

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23760620

研究課題名（和文） 組成制御した鉄基ナノ粒子の磁気熱量効果

研究課題名（英文） Synthesis of composition-controlled iron-based nanoparticles for application to magnetic refrigeration

研究代表者

藤枝 俊 (Fujieda Shun)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：60551893

研究成果の概要（和文）：ポリオールを溶媒とした液相法により、fcc-FePt 合金相および Fe および Pt の酸化物相で構成される複合ナノ粒子を合成した。還元雰囲気において、複合ナノ粒子に 573 K 以上で熱処理を施すと、L1₀ 構造への不規則-規則変態に伴い Fe および Pt の酸化物相が還元されて FePt 合金相の組成が変化することを示した。また、上述のポリオールを用いた液相法により Fe および Ni を含む前駆体粒子を合成し、それに還元雰囲気下で熱処理を施すことにより FeNi 合金微粒子が得られることを見出した。すなわち、組成を制御して FeNi 合金微粒子を合成することに成功した。

研究成果の概要（英文）：FePt nanoparticles composed of crystalline fcc-FePt alloy phase and poorly crystallized Fe- and Pt-oxide phase were synthesized in polyol solution. In X-ray diffraction patterns of the specimens which were heat-treated at temperatures above 573 K in a mixture of 5%H₂ in Ar, diffraction peaks corresponding to superlattice lines of L1₀ type structure were observed. It is highly probable that such disorder-order transformation of FePt nanoparticles is accompanied by compositional homogenization due to the reduction of the poorly crystallized Fe- and Pt-oxide phase. It was also shown that intermediate fine particles precipitated in polyol solution containing Fe and Ni salts were reduced during post-annealing in a mixture of 5%H₂ in Ar. Such technique is useful to synthesis FeNi alloy fine particles over a wide composition range.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：電子・磁気物性、相転移

1. 研究開始当初の背景

磁性体に磁場を印加することで生じる磁気熱量効果を利用した磁気冷凍は、オゾン層の破壊や地球温暖化などの世界的な環境破壊を引き起こすフロンや代替フロンガスを一切用いずに高い冷凍効率を実現できるため環境にやさしい。また、気体冷凍と比較すると、磁気冷凍は冷媒が固体であるためエントロピー密度が高く、冷凍のための動作機構

が簡便で、振動による損失も少ないなどの特徴がある。つまり、小型でも大きな冷凍能力が期待できる。そのため、磁気冷凍は高感度マイクロセンサーやエレクトロニクスデバイスなどの熱ノイズを抑制するためのマイクロ冷凍への応用が検討されている¹⁾。しかし、磁気冷凍材料の従来研究はバルク材料が中心であった。マイクロ冷凍の実現には、微粒子の高性能磁気冷凍材料の開発が重要と

なる。

FePt 合金および FeNi 合金は、組成を制御して微粒子化することにより優れた磁気冷凍材料となる可能性がある。液相法による FePt 合金や FeNi 合金の微粒子の合成は盛んに研究されており、合成条件を調整することにより生成粒子の形態、大きなおよび組成などの制御が試みられている^{2,3)}。溶解法や焼結法などと比較して、液相法では形態や大きさなどの均一性の高い粒子を比較的容易に得られる。しかし、液相法により制御できる組成範囲には制限があり、磁気冷凍材料の応用には、まず、任意に組成を制御して FePt 合金や FeNi 合金などの Fe 基合金微粒子を作製するプロセスを開発することが重要だと考えられる。

- 1) S. Kim et al. Int. Energy Res. **31** (2007) 717.
- 2) S. Sun et al. J. Phys. Chem. B **107** (2003) 5419.
- 3) G. Viau et al. L. Matter. Chem. **6** (1996) 1047.

