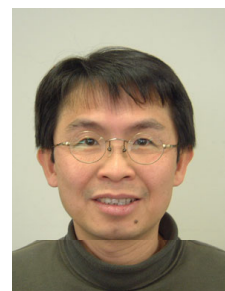


■ スタッフ

研究代表者：蔡 安邦

山本昭二、下田正彦、佐藤 卓、阿部英司、高倉洋礼、Alok SINGH



蔡 安邦

■ 研究概要

本研究は我々が発見した準結晶と材料創製法および開発した構造解析手法を進展させ、準周期構造を解明し、準周期構造を利用して新物質・材料を創製することを目的としている。準周期表面という新しい表面科学分野を開拓し、準結晶構造を利用した材料開発を目指している。全体として準結晶を物質科学と実用材料の2つの柱で展開する。

■ 14 年度成果

1) 準結晶における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、フェイゾンゆらぎとして解釈が可能であることも併せて示され、準結晶中のフェイゾ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) 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 2 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 が優先的に溶解し、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。

3) 準結晶の構造解析

2 0 面体対称準結晶 (i-) Al-Pd-Re の X 線回折データを放射光で測定した。これは i-Al-Pd-Mn 準結晶と化学組成が類似しており、後者の Mn 原子を Re 原子で置き換えた構造が考えられる。

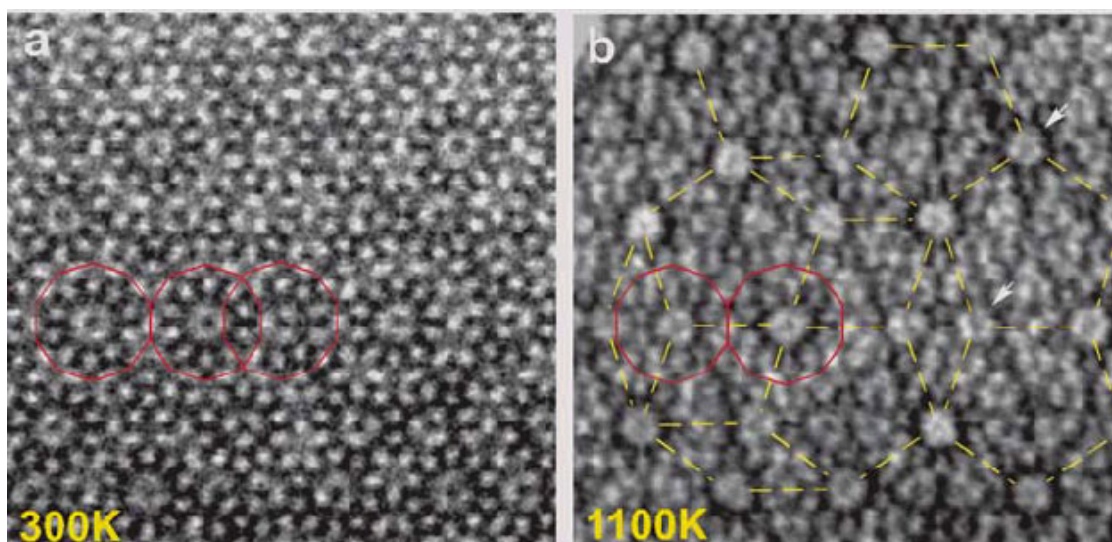


図 1 Al-Ni-Co 正 10 角形準結晶の ADF-STEM による原子像。(a)は室温で、(b)は高温でそれぞれ撮影した。図中赤で示した直径約 2 nm の 10 角形は、この準結晶の構造単位となる原子クラスターである。高温においては、5 角形を基本とする準格子（b 中の黄点線）点上有る特定クラスターの中心近傍でコントラストが著しく強くなっている。この強度上昇は、クラスター中心にある Al 原子の熱振動振幅が異常に大きいためであると考えられる。

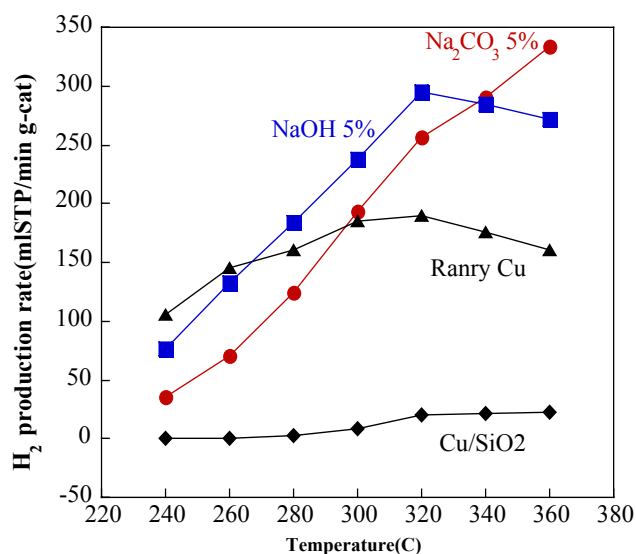


図 2 $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ 準結晶および従来の Cu 触媒のメタノール水蒸気改質反応における触

