

(北海道大学触媒化学研究センター<sup>1</sup>、理化学研究所<sup>2</sup>)○大久保和哉<sup>1</sup>、山内美穂<sup>1</sup>、加藤健一<sup>2</sup>、高田昌樹<sup>2</sup>、佃達哉<sup>1</sup>**【序論】**

Fe-Ni 合金はその組成・温度に応じて、多様な構造と磁氣的性質を発現することが知られている。Fe<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> 合金では高温領域において、Fe 原子と Ni 原子が不規則に配列した fcc 構造をとり、ほとんど保磁力 (0–1 Oe) を示さない。一方、300℃以下の低温領域では、中性子照射法や真空蒸着法によって Fe 原子と Ni 原子が交互に配列した規則 L1<sub>0</sub>型と呼ばれる正方晶型の構造が形成され、高い結晶磁気異方性と保磁力を示すことが報告されている。しかし、原料金属を溶融して冷却する一般的な方法では、低温領域で Fe の拡散が非常に遅いため、L1<sub>0</sub> 型 Fe<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> を作製することは困難であると予想される。実際に自然界では、非常に長時間の冷却過程を経て生成する鉄隕石の中においてのみ L1<sub>0</sub> 型 Fe<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub> の存在が確認されている。我々は、これまでに、合金に水素を固溶することで、ナノ合金中の原子拡散および原子配列の規則化が促進されることを明らかにしている (ex. L1<sub>0</sub> 型 CuAu ナノ合金)。本研究では、この水素の固溶機能に着目し、Fe-Ni 酸化物前駆体の水素圧力下での加熱処理による FeNi ナノ合金の作製と L1<sub>0</sub> 型への規則化を試みた。

**【実験】**

前駆体は液相還元法により作製した。鉄(III)アセチルアセトナート錯体と酢酸ニッケル(II)およびナノ粒子の保護剤としてポリビニルピロリドンを経エチレングリコール中に溶解した。この溶液にホウ素化水素ナトリウムを加え、Ar 雰囲気中でマイクロ波による加熱を行った。得られた前駆体粒子をアセトン、ジエチルエーテル、水の混合溶媒を用いて洗浄し、真空乾燥した。前駆体の組成は誘導結合プラズマ発光(ICP-AES)測定により決定した。得られた前駆体を 100 kPa の水素下 500 °C で加熱処理を行った。この際、水素印加処理による前駆体の結晶構造の変化を放射光を用いた in situ X 線回折(XRD)測定 (Spring-8, BL44B2)により追跡した。超伝導磁束量子干渉計(SQUID, MPMS-XL)を用いて、水素下熱処理によって得られたナノ合金の磁化曲線を測定した。

**【結果と考察】**

図 1 に示す TEM 観察および ICP-AES 測定の結果から、前駆体は直径 2.5 nm 程度のナノ粒子で、その組成比は Fe : Ni = 55 : 45 であることがわかった。また、図 2 (下)に示すとおり、前駆体の粉末 XRD パターンは直径 2.5 nm 程度の  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と NiO からの回折の重ね合わせで良く再現された。したがって、前駆体は、

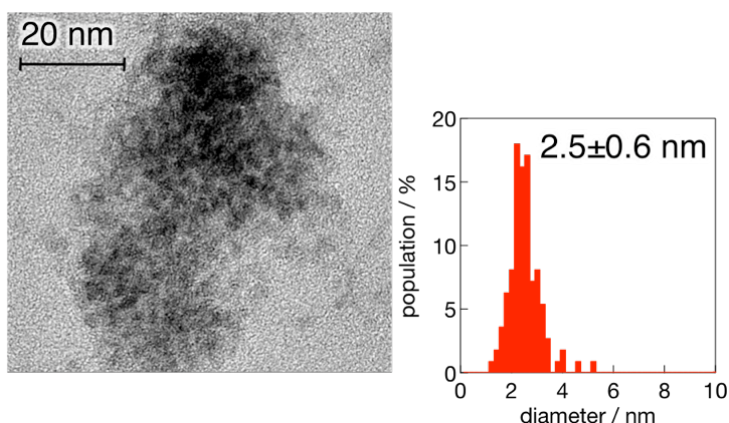


図 1. 前駆体の TEM 像と粒径分布

2.5 nm 程度の  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と NiO のナノ粒子複合体であると考えられる。この前駆体ナノ粒子を 100 kPa H<sub>2</sub> 下で、加熱しながら (100–500°C) in situ XRD 測定を行うと、250°C 以上で酸化物からの回折強度が減少した。また 400°C 以上で酸化物由来の回折は完全に消失し、FeNi 合金に由来する回折ピークが観測された。これより、水素下での熱処理によって酸化物から FeNi 合金を得るのに成功した。水素圧力下で 500°C に加熱した試料の XRD パターンについてリートベルト法による解析を行ったところ、鉄隕石に含まれる L1<sub>0</sub> 型 FeNi の格子定数[1]とほぼ同様の値となった。しかし、L1<sub>0</sub> 構造に由来する明瞭な超格子回折は観測されていないことから、粒子全体にわたる規則化は起きていないと考えられる。また、Fe に由来する微小なピーク

