

令和元年6月20日現在

機関番号：31302

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02390

研究課題名(和文) サイト選択性ならびに規則度を制御した多元系窒化鉄ナノ粒子の創製とその磁性研究

研究課題名(英文) Synthesis and magnetic properties of multi-element iron nitride nanoparticles by controll of site selectivity and degree of order

研究代表者

土井 正晶 (DOI, MASAOKI)

東北学院大学・工学部・教授

研究者番号：10237167

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,500,000円

研究成果の概要(和文)：レアアースフリー磁性材料の創出を図るために、高い飽和磁化を有するFe₁₆N₂のFeを遷移元素Mで置換した(Fe,M)₁₆N₂ナノ粒子の合成に挑戦した。理論計算からM元素としてCo、Ni、V、Cr、Mn、Alを選んだ。最初に出発原料となる-(Fe,M)OOHを中和-湿式酸化法で作製した後、還元して-(Fe,M)を得て、最後に窒化し(Fe,M)₁₆N₂を合成した。M元素によって-(Fe,M)OOHならびに(Fe,M)₁₆N₂の生成率が大きく変化することがわかった。最終的にCoおよびCo-Al複合添加系で2000 Oeの高い保磁力が得られ、ハード磁性材料としての可能性を示すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

-(Fe,M)OOHナノ粒子を出発原料として、続く還元、窒化によって(Fe,M)₁₆N₂ナノ粒子を合成するプロセスにおいて、還元条件が異なると(Fe,M)₁₆N₂を合成できない場合があり、相は同じでも組織が異なると(Fe,M)₁₆N₂が生成しないことが明らかになった。これは固相-気相反応によるNの格子間侵入型化合物の形成メカニズムについて大きな示唆を与えた。最終的にCoおよびCo-Al複合添加系で高い保磁力が得られ、今後急速に普及する電気自動車やロボット等に使用される磁石材料のレアアースフリー化に関して、この物質が大きなポテンシャルを有することを確認出来た社会的意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：We have challenged the synthesis of the (Fe,M)₁₆N₂ nanoparticles which substituted Fe of Fe₁₆N₂ having high saturated magnetization with the transition element M to create the rare earth elements-free magnetic material. We chose Co, Ni, V, Cr, Mn, Al as a M element according to the theoretical calculation of magnetic anisotropy. After making -(Fe,M)OOH as a starting material by neutralization oxidation process, we got -(Fe,M) by reduction, finally we got (Fe,M)₁₆N₂ by nitrogenation. The production yield of -(Fe,M)OOH and (Fe,M)₁₆N₂ are greatly affected by M element. High coercivities of 2000 Oe were finally provided in Co and Co-Al addition systems. It has been able to show that this material has the possibility as the hard magnetic material.

研究分野：磁気材料工学

キーワード：磁気特性 多元系窒化鉄 微粒子

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電力の過半を消費しているモーターの効率向上は我が国のエネルギー戦略における重要課題であり、これにはモーターを構成するハード磁性材料およびソフト磁性材料の高性能化が必須である。とりわけ(Nd, Dy)-Fe-B 磁石にはレアアースが大量に使用され供給不安が拭いきれないため、レアアースに依存しない材料が強く望まれている。本研究は、高飽和磁化材料 α -Fe₁₆N₂ ナノ粒子の合成技術をベースに、Fe を M 元素 (M=V, Cr, Mn...) で置換し、N を規則あるいは不規則配位させることによって (Fe, M)₁₆N₂ の磁気異方性を変化させてユビキタス元素による高性能磁性材料の創出を図ろうとするものである。具体的には多元系 (Fe_{1-x}M_x)₁₆N₂ ナノ粒子の合成方法を確立し、M 元素の Fe 置換サイトの選択性および N の規則・不規則配位を制御することによって、高い飽和磁化を有するハード磁性材料あるいはソフト磁性材料の実現を目指した。

2. 研究の目的

Fe を M 元素で置換し N を規則あるいは不規則配位させた (Fe, M)₁₆N₂ における磁気特性の理論計算結果を踏まえて、新しいレアアースフリー磁性材料の創出を図る。学術的には M 元素のサイト選択性および N の規則配位の条件を検討することにより、物質合成に関する知見とともに磁気物性に関する理解を深め、ユビキタス元素による高性能磁性材料の可能性を追求する。

