

■ スタッフ

研究代表者：蔡 安邦

佐藤卓、阿部英司、中村森彦、山本昭二、高倉洋礼、下田正彦



蔡 安邦

■ 研究概要

準結晶物質を巨視的、微視的に、また内部的表面的に総合的に調べるために、中性子散乱法、電子顕微鏡法、光電子分光法および走査トンネル顕微鏡を用いて準結晶の内部的、表面的、また動的および静的原子構造を総合的に解明するとともに、その電子構造を明らかにし、準結晶の構造と物性の本質を明らかにする。同時に、準結晶の表面へのエピタキシー、触媒などの準結晶の表面を利用した材料開発を試みる。さらに準結晶を強化材とした軽合金高強度材料の開発にも挑戦する。

■ 14 年度成果

1) 原子異常振動の直接観測

今年度は、環状暗視野検出器と組み合わせた STEM（環状暗視野走査透過電子顕微鏡法（ADF-STEM）と呼ばれる）手法を用いて、AlNiCo 準結晶の原子像を、室温と高温で撮影した。その結果、高温状態ではある特定の位置での像強度が著しく上昇することが判明した（図 1）。この強度上昇は、これらの位置におけるアルミニウムの原子振動振幅が（相対的に）異常に大きくなっていると考えるとよく説明できた。周期性・非周期性を問わず、固体中の局所的な熱振動異常を直接観察した初めての例である。さらに、これらの特定のアルミニウム原子における局所的な熱振動異常は、フェイズンゆらぎとして解釈が可能であることも併せて示され、準結晶中のフェイズンゆらぎを原子レベルで直接捉えた最初の例ともなった。

2) 近似結晶の構造解析

Cd_6RE (RE: 希土類金属) 型結晶は多くの Cd-RE 系において形成され、2 元準結晶の近似結晶として注目されている。本研究では構成元素の原子サイズ比は異なるが同型（空間群 $Im-3$ ）の近似結晶を形成する Cd_6Yb , $Zn_{17}Yb_3$ および $Zn_{17}Sc_3$ の構造解析を行い、近似結晶の構造から準結晶の構造安定性を理解する。 $Zn_{17}Sc_3$ は Cd_6Yb と全く同じ構造を有するが、 $Zn_{17}Yb_3$ との間には顕著な違いが見られる。体心にあるクラスター芯は $Zn_{17}Sc_3$ では 3~4 個の Zn 原子によって占められ、 $Zn_{17}Yb_3$ では 1 個の Yb 原子に占有される。（図 2）また、芯を囲む 12 面体をなす 12 個の Zn 原子の結合距離は $Zn_{17}Sc_3$ では 2.77~2.64Å 程度、 $Zn_{17}Yb_3$ では 2.53Å となっている。Zn の結合状態は前者では金属結合的、後者では共有結合的であることが明らかになった。 $Cd-Yb$ および $Zn-Sc$ 近似結晶ではわずかな組成の変化によって準結晶が安定になるのに対し、 $Zn-Yb$ 近似結晶では組成を変えても準結晶が安定化しないことから、準結晶の安定性にはクラスター芯の構造が寄与していると推察される。

3) 準結晶分散 Mg 合金の開発

Mg 合金は省エネルギーおよびリサイクルの観点から、クリーンな材料として注目されている。最近、Mg-Zn-Y 合金において準結晶と α -Mg 相が平衡に共存することが報告され、Mg 基底に準結晶粒を分散させた組織を作ることが可能となる。本研究では鑄造した $Mg_{95}Zn_{4.2}Y_{0.8}$ バルク合金にさらに温間押出を施し、準結晶分散 Mg 合金を作製し機械強度を調べた。図 3(a) は準結晶分散合金および AZ61 押出材の 200°C に

おける応力—歪み曲線を示している。溶体化および時効処理した MgZnY 合金では最大強度は AZ61 よりやや低い最大応力後の均一伸び（伸びに対して応力がほぼ一定な範囲）は AZ61 に比べて格段に大きくなっており、中温における機械性質は AZ61 を凌いでいる。図 3(b)は引っ張り試験後の準結晶分散 MgZnY 合金の電子顕微鏡の明視野像を示しており、矢印に記されている準結晶粒子が Mg 粒界をピン留めしている様子が見られる。

4) 準結晶触媒の開発

準結晶は Cu, Ni および Pd などの触媒元素を含み、室温では極めて脆い性質を示すことから、大きな表面積が求められる触媒材料への応用が期待される。本研究では燃料電池などにおける水素生成反応として注目されているメタノール水蒸気改質反応 ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$) における AlCuFe 準結晶の触媒活性を調べ、準結晶の触媒材料への応用を試みる。図 4 に $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ 準結晶と従来の Cu 系触媒のメタノール水蒸気改質における水素生成活性を示している。処理を施していない試料の反応活性が乏しいが、アルカリ水溶液でリーチした準結晶において触媒活性が飛躍的に向上し、高温域では従来の触媒材料を凌いでいる。これはリーチにより、Al が優先的に溶け出し、準結晶の表面にナノスケールの Cu 粒子が現れるためである。Raney Cu 触媒、担持 Cu 触媒および NaOH 処理した準結晶触媒において Cu のシンタリングに起因して活性が頭打ちになるのに対して、 Na_2CO_3 処理した準結晶触媒では高温側でも Cu のシンタリングが認められず、活性が向上し続けた。これらの結果は準結晶に適切な処理を施すことにより従来の Cu 系触媒より高活性および高い熱安定性が得られることを示している。

