

令和 元年 6 月 14 日現在

機関番号： 11301
研究種目： 国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）
研究期間： 2016～2018
課題番号： 15KK0195
研究課題名（和文）低温還元熱処理による高保磁力の3d遷移金属規則合金微粒子の創製（国際共同研究強化）

研究課題名（英文）Synthesis of ordered alloy particles consist of 3d transition metal elements by low temperature reduction annealing(Fostering Joint International Research)

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
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 11,300,000円
渡航期間： 9ヶ月

研究成果の概要（和文）：ポリオールと呼ばれる多価アルコールを用いた液相法で合成したFe-Ni水酸化物微粒子の熱分解過程を調べた。不活性ガス雰囲気下での加熱により、Fe-Ni水酸化物の付着水が脱離した後、結晶構造の異なる結晶子径の微細な酸化物へ分解することが明らかになった。さらに高温では、Fe-Ni水酸化物粒子に含まれる有機成分の分解で生じた炭素や一酸化炭素の還元作用に起因して、試料中にfcc合金の生成が観測された。また、その研究過程において、ポリオール法により異方的形状を有したFeアルコキシド粒子の合成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

永久磁石材料は電気自動車および発電機などで活躍するモーターの効率に関わる重要材料である。本研究では、供給リスクの高い希少元素を全く用いない高性能磁石の開発のための基礎研究を行った。具体的には、ポリオール法で作製したFe-Ni水酸化物の複雑な熱分解過程を明らかにし、L10型構造のFe-Ni合金微粒子の新規作製プロセスの確立に繋がる基礎的知見を得た。また、その研究過程において、異方的形状を有した磁性粒子を作製するための前駆体としての活用が期待できるFeアルコキシド粒子を見出した。

研究成果の概要（英文）：A hydroxide composed of Fe and Ni was synthesized using polyol (polyhydric alcohol), and its thermal decomposition behavior was characterized. With increasing annealing temperature under inert gas atmosphere, the adsorbed water molecules of an Fe-Ni hydroxide were desorbed at the beginning and fine oxides with different structures were subsequently formed. Furthermore, formation of fcc metal was observed by annealing at higher temperatures. It is suggested that the fine oxides were reduced by C and/or CO gas derived from degradation of organic components in the reaction system. In addition, Fe alkoxides was successfully synthesized using polyol.

研究分野： 磁性材料

キーワード： 金属物性・材料 微粒子

様式 F - 19 - 2

1. 研究開始当初の背景

L1₀型規則構造の Fe-Ni 合金は大きな磁気異方性を示すため¹⁾、それを微粒子にして単磁区状態にすると、大きな磁気異方性に起因して大きな保磁力の発生が予測される。また、L1₀型 Fe-Ni 合金は比較的大きな飽和磁化および高いキュリー温度も有している。さらに、資源枯渇が危惧される希土類元素を一切用いないため、自動車および電子機器などの分野に活用できる画期的なボンド磁石用素材となることが期待できる。しかし、Fe-Ni 二元系状態図によると、L1₀型相は Fe 濃度 50 at% 近傍において、320°C 程度の規則 - 不規則変態温度以下の比較的低温領域に存在する²⁾。このような低温における fcc 構造の原子拡散は極めて遅いため、原料を溶解して得た fcc 構造の Fe-Ni 合金に単に長時間熱処理を施しただけでは L1₀型相を得るのは困難である。そのため、宇宙空間で徐冷された鉄隕石中に形成した L1₀型相を用いて基礎的研究が行われている³⁾。また、欠陥を多量に導入するために中性子¹⁾、電子⁴⁾およびイオン⁵⁾を照射したバルクや薄膜の作製が行われている。さらに、超高真空において単結晶基板上に Fe および Ni の単原子層を交互にエピタキシャル成長させて積層する方法により作製した超格子薄膜の研究も行われている^{6,7)}。

