

平成 30 年 5 月 18 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05409

研究課題名(和文)ホウ化物ナノ粒子の犠牲酸化による強磁性L10-FeNiナノ粒子の合成

研究課題名(英文)Preparation of L10-FeNi nanoparticles by sacrifice oxidation of boride nanoparticles

研究代表者

中谷 昌史(Nakaya, Masafumi)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：80451681

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 8,400,000円

研究成果の概要(和文)：次世代高性能永久磁石や垂直磁気記録媒体への応用に期待されるL10-FeNi調製を目的とし、相形成温度の320度以下において相変態を生じさせるため、前駆体となるFe-Ni-Bナノ粒子の調製を行い、犠牲酸化による低温相変態を試みた。逆ミセル法によりFe-Ni-Bナノ粒子の調製を行った。得られたサンプルはホウ化物特有の黒色であったが、脱酸素下、保護配位子種変更を行ったものの、洗浄中や測定中に分解することが確認され、ホウ化物として長期保管出来ないことが確認された。原理確認の実験としては、Ni-Bの犠牲酸化によりfcc-Niが得られていることから、Fe-Ni-Bの安定化が課題として明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：We tried to prepare high ordered L10-FeNi nanoparticles, which are expected to apply for the permanent magnet and magnetic recording media with high performance. However, preparation of L10-FeNi phase is very difficult because the L10 phase is obtained at lower 320 degree C. Therefore, the traditional reduction technique cannot be used. Here we have tried to prepare L10-FeNi by the sacrifice oxidation of Fe-Ni-B. First, we check the sacrifice oxidation on Ni. Ni-B nanoparticles on carbon carrier was prepared in water. Then, the sample was treated with oxygen. By XRD measurement, the formation of fcc-Ni (= metal nickel) phase was confirmed. Next, we tried to prepare Fe-Ni-B nanoparticles and treat them by oxygen. Fe-Ni-B was prepared by reverse micelle method. The change of solution colors to black is observed. However, the Fe-Ni-B nanoparticles were very unstable. In next step, it is needed that the stabilizing method of Fe-Ni-B nanoparticles to obtain L10-FeNi.

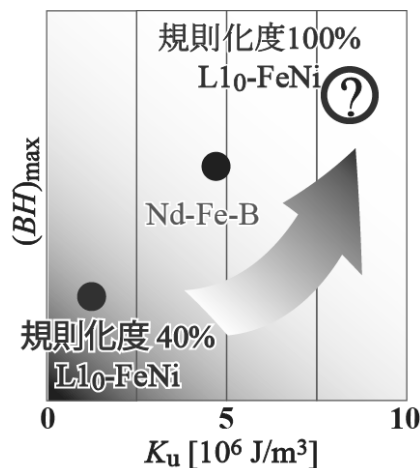
研究分野：無機ナノ材料

キーワード：犠牲酸化 L10-FeNi

1. 研究開始当初の背景

電気自動車や電化製品に利用されているモーター用磁石には広くネオジム磁石が利用されている。これは保磁力 (H_c) と飽和磁化 (M_s) が高いため、永久磁石の性能を表す最大エネルギー積: $(BH)_{max}$ が大きいからである。ネオジム磁石はキュリー点: $T_c = 312^\circ\text{C}$ と低く (T. Klemmer et al., Scripta Metall. Et Mater. 1995, 33, 1793.), 熱安定性を高めるためにディスプロシウム (Dy) が添加されている (例:自動車用モーター 200°C での利用 \rightarrow Dy: 10 wt.%添加)。しかしながら, NdやDyは可採埋蔵量が少なく, 産出国が偏っているため社会情勢に影響を受けやすい。そのため, ネオジム磁石の性能を超える希少元素フリー永久磁石開発が強く求められている。