3. 研究の方法

最初に Fe_{1-x}M_x 合金ナノ粒子の化学的合成方法およびサイト選択条件を明確にする。次にこれまでの α -Fe₁₆N₂ ナノ粒子の単相合成技術をベースに、(Fe_{1-x}M_x)₁₆N₂ ナノ粒子の窒化反応による合成条件および N の規則化条件を明確にする。合成できたナノ粒子の磁気特性を解析することによって、M 元素のサイト選択性および N の規則配列による (Fe_{1-x}M_x)₁₆N₂ ナノ粒子の磁気特性の変化を明らかにする。平行して M 元素のサイト選択性および N の規則・不規則配列による (Fe_{1-x}M_x)₁₆N₂ の磁気特性の変化を理論計算する。最終的には、サイト選択性および N の規則度を制御した (Fe_{1-x}M_x)₁₆N₂ ナノ粒子によって、高い飽和磁化を有するハード磁性材料あるいはソフト磁性材料の創出を目指す。

4. 研究成果

平成 28 年度は、最初に第一鉄塩水溶液の中和-湿式酸化法において第一鉄塩に FeSO₄ を、中和用に Na₂CO₃ を用いてモル比、酸化温度等を変えて素原料である α -FeOOH の生成条件を確立した。次に V, Cr, Mn を導入するため、これらの塩化物、硫化物を用い、反応時の条件を種々変えて合成実験を行った。いずれも高濃度で Fe を M 元素で置換することは難しく約 5 at% 以下の導入に留まった。これらを還元し α -(Fe, M) ナノ粒子を合成した。還元温度が低いほど、M 元素の量が多いほど FeO や Fe₃O₄ が生成しやすくなることがわかった。窒化条件も単相の Fe₁₆N₂ を得るためには、より高温で反応させなければならないこと、高温にすると他の窒化物が生成しやすくなること等が明らかになった。M 元素添加により Fe₁₆N₂ が得られる還元条件、窒化条件はより厳しくなった。

平成 29 年度は、V, Cr, Mn で置換した場合、磁化の低下が大きかったので Co, Ni を選んだ。これまで作製した V, Cr, Mn 置換系も含めて構造解析および磁気特性の評価を行った。合成した α -(Fe, M)OOH ナノ粒子の結晶性を X 線回折で評価したところ V, Ni, Mn, Cr, Co の順で高くなった。いずれも高濃度置換は難しく 5 at% 以下の導入に留まった。5 at% 置換 α -(Fe, M) ナノ粒子の磁化は Co と Ni がともに 207 emu/g となり、V の 185 emu/g、Cr と Mn の 178 emu/g に対して高くなった。次に α -(Fe, M)OOH → α -(Fe, M)₂O₃ → α -(Fe, M) → (Fe, M)₁₆N₂ と変化させる還元・窒化プ