Ni 水酸化物をポリオールと呼ばれる多価アルコールに投入して加熱すると、還元反応が生じて Ni 金属の微粒子が得られることが 1989 年に University Paris Diderot (仏国) の F. Fiévet らによって発見された⁸⁾。その後、この液相法はポリオール法と呼ばれ、同大学の S. Ammar らなどにより金属だけでなく、合金、酸化物、水酸化物およびアルコキシドなどの種々の微粒子の合成に有効であることが示された^{9,10)}。申請者は、ポリオール法において、反応条件の調整により、10~90 at% 程度の広い範囲の任意の Fe 濃度の Fe-Ni 水酸化物微粒子の合成に成功した¹¹⁾。また、その微粒子に還元熱処理を施すと比較的低温かつ短時間でも熱平衡に近い状態の Fe-Ni 合金粒子が得られることを見出した¹¹⁾。すなわち、上述のプロセスを活用すれば、低温かつ短時間の熱処理で大きな保磁力を示す L1₀型構造の Fe-Ni 合金微粒子の作製が期待できる。

2. 研究の目的

希土類元素を一切用いずに室温で大きな保磁力を示す L1₀型構造の Fe-Ni 合金微粒子の開発を目指して、University Paris Diderot の S. Ammar とポリオール法で合成した Fe-Ni 水酸化物の前駆体微粒子に比較的低温かつ短時間で還元熱処理を施して Fe-Ni 合金微粒子を得るプロセス確立に関する共同研究を行った。具体的には、(1)ポリオール法により合成した Fe-Ni 水酸化物微粒子の還元反応過程の解明に向けて、その熱分解過程を調べた。また、ポリオール法により合成した Co および Mn アルコキシドが Fe-Ni 水酸化物と類似した層状構造を有することに着目し¹²⁾、(2)最適な前駆体微粒子の開発に向けて、ポリオール法による Fe アルコキシド粒子の合成にも取り組んだ。

3. 研究の方法

(1) Fe-Ni 水酸化物微粒子の熱分解過程の解明

Fe-Ni 水酸化物の合成には、ポリオールとしてエチレングリコール (C₂H₆O₂) を用い、投入鉄塩として塩化鉄 (FeCl₂ · 4H₂O) および酢酸ニッケル ((CH₃COO)₂Ni · 4H₂O) を用いた。100 ml のエチレングリコールに窒素ガスを吹き込みながら 130 °C で 1 時間保持して脱気した後、Fe : Ni モル比が 1 : 1 で、全金属イオン濃度が 0.01 M となるように塩化鉄および酢酸ニッケルを投入して、5 分間攪拌した。その後、水酸化ナトリウムを 2 g 投入して 3 分間反応させることで、Fe-Ni 水酸化物微粒子を得た。熱分解過程を調べるため、熱分析 (Thermal Gravimetry: TG) を行った。ヘリウムガス雰囲気中において昇温速度 10 °C/min で 550°C まで加熱した際の重量減少を測定した。また、TG 測定と同様の条件で 300°C、340°C および 550°C まで熱処理を施した試料について、室温・大気下における X 線回折測定を行った。測定には、Cu K α 線を用いた。試料中の Fe および Ni の酸化還元状態を調べるため、Fe K (7111 eV) および Ni K (8331 eV) 吸収端近傍の X 線吸収分光測定により、X 線吸収端近傍構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure: XANES) を評価した。実験は、Rigaku 社製 X 線吸収分光測定装置 R-XAS Looper を用いて、透過法で行った。

(2) ポリオール法による Fe アルコキシド粒子の合成

Fe アルコキシド粒子の合成には、ポリオールとしてエチレングリコールおよびジエチレングリコール (C₄H₁₀O₃) を用い、投入金属塩として塩化鉄を用いた。80 ml のエチレングリコールもしくはジエチレングリコールに、金属イオン濃度が 0.05 M となるように塩化鉄を投入した。その後、溶液を攪拌しながら 160 °C に加熱して 1 時間保持することで鉄アルコキシド粒子を合成した。合成粒子の化学構造および形態を評価するために、フーリエ変換赤外分光 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy: FT-IR) 分析および SEM 観察を行った。また、水素雰囲気中において 350°C で 1 時間の還元熱処理が、粒子の結晶構造および形態に及ぼす影響も X 線回折測定および SEM 観察で調べた。