ネオジム磁石の代替材料としては, 高い一軸結晶磁気異方性 (K_u) の材料が研究対象となっている。 K_u (磁気モーメントが特定結晶方向を向きたがる傾向) は, $(BH)_{max}$ の大きさや H_c の高さが K_u の高さに比例することから, 磁石の性能を表す非常に重要な値である。例えば, $L_{10}\text{-FePt}$ や SmCo_5 は非常に高い K_u 値を有する (上表, D. Weller et al., IEEE Trans. Mag. 2000, 36.)。しかしながら, Ptは枯渇問題や非常に高価であり, SmCo 磁石は酸化されやすく不安定であるため, 現実的では無い。このような中, 枯渇の心配が少なく産地に偏りの少ないFeならびにNiから成る $L_{10}\text{-FeNi}$ が注目されている。これは, 高い K_u 値と高い T_c を有し, 耐食性においても優れているためである (下表, M. Ogiwara et al., Appl. Phys. Lett. 2013, 103, 242409., P. Wasilewski, Phys.



Earth Planet. Inter. 1988, 52, 150.)。なお強磁性 L_{10} 規則合金の規則化度と特性は比例関係にあり, 規則化度:40%において $K_u = 1.3 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ を示す場合, 規則化度向上によりさらに高い K_u 値を発現すると期待されている。また, 飽和磁化もネオジム磁石と同等の値を有する。これらのことから, $L_{10}\text{-FeNi}$ はネオジム磁石を凌駕すると期待されている (上図)。

しかしながら, 規則化度 100%の $L_{10}\text{-FeNi}$ 相形成は非常に困難である。 L_{10} 相を得るには, 無秩序相を加熱等により原子拡散・再配列させる必要がある。しかし, FeNi 相の構造変態は $L_{10}\text{-FeNi} < T = 320^\circ\text{C} < \text{fcc-FeNi}$ であり, 320°C 以下という温度域ではFeとNiの相互拡散が非常に遅い (J. Paulevé et al., J. Appl. Phys. 1968, 39, 989., C. -W. Yang et al., Geo. Cosm. Acta 1997, 61,2943, M. Kotsugi et al., Appl. Phys. Exp. 2010, 3, 013001.)。

そのため, 隕石中の存在や原子炉内での調製を除き (J. Paulevé, et al., J. Phys. Radium 1962, 23, 841., L. Néel et al., J. Appl. Phys. 1964, 35, 873., J. Paulevé et al., J. Appl. Phys. 1968, 39, 989.), 酸化物還元, スパッタ, メカニカルアロイングにより調製されているが, 規則化度40%を超える $L_{10}\text{-FeNi}$ は得られていない (R. B. Scorzelli, Hyoerfine Interactions 1997, 110, 143., E. Lima Jr, et al., Solid State Commun. 2003, 128, 345., M. Mizuguchi, et al., J. Mag. Soc. Jpn. 2011, 35, 370., T. Kojima, et al., Jpn. J. Appl. Phys. 2012, 51, 010204. など)。

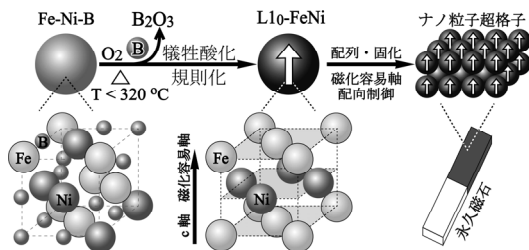
Material	K_u [10^6 J/m^3]	T_c [$^\circ\text{C}$]
$L_{10}\text{-FeNi}$	1.3 (※規則化度 40%)	> 550
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	4.6	312
$L_{10}\text{-FePt}$	6.6 - 10	477
SmCo_5	11 - 20	727

2. 研究の目的

そこで本研究では、出発物質：Fe-Ni-B ナノ粒子を調製し、酸素下において犠牲酸化により、Fe-Ni の還元とホウ素脱離による Fe-Ni 相互拡散促進の両効果を用いて、高規則化度 L1₀-FeNi ナノ粒子の調製を目的とした。また、単分散性維持のまま粒径制御による1粒子あたりの性能向上（単磁区化）と全粒子性能均質化、ならびにそれら粒子の磁化容易軸方向配向制御下での配列により、高異方性永久磁石の創成を目的とした。

