

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：12102

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21072

研究課題名(和文)窒化・脱窒素法による遷移金属化合物の合成

研究課題名(英文)Synthesis of transition metal compounds by NITE method

研究代表者

柳原 英人 (Yanagihara, Hideto)

筑波大学・数理解物質系・教授

研究者番号：50302386

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：FeNi および FeNiCo 合金粒子の窒化を試みた。Fe、Ni、Coイオンの共沈物を前駆体とし、これを水素ガス中で還元し、FeNiおよびFeNiCo合金粒子を得た。いずれの合金も面心立方(fcc)構造であることが確認された。その後、アンモニアと窒素の混合ガスを用いて窒化を行った。FeNi および FeNiCo 合金粒子の窒化処理により、単相の  $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_4\text{N}$  および  $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.05})_4\text{N}$  の生成が確認された。尚、窒化による粒子形状の大きな変化は観察されなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

遷移金属合金の規則化手法として最近開発されたアンモニア窒化・トポタクティック脱窒素法は窒化物を介して複数の元素を規則化させる手法である。FeNiについて、純アンモニアに代わり窒素で希釈されたアンモニアでの窒化を試みた。その結果4Nまでは窒化するものの2Nまでは窒化が進行しない事を確認できた。今後アンモニア窒化・トポタクティック脱窒素法を様々な系に適用していくにあたり、アンモニア純度が重要な因子であることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：We attempted nitridation of FeNi and FeNiCo alloy particles; coprecipitates of Fe, Ni, and Co ions were used as precursors, which were reduced in hydrogen gas to obtain FeNi and FeNiCo alloy particles. Both alloys were found to have a face-centered cubic (fcc) structure. The nitridation of the FeNi and FeNiCo alloy particles resulted in the formation of single-phase  $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_4\text{N}$  and  $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.05})_4\text{N}$ . No significant change in particle shape was observed due to nitridation.

研究分野：磁性材料

キーワード：遷移金属窒化物 規則合金 アンモニア窒化

## 1. 研究開始当初の背景

金属粒子を窒化することにより、磁気特性、耐食性、抵抗率などのさまざまな特性の改善が達成される。たとえば、窒化鉄は、純粋な鉄よりも大幅に改善された耐食性と耐摩耗性をもつ優れた磁性材料として、大きな注目を集めている[1-3]。さまざまな窒化鉄の中で、Fe<sub>4</sub>Nは実用分野で特に有望な候補と見なされており、メスバウアー分光法は窒化鉄化合物の調査に用いられてきた[4,5]。さらに磁気特性に関して、Fe<sub>4</sub>Nの別の元素の置換の影響も盛んに調べられてきた[6,7]。

(Fe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>4</sub>N 窒化物では、磁気モーメントをわずかに犠牲にして、腐食特性のさらなる改善が確認されている[8]。(Fe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>4</sub>N 窒化物の詳細な構造解析は、メスバウアー分光法[9-11]を使用して実行され、磁化容易方向が決定された[10]。γ-Fe-Ni-N 窒化物系のキュリー温度 T<sub>c</sub> の変化を調べ、Fe-Ni 合金のそれと比較した[12]。格子定数、磁気特性、および T<sub>c</sub> の振る舞いは、γ'- (Fe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>4</sub>N 窒化物中の Ni 濃度に関連して調べられている[13]。そして流れるアンモニア中でナノファイバー様前駆体を焼成することによって作製された Fe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>N 粉末は、マイクロ波吸収材として有望な候補である可能性があることが示唆されている[14]。

L1<sub>0</sub>-FeNi は、一軸磁気異方性が高いため、Fe や Ni などの一般的な元素を含む磁石として最近注目を集めている[15-17]。最近開発された窒化脱窒素法により、秩序度の高い単相 L1<sub>0</sub>-FeNi 粉末の合成できるようになってきた。これは、アンモニアガスを用いて面心立方 (fcc) FeNi 粉末を窒化することにより、L1<sub>0</sub>-FeNi と同じ秩序配置の FeNiN を形成し、トポタクティック反応により fcc FeNiN 粉末を脱窒化して、単相 L1<sub>0</sub>-FeNi を生成する手法である。[18,19]。

