

令和 3 年 6 月 17 日現在

機関番号：17301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15300

研究課題名（和文）ナノワイヤーを利用した高性能異方性ナノコンポジット磁石の開発

研究課題名（英文）Development of high-performance anisotropic nanocomposite magnets using nanowires

研究代表者

山本 将貴（YAMAMOTO, Masataka）

長崎大学・工学研究科・助教

研究者番号：00631409

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：金属ナノワイヤーは、高アスペクト比な形状を有するため、磁性材料としての応用が期待されている。本研究では、これまでに報告されている200 nmよりも細い径を有するFe-Pd合金ナノワイヤーを電解析出法によって作製する条件を確立した。また、Fe-Pd合金が高い結晶磁気異方性を発現する等原子比組成を再現性良く実現できる電解析出条件も見出した。さらに、Fe-Pd合金の磁性増大にホウ素を添加することが有効であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、規則不規則変態を示し、規則相で硬磁性が発現するFe-Pd合金の磁気的性質をナノワイヤー化による形状磁気異方性の付与およびホウ素添加により向上させることができた。本研究結果により、金属ナノワイヤーの磁性材料としての新たな応用展開を切り拓くことができた。また、磁性材料の製造方法として、水溶液からの電解析出法の有効性を示すことができた。

研究成果の概要（英文）：Since metal nanowires have a shape with a high aspect ratio, they are expected to be applied as magnetic materials. In this study, we established the conditions for producing Fe-Pd alloy nanowires with a diameter smaller than 200 nm reported so far by the electrolytic precipitation method. We also found electrolytic precipitation conditions that can realize an equiatomic ratio composition in which the Fe-Pd alloy exhibits high crystalline magnetic anisotropy with good reproducibility. Furthermore, we found that adding boron is effective in increasing the magnetism of Fe-Pd alloys.

研究分野：材料工学，複合材料，金属物性

キーワード：磁気的性質 電解析出 規則不規則変態 ナノワイヤー

1. 研究開始当初の背景

永久磁石はエレクトロニクス、情報通信、自動車用モーターなどの広範な分野において実用されており、近年のハイブリッドカーの普及や産業分野での省エネ・発電効率の向上などにより、永久磁石のさらなる高性能化が求められている。高い保磁力を有する永久磁石として、希土類磁石が現在広く実用されているが、近年の元素戦略の観点から、希土類を使用せずに Nd-Fe-B 系磁石並みの磁気性能を有する永久磁石を実現することが求められている。その有望な材料として、強く交換結合された飽和磁化の高い軟磁性相と結晶磁気異方性の高い硬磁性相から構成されるナノコンポジット磁石がある。現状のナノコンポジット磁石は、二相をサブミクロンオーダーに制御することはできているものの、結晶方位がランダムな等方性磁石であるため、高い磁気特性は得られていない。このようなナノコンポジット磁石において、硬磁性相の磁化を一方向に配向させることができれば、現状の焼結磁石のエネルギー積を超える性能を実現できると考えられる。このような背景から、異方性ナノコンポジット磁石の開発が望まれているが、製造プロセスに課題があり、実現には至っていない。そこで本研究では、高いエネルギー積を有する異方性ナノコンポジット磁石の実現を目指すこととした。異方性ナノコンポジット磁石における硬磁性相は、その磁化方向が一方向にそろった配列をなしていなければならない。本研究では、硬磁性相として、規則不規則変態を示し、規則相で硬磁性が発現する Fe-Pd 合金を選択し、Fe-Pd 合金の磁化方向を一方向にそろえるために、水溶液からの電解析出法によりナノワイヤー化することを目指した。これによって Fe-Pd 合金に大きな形状磁気異方性が付与されると予想した。また、Fe-Pd 合金のさらなる磁気異方性の増大を狙い、軽元素添加の効果も検討することとした。

2. 研究の目的

Fe-Pd 合金ナノワイヤーの組成制御および結晶配向性の制御のために、これらに及ぼす電解浴組成および電析電位などの電析条件の影響を明らかにし、硬磁性合金ナノワイヤーの長軸方向が合金の磁化容易軸に一致する電析条件を確立させることを目的とした。また、Fe-Pd 合金のさらなる磁気異方性の増大のためにホウ素添加の影響を明らかにすることも目的とした。

3. 研究の方法

等原子比近傍の組成を有する Fe-Pd 合金膜を作製するために、銅箔を銅板に取り付けたものを作用極とし、0.2 M FeCl₃, x M PdCl₂ (x = 0.002~0.1), 0.4 M (NH₄)₃C₆H₅O₇, 約 7.4 M NH₃ 混合溶液で直流電析を行い、作製した電析膜の組成および物性を評価した。また、アルミニウム棒断面の機械研磨および電解研磨を行い、0.3 M (COOH)₂ を用いて印加電圧 90 V で陽極酸化を施すことによって作製したナノ細孔を有するアルミナテンプレートに銅板に取り付け、Fe-Pd 合金膜と同様の条件で作製した Fe-Pd 合金ナノワイヤーの組成および物性を評価した。それぞれの電析膜に規則化熱処理 (550°C, 24 h) を施すことで規則化を行い、磁氣的性質を評価した。

