

高エントロピー合金ナノ粒子の レーザープロセッシングによる新規合成

北海道大学 大学院工学研究院 材料科学部門
教授 米澤 徹
(2018年度 一般研究開発助成 AF-2018207-B2)

キーワード：ナノ粒子，合金，多元素合金

1. 研究の目的と背景

金属ナノ粒子の合成と応用は、従前より非常に実用性も高く研究も盛んな分野でありつづけている。筆者らは 30 年近く前に、パラジウムと白金の水溶性塩の混合物をアルコールで同時に還元することにより、パラジウムシェル、白金コアのナノ粒子を合成できることを見出し、それが水素化触媒に非常に有効であることを示した。¹⁾合金ナノ粒子のさきがけ的な研究であったと自負している。これまでの合金ナノ粒子の合成においては、前駆体となる貴金属塩の混合溶液を還元することによって合成された例が多く、その酸化還元電位に依存して、コアシェル構造や分離型構造をとることが多かった。(図 1)

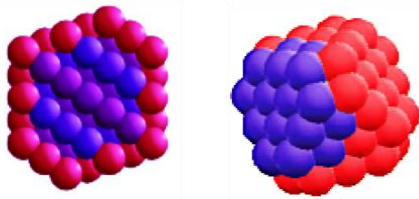


図 1 (左) コア- シェル型構造ナノ粒子、
(右) 二相分離型構造を持つナノ粒子の模式図。

最近になって、5 元素以上の多元素を等モル量もしくはほぼ等モル量含む固溶体合金が「高エントロピー合金」(High Entropy Alloy, HEA) と呼ばれるようになり、そのバルク材料の興味深い特性が注目され、その研究が世界でスタートした。この HEA は、その相安定性に対する配置エントロピーの寄与が大きいことが特徴で、遷移金属や耐火金属などにおいても高強度・高延性をもつ合金系が多く見出されており、金属材料分野で急激に興味広がっている領域である。HEA は、強度の特異的な増加、原子の拡散速度の低下、キュリー点のコントロール、熱伝導率の低下などの特徴を示しうる材料となることが期待される。また、Ti 基の HEA は純 Ti と同等の生体適合性を保ちつつ機械的特性に優れた生体用材料として期待されている。さらには、HEA のミクロンレベルの粉末を合成し、粉末冶金や 3D プリンティングの手法で新しい高強度材料を構築する試みも行われてきている。

しかしながら、HEA ナノ粒子 (例：図 2) の合成例はあ

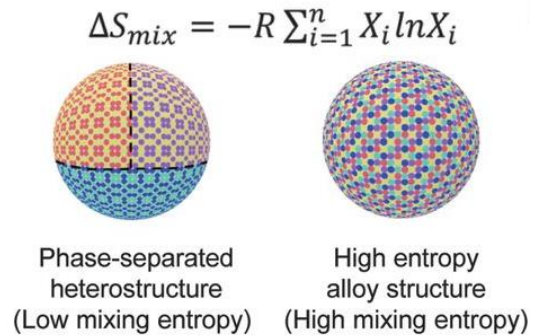


図 2 ハイエントロピー合金 (HEA) ナノ粒子の模式図。²⁾

まり報告例が申請時までにはなく、カーボン線に金属イオンを担持させ、急熱急冷を行うサーマルショック法が報告されているのみであった。²⁾しかしながら、HEA のナノ粒子では、多元素を含むという特徴のほか、原子の拡散が抑制することから、優れたアンサンブル効果を有する触媒材料になる可能性があると考えられた。一般に貴金属系ナノ粒子触媒は化学還元法や共沈法をベースとして合成されているため、このような HEA ナノ粒子を均一な組成で合成することは難しいと考えられ、急熱法のような特殊な手法でのみ合成できる。しかし、HEA は多くの場合、その融点が低くなっているために、こうした還元反応を利用する化学的方法ではなく、物理的な方法でのナノ粒子合成が容易に行えることが期待される。そこで、我々は、この全く新しい複合多元素合金 (HEA) ナノ粒子のレーザープロセッシングによる新規合成手法の確立について検討することとした。

