

Pt₄Co ナノ粒子の秩序構造形成における局所組成と加熱温度の影響

Chemical ordering of Pt₄Co nanoparticles influenced by local composition and annealing temperature

北陸先端大マテ¹, 京都大理², 九州大 I²CNER³, 九州大工⁴

○麻生 浩平¹, 小林 浩和², 山内 美穂³, 松村 晶⁴, 大島 義文¹

JAIST¹, Kyoto Univ.², I²CNER³, Kyushu Univ.⁴

○Kohei Aso¹, Hirokazu Kobayashi², Miho Yamauchi³, Syo Matsumura⁴, and Yoshifumi Oshima¹

E-mail: aso@jaist.ac.jp

化学的手法によって、サイズ・形状・組成比を制御して Pt-Co ナノ粒子を合成することができる[1]. これまでに、Pt 原子と Co 原子が互いに溶け合って面心立方格子位置をランダムに配置する無秩序構造をもった粒子や、コア-シェルの局所組成変調をもった粒子が合成されている. 他方で、合成温度の約 200°C よりも高い約 800°C で Pt-Co 合金を加熱・徐冷すると、Pt 原子と Co 原子が交互に格子を占有する秩序構造へと変化する. Pt-Co 合金の秩序構造は 3 種類に分けられ、組成比に応じて決まる[2]. 本研究では、化学的に合成した Pt-Co ナノ粒子について、初期粒子の局所的な組成変調と加熱温度によって、発現する秩序構造がどのように影響されるかを調べた.

サイズや構造などが均一となるよう、文献[1]の方法に従って Pt₄Co ナノ粒子を化学合成した. そして、合成後の初期粒子と、温度 700°C, 800°C で加熱 (いずれも約 10⁻⁵ Pa の真空下, 3 時間) したあとの粒子を比較した. 観察には、走査透過電子顕微鏡 (STEM) によるエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) ならびに環状暗視野法 (ADF) を用いた.

EDS 組成分析から、初期粒子において Co は粒子外縁部に局在することが示された (Fig.1). 粒子は Pt コア-Co シェルを有すると考えられる. また、原子分解能 ADF 観察から、初期粒子の大部分が無秩序構造であることが明らかとなった.

700°C で加熱した粒子の表面近傍には、Pt と Co が交互に積層する L₁₀ 秩序構造が観察された (Fig. 2a-c). 粒子内には L₁₀ ドメインが複数あり、各ドメインは各表面法線と平行な *c* 軸を有する. Co が局在する粒子表面とその近傍でのみ原子が移動して、Pt:Co=1:1 の L₁₀ ドメイン構造が形成したと考えられる. 一方で、800°C で加熱した粒子は、全体が L₁₂ 秩序構造をとっていた (Fig. 2d,e). 広い範囲で原子が移動することで、平均組成 (Pt₄Co) に対応する L₁₂ 構造へと粒子全体が変化したと考えられる.

[1] S. I. Choi *et al.*, Chem. Eur. J. **17** (2011), p.12280

[2] F. H. Kaatz and A. Bultheel, Nanotech. **29** (2018), p.345701

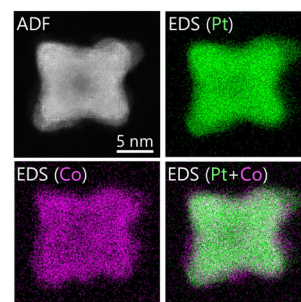


Fig. 1: ADF image and EDS maps of a Pt₄Co nanoparticle.

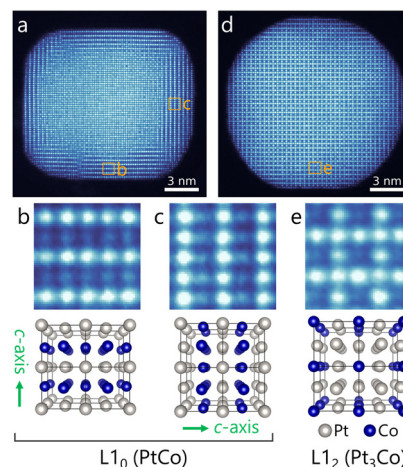


Fig. 2: ADF image of Pt₄Co nanoparticles after annealing at 700°C (a-c) and 800°C (d,e) with corresponding atomic models of L₁₀ and L₁₂.