4. 研究成果

(1) Fe-Ni 水酸化物微粒子の熱分解過程の解明

図1にFe-Ni水酸化物微粒子のTG測定の結果を示す。室温からの温度上昇により、TG曲線は大きく分けて3段階の重量減少を示す。具体的には、室温～300℃付近までは初期重量に対して18.6%の重量減少（第一重量減少）、約300～約340℃の間では23.5%の重量減少（第二重量減少）、それ以降では5.2%の重量減少（第三重量減少）が生じた。

TG測定と同様の条件で、図1の矢印で示した温度まで熱処理を施した試料のX線回折パターンを熱処理前の試料のデータと合わせて図2に示す。第一重量減少が生じる300℃まで熱処理を施した試料（図2(b)）は、熱処理前の試料（図2(a)）と同様の回折パターンを示す。第一重量減少後も結晶構造は保持されており、重量減少は主に付着水の脱離によるものであると推察される。同様の振る舞いは、ポリオール法で合成されたNi基水酸化物の熱分解過程においても報告されている¹³。第二重量減少が生じる340℃まで熱処理を施すと、図2(c)に示すように、それまで観測されなかったブロードな回折パターンが観測された。パターンの特徴から、結晶子径の微細な岩塩構造のNiO系およびFeO系酸化物、スピネル構造のFe₃O₄系およびNiFe₂O₄系酸化物あるいはそれらの混合物と考えられる。第三重量減少が生じる550℃まで熱処理を施した試料の回折パターンは、図2(d)に示すように、fcc構造の金属およびスピネル構造の酸化物の存在を示す。fcc金属の形成は、第二重量減少後に生じた結晶子径の微細な酸化物が還元されたことを意味する。本実験において、熱分析はヘリウム雰囲気中で行っているが、第三重量減少がみられた温度域において発生ガスの質量分析により二酸化炭素および一酸化炭素が検出された。本研究では還元力を持つエチレングリコールを合成に用いているが、第二重量減少が起きる温度領域においてエチレンが多く検出されており、エチレングリコールは熱分解していると推察される。従って、その後の第三重量減少温度域での還元種はエチレングリコールではない。合成時に使用したエチレングリコールの残留物や金属塩由来の酢酸イオンなど有機成分から熱分解により生成した炭素や一酸化炭素が還元種として作用したと推察される。これらが酸化物を金属まで還元したと考えれば二酸化炭素の検出が説明でき、発生ガスの質量分析の結果とも対応する。

第三重量減少後である550℃まで熱処理を施した試料のFe KおよびNi K吸収端におけるXANESスペクトルを図3に示す。比較のために、NiFe₂O₄およびfccのFe-Ni合金のFe K吸収端におけるスペクトルおよびNiFe₂O₄およびNi金属のNi K吸収端におけるスペクトルも合わせて示す。Fe K吸収端におけるXANESスペクトルにおいて、7120 eVまでに見られるプレエッジの形状より、酸化物中のFeの一部は金属状態まで還元されていることが示唆される。また、Ni K吸収端におけるXANESスペクトルはごくわずかな酸化物の存在を示すホワイトラインピークを示すが、Ni金属のスペクトルに類似している。このことは、酸化物中のNiの大部分が還元されたことを意味する。これらの結果より、第三重量減少後における試料に含まれる金属はNiを多く含むfcc構造のFe-Ni合金であり、酸化物はFeを多く含む酸化物であると推察される。ポリオール法で合成したFe-Ni水酸化物微粒子の複雑な熱分解挙動が明らかになった。