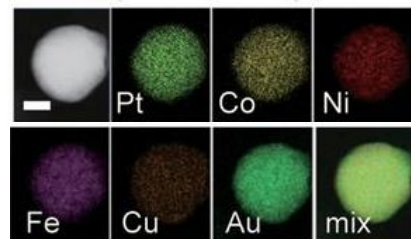


図 3 サーマルショック法で得られた合金ナノ粒子の STEM-EDS マップによる分析例。²⁾

2. 実験方法

一般に金属合金ナノ粒子の合成においては、プロセス手法として一般の合金のような溶解→鋳造→鍛造プロセス以外に、水溶液系などでの「めっき」や、合金表面を酸で処理することによるリーチングによるマイクロサイズ構造の制御など、多彩なプロセスが適用できる。中でも、凝集法・化学法の一つである金属イオン還元法が用いられることが多い。このとき、酸化還元電位が支配する環境になるために、HEA ナノ粒子を合成するためには同じ環境場に多元素の原子をすべて放出する必要がある。

そこで、金属元素を系内に同時に放出しそれを非平衡的に凝集させることが HEA ナノ粒子の合成に必要と考えられることから、本研究ではあらかじめ合金塊を作製した後、それをレーザーアブレーションによってナノ粒子化することを考えた。

まずは、本研究において遷移金属塊を試験的に製造した。Fe、Mn、Co、Ni を対象元素として個々の元素の粉末を混合した。その混合体をアーク溶解を用いて Fe-Ni、Fe-Co-Ni、Mn-Fe-Co-Ni 合金のインゴットを作製した（例：図4）。それぞれの合金インゴットの元素組成を XRF 分析で、融点を TG-DTA で評価し、平衡状態図と比較した。まず、液中プラズマ法でも簡便なレーザーアブレーション法を用いてナノ粒子を合成することとした。得られたインゴットを水中に沈め、YAG パルスレーザー（532 nm、20 Hz、GAIA-II）を 20cm の焦点レンズを通してインゴット表面に集中させて照射した。（図5）得られたナノ粒子分散液の内容物について TEM、STEM で観察し元素分布を評価した。

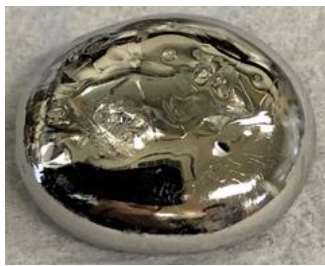


図4 Fe-Co-Ni 合金インゴット。

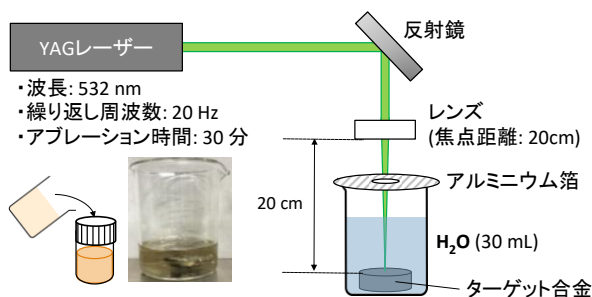


図5 レーザーアブレーション法の模式図。

3. 結果と考察

3.1 材料作製

それぞれの元素の混合粉末を原料とし、アーク溶解によって、合金インゴットを作製し、インゴット自体の元素分析を XRF によって行った。表1に結果を示すように、粉末の混合仕込み比とほぼ同じ組成の合金となっていることが明らかとなった。得られたインゴットは金属光沢を有し均一であった。

表1. 作製した合金インゴットの元素組成 (at%)

	Mn	Fe	Co	Ni
Fe-Ni		51		49
Fe-Co-Ni		33	33	34
Mn-Fe-Co-Ni	27	22	25	26

得られたインゴットについて合金状態を検討するために TG-DTA 測定をおこなった。DTA 曲線から合金の融点を求めたところ、Fe-Ni 合金が 1443°C、Fe-Co-Ni 合金が 1467°C、Mn-Fe-Co-Ni 合金が 1273°C であった。これを文献値と比較すると、Fe-50%Ni 合金は 1440°C、Fe-33%Co-33%Ni 合金が 1457°C であるとされ、ほぼ測定値と一致していた。4 元素は相図がないため融点の文献値はないが、融点の低い Mn が添加されているために、ほかの合金よりも低い融点であることで矛盾はない。つまり、いずれも合金化がうまくいっていることが明らかとなった。