2. 研究の目的

本研究ではポリオールを溶媒とした微粒子の液相法合成と還元雰囲気下での熱処理を組み合わせ、組成制御した Fe 基合金微粒子の作製プロセスを確立することを目的とした。具体的には、fcc-FePt 合金相と酸化物相の複合微粒子の合成を試み、それに還元雰囲気下で熱処理を施した際の L1₀ 型構造への規則化変態に伴う、酸化物相の還元反応と合金相の組成変化について検討した。また、FeNi 水酸化物微粒子を合成し、それに還元熱処理を施すことにより、FeNi 合金微粒子の作製も試みた。FeNi 水酸化物微粒子の組成を制御することにより、異なる組成の FeNi 合金微粒子の合成に取り組んだ。

3. 研究の方法

微粒子の液相合成には、溶媒としてポリオールであるエチレングリコールを用いた。FePt 微粒子の合成には、投入金属塩として FeCl₂・4H₂O および Pt(acac)₂ を用いた。また、分散剤としてポリビニルピロリドン(PVP)を添加し、還元反応を促進させる目的で NaOH も添加した。383 K および 468 K で 1 時間反応させて生成粒子を得た。一方、FeNi 微粒子の合成には、投入金属塩として FeCl₂・4H₂O および (CH₃COO)₂Ni・4H₂O を用いた。生成粒子の組成を制御するために、投入金属塩比、反応温度および反応時間の異なる条件で合成を行った。これらの合成においても NaOH を添加した。遠心分離により分離回収した生成粒子をエタノールで複数回洗浄した後、水素を 5% 含んだアルゴンガス還元雰囲気下で熱処理を施した。

生成粒子の結晶構造および局所構造は、X 線回折および X 線吸収分光により評価した。

また、粒径および粒子形状を TEM により評価した。組成を調べるために、生成粒子を溶解した溶液の ICP-AES 分析を行った。

4. 研究成果

(1) fcc-FePt 合金相と酸化物相の複合微粒子の還元熱処理による規則化変態と組成変化

ポリオール溶媒中において 383 K での反応により液相合成したほぼ等比組成の FePt 微粒子に $T_a = 473$ -1173 K の温度範囲で還元熱処理を施した。図 1(a) に液相合成した FePt 微粒子およびそれに還元熱処理を施した後の X 線回折パターンを示す。図 1(b) には低角側の拡大図を示す。また、International Center for Diffraction Data (ICDD) データベースにおける L1₀ 型構造および fcc 構造の FePt 合金のデータも合わせて示す。液相合成した試料は、fcc

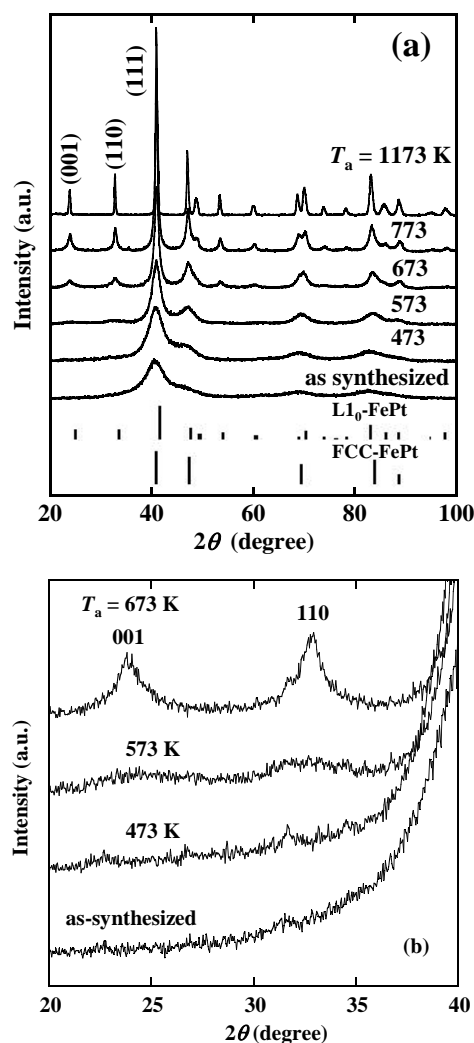


図 1 液相合成した FePt 微粒子およびそれに熱処理を施した後の(a)X 線回折パターンおよび(b)その拡大図。黒棒は ICDD データベースにおける L1₀-FePt 合金と fcc-FePt 合金の回折パターン。