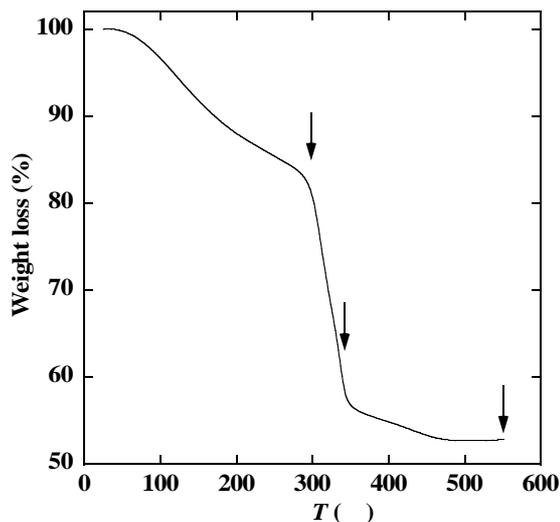


図1 ポリオール法で合成したFe-Ni水酸化物微粒子のヘリウム雰囲気下におけるTG曲線。矢印の温度はX線回折測定に用いた試料の熱処理温度を表す（図2参照）。

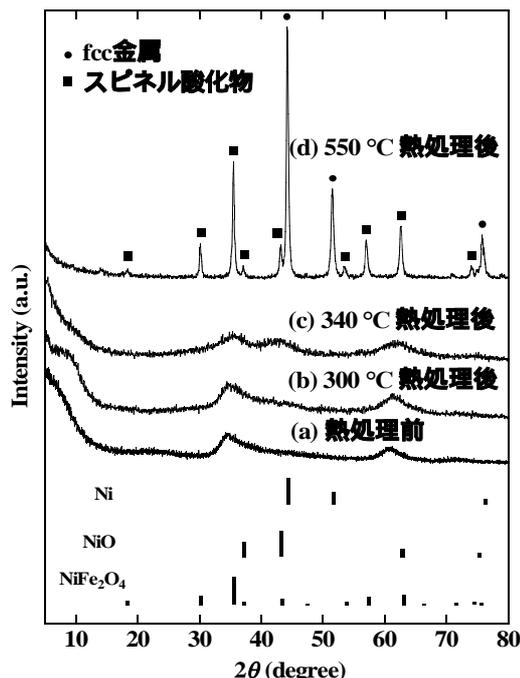


図2 ポリオール法で合成したFe-Ni水酸化物微粒子およびそれに300℃、340℃および550℃まで熱処理を施した試料の室温・大気下におけるX線回折パターン。比較のために、ICDDデータベースにおけるNi、NiOおよびNiFe₂O₄の回折パターンを示す。

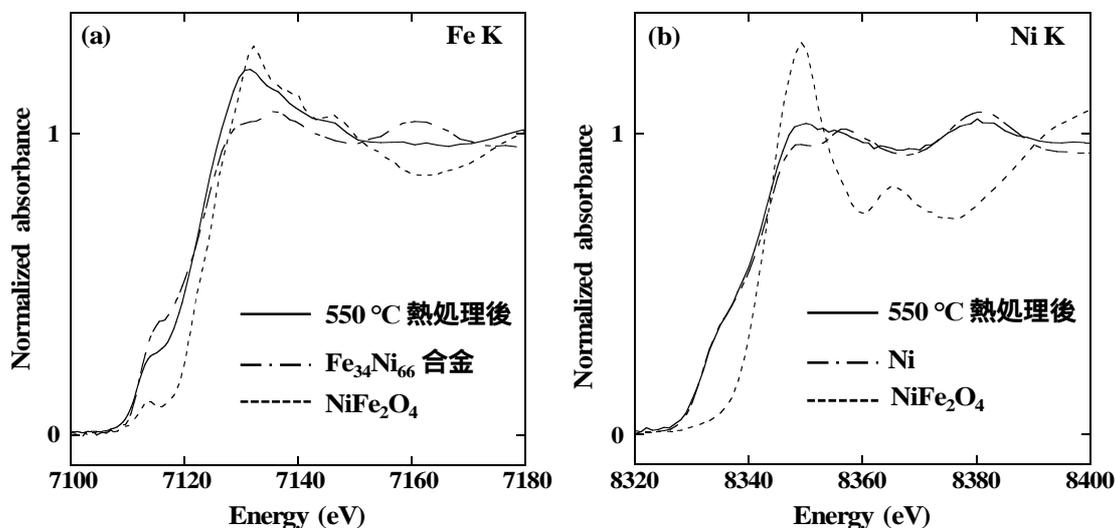


図 3 550°Cまで熱処理を施した試料の(a) Fe K および(b) Ni K 吸収端における XANES スペクトル。比較のために、NiFe₂O₄ および fcc の Fe-Ni 合金の Fe K 吸収端におけるスペクトルおよび NiFe₂O₄ および Ni 金属の Ni K 吸収端におけるスペクトルも合わせて示す。