## 2. 研究の目的

本研究では、fcc 構造の FeNi および FeNiCo 合金粒子の窒化を試みた。前駆体粒子は、以下の組成を有する Fe、Ni、および Co イオンの共沈物によって合成された Fe/Ni:0.5/0.5、および Fe/Ni/Co:0.5/0.45/0.05 である。これらの前駆体粒子は、最初に水素ガス中で還元して、Fe<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub> および Fe<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.45</sub>Co<sub>0.05</sub> 合金粒子となる。その後、アンモニアガスと窒素ガスの混合物を使用して窒化させた。特性評価には、X線回折(XRD)、透過型電子顕微鏡(TEM)、振動試料型磁力計(VSM)を使用し、窒化前後の結晶構造、粒子形状、および磁気特性を調べた。さらにメスバウアー分光分析を実施して、FeNi および FeNiCo 窒化物粒子の Fe 原子の磁気状態およびサイト占有に関する情報を得た。

## 3. 研究の方法

アンモニアガスの供給源として、アンモニア水(28%)を使用した。アンモニアガスは、ガラスノズルを用いてアンモニア水に少量の窒素ガスを吹き込み、アンモニア水から揮発したものを管状炉で導入した。窒化処理は、まず、乾燥した共沈物を、水素ガスを用いて管状炉内で 550°C で 1 時間還元し、水素ガスを流しながら 550°C から 450°C まで温度を低下させた。その後、水素ガスを 450°C のアンモニアと窒素の混合ガスに変え、3 時間加熱した。窒化粒子は、急激な酸化を避けるため、トルエンに浸漬して空気中で除去した。

透過型電子顕微鏡(TEM; H-9000、日立)を用いて、共沈物、還元で得られた合金粒子、窒化処理後の粒子の形状を観察した。これらの合金粒子および窒化処理後の粒子の構造は、CuKα 線を用いた X 線回折(XRD; MiniFlex600, Rigaku)により解析した。磁気特性は、振動試料型磁力計(VSM; TM-VSM2106-HGC, Tamakawa)を用いて、室温、最大磁場 1353 kA/m の条件で、これらの合金粒子と窒化処理後の粒子について測定した。メスバウアースペクトルは、従来の透過型分光器を用いて室温で測定した。Rh 母相中に <sup>57</sup>Co を分散させた γ 線源を使用した。α-Fe を標準として用いている。

#### 4. 研究成果

Fe/Ni: 0.5/0.5 の組成を持つ Fe と Ni イオンの共沈物を、水素ガス中 400-600 °C で 1 時間還元して得た FeNi 合金粒子の XRD パターンを Fig.1 に示す。450 °C 以上で還元した粒子に観測されたピークは、fcc 構造に起因する。400 °C で還元した粒子では、還元が不十分なためにスピネル酸化物のピークがわずかに観測された。550 °C で還元した粒子において、fcc 構造の最強ピークである 111 反射 から計算した 面間隔は  $d = 0.2067 \text{ nm}$  であり、格子定数は  $a = 0.3580 \text{ nm}$  と、文献値とほぼ一致する値であった。Scheller の式を用いて 111 反射から算出した結晶子サイズと還元温度との関係を見ると、還元温度が 400 °C から 600 °C に上昇するにつれ、結晶子サイズが約 9nm から 28nm に増大していることがわかった。

図 2 に  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  イオンからなる共沈物 (a) と、共沈物を水素ガス中 550 °C で 1 時間還元して得た FeNi 合金粒子 (b) の TEM 像を示す。共沈物は、図 2 (a) に示すように、数ナノメートルの微粒子であった。この共沈物を還元処理することにより、粒径約 30 ~ 40nm の球状に近い粒子への成長が観察された (Fig. 2 (b))。

FeNi 合金粒子の保磁力は、還元温度が 400 °C から 600 °C に上昇すると、約

36kA/m から 22kA/m へと直線的に減少することがわかった。逆に、飽和磁化は還元温度の上昇に伴い約 92 から 122Am<sup>2</sup>/kg まで線形に増加した。保磁力の低下と飽和磁化の増加は、結晶子サイズの変化からわかるように、結晶成長に基づく粒子径の増大によるものと考えられる。また、粒子径の増加に伴う表面酸化層の相対的な割合の減少が飽和磁化の増加の主因であると考えられる。

