

平成 30 年 6 月 10 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K14215

研究課題名(和文) 超臨界二酸化炭素における異種元素ドーピング窒化鉄ナノ粒子の低温合成と安定性改善

研究課題名(英文) Low temperature synthesis of FeN nanoparticles with supercritical carbon dioxide

研究代表者

齊藤 丈靖 (Saito, Takeyasu)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70274503

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)： Fe源にFe(acac)₃、Fe(Cp)₂を、N源に25%アンモニア水、ヒドラジン一水和物、N,N-ジメチルヒドラジン、70%エチルアミン水溶液、40%メチルアミン水溶液を用いた10通りで超臨界二酸化炭素中で作製した試料のうち真空乾燥後のXRD結果から、Fe(Cp)₂と40%メチルアミン水溶液の組合せで、最もFe₁₆N₂が生成していた。作製した試料の主成分はFe(Cp)₂、Fe₂O₃、Fe₁₆N₂であった。中でも、温度200℃、圧力13MPa、反応時間1.5hが、最もFe₁₆N₂の生成に適した条件であった。反応時間が5hでは、より高次の酸化物及び窒化物の生成が確認できた。

研究成果の概要(英文)： Fe(acac)₃, or Fe(Cp)₂ was used as Fe source, 25% aqueous ammonia, hydrazine monohydrate, N,N-Dimethylhydrazine, 70% ethylamine aqueous solution, or 40% methylamine aqueous solution was used as N source. The raw material was placed in a hot wall type batch reactor, then supercritical carbon dioxide was introduced, and the mixture was heated to the set temperature and reacted at a predetermined pressure and time.

From the XRD results of the dried samples with ten different combinations of two different Fe sources and five N sources, Fe₁₆N₂ was yielded most by a combination of Fe(Cp)₂ and a 40% methylamine aqueous solution. Using this combination by changing the temperature, pressure and reaction time, the main components of the sample prepared were Fe(Cp)₂, Fe₂O₃, and Fe₁₆N₂. Among them, 200 °C, 13 MPa, and 1.5 h was the most suitable for Fe₁₆N₂ production. However, the reaction time was 5 h, oxidation and nitridation was confirmed.

研究分野：機能性材料の化学プロセス工学

キーワード：窒化鉄 超臨界二酸化炭素 磁性 ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化への対策の一つとして、低炭素社会の実現がある。低炭素社会とは、二酸化炭素などの温室効果ガスの排出量を削減し、自然が吸収できる量以内に留めるための社会システムのことである。低炭素社会の実現に向けて、排出二酸化炭素の削減は重要な課題となっている。排出二酸化炭素削減のため、太陽光発電や、風力発電、バイオマス燃料の使用、ハイブリッド自動車や電気自動車などの次世代自動車や省エネ家電等の普及が推進されている。次世代自動車や省エネ家電による消費電力は、搭載しているモーターの性能に依存しており、さらなる省エネルギーのためにはより効率の高いモーターが必要とされている¹⁾。現在、この高性能モーターには永久磁石の中で最も強力であるとされているネオジム磁石(Nd-Fe-B系磁石)が用いられている。

ネオジム磁石はネオジム、鉄、ホウ素から成る化合物 $Nd_2Fe_{14}B$ を主相とした磁石であり、現在最強の磁気特性をもつ磁石である。次世代自動車や省エネ家電の生産量は著しく増大することが予測されており、高性能モーターの需要拡大に伴いネオジム磁石の需要も大きく拡大することが予測される²⁾。しかし、ネオジム磁石は原料にレアアースであるネオジムやジスプロシウムを含有しているという問題を有する。これらのレアアースは、その生産国が限られており、産地偏在による供給不安や価格高騰などの資源リスクを負う。とりわけジスプロシウムは特定のレアアース鉱床にのみ多く含まれており、現在は中国南部のイオン吸着鉱からほぼ全量が供給されている³⁾。従って、将来にわたる安定供給が不安視されている。日本では経済産業省主導の「希少金属代替省エネ材料開発プロジェクト」によりジスプロシウムの使用量を30%削減可能な技術の確立が求められている。そこで、新規の磁石材料として近年開発