5) Pd の AlPdMn 近似結晶へのエピタキシャル

準結晶の表面に数原子層の金属元素を堆積させ、単元素準結晶あるいは結晶基板を用いた場合には得られない特異な表面構造を作り出すことを目的としている。今年度は準結晶構造をよく表す近似結晶である $\gamma\text{-Al}_{77.5}\text{Pd}_{19}\text{Mn}_{3.5}$ の擬 10 回対称面に Pd を堆積させることによって、表面に均一な Pd クラスターが形成されることを発見した。図は 3 原子層の Pd を蒸着させた後の STM 像を示しており、約 2nm の Pd クラスターが均一に分布していることが見られる。これらの Pd クラスターは極めて安定であり、650°C に加熱してもクラスターが安定に存在している。この結果は、準結晶や近似結晶の表面に Pd クラスターを生成させることによって、耐熱 Pd 触媒を作製することが可能であることを示し、触媒材料開発に貴重な指針を与えた。

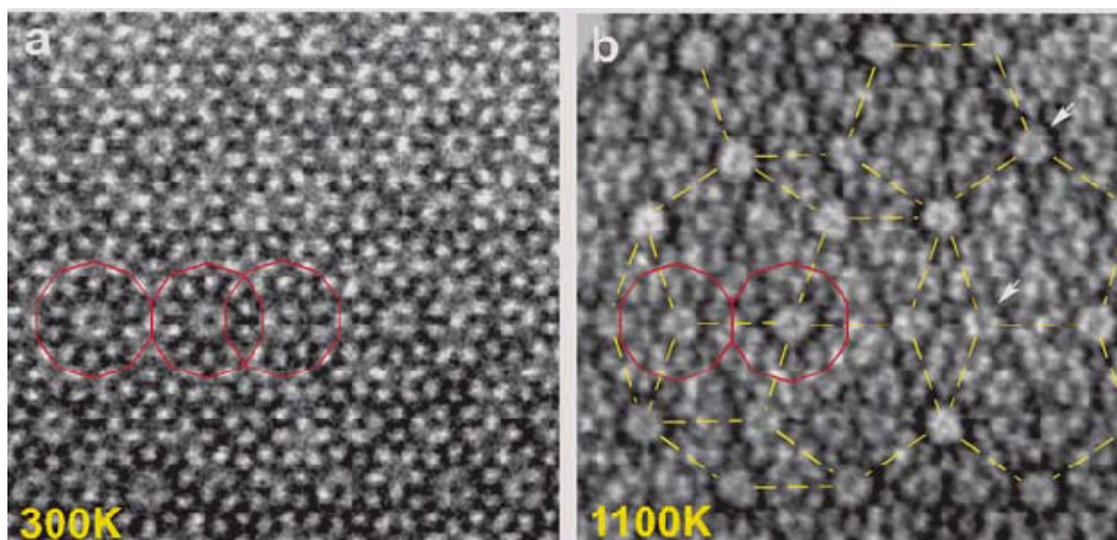


図1 Al-Ni-Co 正 10 角形準結晶の ADF-STEM による原子像。(a)は室温で、(b)は高温でそれぞれ撮影した。図中赤で示した直径約 2 nm の 10 角形は、この準結晶の構造単位となる原子クラスターである。高温においては、5 角形を基本とする準格子 (b 中の黄点線) 点上にある特定クラスターの中心近傍でコントラストが著しく強くなっている。この強度上昇は、クラスター中心にある Al 原子の熱振動振幅が異常に大きいためであると考えられる。