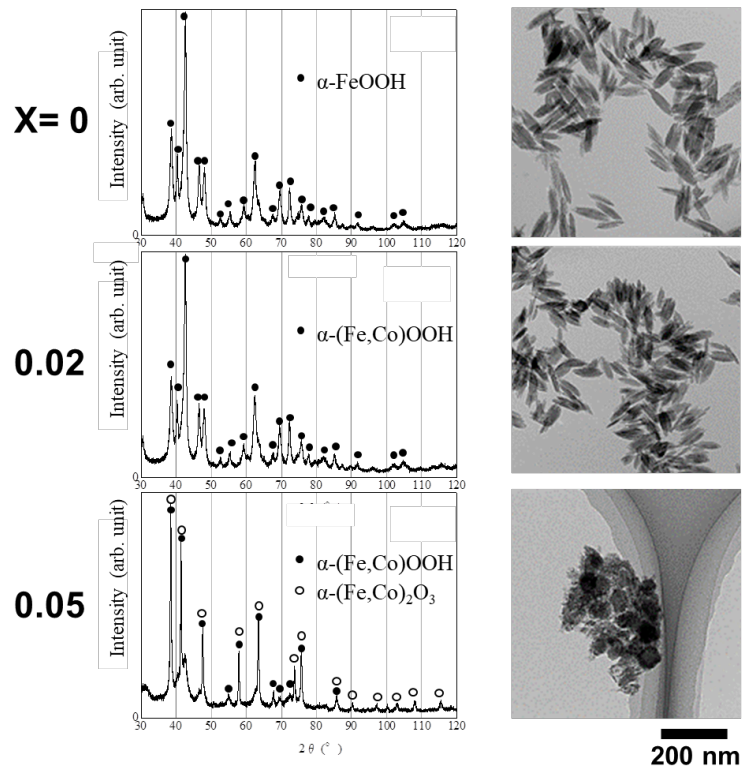


図 1 中和-湿式酸化法によって得られたナノ粒子の X 線回折パターンと TEM 像

プロセスにおいてガス反応条件を検討した。M 元素を添加すると $(\text{Fe}, \text{M})_{16}\text{N}_2$ が得られる窒化条件は厳しくなった。詳細に窒化条件を検討した結果 Co、Ni、V についてのみであるが合成に成功した。しかしながら他の相も混合しており単相とはならなかった。ここでは比較的高い保磁力 Hc が得られた Co 置換系について述べる。

図 1 に中和-湿式酸化法によって得られた α - $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{OOH}$ ナノ粒子の X 線回折パターンと TEM 像を示した。X が 0.02 のとき

スピンドル形状の α - $(\text{Fe}, \text{Co})\text{OOH}$ 単相が得られ、0.05 のときは球状に近い α - $(\text{Fe}, \text{Co})\text{OOH}$ と α - $(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{O}_3$ の混相であった。図 2 にこれらを水素雰囲気中で還元したときの、X と還元温度に対する生成相ならびに還元された Fe の結晶子の大きさをプロットした。いずれの X に対しても 340 °C 以上で Fe に還元された。結晶子の大きさは X にはあまり依存せず、還元温度が高いほど大きくなった。図 3 にこれらの X 線回折パターンと TEM 像を示した。X が 0.05 のときは α - $(\text{Fe}, \text{Co})\text{OOH}$ と α - $(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{O}_3$ の混相であったが還元後は Fe 単相になった。還元温度 340 °C と 400 °C の TEM 像を比べると 400 °C の方が粒が大きくなった。これは粒同士の焼結が進

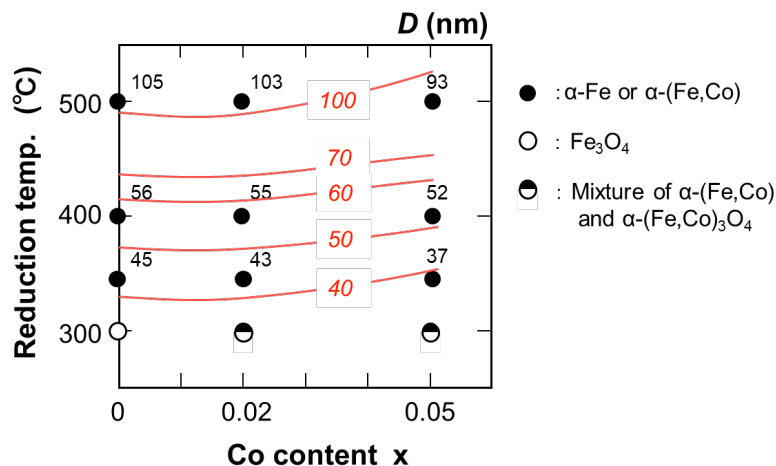


図 2 α - $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{OOH}$ ナノ粒子を還元することによって得られた相の還元温度による変化