3.2 レーザーアブレーション

図5に示すようにパルスレーザーをインゴットに照射するための装置系を組んだ。ターゲットとなるインゴットの水の中でのレーザーアブレーションを試みた。パルスレーザー光がインゴット表面に集光するように、焦点距離 20 cm のレンズを使用した。照射をはじめるとパチパチと音が聞こえるようになり、それと同時に発光も見られ、プラズマブルームの発生が観察された。

図6にレーザーアブレーション後の合金インゴットの例を示す。○印の部分に小さな穴が開いており、ターゲット表面でアブレーションが生じたことが分かる。図7にレーザーアブレーション中における反応液の状況を示した。これに見られるように、アブレーションによりインゴットからナノ粒子が生成すると分散液が茶色くなっていくことが確認され、粒子が生成していることが分かった。



図6 レーザーアブレーション後の Fe-Ni 合金インゴット。

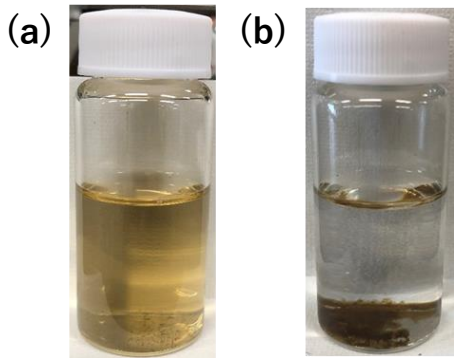


図 7. レーザーアブレーション後の反応液の像。(a) 反応直後、(b)2 週間後。

こうして得られた粒子は、保護剤を含んでいないもので、1-2 週間程度は安定に分散しているが徐々に弱く凝集しはじめ、沈降がみられるようになった。ある程度分散状態が保たれるのは、レーザーアブレーションによって生じるプラズマブルーム中で水が分解され、水酸ラジカルが発生し、それが粒子表面に吸着するからであると考えられる。ただ、次第に凝集などを生じて沈降してしまうのであろう。

得られた粒子のなかからいくつか TEM 観察を行った。(図 8) 得られた粒子は 10-400 nm 程度の幅広い粒径分布であった。

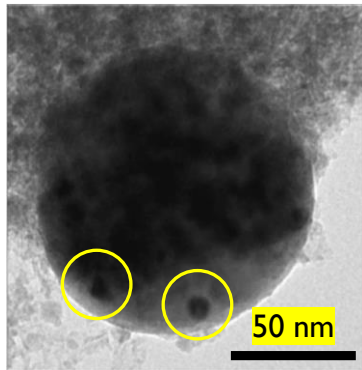


図 8 レーザーアブレーションにより合成された Fe-Ni 系ナノ粒子の TEM 像。○印に粒子が見える。

また、詳細な TEM 像観察から、得られた粒子は大きな粒子の内部に小さな粒子が多数存在していることが確認できた。(図 8 丸印)。これは、Particle-in-particle 構造をしていることを示している。また、はっきりとしたコントラストを示す粒子以外に、粒子かどうか判断が難しいようなもやもやとしたコントラストも見られた。有機分が生じている可能性もある。

3.3 得られた粒子の詳細観察

さらに得られた粒子について詳細に観察するため、TEM-EDS 測定を行った。Fe-Ni 二元合金粒子の結果について図 9 および表 2 にまとめる。

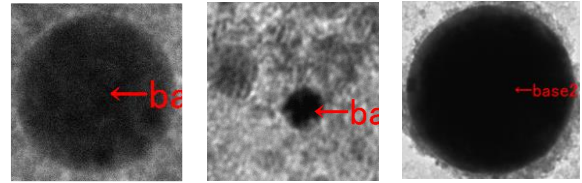


図 9 Fe-Ni 合金ナノ粒子の TEM-EDS 分析エリア。

表 2 Fe-Ni 合金ナノ粒子の EDS 結果。

	(a)	(b)	(c)
Fe	58.15	65.47	59.57
Ni	41.85	34.53	40.43

元素組成はややばらつきがみられるものの、Fe がややリッチであることが明らかとなり、約 60% の Fe、40% の Ni が含まれていることが明らかとなった。しかし、Particle-in-particle 構造での元素の分布が不明確であるので、STEM-HAADF 観察ならびに EDS マッピングを行うこととした。図 10 にその結果をまとめた。