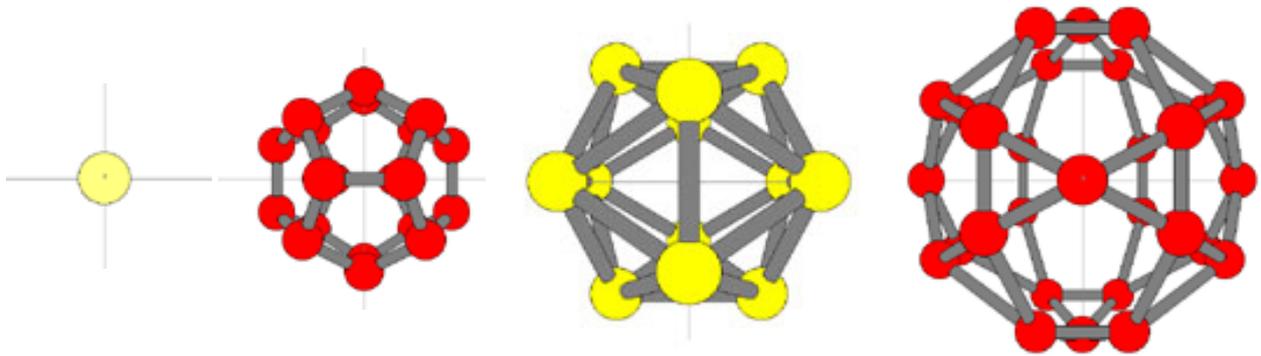


図2 $Zn_{17}Yb_3$ 近似結晶のクラスター構造。黄丸と赤丸はそれぞれ Zn と Yb 原子を表している。 $Zn_{17}Sc_3$ においては外側の 3 層は全く同じであるが、クラスター芯が 3~4 個の Zn 原子が占めている。

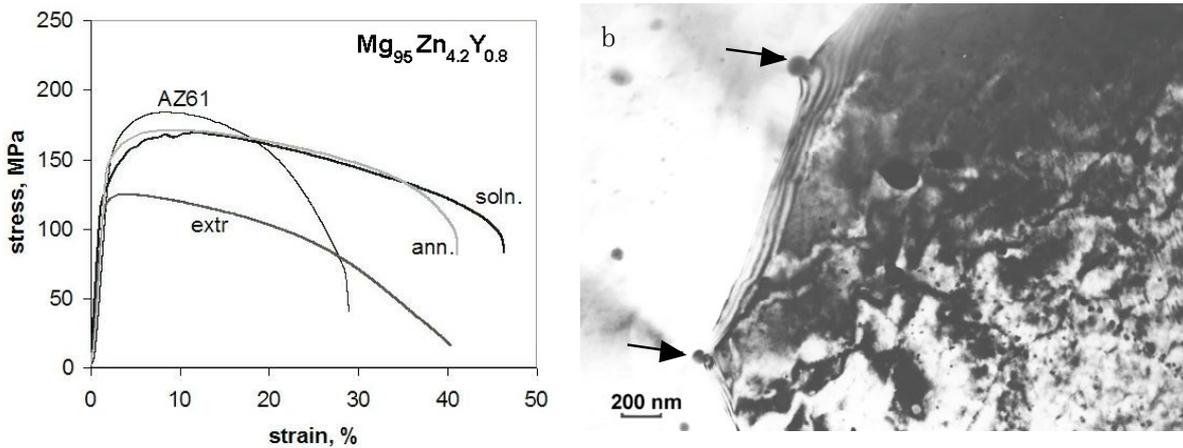


図3 準結晶分散 Mg 合金の応力-歪み曲線図(a)および引っ張り試験後の明視野像(b)。

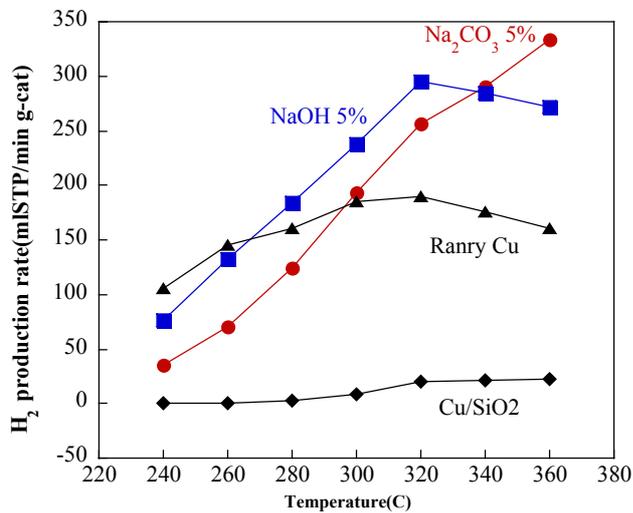


図4 $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ 準結晶および従来の Cu 触媒のメタノール水蒸気改質反応における触媒活性。

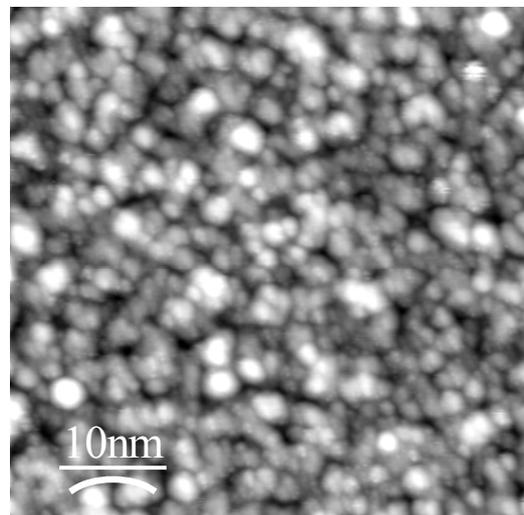


図5 ζ' - $Al_{77.5}Pd_{19}Mn_{3.5}$ の擬 10 回対称面に Pd を蒸着させ (3 原子層)、生成したクラスターの STM 像。