また、ホウ素添加については、アーク溶解により組成が (FePd)-x at.%B (x = 2, 3, 4, 6, 8, 10) のインゴットを作製し、棒状試料を切り出した。規則化熱処理を施した棒状試料に対して VSM(振動試料型磁力計)を用いて磁化測定を行い、飽和磁化ならびに保磁力を評価した。

4. 研究成果

作製した電解浴における CV 測定の結果を図 1 に示す。-0.40 V vs.Ag/AgCl と -0.90 V vs.Ag/AgCl 付近で立ち上がりが見られ、それぞれ水素発生と Pd および Fe の析出による電流値の増加が確認された。平衡電位が +0.790 V vs.Ag/AgCl である Pd にはアンミン錯体を形成させることで析出電位を大きく卑に分極させ、Fe との共析を可能にした。図 2 は各基板における陰極電位と Pd 含有率の関係を示している。図 2 に示すように、-1.255 V ~ -1.455 V vs.Ag/AgCl の幅広い電位領域で等原子比近傍の組成を実現できた。

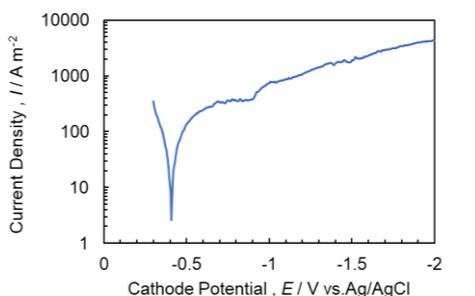


図1 Fe-Pd浴のカソード分極曲線 (x = 0.1)

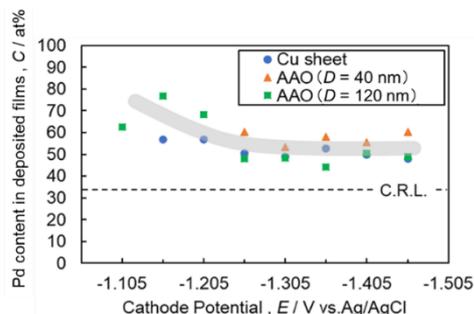


図2 陰極電位と Pd 組成の関係 (x = 0.1)

組成制御を実現した条件で Fe-Pd 合金ナノワイヤーの作製を行い、規則化熱処理を施した試料に対して XRD 測定を行った。その結果を図 3 に示す。図 3 より、規則化熱処理後にピークの分裂が確認される。これは、A1 型不規則構造から L1₀ 型規則構造へ変態することに由来しており、規則化を実現できたことがわかった。図 4 に規則化熱処理後の Fe-Pd 合金ナノワイヤーの SEM 像を示す。図 4 より、アルミナテンプレート細孔内部に Fe-Pd 合金ナノワイヤーが成長している様子が確認できる。Fe-Pd 合金ナノワイヤーの径は、アルミナテンプレート細孔径を反映した 150 nm であった。これはこれまで報告がなされている Fe-Pd 合金ナノワイヤーの中で最も細い径である。図 5 に規則化熱処理後の Fe-Pd 合金ナノワイヤーの TEM 像と電子線回折パターンを示す。図 5 の結果より、L1₀ 型規則構造を有する Fe-Pd 合金ナノワイヤーの作製を実現できた。図 6 に規則化熱処理後の Fe-Pd 合金ナノワイヤーの磁気ヒステリシス曲線を示す。規則化を実現したことによって、最大保磁力 1.2 kOe を示す Fe-Pd 合金ナノワイヤーが作製できた。この成果については学術雑誌へ投稿準備中である。

