

## 4B14

### Fe 基ナノ合金のアンモニア雰囲気下における In situ XRD 観察

(九大 I2CNER<sup>1</sup>, 東北大院・工<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>)

大久保 和哉<sup>1,3</sup>, 山内 美穂<sup>1,3</sup>, 磯谷 桂太<sup>2,3</sup>, 杉本 諭<sup>2,3</sup>

### In situ XRD measurement of Fe-based nanoalloys under NH<sub>3</sub> atmosphere

(WPI-I2CNER, Kyushu Univ.<sup>1</sup>, School of Engineering, Tohoku Univ.<sup>2</sup>, JST-CREST<sup>3</sup>)

Kazuya Ohkubo<sup>1,3</sup>, Miho Yamauchi<sup>1,3</sup>, Keita Isogai<sup>2,3</sup>, Satoshi Sugimoto<sup>2,3</sup>

【序】Fe-N 合金は Fe<sub>3</sub>N, Fe<sub>4</sub>N, Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> など多様な組成と構造を取り、それぞれ異なる磁気特性を示すことが知られている。Fe-N 合金は、Fe 粉末を NH<sub>3</sub> ガス中で熱処理することで生成されることが知られている[1]。しかし、任意の組成の Fe-N 合金を定量的に作製することは非常に困難である。他方、高い表面反応性を有する金属ナノ粒子を出発原料として用いることで Fe-N 合金が効率的に生成すると期待される。本研究では、in situ 粉末 X 線回折(XRD)測定により NH<sub>3</sub> 雰囲気下における Fe ナノ粒子の構造変化を詳細に調べ、Fe-N 合金の作製条件の探索し、生成メカニズムの解明することを目的とする。これまでに Fe-N 合金の作製法に関してはいくつかの報告があるが、Fe-Co-N 合金については非常に少ない。そこで、本研究では、Fe-Co ナノ合金の合成条件についても検討を行った。

【実験】NH<sub>3</sub> との反応を円滑に進行させるため、通常のナノ合金の合成に使用される配位子やポリマーは用いず、カーボンに担持することで粒径制御を試みた。目的合金と同組成の金属硝酸塩水溶液 (30 ml) と金属に対して 4 倍の重量のカーボン粉末(Valcane, XC-72R)の混合物に、2 M 水酸化ナトリウム水溶液 30 ml を加えてカーボン担持 Fe<sub>x</sub>Co<sub>100-x</sub> ナノ合金 (Fe<sub>x</sub>Co<sub>100-x</sub>/C) の前駆体を作製した。ろ別、洗浄および乾燥した後、前駆体を H<sub>2</sub> 下 550 °C で 15 分間加熱した。透過型電子顕微鏡(TEM)観察および誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)によって作製した試料の粒子径や組成の分析を行った。NH<sub>3</sub> 雰囲気下における in situ XRD 実験には Bruker 社製 XRD 装置(D8 ADVANCE) と Anton Paar 社製反応チャンバー(XRK 900)を用いた。

【結果と考察】図 1 に作製した Fe-Co/C ナノ合金の TEM 像、ICP-MS 分析から求めた金属担持量および合金組成を示す。得られた TEM 像からカーボン上に金属ナノ粒子が担持されていることを確認した。また、平均粒径は金属組成によらず 10 -50 nm と幅広く分布していることがわかった。これは、ナノ合金の作製時に配位子やポリマーなどの被覆剤を加えていないためであると考えられる。また ICP-MS 分析の結果、金属担持量及び金属組成は混合溶液中の金属濃度比とほぼ一致することを確認した。