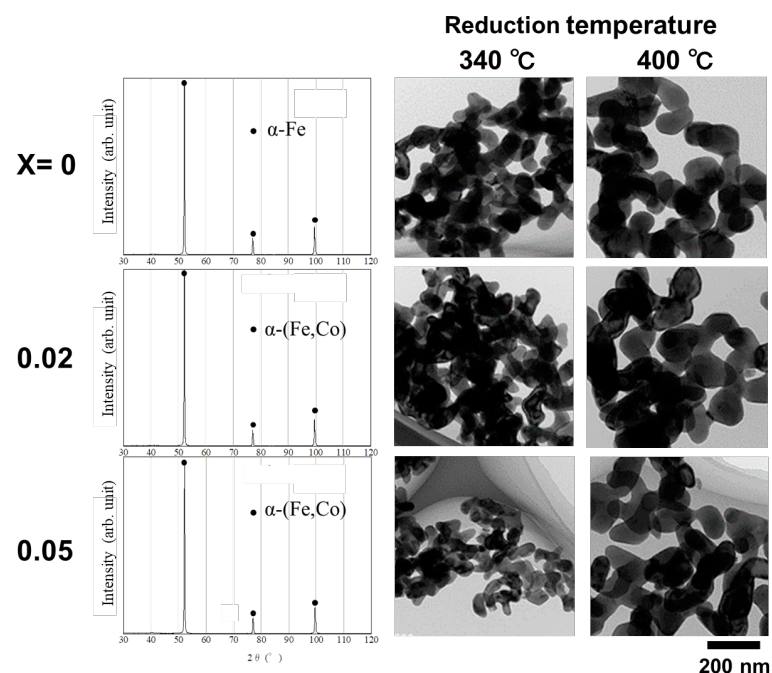


図 3 α - $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{OOH}$ ナノ粒子を還元することによって得られた相の X 線回折パターンと TEM 像

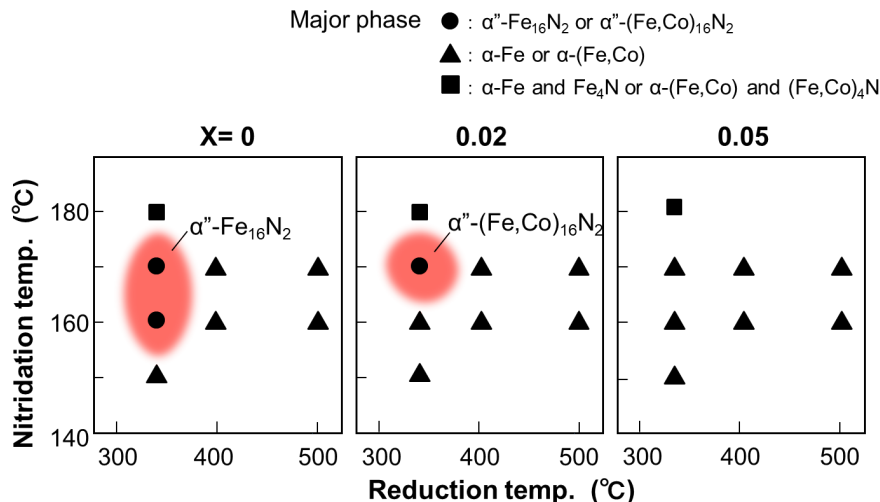


図 4 α - $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{OOH}$ ナノ粒子の還元・窒化によって得られた相の還元ならびに窒化温度依存性

んだためと考えている。図4にこれら還元された Fe ナノ粒子を窒化温度を変えて窒化鉄の合成を検討した結果を示した。●で示した条件でのみ α'' -Fe₁₆N₂ あるいは α'' -(Fe, Co)₁₆N₂ ナノ粒子が生成した。この結果から、非常に限られた還元温度、窒化温度の条件下でしか α'' -(Fe, Co)₁₆N₂ ナノ粒子が生じないのである。図5に X と還元後の Fe の結晶子 D との関係を示した。これより X が 0.02 以下および D が 40 nm のときのみ α'' -(Fe, Co)₁₆N₂ が生成した。図5にこの窒化温度で窒化時間を長くしたときの Hc の変化を示した。窒化を 10 時間まで延ばすことにより Hc は 2000 Oe に達した。

平成 30 年度は前年度まで V、Cr、Mn、Co、Ni で 5 at% および 10 at% 置換した検討結果をふまえて Co 以外の元素では 10 at% まで置換すると、還元して Fe-M 合金になったときの磁化の低下が大きく 160 emu/g を下回ったので、5 at% の置換量に留めた。さらに理論計算の結果、高い磁気異方性の発現が期待される Al に着目し同様に α -FeOOH ナノ粒子の Al 置換系の検討を行った。また磁化の低下を抑制するために Co との複合