3. 研究の方法

前駆体となるホウ化物 Fe-Ni 非晶質ナノ粒子を調製し、犠牲酸化によるイオンの還元と、ホウ素脱離時の原子配列拡散促進効果を併発させ、低温で L1₀-FeNi 相を形成させる。前駆体ホウ化物ナノ粒子は、逆ミセル法を利用し、水中にて金属イオンを水素化ホウ素ナトリウムによりホウ化させる。



4. 研究成果

高規則化度 L1₀-FeNi 相創成のため、先ず出発物質である単分散 Fe-Ni-B ナノ粒子の調製法確立と粒径制御を行う。Fe-Ni-B ナノ粒子は、これまでカーボン担体上に調製した FeB_x NiB ナノ粒子合成条件と申請者既報論文の条件を逆ミセル法に適用して調製する。また、Fe-Ni-B ナノ粒子の粒径ならびに組成比の制御を行う。得られた Fe-Ni-B ナノ粒子を L1₀-FeNi 相へ結晶構造変態させるには、320 °C 以下において規則化を行う必要があるため、赤熱を伴うような激しい犠牲酸化反応を避ける必要がある。そこで、得られた

Fe-Ni-B ナノ粒子のホウ素犠牲酸化を穏やかに行うため、酸素濃度制御下 (1 ~ 10 %) において 320 °C 未満の温度域で加熱処理することで、単位時間あたりのホウ素酸化数制御により発熱を抑制し、L1₀ 規則化度が最も高くなる最適条件を見いだす。

まず、原理確認のため、Ni-B 粒子が犠牲酸化により fcc-Ni が得られるかの検証を行った。配位子の影響等が出ないように、カーボン担体上に Ni-B ナノ粒子を担持し、犠牲酸化を行った。水中に Ni 前駆体、カーボンをよく分散させ、水素化ホウ素ナトリウムを添加することで、ナノ粒子が得られた。図 1 にそのナノ粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。得られた粒子の結晶構造はブロードなピークを示し、非晶質であることが確認された。この粒子を酸素下で処理すると、fcc-Ni 相が得られることが確認された (図 2)。また、

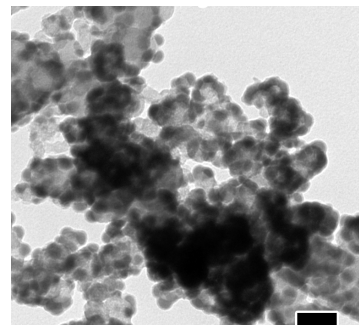


図 1 カーボン担体上に調製した約 10 nm NiB ナノ粒子の TEM 像 (scale bar: 50 nm)。

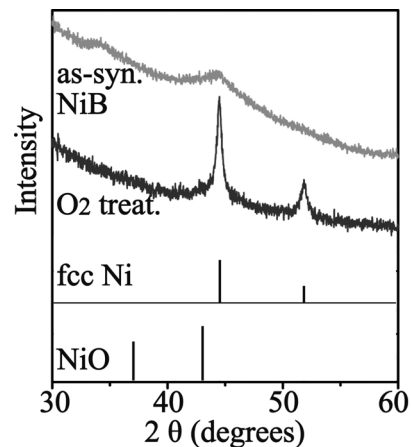


図 2 合成直後ならびに酸素下で処理した Ni-B ナノ粒子の XRD パターン。

酸化 Ni の存在は確認されなかった。このことから、得られた Ni-B ナノ粒子は、酸素存在下で犠牲酸化機構を経て、還元が進み、fcc-Ni が得られたものと考えられる。以上より、犠牲酸化による金属ナノ粒子生成が可能であることが示唆された。

続いて、このメカニズムを利用し、目的とする $L1_0$ -FeNi を得るため、Fe-Ni-B の調製を試みた。粒子としてホウ化物を得るため、水中で逆ミセル法を利用し、金属前駆体を水素化ホウ素ナトリウムによりホウ化する手法を試みた。用いた界面活性剤は、ジ(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム (AOT) 他、数種類試した。イオン交換水中に塩化鉄、塩化ニッケルを加え、界面活性剤を加えたところに、水素化ホウ素ナトリウムを添加した。水素化ホウ素ナトリウム添加後、水溶液は金属イオンの色から黒色へと変化し、ホウ化物が得られていることが確認された。しかしな