(2) ポリオール法による Fe アルコキシド粒子の合成

図 4 にエチレングリコールおよびジエチレングリコールを用いて合成した粒子の FT-IR スペクトルを示す。どちらの粒子も 2800 ~ 3000 cm⁻¹ 近傍に、アルコキシドの形成を示唆する C-H 振動による明瞭な吸収ピークを示す。蛍光 X 線分析の結果、どちらの粒子も Fe を含んでいることが確認された。つまり、ポリオール法により Fe アルコキシド粒子の合成に成功した。

(a)エチレングリコールおよび(b)ジエチレングリコールで合成した Fe アルコキシド粒子の SEM 像を図 5 に示す。エチレングリコールで合成した Fe アルコキシド粒子は、幅が数ミクロンで長さが数十ミクロンのロッド形状を示す。代表的な粒子の幅と長さから求めたアスペクト比は 8 程度であった。一方、ジエチレングリコールで合成した Fe アルコキシド粒子は、幅が数百ナノで長さ数十ミクロンのワイヤー形状を示し、代表的な粒子のアスペクト比は 32 程度であった。すなわち、ポリオール法により合成した Fe アルコキシド粒子は、高アスペクト比の異方的形状を有する。

比較的高いアスペクト比のワイヤー形状を有するジエチレングリコールで合成した Fe アルコキシド粒子に還元熱処理を施した試料の X 線回折パターンおよび SEM 像を図 6 に示す。還