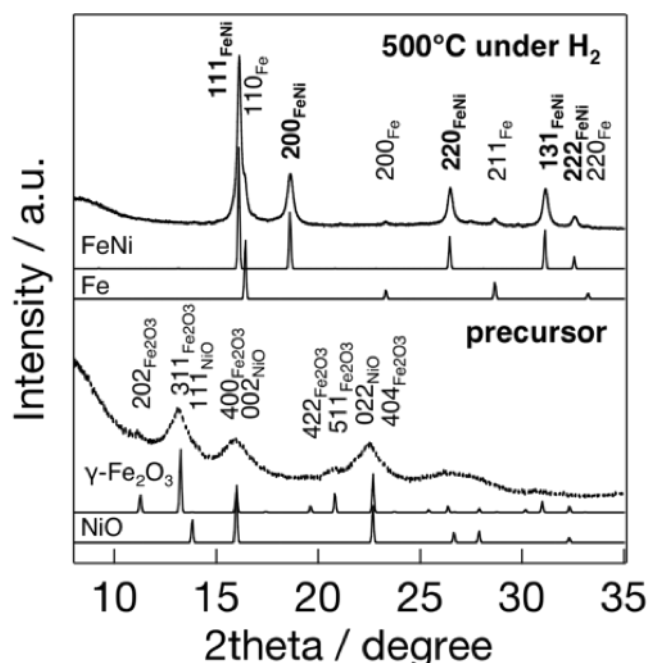


図 2. 水素印加処理(H<sub>2</sub> : 100 kPa, 500°C)による前駆体ナノ粒子の XRD パターン変化 ( $\lambda = 0.57980$  nm)

が確認された。解析から見積もられた試料の組成が FeNi 93wt%、Fe 7wt%であることと、ICP-AES の結果を考慮すると、FeNi 合金には組み込まれない余剰分の Fe が析出したと推測される。水素下、500°C で加熱した試料の TEM 像 (図 3) より、試料には最大 30nm 程度の粒子が存在するが、4~5 nm 程度の粒子も含まれていることがわかった。この試料の 300 K での磁化曲線を図 4 に示す。磁化曲線には、明瞭なヒステリシスが観測され、保磁力は 440 Oe であることがわかった。この値はバルクの L1<sub>0</sub> 型 FeNi 合金の保磁力 (1250 Oe) [2]に比べると 1/3 程度であるが、FeNi ナノ合金の報告値 (< 200 Oe) と比較すると 2 倍以上の大きな値である。したがって、得られた FeNi ナノ粒子は、正方晶にひずんだ構造をとり、部分的には L1<sub>0</sub> 型の規則配列しているため、比較的大きな結晶磁気異方性を発現したと考えられる。

[1] Clarke, R. S. and Scott, E. R. D. *American Mineralogist* **1980**, 65, 624.

[2] Kotsugi, M. et al. *Applied Physics Express* **2010**, 3, 013001.

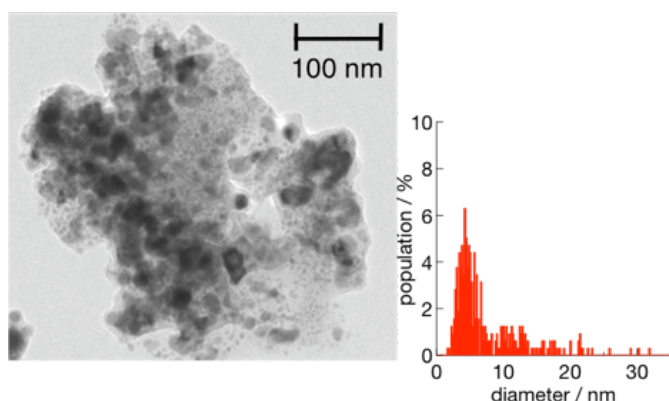


図 3. 水素印加処理後の FeNi ナノ合金の TEM 像と粒径分布

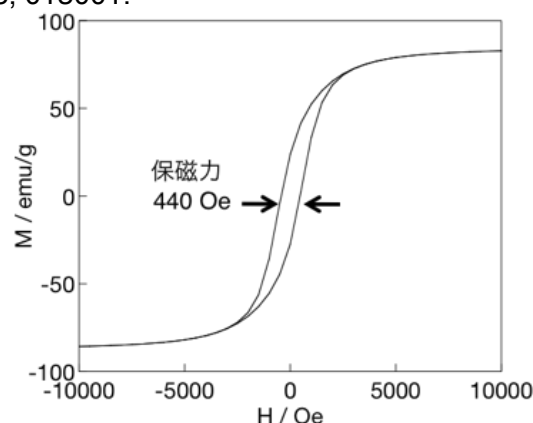


図 4. 水素印加処理後の FeNi ナノ合金の磁化曲線