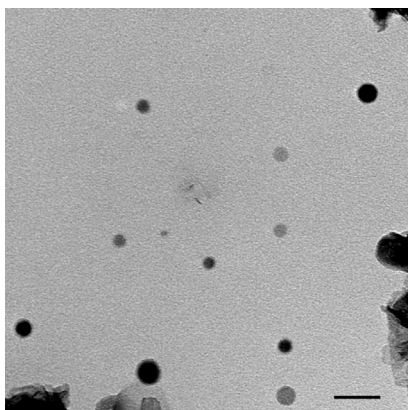


図3 Fe-Ni-B ナノ粒子の TEM 像。

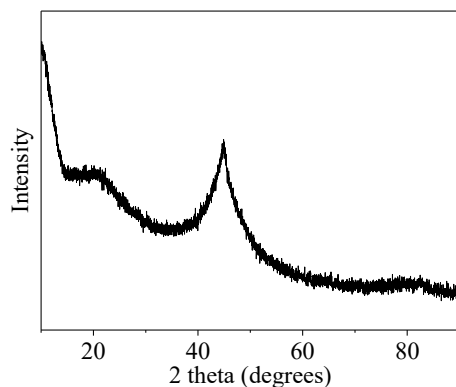


図4 合成直後の Fe-Ni-B ナノ粒子の XRD パターン。

がら、しばらくするとその色は失われ、再び金属イオンの色へと戻ることが観察された。温度、濃度等の種々条件を変更したものの、イオンへ戻る現象は抑えられなかった。構造が不安定であり、徐々に溶存酸素が分解を促進したものと考えられたため、脱酸素下において実験を行ったところ、黒色の状態が少しの間維持されることが確認された。この時の電子顕微鏡により確認された粒子を図3に示す。粒径が 10~20 nm の球状粒子と界面活性剤と思われる残渣が確認された。この構造を XRD により解析したところ、先述の Ni-B と同様のパターンが確認され、構造が正確に一致するものがなく、非晶質に近い構造であることが示唆された(図4)。しかしながら、測定中に分解が進むことも観察されたことから、非常に不安定であることも確認された。そのため、酸素下での処理ができず、 $L1_0$ -FeNi へ構造変態するのかどうかの検証が、本研究期間ではできなかった。

本課題解決に向け、今後、グローブボックス内で不活性ガス下での合成、安定な界面活性剤の使用、より高温下での合成による結晶化などを行い、安定な状態のナノ粒子を得る必要がある。加えて、粒径制御、Fe/Ni 比、処理温度、酸素濃度等を変化させ、 $L1_0$ -FeNi ナノ粒子調製のための条件を探索していく必要がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① “Preparation of Monodisperse ϵ - Fe_2O_3 Nanoparticles by Crystal Structural Transformation”

Masafumi Nakaya*, Ryo Nishida, Natsumi Hosoda, Atsushi Muramatsu

Crystal Research and Technology 52 (11) (2017) (査読有)

DOI:<https://doi.org/10.1002/crat.201700110>

- ② “Preparation of Nickel Carbide Nanoparticles and Their Electrode Catalytic Activity on Oxygen Reduction Reaction”
Changgyu An, Masafumi Nakaya*, Kiyoshi Kanie, Atsushi Muramatsu
Nanoscience and Nanotechnology Letters 9(10), 1592-1595(2017) (査読有)
DOI: <https://doi.org/10.1166/nnl.2017.2502>
- ③ “Size-and Shape-controlled Pseudo-polymer Particles: Surface-initiated Atom Transfer Radical Polymerization on Monodispersed α -Fe₂O₃ Particles”
Kiyoshi Kanie, Jun Yabuki, Kenichi Hayashida, Osamu Watanabe, Masaki Matsubara, Masafumi Nakaya, Atsushi Muramatsu
Chemistry Letters 45(2) 119-121(2015) (査読有)
DOI: <http://dx.doi.org/10.1246/cl.150985>
- ④ “酸化鉄ナノ粒子を出発物質とした鉄基機能性材料創製”
中谷 昌史
Colloid & Interface Communication 40(4), 25-27 (2015) (査読有)

