

炭素被覆磁性金属粒子の合成

Synthesis of Magnetic Metal Particles Encapsulated by Graphitic Carbon

所 久人*
Hisato Tokoro

藤井 重男*
Shigeo Fujii

金属酸化物と炭素を原料とした、固相反応によるFeやCoの磁性金属粒子を開発した。粒子は内核が金属で表面が厚さ約5 nmのグラファイト状炭素 (GC) 膜で覆われた直径40-400 nmのコアシェル型構造であった。GC被覆Fe粒子の飽和磁化は101 Am²/kg, GC被覆Co粒子のそれは136 Am²/kgと高い飽和磁化を発現し、大気中で加熱しても磁化の変化が少ない高い耐酸化性を示した。また、磁性金属源の酸化物を適宜混合することにより同様にGC被覆された磁性合金 (Fe-Co, またはFe-Ni) 粒子が得られた。メスバウアー分光分析から、合金組成は配合組成とほぼ同じであり、その磁気特性の組成に対する挙動はバルクと同様であることがわかった。

Metal (Fe, Co) particles have been synthesized by solid phase reaction of metal oxide (α -Fe₂O₃, Co₃O₄) powders with carbon powders. The metal particles with 40 – 400 nm in diameter were core-shell structures composed of metal cores encapsulated by graphitic carbon (GC) layers with ~5 nm in thickness. The saturation magnetization (M_s) was 101 Am²/kg in the case of the GC-encapsulated Fe particles and 136 Am²/kg in the case of the GC-encapsulated Co particles. Both particles exhibited excellent oxidation resistance, which was confirmed by the change of M_s before and after heat treatment in atmosphere. GC-encapsulated alloy (Fe-Co, Fe-Ni) particles have also been synthesized by the above mentioned method using mixtures of α -Fe₂O₃ and Co₃O₄ or NiO powders with carbon powders. Mössbauer spectroscopy reveals that the alloy particles were almost the same composition as the nominal composition. Dependence of magnetic properties of those particles on the composition showed similar behavior as that of bulk alloys.

●Key Word : 固相反応, 磁性金属粒子, 炭素被覆

●R&D Stage : Research

1. 緒言

軟磁性粒子は粉末冶金成形体としてのインダクタ用コア、磁性流体¹⁾や磁気記録媒体²⁾、トナー原料³⁾などに広く利用されており、また電波吸収体⁴⁾や医療用途⁵⁻⁸⁾などへの応用も期待されている。これらの応用には、化学的に安定なマグネタイト (Fe₃O₄) をはじめとする磁性酸化物粒子が用いられている。ところで、Fe, Co, Fe-Co合金などの金属からなる磁性粒子はそれらの酸化物に比べて飽和磁化は2倍以上高く、その応用分野での特性が大きく改善できると期待される。一方、これら金属粒子は大気中で容易に酸化するため磁気特性が劣化し、微小径になるほどその程度が顕著になるという難点がある。特に1 μ m 径未満の微粒子においては高い磁化を維持することも容易でなかった。この課題を克服するため、炭素 (C)⁹⁾や窒化

ホウ素 (BN)¹⁰⁾、ポリマー¹¹⁾、酸化物¹²⁾による被覆技術に関する研究が盛んになってきている。その手法として、アーク放電法、プラズマ蒸発法や液相合成法が提案されている。しかし、これらの手法は金属粒子の耐酸化性を向上させることはできるものの、多量処理には向かないため工業的な実用化の障害となっている。

そこで、報告者らは、酸化物粒子を原料とし固相還元することによって被覆層を有する磁性金属粒子を合成する手法 (固相還元法) の実用性について検討した。この合成法は一般的な粉末冶金の手法に基づくもので、アーク放電などの特別な装置を用いることなく通常の電気炉により熱処理を施す。このため、多量合成にかなった方法と期待される。本報告は、当該手法および本法で得た被覆金属粒子の磁気特性ならびに形態に関するものである。

* 日立金属株式会社 先端エレクトロニクス研究所

* Advanced Electronics Research Laboratory, Hitachi Metals, Ltd.

2. 実験方法

2.1 試料作製方法

金属酸化物 (α -Fe₂O₃, Co₃O₄, NiO) と炭素 (C) を原料粉末として使用した。これら原料を総質量が 50×10^{-3} kg となるように所定比率で配合した。 α -Fe₂O₃ 粉と C 粉の原料配合比率は、質量比で 75:25, 70:30, 60:40, 50:50, Co₃O₄ 粉と C 粉のそれは 80:20, 70:30, 60:40, 50:50 とした。また、合金化の検討においては、表 1 に示した配合比で各原料粉を秤量しボールミルで混合した。混合後の原料スラリーは、325 メッシュの篩 (ふるい) でボールを除去した後、自然乾燥し、乾燥後の原料は窒素ガス中で熱処理することにより評価用試料を得た。熱処理は、炭素の酸化が始まる 873 K よりも十分高い 1,273 K とした。

表 1 原料配合比を変えて合成した試料の磁気特性
Table 1 Magnetic properties of the samples with different compositions

	(mass%)			M_s (Am ² /kg)	H_c (kA/m)
	Fe ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	C		
GC-encapsulated Fe	75	—	25	101	2.8
	70	—	30	82.4	6.1
	60	—	40	49.0	9.5
	50	—	50	30.8	13
GC-encapsulated Co	—	80	20	136	2.0
	—	70	30	111	3.6
	—	60	40	91.5	4.0
	—	50	50	73.3	4.3