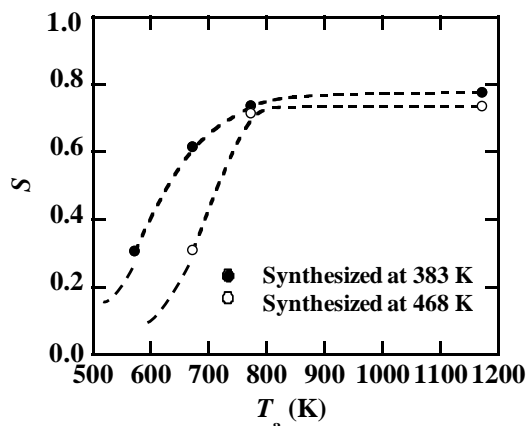


図2 383 K および 468 K で液相合成した FePt 微粒子の規則度と還元熱処理温度の関係。

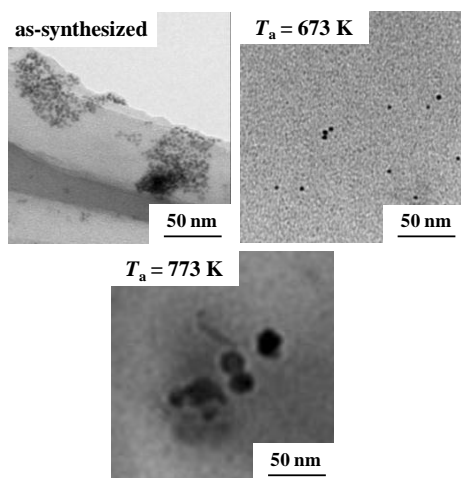


図3 383 K で液相合成した FePt 微粒子およびそれに還元熱処理を施した後の TEM 像。

構造の回折パターンを示し、その他には回折ピークは観察されなかった。後で詳しく述べるが、その格子定数は fcc 構造の Pt より小さかった。つまり、試料は fcc-FePt 合金相を含む。一方、 $T_a = 573$ K の試料は 001 および 110 回折ピークを示し、 $L1_0$ 型構造の超格子反射を示す。これらの回折ピークは $T_a = 473$ K の試料では観察されない。つまり、fcc 構造から $L1_0$ 構造への不規則-規則変態は、 $T_a = 573$ K 以上で生じる。

図2に383 Kで液相合成した FePt 微粒子の 111 回折ピークと 110 回折ピークの強度比から求めた規則度の還元熱処理温度依存性を示す。比較のために、468 K で液相合成したほぼ等組成の FePt 微粒子の結果も示す。規則度は $T_a = 773$ K 近傍まで還元熱処理温度の増加に伴い増大した。ここで注目すべき点は、同じ還元熱処理温度で比較すると、比較的低温で作製した試料の方が比較的高温で作製した試料よりも大きな規則度を示すことで

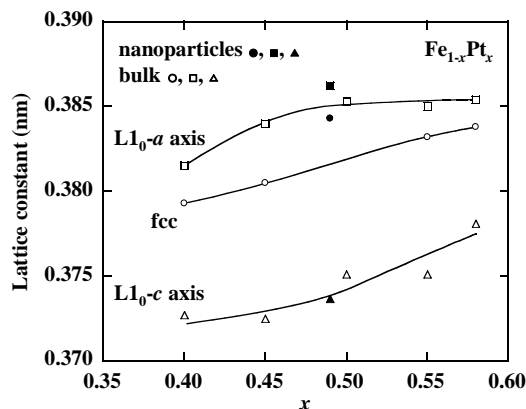


図4 383 K で液相合成した FePt 微粒子およびそれに 1173 K で還元熱処理を施した後の格子定数と平均組成の関係。溶解法により作製したバルクの fcc-FePt 合金および $L1_0$ -FePt 合金の値も示す⁵⁾。

ある。ポリオール溶媒中において、FePt 微粒子を低温合成することにより、低温での還元熱処理で比較的高い規則度が得られることが示された。

図3に383 Kで液相合成した FePt 微粒子およびそれに還元熱処理を施した後の TEM 像を示す。還元熱処理前において、2.5 nm 程度の分散した粒子が観察される。 $T_a = 773$ K の試料では粒径は 19 nm 程度まで増大する。しかし、 $T_a = 673$ K の試料では、粒子は約 3.1 nm であり、熱処理前と比較的近い大きさであった。つまり、FePt 微粒子の焼結は $T_a = 673$ K 以下では比較的抑制される。従って、 $T_a = 573$ - 673 K 程度で還元熱処理を施すことにより $L1_0$ -FePt 合金微粒子が得られる。