[学会発表] (計 14 件)

- ① “ ϵ -Fe₂O₃ ナノ粒子を硬磁性相に用いたナノコンポジット磁石の創製”, 中谷昌史, 西田怜, 細田夏光, 村松淳司, ナノ学会第 15 回大会 (2017 年)
- ② “シリカ被覆された酸化鉄ナノ粒子の結晶構造変態とその磁気特性”, 細田夏光, 村松淳司, 中谷昌史, 日本化学会第 97 春季年会 (2017 年)
- ③ “Co₂C ナノ粒子のカーボン担体上への析出とその酸素還元反応特性”, 遠藤夏奈江, 中谷昌史, 村松淳司, 第 118 回触媒討論会 (2016 年)
- ④ “Size Control of Iron Oxide Nanoparticles and Preparation of Soft and Hard Magnetic

Nanoparticles”, Masafumi Nakaya, Ryo Nishida, Atsushi Muramatsu, 2nd International Conference on Polyol Mediated Synthesis (2016)

- ⑤ “シリカ被覆酸化鉄ナノ粒子を出発物質に用いた ϵ -Fe₂O₃ ナノ粒子調製”, 中谷昌史, 西田怜, 村松淳司, ナノ学会第 14 回大会 (2016 年)
- ⑥ “Co₂C ナノ粒子の調製とその酸素還元反応特性”, 遠藤夏奈江, 中谷昌史, 村松淳司, ナノ学会第 14 回大会 (2016 年)
- ⑦ “粒径制御された FeO ナノ粒子を出発物質とした ϵ -Fe₂O₃ 相の形成”, 西田怜, 村松淳司, 中谷昌史, 日本化学会代 96 春季年会 (2016 年)
- ⑧ “粒径制御された FeO ナノ粒子を出発物質とした ϵ -Fe₂O₃ 相の形成とその磁気特性”, 西田怜, 村松淳司, 中谷昌史, 化学工学会第 81 年会 (2016 年)
- ⑨ “Synthesis of Liquid-crystalline Organic-Inorganic Hybrid Dendrimers with a Magnetite Nano-Core”, Kazusa Ohsugi, Masaki Matsubara, Masafumi Nakaya, Atsushi Muramatsu, Kiyoshi Kanie, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (2015)
- ⑩ “Surface Dense-Modification of Self-Assembling Organic Dendron on Monodispersed Spherical Magnetite Nanoparticles”, Kazusa Ohsugi, Masaki Matsubara, Masafumi Nakaya, Atsushi Muramatsu Kiyoshi Kanie, 6th Asian Conference on Colloid and Interface Science (2015)
- ⑪ “酸化鉄ナノ粒子を出発物質とした鉄基機能性材料の開発”, 中谷昌史, 富士化学 交流講演会 (招待講演) (2015 年)
- ⑫ “酸化鉄ナノ粒子を出発物質とした ϵ -Fe₂O₃ ナノ粒子の調製とその磁気特性”
西田怜, 中谷昌史, 村松淳司, 第 66 回コ

ロイドおよび界面化学討論会 (2015 年)

- ⑬ “Preparation of ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles by crystal structural transformation of iron oxide nanoparticles” Ryo Nishida, Atsushi Muramatsu, Masafumi Nakaya, 20th International Conference on Magnetism (2015)

(3)連携研究者
なし

(4)研究協力者
なし

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称： 磁性粉末の製造方法、および磁気記録媒体の製造方法

発明者：村松淳司、中谷昌史、他 3 名

権利者：東北大学, 他

種類：特許

番号：特許願 2016-220999 号

出願年月日： 2016 年 11 月 01 日

国内外の別：国内

名称： 磁性粉末およびその製造方法、ならびに磁気記録媒体

発明者：村松淳司、中谷昌史、他 3 名

権利者：東北大学, 他

種類：特許

番号：特許願 2016-203962 号

出願年月日： 2016 年 10 月 01 日

国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

中谷昌史 (Nakaya, Masafumi)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：80451681

(2)研究分担者

なし