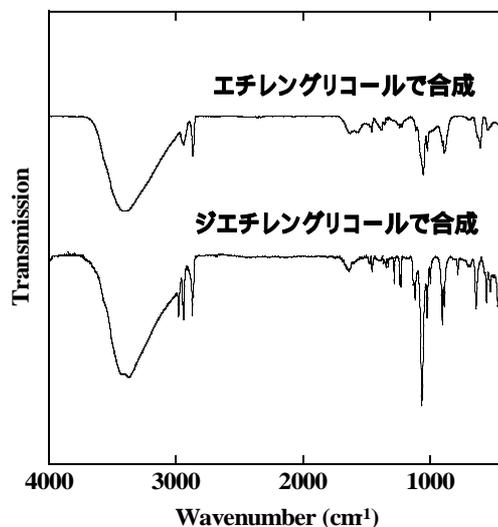


図 4 エチレングリコールおよびジエチレングリコールで合成した粒子の FT-IR スペクトル。

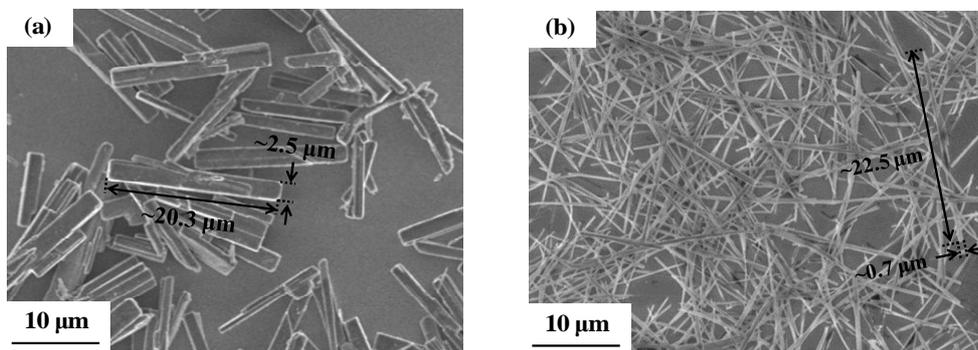


図 5 (a)エチレングリコールおよび(b)ジエチレングリコールで合成した Fe アルコキシド粒子の SEM 像。

元熱処理後の粒子は、Fe を含むが、主に 2 価および 3 価の Fe を含むスピネル構造の Fe_3O_4 で構成される。メスbauer効果測定の結果、還元熱処理前の Fe アルコキッド粒子における Fe は 3 価であった。つまり、350 °C 程度の比較的低温および 1 時間程度の比較的短時間の熱処理でも、Fe アルコキッドは還元される。ここで注目すべき点は、還元熱処理により粒子のアスペクト比は小さくなるが、熱処理後においても異方的形状は保持されることである。電子材料およびバイオメディカル応用に向けて、 Fe_3O_4 粒子の合成手法が盛んに研究されている^{14,15}。粒子のアスペクト比を調整して磁気的性質を制御することにより、その応用範囲はさらに広がるのが期待される。しかし、従来研究は粒状の Fe_3O_4 粒子の合成に関する報告が殆どであり、アスペクト比を調整する手法は確立されていない。ポリオール法で合成した高アスペクト比の異方的形状を有する Fe アルコキッドは、アスペクト比を調整して磁性粒子を作製する際の前駆体としての活用が期待される。

<引用文献>

- 1) J. Paulevé, A. Chamberod, K. Krebs and A. Bourret, *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 989-990.
- 2) K. B. Reuter, D. B. Williams, J. I. Goldstein, *Metall. Trans. A* **20** (1989) 711-718.
- 3) R. S. Clarke, Jr. and D. R. D. Scott, *Am. Mineral.* **65** (1980) 624-630.
- 4) A. Chamberod, J. Laugier and J. M. Penisson, *J. Magn. Magn. Mater.* **10** (1979) 139-144.
- 5) L. Amaral, R.B. Scorzelli, A. Paesano, M.E. Brückman, Angel Bustamante Dominguez, T. Shinjo, T. Ono and N. Hosoito, *Surf. Sci.* **389** (1997) 103-108.
- 6) T. Shima, M. Okamura, S. Mitani and K. Takanashi, *J. Magn. Magn. Mater.* **310** (2007) 2213-2214.
- 7) T. Kojima, M. Mizuguchi, T. Koganezawa, K. Osaka, M. Kotsugi, K. Takanashi, *Jap. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 010204.
- 8) F. Fiévet, J. P. Lagier and M. Figlarz, *MRS Bull.*, **14** (1989) 29-34.
- 9) A. Abdallah, T. Gaudisson, R. Sibille, S. Nowak, W. Cheikhrouhou-Koubaa, K. Shinoda, M. François and S. Ammar, *Dalton Trans.* **44** (2015) 16013-16023.
- 10) F. Fiévet, S. Ammar-Merah, R. Brayner, F. Chau, M. Giraud, F. Mammeri, J. Peron, J.-Y. Piquemal, L. Sicard and G. Viau, *Chem. Soc. Rev.* **47** (2018) 5187-5233.
- 11) S. Fujieda, W. Miyamura, K. Shinoda, S. Suzuki and B. Jeyadevan, *Mater. Trans.* **57** (2016) 1645-1651.
- 12) D. Larcher, G. Sudant, R. Patrice and J. M. Tarascon, *Chem. Mater.*, **15** (2003) 3543-3551.
- 13) V. Prevot, C. Forano, J. P. Besse, *Chem. Mater.*, **17** (2005) 6695-6071.
- 14) A. S. Teja and P. Y. Koh, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **55** (2009) 22-45.
- 15) D. S. Mathew and R. S. Juang, *Chem. Eng. J.* **129** (2007) 51-65.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3 件)

S. Fujieda, Y. Imaizumi, Y. Hayasaka, T. Akiyama, K. Shinoda, B. Jeyadevan and S. Suzuki, Porous iron oxide particles with heat generation ability under alternating magnetic field, *Proceedings of International Magnetic Conference* (2017) 8007880. 査読あり

DOI : 10.1109/INTMAG.2017.8007880

加藤玄一郎, 藤枝 俊, 篠田弘造, 鈴木 茂, XRD および XAS 測定による液相合成 FeNi 層状水酸化物の熱分解挙動の解析, *X 線分析の進歩* 48 (2017) 266-272. 査読あり

T. Kojima, S. Fujieda, G. Kato, S. Kameoka, S. Suzuki and A. P. Tsai, Hydrogenation of propyne verifying the harmony in surface and bulk compositions for Fe-Ni alloy nanoparticles, *Mater. Trans.* **58** (2017) 776-781. 査読有り