された飽和磁化の高い Fe-N 系磁性粒子の、高性能磁石への展開と実用化が期待されている⁴⁾。

ネオジム磁石の代替材料として注目されている強磁性窒化鉄(α' - $Fe_{16}N_2$)はネオジム磁石の性能を凌駕する可能性のある磁性材料であり、レアアースを使用しない強磁性体であるため近年開発競争が激化している。この強磁性窒化鉄は現存する磁性材料中で最も高い飽和磁化、大きな結晶磁気異方性をもつ⁵⁾。また、原料である鉄は資源的にも恵まれており、低コスト化も期待できる。しかし、異方性磁界が低いために理論保磁力が 10 kOe と、次世代自動車のモーター用磁石に必要とされる 30 kOe よりも低い⁶⁾。また、準安定相であるために 200 °C 以上で α -Fe と γ' - Fe_4N に相分離し性能が低下するといった問題がある⁷⁾。 $Fe_{16}N_2$ 、 α -Fe 及び γ' - Fe_4N の飽和磁化値を Table 1^{5),7)}に示す。このように飽和磁化値が低下してしまうため、磁石としての性能が低下する。強磁性窒化鉄をナノサイズの粒子とすることでの保磁力の向上が検討されている⁸⁾が、 $Fe_{16}N_2$ の製造法は確立されていない。そこで超臨界二酸化炭素中での粒子生成に着目した。

超臨界流体とは、臨界点以上の温度・圧力領域にある物質の存在状態のことであり、気体と液体の区別ができない状態である。臨界温度を超えた状態であるため、分子の熱運動が激しく、密度を理想気体に近い希薄な状態から液体のような高密度な状態まで連続的に変化させることが可能である。従って密度に依存する溶解度や熱伝導率などの物性が温度・圧力の微小な変化で連続的かつ大幅に変化させることができる。

Table 1 窒化鉄の室温における飽和磁化値

	飽和磁化値(室温) [emu/g]
α' - $Fe_{16}N_2$	257
α -Fe	218
γ' - Fe_4N	182
$Nd_2Fe_{14}B$	約170

二酸化炭素は比較的低い臨界定数(温度:31.1℃、圧力:7.38MPa)のため、容易に超臨界状態にすることができる。また、非極性であるために有機金属が溶解可能であり、毒性が低く、溶媒の除去が容易である、といった特徴をもつ。そのため、超臨界二酸化炭素は低温での粒子生成の場として有望と考えられる。超臨界二酸化炭素を反応場とした Pd、Ag、Rh、Ru⁹⁾⁻¹¹⁾などの金属単体や、PdO、Fe₂O₃、TiO₂、ZnO^{9),11)-14)}などの金属酸化物の粒子合成の報告は多いが、窒化物合成の報告はほとんどない。

2. 研究の目的

本研究では、強磁性窒化鉄 α' -Fe₁₆N₂ が分解しない低温での反応を、超臨界二酸化炭素中で行うことを目的とした。また、作製した試料の構成成分の同定を行い、超臨界二酸化炭素中で Fe₁₆N₂ を析出させる可能性を検討した。

3. 研究の方法

Fe 源として、鉄(III)アセチルアセトナート(Fe(acac)₃)、フェロセン(Fe(Cp)₂)の2種を、N 源として、25%アンモニア水、40%メチルアミン水溶液、70%エチルアミン水溶液、ヒドラジン-水和物、N,N-ジメチルヒドラジンの5種を、CO₂には液化CO₂(99.99%)を用いた。

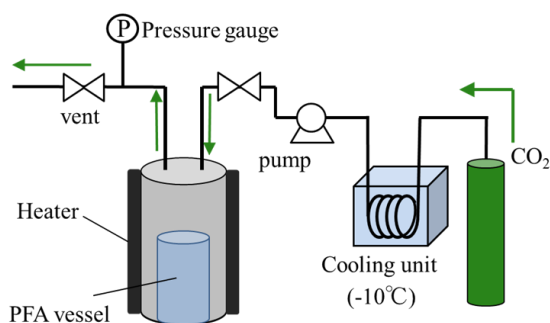


Fig. 1 実験装置概略図

Fig. 1 に示すような外熱型バッチ式反応器を用いて実験を行った。反応器内の PFA 容器に所定量の Fe 源及び N 源を入れ、軽く蓋をした後、反応器を閉じた。反応器に CO₂ を導入し、10 分間放置後、反応温度まで加熱した。加熱中、反応器内をマグネチックスターラーによって攪拌した。反応温度到達後を反応時間とした。反応終了後、生成物を真空乾燥し N 源を除去した。各実験条件を Table 2 に示す。