383 K で液相合成した FePt 微粒子およびそれに 1173 K で還元熱処理を施した後の格子定数と Pt 組成の関係を図4に示す。比較のために、溶解法で作製したバルクの fcc-FePt 合金および $L1_0$ -FePt 合金のデータも示す⁴⁾。 $T_a = 1173$ K の試料の格子定数は、バルクの $L1_0$ -FePt 合金とほぼ同程度である。しかし、熱処理前の試料の格子定数は、バルクの fcc-FePt 合金よりも遥かに大きい。液相合成した微粒子における FePt 合金相の Pt 組成は平均組成よりも高く、Pt を比較的低濃度を含む異相が存在することが示唆される。結晶構造の長距離秩序が低いアモルファスなどの X 線回折ピークの強度は、結晶相よりも遥かに弱い。図1の X 線回折パターンには酸化物相の回折ピークは観察されないことから、酸化物相の結晶性は低いことが予想される。

そこで、Fe および Pt の局所構造を X 線吸収分光により調べた。図5に383 Kで液相合成した FePt 微粒子およびそれに熱処理を施した後の Fe K 吸収端および Pt L_3 吸収端における Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) 振動を示す。 $T_a = 673$ K の試料の Fe K

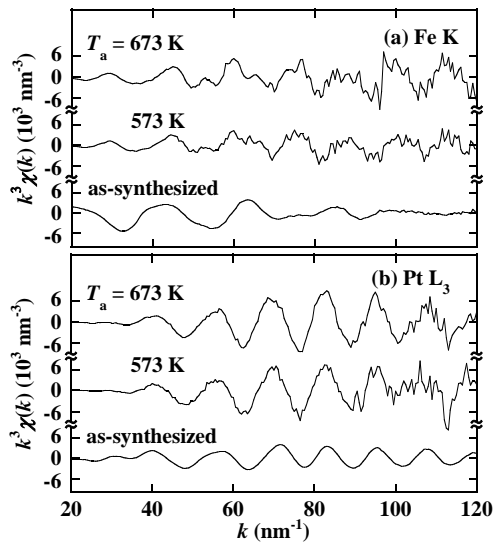


図5 383 K で液相合成した FePt 微粒子およびそれに還元熱処理を施した後の EXAFS スペクトル。

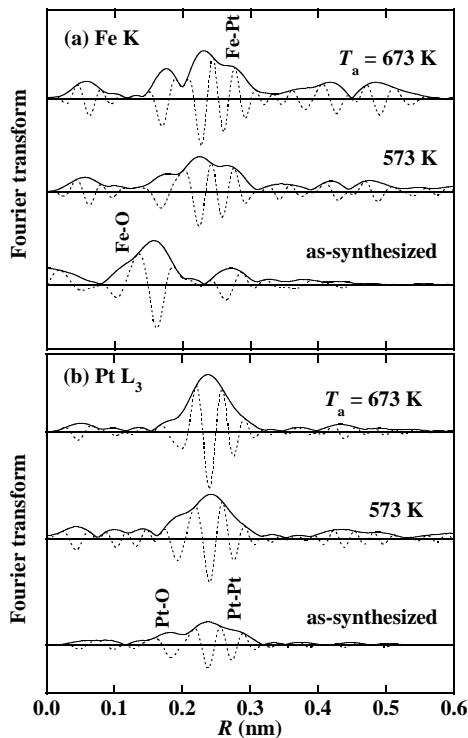


図6 383 K で液相合成した FePt 微粒子およびそれに還元熱処理を施した後の Fe および Pt の動径構造関数。

吸収端の EXAFS スペクトルは $T_a = 573$ K の試料のスペクトルと類似している。しかし、それらの振動周期は、還元熱処理前の試料のスペクトルと異なる。還元熱処理による同様の振動周期の変化は、Pt L_3 吸収端の EXAFS スペクトルにおいても観察される。これらの結果は、FePt 微粒子における Fe および Pt の局所構造が還元熱処理により変化するこ