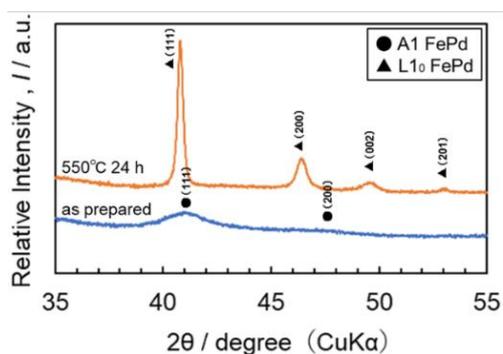


図 3 FePd 合金ナノワイヤーの XRD プロファイル

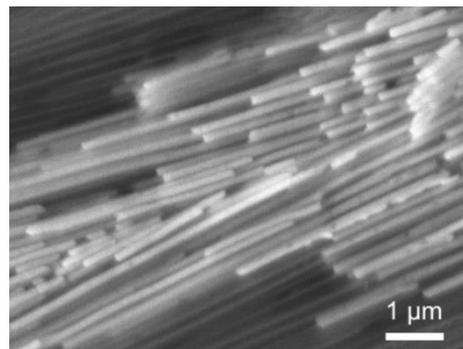


図 4 規則化熱処理後の Fe-Pd 合金ナノワイヤーの SEM 像

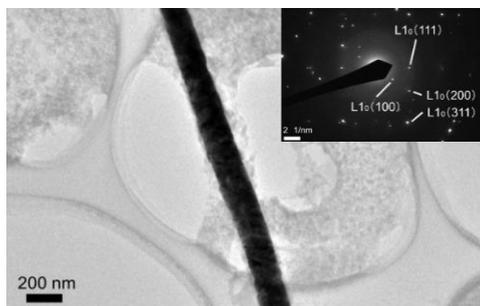


図 5 規則化熱処理後の Fe-Pd 合金ナノワイヤーの TEM 像および電子回折パターン (右上)

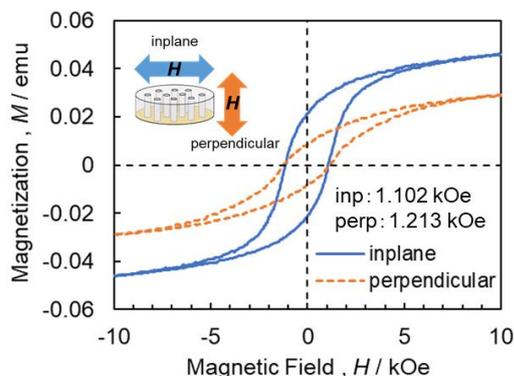


図 6 規則化熱処理後の Fe-Pd 合金ナノワイヤーの磁気ヒステリシス曲線

Fe-Pd 合金のさらなる磁気異方性の増大のためにホウ素を添加した。図 7 に (FePd)_x at.%B の正方晶性および保磁力の B 組成依存性を示す。0 ≤ x ≤ 4 における保磁力の増加は、正方晶性 |1-c/a| の増加による結晶磁気異方性の増大に起因すると考えられる。一方で、4 ≤ x ≤ 8 では保磁力はほぼ一定であった。一般的に、硬質磁性材料中に析出物が存在すると、その析出物が磁壁のピンギングサイトとなり、磁壁の移動が妨げられ、保磁力が増大する。したがって、(FePd)_x at.%B においても析出物である Fe₂B により磁壁の移動が妨げられ、保磁力は増大すると考えられる。しかしながら、Fe₂B は軟磁性であるため、磁化反転の核の発生に寄与し、保磁力は低下すると考えられる。よって、上記の 2 つの効果が相殺し合い、保磁力は一定になったと考えられる。x = 10 では保磁力は減少した。これは、軟磁性の Fe₂B や非磁性の Pd₂B の過剰な析出に起因すると考えられる。図 8 に (FePd)₂ at.%B の保磁力の熱処理温度依存性を示す。熱処理温度が低下するほど (FePd)₂ at.%B の保磁力は増大した。この成果は、2019 年日本金属学会秋期講演大会にて発表済みである。

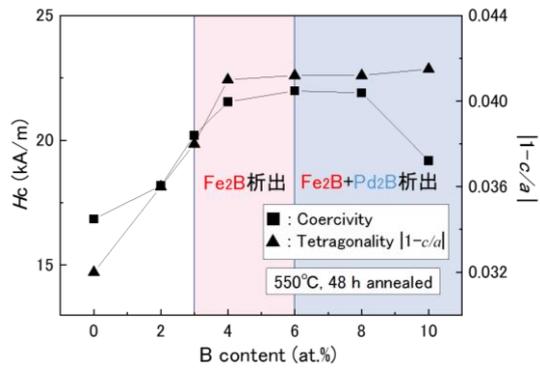


図7 (FePd)-x at.%B の正方晶性
および保磁力の B 組成依存性

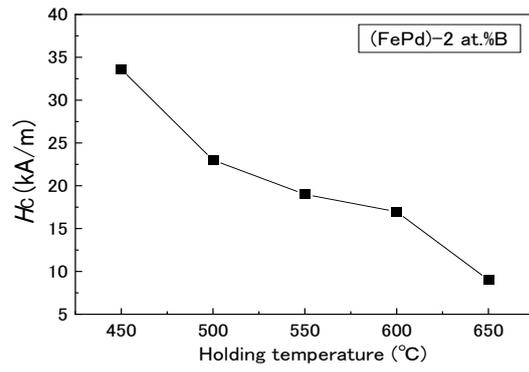


図8 (FePd)-2 at.%B の保磁力の熱処理温度
依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 石橋春佳, 山本将貴
2. 発表標題 FePd合金における規則 - 不規則変態および磁気特性に及ぼすB添加の影響
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------