実験の詳細については、項目(1): 2 種の Fe 源と 5 種の N 源の組合せ 10 通りについて試料の作製を行い、その反応性を評価した。項目(2): 項目(1)で最も目的物である Fe₁₆N₂ が得られた組合せについて反応温度及び圧力を変化させて試料の作製を行い、最適な温度・圧力条件を検討した。項目(3): 項目 2 より最適であると考えられる温度・圧力条件について、反応時間を変化させて試料の作製を行い、最適な時間条件を検討した。項目(4): 温度 200℃、圧力 13 MPa、反応時間 1.5 h の反応条件において、還元剤としてジメチルアミンボラン(DMAB)を加えて反応を行った。

作製した試料の構成成分の同定を X 線回折装置(Rigaku SmartLab)、表面形態の観察を電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM: HITACHI S-4300)にて行った。また、X 線光電分光法によって試料の組成及び化学結合状態を評価した。

X 線回折の結果において、回折線の一部が重複しているため、由来の明確な Fe₂O₃ の(221)、(320)、(330)の各ピーク強度の和と、Fe₁₆N₂ の(112)、(103)、(301)の各ピーク強度の和で比をとり、「Fe₁₆N₂ 比」とした。

Table 2 各実験条件

Fe濃度 [mmol/L]	3.53			
N濃度 [mol/L]	1.41			
温度 [°C]	180	180, 200, 220	200	200
圧力 [MPa]	9	9, 11, 13	13	13
反応時間 [h]	1.5	1.5	1.5, 3, 5	1.5
DMAB濃度 [mmol/L]	0			3.53

4. 研究成果

2種のFe源と5種のN源の組合せについて、Table 2に示す条件で作製した試料のうち、真空乾燥後に粉体が得られ、X線回折測定によってピークが得られた4つの組合せについてのX線回折結果をFig. 2に示す。Fe源にFe(acac)₃を用いた2つの組合せでは、原料のピークが多く見られ、窒化物Fe₁₆N₂のピークは見られなかった。Fe源にFe(Cp)₂を用いた2つの組合せにおいて、Fe₁₆N₂の生成が確認できた。特に、Fe(Cp)₂とメチルアミンの組合せにおいては、より多くのFe₁₆N₂のピークが確認でき、且つ原料のピークも少ない。

Fe源として、Fe(acac)₃よりもFe(Cp)₂の方が反応性が高い。超臨界二酸化炭素への溶解度がFe(Cp)₂の方が高い¹⁵⁾ためと考えられる。以上、Fe₁₆N₂の生成に最も適した組合せはFe(Cp)₂とメチルアミンであると思われる。

Fe(Cp)₂とメチルアミンの組合せで、圧力を9 MPa一定とし、180、200、220°Cで試料を作製した。X線回折の結果をFig. 3に示す。生成物の主成分は、原料であるFe(Cp)₂、Fe₂O₃、窒化鉄である。X線回折から、酸化鉄と窒化鉄のピークが一部重複しており、判別が困難であった。そこで、由来の明確なFe₂O₃とFe₁₆N₂の各ピーク3本の強度の和で比を取り、「Fe₁₆N₂比」とした。Fe₁₆N₂比の計算式を以下に示す。

$$\text{Fe}_{16}\text{N}_2 \text{比} [-] = \frac{I_{\text{Fe}_{16}\text{N}_2}}{I_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + I_{\text{Fe}_{16}\text{N}_2}} \quad (1)$$

$I_{\text{Fe}_{16}\text{N}_2}$: (1 1 2)、(1 0 3)、(3 0 1)のピーク強度和
 $I_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$: (2 2 1)、(3 2 0)、(3 3 0)のピーク強度和

9 MPa一定で温度を変化させて作製した試料のFe₁₆N₂比の算出結果をTable 3に示す。Table 3-1より、200°CにおいてFe₁₆N₂比が最も高い値をとっている。従って、9 MPaにおいては200°CがFe₁₆N₂生成に最適温度条件であると考えられる。220°CでFe₁₆N₂比が低下

した原因は、Fe₁₆N₂が準安定相であり200°C以上で相分離してしまったためと思われる。

次に、温度を200°C一定で、圧力を9、11、13 MPaに変化させて試料の作製を行った。X線回折結果をFig. 4に、Fe₁₆N₂比の算出結果をTable 4に示す。Fe₁₆N₂比が最大値をとるの