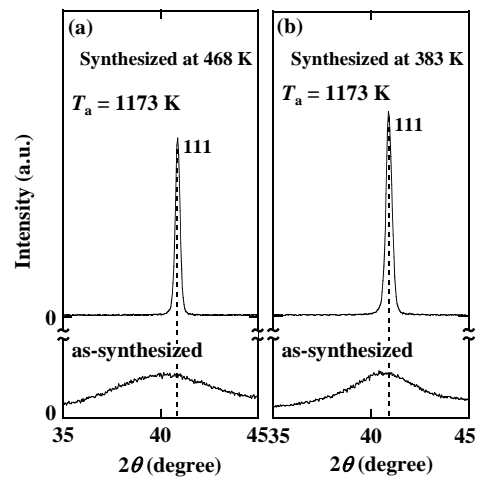


図7 383 K および 468 K で液相合成した FePt 微粒子およびそれらに 1173 K で還元熱処理を施した後の X 線回折パターン。

とを示している。

図5の EXAFS スペクトルのフーリエ変換より得た Fe および Pt の動径構造関数を図6に示す。点線は、フーリエ変換の虚数部を表わす。熱処理前の FePt 微粒子において Fe-O および Fe-Pt(Fe)相関が観察される。さらに、Pt の動径構造関数では Pt-Fe(Pt)相関および Pt-O 相関が観察される。図4および図6の結果より、液相合成した FePt 微粒子は比較的 Pt 高濃度の FePt 合金相と比較的 Pt 低濃度の低結晶性の酸化物相で構成されていることが示唆される。また、ここで注目すべき点は、還元熱処理後において、Fe-O および Pt-O の相関は消失し、Fe-Pt および Pt-Fe の相関が顕著になることである。つまり、FePt 微粒子における不規則-規則変態は、低結晶性の酸化物相の還元反応を伴う。FePt 合金相の組成は、Pt 低濃度側に変化しながら不規則-規則反応が進行していると推察される。

図7に、383 K および 468 K で液相合成した FePt 微粒子およびそれらに $T_a = 1173$ K で還元熱処理を施した後の X 線回折パターンを示す。熱処理後において、468 K で合成した粒子の 111 回折ピークの位置は、468 K で合成した粒子とほぼ同程度である。一方、熱処理前において、前者の回折ピークは後者よりも低角側に位置する。つまり、468 K で合成した粒子は還元熱処理を施すことにより、383 K で合成した粒子よりも大きなピークシフトを示す。この結果から、468 K で合成した粒子では、383 K で合成した粒子よりも、還元熱処理に伴い大きな組成変化が生じていることが示唆される。図2の結果より、FePt 微粒子の不規則-規則変態と、酸化物相の還元起因した組成変化とは密接に関連していると推察される。

4) K. Fukamichi, unpublished.

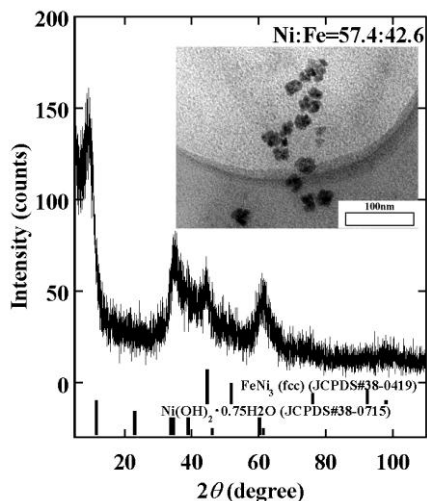


図8 液相合成した前駆体微粒子の X 線回折パターンおよび TEM 像. 黒棒は ICDD データベースにおける $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ および Fe_3Ni の回折パターン.