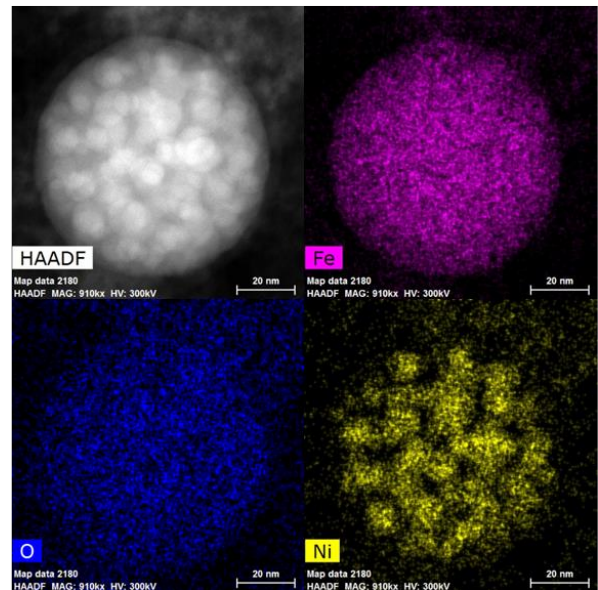


図 10 Fe-Ni 合金ナノ粒子の STEM-HAADF 像と EDS マッピング。

TEM 観察時に大きな粒子内に見られた多数の小さな粒子は図 10 の HAADF 像では白い色の粒子に対応している。HAADF では、原子番号が大きな元素が明るく見えることから、Ni である可能性が高い。さらに、EDS マッピング結果から、この小さな粒子には Ni が含まれていることが判明した。一方、母相にあたる大きな粒子は Fe であり、Fe 元素は粒子全体に一樣に分布していた。また、酸素は全体に見られ、粒子は酸化している部分が多いと思われるが、酸素濃度が低く、Fe は酸化物であるものの、Ni は金属である部分も多いとみられる。

3.4 Fe-Co-Ni-Mn 合金系で得られた粒子の詳細観察

4 元系合金についても同様にレーザーアブレーションを用いて粒子を合成した。3.2 で示した場合と同様、レーザーアブレーション直後は褐色の分散液となり、粒子が水中に均一に分散していたが、その後沈殿が生じた。

図 11 に得られた 4 元系合金ナノ粒子の TEM 像を示す。粒子径は 10 – 600 nm と幅広く、均一性に欠けていた。レーザーアブレーションでの均一ナノ粒子合成はこのような合金系では難しい可能性も高い。この 4 元系合金ナノ粒子の TEM-EDS によって元素組成の分析を行った。その結果を図 12 および表 3 に示した。

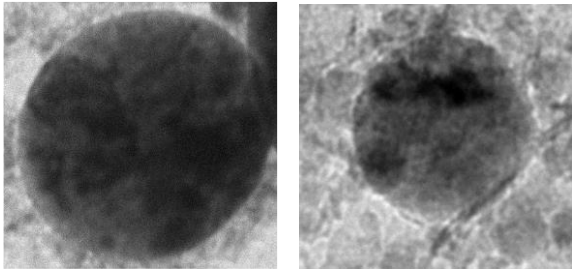


図 11 Mn-Fe-Co-Ni 4 元系合金ナノ粒子の TEM 像。

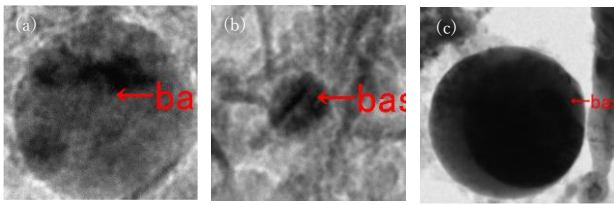


図 12 Mn-Fe-Co-Ni 4 元系合金ナノ粒子の TEM-EDS 解析の TEM 像。

表 3 Mn-Fe-Co-Ni 4 元系合金ナノ粒子の EDS 分析結果。

	(a)	(b)	(c)
Mn	27.68	28.08	6.78
Fe	34.53	31.15	21.93
Co	22.32	19.67	40.81
Ni	15.47	21.10	30.49