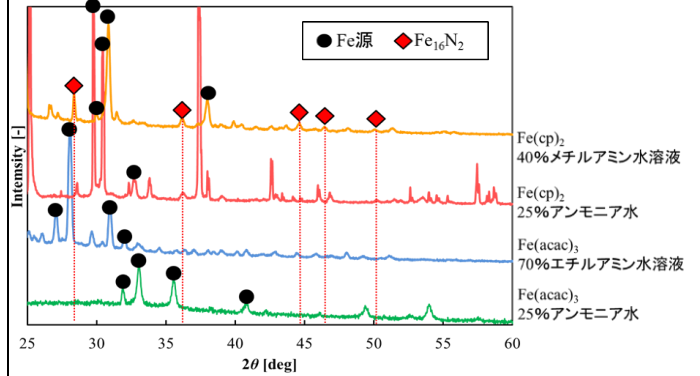


Fig. 2 各Fe源及びN源の組合せによる試料のX線回折結果

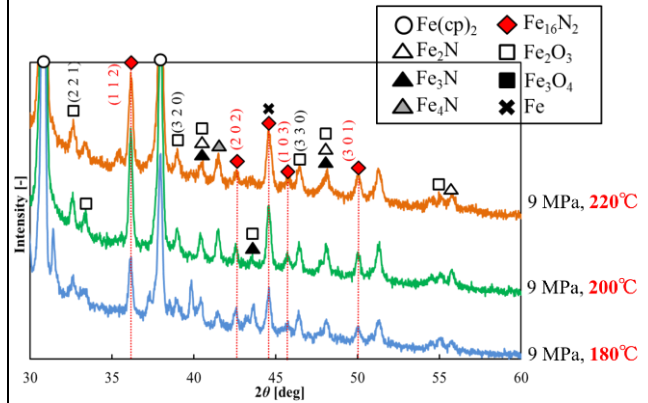


Fig. 3 圧力9 MPa一定で温度変化させた試料のX線回折結果

Table 3 圧力9 MPa一定で温度変化させた試料のFe₁₆N₂比算出結果

反応温度	Fe ₁₆ N ₂ 比 [-]
180°C	0.496
200°C	0.510
220°C	0.509

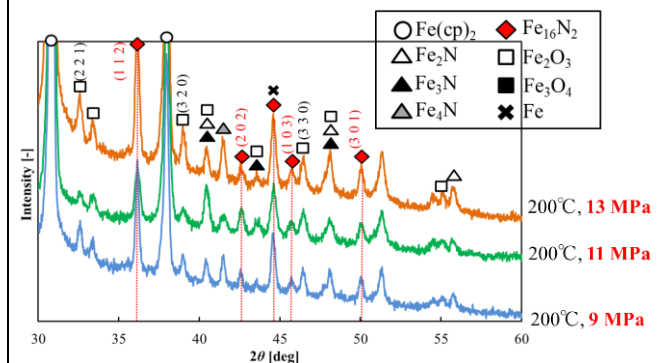


Fig. 4 温度200°C一定で圧力変化させた試料のX線回折結果

は 13 MPa のときである。従って、200°Cにおいて 13 MPa が適した圧力条件である。以上、Fe(Cp)₂ とメチルアミンによる最適な温度・圧力は、200°C、13 MPa であるとわかった。

Fe(Cp)₂ とメチルアミンの組合せで温度 200°C、圧力 13 MPa 一定とし、反応時間を 1.5、3、5 h と変化させて試料の作製を行った。X 線回折結果を Fig. 5 に、Fe₁₆N₂ 比の算出結果を Table 5 に示す。Fig. 5 より、反応時間が 5 h のとき、より高次の酸化物である Fe₃O₄ や、より高次の窒化物である Fe₂N が生成されており、酸化及び窒化が進行していることがわかる。Table 5 より、Fe₁₆N₂ 比は反応時間の増大に伴い減少していることがわかる。これは、目的物である Fe₁₆N₂ は準安定相であるために反応の長時間化によって、反応が進行し分解してしまった、もしくは、酸化が進行したと考えられる。従って、より短時間である 1.5 h が最適といえる。以上、Fe(Cp)₂ とメチルアミンによる最適な反応条件は、200°C、13 MPa、1.5 h であることがわかった。

Fe(Cp)₂ とメチルアミンを用いて温度を 180°C もしくは 220°C で一定にし、圧力を変化させた。また、圧力を 11 MPa もしくは 13 MPa で一定にし、温度を変化させた。しかし、200°C、13 MPa の場合以上に Fe₁₆N₂ 比は向上しなかった。温度が 200°C より高く、高圧なために反応性が高く、Fe₁₆N₂ が分解もしくは酸化が進行したと考えられる。