Fe/Ni/Co の組成を持つ Fe、Ni、Co イオンの共沈物を還元して得た FeNiCo 合金粒子の XRD パターンを見ると 500 °C 以下の還元温度では、fcc 構造に基づく主ピークに加え、bcc 構造の 110 面の弱いピークが観測された。bcc 構造に起因するピーク強度は還元温度の上昇とともに弱まり、550 °C 以上では fcc 構造のピークのみが観測された。550 °C で得られた粒子の 111 反射から計算した d 値は 0.2069 nm であり、格子定数は  $a=0.3584 \text{ nm}$  で、少量の Co を添加した結果 FeNi 合金粒子より若干大きな値であることがわかった。結晶子サイズは約 9~24nm の範囲にあり、還元温度の上昇とともに大きくなっていることがわかる。

FeNiCo 合金粒子の保磁力は、還元温度が 400 °C から 600 °C に上昇すると、約 40kA/m から 20kA/m へと直線的に減少した。飽和磁化は、還元温度が 400 °C から 600 °C に上昇する

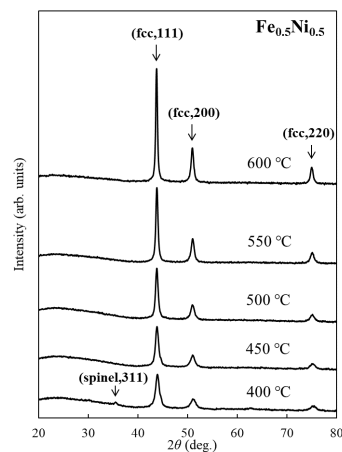


Fig. 1 XRD patterns of the FeNi alloy particles obtained by reducing at 400–600 °C for 1 h in hydrogen gas.

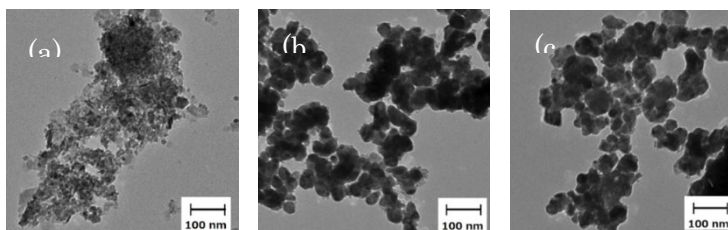


Fig. 2 TEM images of the co-precipitates composed of  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , and  $\text{Fe}^{3+}$  ions (a), FeNi alloy particles obtained by reducing the co-precipitates at 550 °C for 1h in hydrogen gas (b), and the particles

と、約 100 から 136Am<sup>2</sup>/kg まで線形に増加した。550°C以下では fcc と bcc 構造の混相が存在するにもかかわらず、保磁力と飽和磁化は FeNi 合金粒子と同様の還元温度の変化を示した。また、Co 添加により FeNi 合金粒子よりも飽和磁化が大きくなった。

FeNi 窒化物粒子の TEM 像は、還元 FeNi 合金粒子と比較して、粒子形状に特段の変化は見られなかった。図 3 に FeNi 窒化物粒子の磁化曲線を示す。保磁力は 9.3kA/m、飽和磁化は 80.5Am<sup>2</sup>/kg であり、550°Cで1時間還元して得られた FeNi 合金粒子の 25.5kA/m、113.6Am<sup>2</sup>/kg より低い値だった。

Fe<sub>4</sub>N のような立方晶ペロブスカイト構造には、角位置 I と面心位置 II の 2 つの結晶学的サイトが存在する。実際に Fe<sub>4</sub>N のメスbauer スペクトルは、サイト I の Fe 原子がサイト II の Fe 原子より高い超微細磁場を示すことが報告されている [9]。Ni 原子は (Fe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>4</sub>N のコーナーサイト I を優先的に占有する [9,10]。このことは、サイト I の信号が x = 0.25 [9] と x = 0.5 [10] でゼロから x を増加させると消滅したことからも支持される。本研究では、サイト I