EDS 分析結果によると、合成したナノ粒子は、いずれの場合もターゲット合金の Mn、Fe、Co、Ni を含んでおり、合金ターゲットを利用した結果を反映した。しかしながら組成はややばらつきがみられた。そこで、これら 4 元系粒子の STEM-HAADF 観察と EDS マッピングを行った (図 13)。

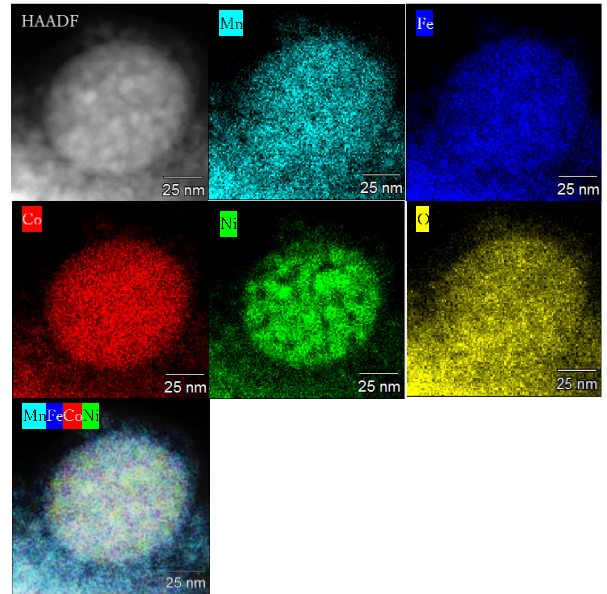


図 13 合成した Mn-Fe-Co-Ni 4 元系合金ナノ粒子の STEM-EDS 元素マッピング。

HAADF 像において白色で示される、大きい粒子中の微小粒子に Ni が優先的に存在することが分かった。母相にあたる大きな粒子は Mn、Fe、Co であり、Co がもっとも粒子全体に均一に分布していた。Mn もほぼ均一に分布しているが、MnCo のマッピングを見ると、Ni が存在している部分だけ周囲より赤色が濃い (水色が薄い) のが分かり、Mn がやや不足している様子が見える。また Fe も同様に、FeCo のマッピングから Ni が存在する部分には少ないことが分かる。

これらのことから、合成した Mn-Fe-Co-Ni の 4 元系合金ナノ粒子は particle-in-particle 構造を有する合金を形成しており、母相の Mn-Fe-Co 合金の内部に Ni リッチの Co-Ni 合金が存在すると考えられる。

4. まとめ

多元素合金、HEA 合金のインゴットをあらかじめ作成し、それに対してレーザーアブレーションを行うことで、それぞれの対応した元素を含むナノ粒子を合成することができた。合成直後は安定に分散していたが、時間を経過すると凝集し、沈殿が生じた。今回行った遷移金属 Mn-Fe-Co-Ni 系においては、particle-in-particle 構造が基本となり、Ni が内部で濃縮された粒子構造をとることが見いだされた。そのほかの元素はほぼ粒子全体に広がっていた。また、水中で合成したためか、得られた粒子は Ni 部分は酸化度合いが低いものの、全体として酸化された粒子となっていた。

謝 辞

本研究は天田財団一般研究開発助成によって支援された。心より感謝申し上げたい。高分解電顕装置などの利用において、北海道大学の一部支援を受けた。研究の遂行にあたり、Mai Thanh Nguyen 助教、塚本宏樹研究員、ならびに名古屋大学の徳永智春助教に実験ならびに議論で大きなサポートをいただいた。心からお礼申し上げます。

参考文献

- 1) N. Toshima, T. Yonezawa, *New J. Chem.*, 22, 1179 (1998).
- 2) Y. Yao, Z. Huang, P. Xie, S. D. Lacey, R. J. Jacob, H. Xie, F. Chen, A. Nie, T. Pu, M. Rehwoldt, D. Yu, M. R. Zachariah, C. Wang, R. Shahbazian-Yassar, J. Li, and K. Hu, *Science*, **359**, 1489 (2018).