以上より、Fe₁₆N₂ の生成に適していると考えられる反応条件、200°C、13 MPa、1.5 h の場合に、還元剤として DMAB を Fe(Cp)₂ と同量加えて試料を作成した。X 線回折結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6 中に比較対象として 200°C、13 MPa、1.5 h で DMAB を加えずに作成した試料の結果も示す。DMAB を加えた試料の方が、

Table 4 温度 200°C 一定で圧力変化させた試料の Fe₁₆N₂ 比算出結果

反応圧力	Fe ₁₆ N ₂ 比 [-]
9 MPa	0.510
11 MPa	0.503
13 MPa	0.512

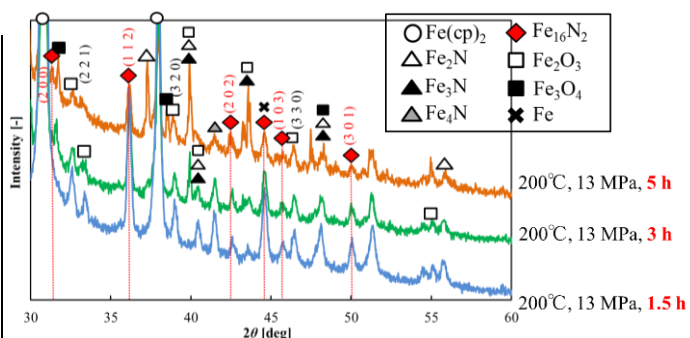


Fig. 5 200°C、13 MPa で時間変化させた試料の X 線回折結果

Table 5 200°C、13 MPa で時間変化させた試料の Fe₁₆N₂ 比算出結果

反応時間	Fe ₁₆ N ₂ 比 [-]
1.5 h	0.512
3 h	0.502
5 h	0.470

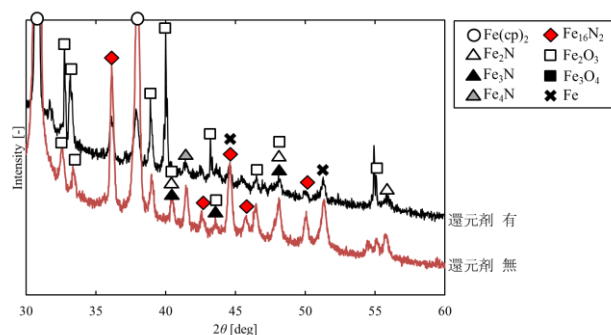


Fig. 6 還元剤の有無による構成成分の変化

Fe₁₆N₂ の各ピーク強度は低下しており、また Fe₂O₃ の新たなピークも見られた。

独立してピークが得られた Fe₁₆N₂ の(112)、(103)、(301)面の結晶子径を Scherrer 式により算出した。結晶子径は反応条件に大きく影響されず、おおよそ 30 nm であった。

反応条件 200°C、13 MPa、1.5 h で作製した試料と 200°C、13 MPa、5 h で作製した試料の SEM 画像では粒子は確認できなかった。超臨界二酸化炭素への溶解度(60°C、12.5 MPa で 3.61 mg/L)¹⁵⁾を超過した量の Fe(Cp)₂(711.4 mg/L)を用いたために、未反応原料が多量に残存し、原料と有機物、酸化鉄、窒化鉄の凝集体であったと考えられる。

Fe(Cp)₂ とメチルアミンで作製した試料のうち、

- (a) 180°C、9 MPa、1.5h、
- (b) 200°C、13 MPa、1.5 h
- (c) 200°C、13 MPa、5 h

という反応条件で作製した試料について、X線電光分光法による測定を行った。各試料についての測定結果を Fig.7 (a)~(c)に示す。

Fig.7 (a)~(c)より、C 単体やエーテル、ケトンなどの有機物や、C と N の結合、また Fe と O などの結合が確認できるが、この測定結果からは物質の断言まではできない。また、原料由来の Fe のピークは XPS 測定では現れない。そのため、未反応原料が多量に残存しているために、Fe のピークが他に比べて小さくなったと思われる。