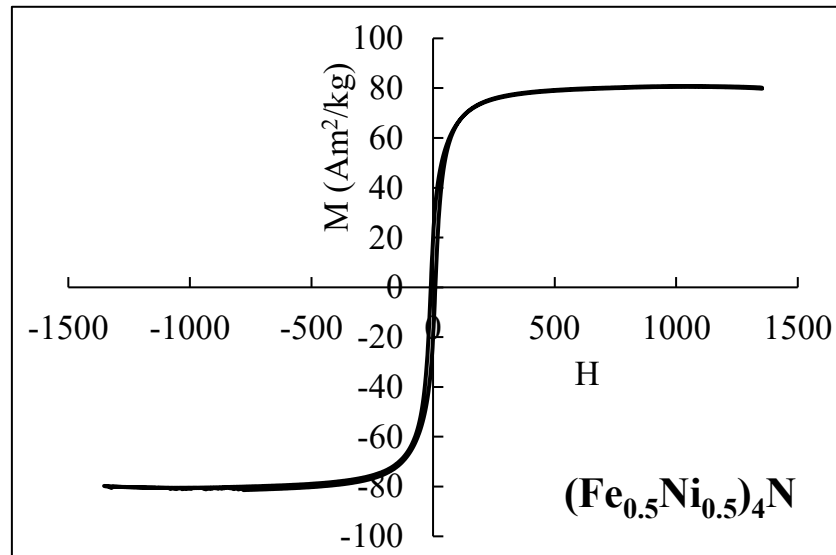


Fig. 3 Magnetization curves of FeNi nitride particles.

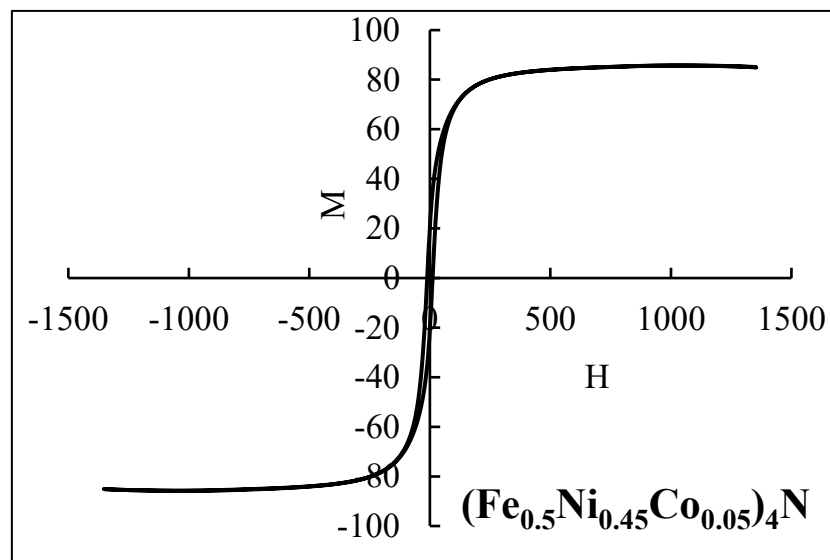


Fig. 4 Magnetization curves of FeNiCo nitride particles.

の Fe 原子に由来するサブスペクトルは、スペクトルから検出されなかった。この結果は、サイト I は Ni が優先的に占有し、サイト II は Fe と Ni が Ni/Fe:1/2 の割合で占有されることを示している。またその他の酸化物に由来する常磁性成分や磁性成分は検出されなかった。FeNi 窒化物粒子のスペクトルは文献 [10] で観測されたものと類似している。

つづいて FeNiCo の窒化物について述べる。FeNiCo 窒化物粒子の XRD パターンから、fcc 構造の単相 (Fe<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.45</sub>Co<sub>0.05</sub>)<sub>4</sub>N が形成されていることが確認された。111 ピークから計算した面間隔は 0.2198 nm であり、a=0.3807 nm の格子定数を持つことがわかった。一

方、 $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.05})_4\text{N}$  の格子定数は、 $(\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_4\text{N}$  粒子の格子定数よりわずかに大きく、FeNi 合金粒子の格子定数が FeNi 合金粒子よりわずかに大きいことを反映している。

また、窒化による粒子形状の特別な変化は観察されなかった。図 4 に、FeNiCo 窒化物粒子の磁化曲線を示す。保磁力は 11.2kA/m、飽和磁化は 84.2Am<sup>2</sup>/kg であった。550°C で還元して得られた FeNiCo 合金粒子の 26.7kA/m と 124.7Am<sup>2</sup>/kg の値に比べ、保磁力と飽和磁化は共に窒化により減少していることがわかる。