図 2 に、673 K, 0.4 MPa NH<sub>3</sub> 下における Fe/C の XRD パターンの反応時間依存性を

示す。673 K で  $H_2$  下熱処理した際の Fe ナノ粒子は、バルクと同様に bcc 構造を取ることがわかった。NH<sub>3</sub> 導入直後 (0 分後測定) では、bcc 相の 110 面回折ピークが消失し、新たに Fe<sub>3</sub>N 相の 002, 111 面及び Fe<sub>4</sub>N 相の 111 面に由来する回折ピークが出現した。Fe<sub>3</sub>N 相のピーク位置は反応直後から時間とともに、高角度側にシフトし、4 時間後以降も緩やかではあるが変化している。リートベルト法によるプロファイル解析により決定した Fe<sub>3</sub>N の格子定数の時間変化を図 3 に示す。Fe<sub>3</sub>N 相の格子定数に着目すると、NH<sub>3</sub> 導入直後に生成した Fe<sub>3</sub>N の格子定数はバルクと比較して大きく、時間の経過と共にバルクの Fe<sub>3</sub>N の値に近づいていくことがわかった。この結果から、673 K において、Fe ナノ粒子と NH<sub>3</sub> の反応により生成した N 原子の粒子内部への固溶及びナノ粒子の構造変換は迅速に起こると推測される。また、構造変換の際には、結晶内部に大量の欠陥が導入され、バルク合金の格子定数と比較して大きな値になったと考えられる。反応が進行し、窒素濃度が Fe<sub>3</sub>N に近づくと、バルクと同様の安定な構造と同様な構造を取るように変化するが、この過程には比較的長時間を要すると推測される。上記の結果は、Fe ナノ粒子の窒化過程を詳細に観測した初めての例である。

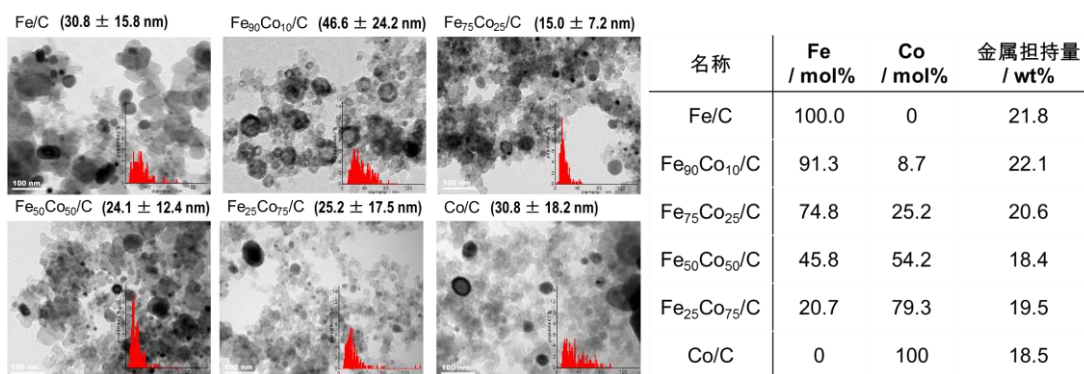


図 1. Fe-Co/C ナノ合金の TEM 像(左)および ICP-MS 組成分析結果(右)

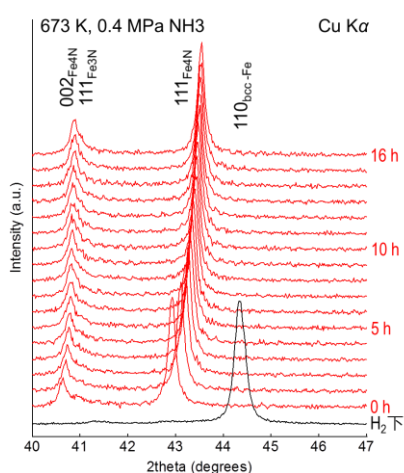


図 2. 0.4 MPa NH<sub>3</sub> 雰囲気下における Fe/C の XRD パターンの反応時間依存性

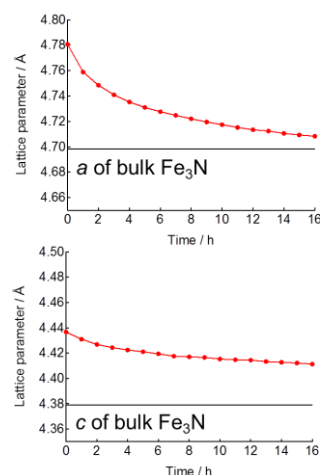


図 3. リートベルト解析による Fe<sub>3</sub>N 相の格子定数の時間依存性

[1] S. Kikkawa et al., *Materials Research Bulletin*, **2008**, 43, 3352