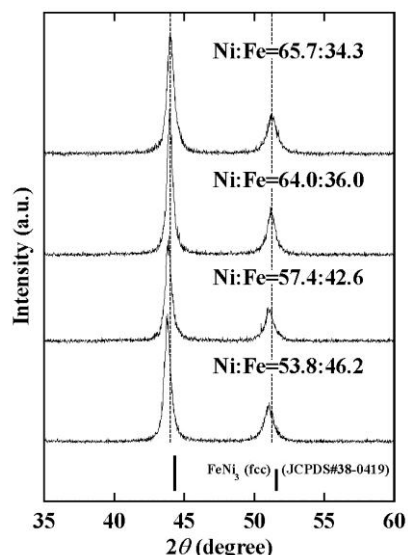


図9 異なる組成の前駆体微粒子に 673 K で還元熱処理を施した後の X 線回折パターン.

(2) 組成を制御した FeNi 合金微粒子の作製

ポリオールを溶媒とした液相法において、Fe 濃度が 20 at% 程度の FeNi 合金微粒子の合成が報告されている⁵⁾。この従来法に基づいて投入金属塩比を変化させても、FeNi 合金微粒子の組成を Fe 高濃度に制御することは困難であった。しかし、上述の FeNi 合金微粒子の合成過程において、反応初期に前駆体微粒子が生成することを見出した。図 8 に Fe と Ni の投入金属塩比が 6 : 4 の条件で作製した前駆体微粒子の X 線回折パターンおよび TEM 像を示す。また、ICDD データベースにおける $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Fe}_3\text{Ni}(\text{fcc})$ の回折パターンも示す。図中には、粒子を溶解した溶液の ICP-AES 分析により

求めた生成粒子の組成も示す。前駆体は、20 nm 程度の微粒子であり、Ni 水酸化物と類似した回折パターンを示す。投入する Fe と Ni の金属塩比が変化しても同様の水酸化物微粒子が得られた。また、水酸化物微粒子の組成は投入金属塩比と比較的近い。この前駆体微粒子に還元雰囲気下で熱処理を施すことにより、従来法では作製が困難であった比較的 Fe 高濃でも FeNi 合金微粒子が得られると予想される。

前駆体微粒子に 673 K で還元熱処理を施した後の X 線回折パターンを図 9 に示す。熱処理後において、Ni 水酸化物の回折ピークは消失し、fcc 構造の回折パターンが観測された。つまり、前駆体微粒子の還元熱処理により fcc-FeNi 合金微粒子が得られた。また、注目すべき点は、Fe 濃度の増加に伴い回折パターンが全体的に低角側へシフトし、格子定数が増大することである。このような格子定数の変化は、バルクの fcc-FeNi 合金における組成依存性とほぼ対応する。つまり、投入金属塩比を調整して組成を制御して前駆体粒子を作製し、それに還元熱処理を施すことにより、広い組成範囲で FeNi 合金微粒子が得られることが明らかになった。

5) D. Kodama et al., *J. Appl. Phys.* **107** (2010) 09A320.

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 6 件)

① S. Fujieda, K. Shinoda, S. Suzuki, B. Jeyadevan

Disorder-order transformation and local structure changes of FePt nanoparticles synthesized by polyol process
査読有り

IEEE Trans. Magn. **49** (2013) in press

DOI: 10.1109/TMAG.2013.2243710

② S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi, S. Suzuki

Control of working temperature of isothermal magnetic entropy change by hydrogen absorption into $\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}(\text{Fe}_{0.88}\text{Si}_{0.12})_{13}$ for magnetic refrigerants
査読有り

J. Magnetism **18** (2013) in press

③ S. Fujieda, K. Fukamichi, S. Suzuki
Microstructure and isothermal magnetic entropy change of $\text{La}(\text{Fe}_{0.89}\text{Si}_{0.11})_{13}$ in a single phase formation process by annealing
査読有り

J. Alloys Compd. **566** (2013) 196-200

DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.03.036

④ A. Yoshino, S. Fujieda, K. Shinoda, S. Suzuki

Synthesis of magnetite particles by oxidation of hydroxyl-chloride green rust suspension under controlled conditions