参考文献

- 1) <http://www.nikkeibp.co.jp/article/red/20110622/275169/?rt=ocnt>
- 2) 小澤純夫, 科学技術動向, 2010 年 9 月号, 10-21, (2010).
- 3) 馬場洋三, 金属資源レポート, 2010.9, 261-270, (2010).
- 4) NEDO, 希少金属代替省エネ材料開発プロジェクト 実施方針 :平成 27 年度版, (2015).
- 5) K. Nakajima *et al.*, Applied Physics Letters, 56, 92-94, (1990).
- 6) 産業構造審議会産業技術分科会 評価小委員会, 次世代自動車向け高効率モーター用磁性材料技術開発事前評価報告書, (2011).
- 7) 新妻清純, 日本大学博士学位論文, (2014).
- 8) 宝野和博ら, まぐね (Magnetics Japan) , 7, 1-10, (2012).
- 9) S.-S. Lee *et al.*, Materials Science and Engineering B 135, 20-24, (2006).
- 10) A. Kameo *et al.*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 215, 181-189, (2003).
- 11) H. Wakayama *et al.*, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 42, 134-138, (2009).
- 12) M. E. Tadros *et al.*, Journal of Supercritical Fluids, 9, 172-176, (1996).
- 13) E. Alonso *et al.*, Journal of Supercritical Fluids, 39, 453-461, (2007).
- 14) K. Matsuyama *et al.*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 49, 8510-8517, (2010).
- 15) M. Haruki *et al.*, Fluid Phase Equilibria, 308, 1-7, (2011).

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)

[学会発表] (計 1 件)

田村遥, 岡本尚樹, 齊藤丈靖, ‘有機鉄化合物を用いた超臨界 CO₂ 中での鉄酸化物の作製’, 生発表会第 19 回豊中大会 (2017 年)

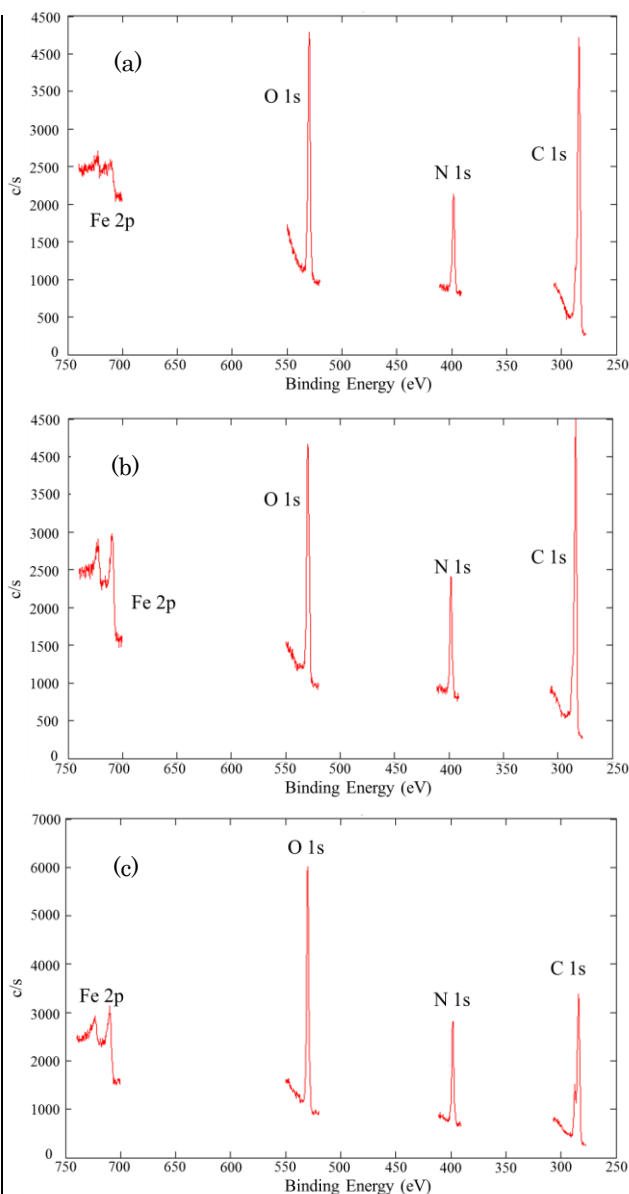


Fig. 7 X線電光分光測定結果

- (a) 180°C, 9 MPa, 1.5 h, (b) 200°C, 13 MPa, 1.5 h
(c) 200°C, 13 MPa, 5 h, 13 MPa, 1.5 h

[その他]

ホームページ等

<http://www.chemeng.osakafu-u.ac.jp/group6/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

齊藤丈靖 (Saito Takeyasu)

大阪府立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：70274503