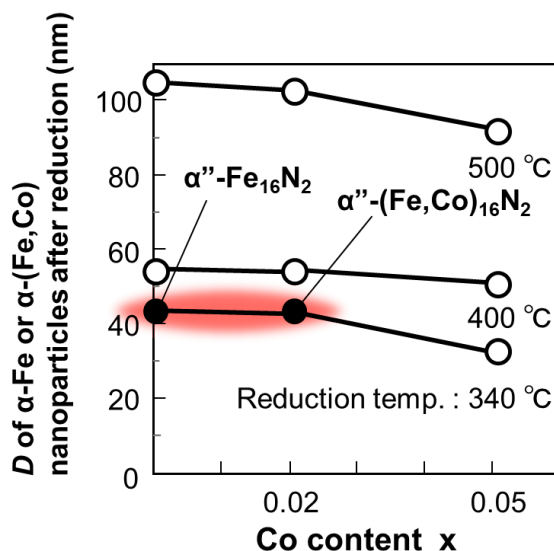


図5 還元・窒化後の生成相と還元された Fe ナノ粒子の結晶子と Co 量との関係

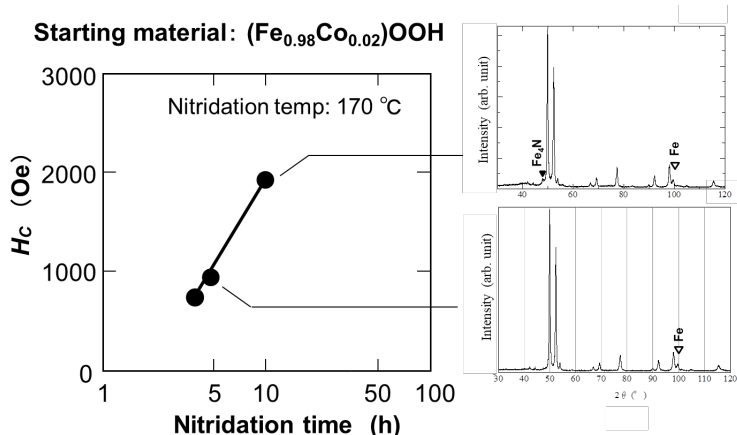


図6 (Fe_{0.98}Co_{0.02})OOH を還元・窒化した後のナノ粒子の Hc の窒化時間による変化

置換 α -(Fe₉₅Co₃Al₂)OOH、 α -(Fe₉₅Co₃V₂)OOH、 α -(Fe₉₅Co₃Mn₂)OOH を出発原料として (Fe, M)₁₆N₂ ナノ粒子の合成を試みた。はじめに α -(Fe, M)OOH ナノ粒子の還元条件を検討したところ Co、Ni では低い温度で還元されるのに対して、他の元素では還元温度が高くなる傾向を示した。引き続き行う窒化においても無添加系に比べ (Fe, M)₁₆N₂ の生成率が窒化温度に対してたいへん敏感になることがわかった。また還元温度が高くなると、(Fe, M)₁₆N₂ の生成率は低下する傾向があり、還元によって生成された Fe-M ナノ粒子の組織が窒化に対して何らかの影響を与えていることが示唆された。N 原子の規則化およびそれが保磁力に及ぼす影響については、明確な実験結果が得られなかった。結果としては理論予想された Al 系が最も高い保磁力を示した。Co-Al 複合添加系で窒化鉄系では最高レベルの 2000 Oe 程度の高い保磁力が得られた。

α -(Fe, M)OOH ナノ粒子を出発原料として還元、窒化による (Fe, M)₁₆N₂ ナノ粒子の合成に挑戦してきた。今回、還元条件が異なると (Fe, M)₁₆N₂ が生成しない場合があり、窒化がそれ自体独立したプロセスではなく還元に影響されることが明らかになった。すなわち相は同じでも組織が異なると (Fe, M)₁₆N₂ が生成しないことを意味しており Fe₁₆N₂ の合成メカニズムについて大きな示唆を得た。また最終的に Co-Al 複合添加系で高い保磁力が得られ、実用材としての可能性を示すことができたと考えている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Masahiro Tobise, Shin Saito, Masaaki Doi, Challenge to the synthesis of α'' -

(Fe, Co)₁₆N₂ nanoparticles obtained by hydrogen reduction and subsequent nitrogenation starting from α -(Fe, Co)OOH、AIP Advances JMI2019、査読有、2019、035233

- ② H. Makuta, Y. Takahashi, T. Shima, and M. Doi、Size dependence of magnetic properties for LiO-MnGa circular dots、T. Magn. Soc. Jpn. 査読有、Vol.1, 2017, 26-29.