DOI : 10.2320/matertrans.MBW201606

[学会発表](計 7 件)

G. Thomas, J. Greneche, M. François, S. Ammar and S. Fujieda, From paramagnetic iron glycolate to magnetic metal iron wires, 2019 Joint MMM-Intermag, 14th-18th January, 2019, Washington DC, USA

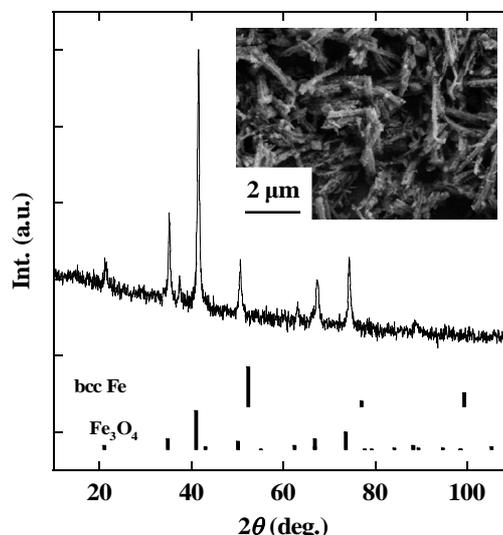


図6 ジエチレングリコールで合成した Fe アルコキッド粒子に還元熱処理を施した後の X 線回折パターン。比較のために、ICDD データベースにおける Fe および Fe_3O_4 の回折パターンを示す。内挿図はその SEM 像。

G. Thomas, J. Greneche, M. François, S. Ammar and S. Fujieda, From Iron Glycolate Material Synthesized by Polyol Process to Magnetic Iron Wires, IEEE 関西四国磁性研究会、2018年12月15日、愛媛大学

S. Fujieda, T. Gaudisson, J. Grenèche, M. François, S. Suzuki and S. Ammar, Anisotropic shaped Fe glycolates with high aspect ratio, International Conference on Polyol Mediated Synthesis, 25th-27th June 2018, Madrid Spain

S. Fujieda, J. Greneche, M. Francois and S. Ammar, Synthesis of Fe glycolate wires by polyol process, 4th International Conference on Nanoscience Nanotechnology and Nanobiotechnology, 10th-14th December 2017, Paris, France.

S. Fujieda and S. Ammar, Synthesis of Fe glycolate particles by polyol process and their shape control, 3rd Japanese-French Symposium on the Polyol Process, 5th December 2017, Paris, France.

藤枝 俊、Souad Ammar, Polyol 法による機能性微粒子の化学合成と評価・分析, 「材料の構成元素の化学状態と特性の相関の評価・解析」フォーラム講演会、2017年11月10日、仙台

S. Fujieda, Y. Imaizumi, Y. Hayasaka, T. Akiyama, K. Shinoda, B. Jeyadevan and S. Suzuki, Porous iron oxide particles with heat generation ability under alternating magnetic field, International Magnetic Conference, 24th-28th April 2017, Dublin, Ireland

〔その他〕

ホームページ等

研究者総覧 - 大阪大学

<http://www.dma.jim.osaka-u.ac.jp/search?m=home&l=ja>

6 . 研究組織

研究協力者

〔主たる渡航先の主たる海外共同研究者〕

研究協力者氏名：Souad Ammar

ローマ字氏名：Souad Ammar

所属研究機関名：University Paris Diderot

部局名：ITODYS

職名：Professor

〔その他の研究協力者〕

研究協力者氏名：Michel François

ローマ字氏名：Michel François

研究協力者氏名：Jean-Marc Grenèche

ローマ字氏名：Jean-Marc Grenèche

研究協力者氏名：Thomas Gaudisson

ローマ字氏名：Thomas Gaudisson

研究協力者氏名：鈴木 茂

ローマ字氏名：Suzuki Shigeru

研究協力者氏名：篠田 弘造

ローマ字氏名：Shinoda Kozo

研究協力者氏名：Balachandran Jeyadevan

ローマ字氏名：Balachandran Jeyadevan

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。