i-Al-Pd-Mn に用いた 6 次元クラスターモデルを適用して、解析を行い、R 因子 0.076 を得た。解析で得られた構造は i-Al-Pd-Mn と同様、2 種類の約 20Å の原子クラスターが 3 次元 Penrose 図形の 1 2 配囲位置に見られ、i-Al-Pd-Mn と同型であることが確認された。また、i-Al-Cu-Ru の化学組成は i-Al-Pd-Mn とは異なるが、我々の開発した低密度消去法による 6 次元空間の電子密度は後者と類似していることが分かった。そこで i-Al-Pd-Re と同様の解析を行い、これも i-Al-Pd-Mn と同型であることを確認した。i-Al-Pd-Re および i-Al-Cu-Ru は我々が世界で最初に行った i-Al-Pd-Mn につづく 2 番目と 3 番目の解析例である。10 回対称準結晶 d-Al-Ni-Co の基本相の構造の再精密化を行った結果 R 因子 0.087 を得た。したがって我々が行った d-Al-Ni-Co の基本相の解析結果の妥当性が確認された。図 3 に得られた構造の 10 回軸方向からの投影を示す。(Al : 水色、遷移金属 : 赤、その混合 : 黄色)

4) 準結晶の表面とそのエピタキシャル

正 10 角形準結晶(d-)AlNiCo の表面に表面拡散を利用することによって Sn の単原子膜を作成することに成功した。d-AlNiCo の 10 回対称表面に少量の Sn を貼り付けておき、真空中で熱処理することにより表面拡散を起こさせた。図 4 は熱処理中の表面の組成変化を XPS で調べたもので、Sn は 550K あたりから表面拡散が始まり、750K あたりで飽和する。詳しい解析から、得られた膜は単原子薄膜であることがわかった。ただ得られた膜の構造が準結晶的かどうかはまだ判ってない。

図 3 は近似結晶 δ' -AlPdMn で得られた擬 10 回対称面表面の STM 像である。これだけ広いテラスは今のところ準結晶ではなかなか得られない。清浄表面にも小さな円盤状の丘があるのが特徴である(図 5)。この近似結晶は、構造も物性も正 20 面体準結晶 AlPdMn に極めて近いので、薄膜の基板として研究上重要な素材である。

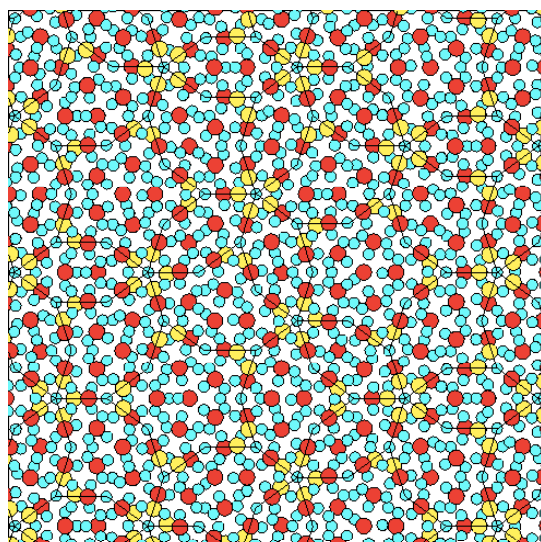


図 3 精密化した d-AlNiCo 準結晶の構造モデルの 10 回対称軸からの投影

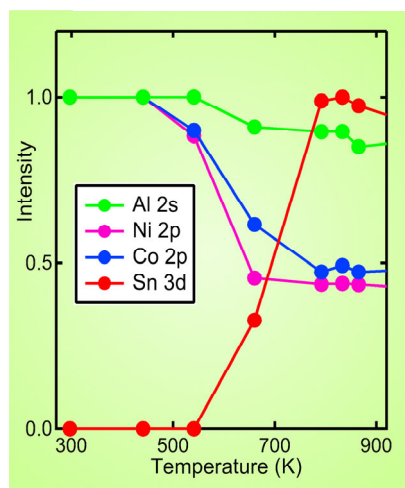


図 4 Sn@d-AlNiCo の熱処理温度に伴う表面の光電子分光

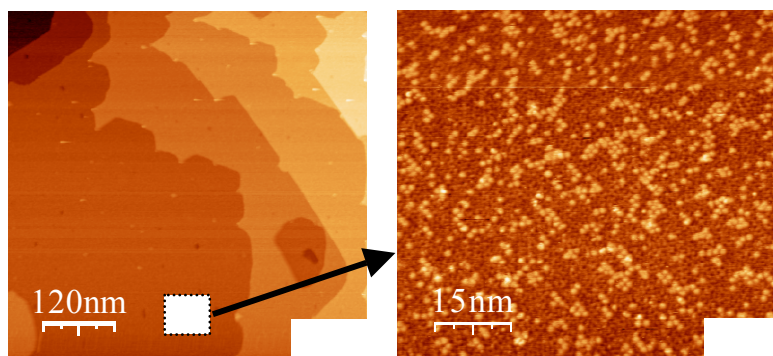


図 5 AlPdMn 近似結晶の擬 10 回対称軸の STM 像