<分担者>

- ③ Masahiro Tobise、Tomoyuki Ogawa、Shin Saito、Morphology and magnetic properties of α " - Fe₁₆N₂ nanoparticles synthesized from iron hydroxide and iron oxides、The Journal of the Magnetics Society of Japan、査読有、41 巻、2017、pp.58-62、DOI : org/10.3379/msjmag.1704R003.

[学会発表] (計 3 件)

- ① Masaaki Doi、Challenge to the synthesis of α " - (Fe, Co)₁₆N₂ nanoparticles obtained by hydrogen reduction and subsequent nitrogenation starting from α -(Fe, Co)OOH、2019 Joint MMM-Intermag Conference、2019 年
② 土井 正晶、D_{0.22}-Mn₃₋₂Fe₂Ge_{1-y}X_y (x=Al, Si) 単相合金の単相構造の作製と磁気特性、日本金属学会秋期大会、2017 年
③ 土井正晶、B 及び C 添加による MnFeGa 合金の格子間隔制御と超微細磁気構造解析、日本金属学会秋期大会、2016 年

<分担者>

- ④ Masahiro Tobise、Synthesis and magnetic properties of α " - (Fe, Co)₁₆N₂ nanoparticles obtained hydrogen reduction of α -(Fe, Co)OOH and subsequent nitrogenation、The 5th International Conference of Asian Union of Magnetics Societies (IcAUMS 2018)、2018 年
⑤ 飛世正博、 α -(Fe, Co)OOH を出発原料とした還元窒化プロセスによるセミハード α " - (Fe, Co)₁₆N₂ ナノ粒子作製の試み、第 42 回日本磁気学会学術講演会、2018 年
⑥ Masahiro Tobise、Magnetic properties of α " - Fe₁₆N₂ nanoparticles synthesized from various iron hydroxide and iron oxides、Invited talk、International Union of Materials Research Societies International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2017)、2017 年
⑦ Masahiro Tobise、Morphology and magnetic properties of α " - Fe₁₆N₂ nanoparticles synthesized from iron hydroxide with various kinds of shape、IEEE International Magnetics Conference 2017 (Intermag 2017)、2017 年
⑧ Masahiro Tobise、Rotational hysteresis loss analysis for SiO₂ coated α " - Fe₁₆N₂ nanoparticles assembly、The 4th International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications (ISAMMA 2017)、2017 年
⑨ 飛世正博、SiO₂ で表面被覆した α " - Fe₁₆N₂ ナノ粒子の回転ヒステリシス損失解析、第 41 回日本磁気学会学術講演会、2017 年
⑩ 飛世正博、 α -FeOOH を用いて作製した α " - Fe₁₆N₂ 磁性ナノ粒子の磁気特性、第 40 回日本磁気学会学術講演会、2016 年
⑪ Masahiro Tobise、Rotational hysteresis loss analysis for randomly oriented α " -Fe₁₆N₂ nanoparticles assembly、International Conference of the Asian Union of Magnetic Societies (ICUAMS 2016)、Invited Talk、2016 年

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：飛世 正博

ローマ字氏名：TOBISE Masahiro

所属研究機関名：東北大学

部局名：工学研究科

職名：学術研究員

研究者番号（8桁）：30766762

(2)研究分担者

研究分担者氏名：斉藤 伸

ローマ字氏名：SAITO Shin

所属研究機関名：東北大学

部局名：工学研究科

職名：教授

研究者番号（8桁）：50344700

(3)研究分担者

研究分担者氏名：佐久間 昭正

ローマ字氏名：SAKUMA Akimasa

所属研究機関名：東北大学

部局名：工学研究科

職名：教授

研究者番号（8桁）：30361124