumoto¹, Ryo Takahata¹, Ryota Sato¹, Toshiharu Teranishi¹

It has been recently reported that the inter-element miscibility or affinity is one of crucial factors for building a framework in a ternary alloy^[1, 2]. As one example^[2], we experimentally showed the first example of Z3-type Fe(Pd,In)₃ alloy nanoparticles composed of L1₀-type PdFePd trilayer and Pd-In alloy monolayer, where first-principles calculations strongly supported that the inter-element miscibility of In, which was miscible with Pd but immiscible with Fe, worked as the stabilizer of Z3-type structure. However, there is the possibility that the diffusion of Fe into Pd-In alloy might form Fe-Pd-In solid-solution alloy until forming Z3-type structure regardless of the inter-element miscibility. Then, we investigated the atomic diffusion process from Pd-In@FeO_x core@shell to Z3-type Fe(Pd,In)₃ nanoparticles, which showed that the immiscibility of In with Fe was reflected during the diffusion process.

Keywords : Inter-Element Miscibility, Atomic Diffusion, Pseudo Binary Alloy, Nanoparticles, Z3-type Fe(Pd,In)₃ phase

二元系相図上の元素間の固溶可能・不可能といった特徴（以下、元素間固溶性）や元素間の親和性が三元合金の骨格を決める重要な因子になることが最近分かってきた^[1, 2]。その一例として、我々は In の元素間固溶性（Pd と固溶でき、Fe と固溶できない）を駆動力として、すべての合金相を含めても初となる Z3 型構造（L1₀-FePd 1 層と Pd-In 合金 1 層の積層構造）の安定化に成功した^[2]。ところが、還元熱処理下での Pd-In@FeO_x から Z3 型構造に至る過程、つまり非平衡過程においても Fe-In 間の元素間固溶性を反映した相が形成されるかは自明ではない。そこで、本研究では Z3 型構造に至る拡散経路について調査した。

Pd-In@FeO_x コア@シェルナノ粒子に対して種々の熱処理条件で還元拡散を行い、粉末 XRD 測定、HADDF-STEM 像観察、および EDX 元素マッピングにより相同定を行った。昇温過程で 500 °C に到達すると FeO_x が Fe に還元され、500 °C で 3 時間維持すると Pd-In@Z3-Fe(Pd,In)₃@L1₀-FePd ナノ粒子が形成され、さらに 800 °C まで昇温することで Z3-Fe(Pd,In)₃ 相が単相で得られた。以上より、Pd-In 合金内への Fe 原子

拡散では Fe-Pd-In 三元合金は逐次的に形成されず、一度 Fe-Pd/Pd-In 相分離構造を経由し、その界面から Z3 型構造が形成されることが明らかとなった（図 1）。

[1] S. Goto *et al.*, *Sci. Rep.* **2017**, 7, 13216. [2] K. Matsumoto *et al.*, accepted.

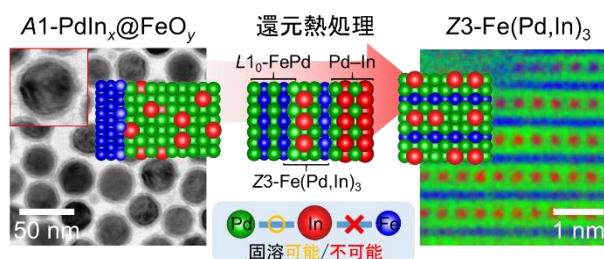


図1. 拡散前後のTEM像とEDXマップ図、およびその拡散過程