FeNiCo 窒化物粒子は、FeNi 窒化物粒子とよく似たのメスバウアースペクトルであった。平均超微細磁場は FeNi 窒化物粒子の 17.9T から Co 添加により 19.1T に増加し、これは FeNi と FeNiCo 窒化物粒子の磁化の差である 80.5Am<sup>2</sup>/kg と 84.2Am<sup>2</sup>/kg にほぼ対応することが確認できた。超微細磁場の増大は、サイト II に存在する Co 原子に基づく磁氣的相互作用の増大が原因であると考えられる。

#### 参考文献

- [1] K. Tagawa, E. Kita, and A. Tasaki, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* 21 (1982) 1596.
- [2] Y. Kolytyn, X. Cao, R. Prozorov, J. Balogh, D. Kaptas, and A. Gedanken, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 2453.
- [3] D. H. Mosca, P. H. Dionisio, W. H. Schreiner, and I. J. R. Baumvol, *J. Appl. Phys.* 67 (1990) 7514.
- [4] C. A. Kuhnen, R. S. de Figueiredo, V. Drago, and E. Z. da Silva, *J. Magn. Magn. Mater.* 111 (1992) 95.
- [5] A. J. Nozik, J. C. Wood Jr., and G. Haacke, *Solid State Commun.* 7 (1969) 1677.
- [6] B. Siberchicot, S. F. Matar, L. Fournes, G. Demazeau, and P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* 84 (1990) 10.
- [7] D. Andriamandroso, S. Matar, D. Demazeau, and L. Fournes, *IEEE Trans. Magn.* 29 (1993) 2.
- [8] S. K. Chen, S. Jin, T. H. Tiefel, Y. F. Hsieh, E. M. Gyorgy, and D. W. Jonson Jr, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 6274.
- [9] G. Shirane, W. J. Takei, and S. J. Ruby, *Phys. Rev.* 126 (1962) 49.
- [10] X. G. Diao, R. S. Scorzelli, and H. R. Rechenberg, *J. Magn. Magn. Mater.* 218 (2000) 81.
- [11] F. Li, J. Yang, D. Xue, and R. Zhou, *J. Magn. Magn. Mater.* 151 (1995) 221.
- [12] R. N. Panda and N. S. Gaibhiye, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 3295.
- [13] X. G. Diao, A. Y. Takeuchi, F. Carcia, and R. B. Scorzelli, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 4485.
- [14] J. Zhang, C. Yan, S. Liu, H. Pan, C. Gong, L. Yu, and Z. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 233104.
- [15] J. F. Petersen, M. Ayden, M. Knudsen, *Phys. Lett.* 62a (1977) 192.
- [16] M. Kotsugi, C. Mitsumata, H. Maruyama, T. Wakita, T. Taniuchi, K. Onano, M. Suzuki, N. Kawamura, N. Ishimatsu, M. Oshima, Y. Watanabe, and M. Taniguchi, *Appl. Phys. Express*, 3 (2010) 013001.
- [17] T. Shima, M. Okamura, M. Mitani, and S. Takahashi, *J. Magn. Magn. Mater.* 310 (2007) 2213.
- [18] S. Goto, H. Kura, E. Watanabe, Y. Hayashi, H. Yanagihara, Y. Shimada, M. Mizuguchi, K. Takahashi, and E. Kita, *Sci. Rep.* 7 (2017) 13216.
- [19] K. Ito, M. Hayashida, M. Mizuguchi, T. Suemasu, H. Yanagihara, and K. Takanashi, *J. Magn. Soc. Jpn.* 43 (2019) 79.
- [20] M. Kishimoto, H. Latiff, E. Kita, and H. Yanagihara, *J. Magn. Magn. Mater.* 476 (2018) 229.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kishimoto Mikio, Kita Eiji, Yanagihara Hideto	4. 巻 548
2. 論文標題 Structure and magnetic properties of nitrides in FeNi and FeNiCo alloy particles synthesized via co-precipitation, reduction, and nitriding	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Magnetism and Magnetic Materials	6. 最初と最後の頁 168970 ~ 168970
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jmmm.2021.168970	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔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
研究協力者	喜多 英治  (Kita Eiji)  (80134203)		
研究協力者	岸本 幹雄  (Kishimoto Mikio)		

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
---------	---------