査読有り

ISIJ Int. **53** (2013) 894-899

DOI: 10.2355/isijinternational.53.894

⑤ S. Fujieda, K. Shinoda, S. Suzuki, B. Jeyadevan

Synthesis of Ni Carbide Nanoparticles with Ni₃C-type Structure in Polyol Solution Containing Dispersant

査読有り

Mater. Trans. **53** (2012) 1716-1720

DOI: 10.2320/matertrans.M2012160

⑥ K. Fukuda, S. Fujieda, K. Shinoda, S. Suzuki and B. Jeyadevan

Low Temperature Synthesis of FePt Nanoparticles by Polyol Process

査読有り

J. Phys.: Conf. Ser., **352** (2012) 012020 1-6

DOI: 10.1088/1742-6596/352/1/012020

[学会発表] (計 12 件)

① S. Fujieda, K. Shinoda, S. Suzuki, B. Jeyadevan

Disorder-order transformation and local structure changes of FePt nanoparticles synthesized by polyol process

12th Joint MMM/Intermag Conference, 2013 January 14, Chicago, USA.

② S. Fujieda, K. Shinoda, S. Suzuki

Influence of Zn and Sn on oxidation of Green Rust (Cl-) in aqueous solution

International symposium on "Recent advance in analytical techniques for steelmaking industry", 2012 November 28, Tokyo.

③ 吉野 絢、藤枝 俊、篠田弘造、鈴木 茂
水溶液中における Fe(II)-Fe(III)酸化物の構造変化の放射光によるその場測定
表面科学学術講演会、2012 年 11 月 20 日、仙台

④ S. Fujieda, K. Shinoda, S. Suzuki, B. Jeyadevan

Local structural changes in disorder-order transformation of FePt nanoparticles synthesized by polyol process

The 2nd international conference of AUMS, 2012 October 2, Nara.

⑤ W. Miyamura, S. Fujieda, K. Shinoda, Shigeru Suzuki, B. Jeyadevan

Synthesis of composition-controlled FeNi alloy particles

The 2nd international conference of AUMS, 2012 October 2, Nara.

⑥ 吉野 絢、藤枝 俊、篠田弘造、鈴木 茂
水溶液中における Fe(II)-Fe(III)酸化物の構造変化の放射光によるその場測定

日本鉄鋼協会、2012 年 9 月 17 日、松山

⑦ 藤枝 俊、吉野 絢、篠田弘造、鈴木 茂
準安定水酸化鉄の水溶液中酸化過程のその場 X 線吸収分光

日本金属学会 2012 年 9 月 17 日、松山

⑧ 宮村 渉、藤枝 俊、篠田弘造、鈴木 茂
バラチャンドラン ジャヤデワン

液相合成と還元熱処理による FeNi 合金粒子の組成制御

日本金属学会 2012 年 9 月 17 日、松山

⑨ S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi, S. Suzuki

Control of working temperature of isothermal magnetic entropy change by hydrogen absorption into La_{0.8}Nd_{0.2}(Fe_{0.88}Si_{0.12})₁₃ for magnetic refrigerant

International Conference on Magnetism, 2012 July 9, Busan, Korea.

⑩ 藤枝 俊、福田健二、篠田弘造、鈴木 茂
FePt 合金微粒子の液相合成およびその規則化

日本金属学会、2012 年 3 月 28 日、横浜

⑪ K. Fukuda, S. Fujieda, K. Shinoda, S. Suzuki, B. Jeyadevan

Low Temperature Synthesis of FePt Nanoparticles by Polyol process

The Asia-Pacific interdisciplinary Research Conference, 2011, November 18, Toyohashi

⑫ 福田健二、藤枝 俊、篠田弘造、鈴木 茂、
バラチャンドラン ジャヤデワン

ポリオール法による FePt 合金ナノ粒子の低温合成

資源素材学会 東北支部大会、2011 年 6 月 24 日、仙台

[その他]

ホームページ等

<http://db.tagen.tohoku.ac.jp/php/db/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

藤枝 俊 (Fujieda Shun)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：60551893

(2)研究協力者

鈴木 茂 (Suzuki Shigeru)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：40143028

篠田弘造 (Shinoda Kozo)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：10311549

Balachandran Jeyadevan

滋賀県立大・工学部・教授

研究者番号：80261593