2.2 試料評価方法

試料の生成相同定には、線源を Cu K α 線 (波長: 0.154 nm) とする X 線回折装置 (Rigaku RINT-2500) を用いた。回折プロファイルは $2\theta/\theta$ スキャンモードで 2θ は 20° から 80° までの範囲である。合金試料の磁性相組成は、線源 ⁵⁷Co を用いたメスbauer分光分析で評価した。試料の組織は電界放出型透過電子顕微鏡 (FE-TEM: Field Emission Transmission Electron Microscope, 日立 HF-2100) で観察し、電子エネルギー損失分光法 (EELS: Electron Energy-Loss Spectroscopy) で構造解析した。磁気特性は、振動試料式磁力計 (VSM: Vibrating Sample Magnetometer) で 1.6 MA/m の磁界を印加して飽和磁化 (M_s) と保磁力 (H_c) を測定した。耐酸化性については、所定温度で 1 時間大気中加熱処理後に室温まで放冷し、熱処理前後の飽和磁化の変化を求めて指標とした。

3. 実験結果

3.1 炭素被覆磁性金属粒子の合成

3.1.1 熱処理による合成物の同定

α -Fe₂O₃ 粉または Co₃O₄ 粉に、それぞれ C 粉を 70:30 (mass%) の配合比で調合し、窒素雰囲気下 1,273 K で 2 時

間熱処理して合成した試料の代表的な X 線回折パターンを図 1 に示す。図 1 (a) は α -Fe₂O₃ 粉原料、図 1 (b) は Co₃O₄ 粉原料の結果である。図 1 (a) では面心立方 (fcc: face-centered cubic) 構造および体心立方 (bcc: body-centered cubic) 構造の Fe に帰属するピークが検出されており、それぞれ γ -Fe 相および α -Fe 相が生成していることがわかる。図 1 (b) では fcc 構造の Co が生成している。いずれの試料においても原料である Fe₂O₃ や Co₃O₄ に帰属するピークは見られず、これら酸化物のほぼ全量が炭素によって金属 (Fe, Co) へと還元されたことを確認した。なお、Fe や Co の炭化物に帰属するピークが見られないことから、炭化物の生成は確認されなかった。

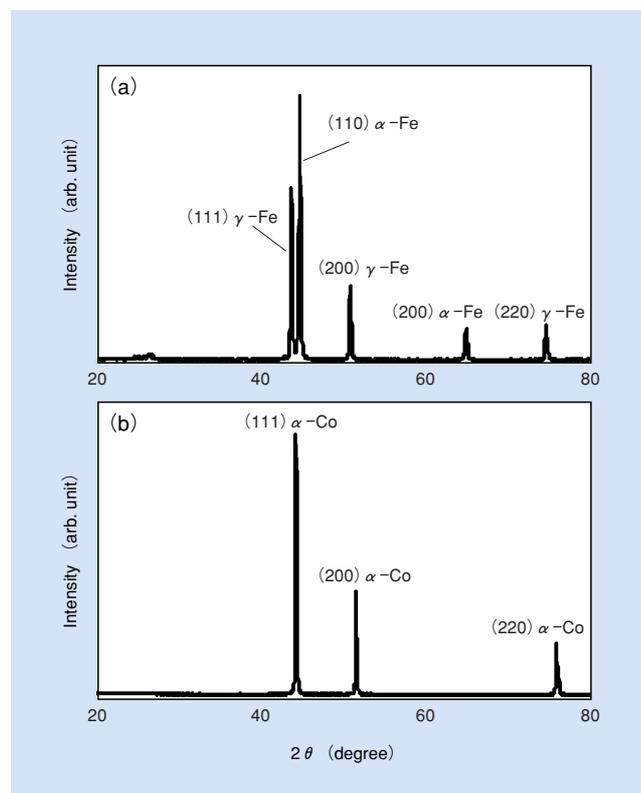


図 1 合成した試料の X 線回折パターン (熱処理: 1,273 K \times 2 h)
(a) Fe₂O₃ 原料 (b) Co₃O₄ 原料 (C 配合比: 30 mass%)

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of samples synthesized by mixtures of (a) Fe₂O₃ or (b) Co₃O₄ with 30 mass% of C when annealed at 1,273 K for 2 h

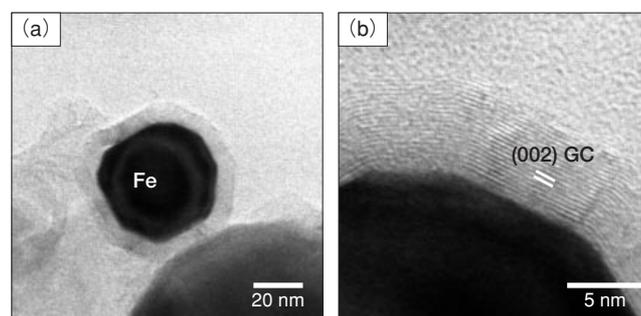


図 2 合成した Fe 粒子の TEM 像
(a) 典型的な Fe 粒子像 (b) Fe 粒子表面の拡大像

Fig. 2 TEM images of synthesized an Fe particle (a) a typical Fe particle, (b) magnified image near the surface of the Fe particle

3.1.2 粒子の組織

図1で示した各試料の合成粒子の組織をFE-TEMで観察した。図2は図1(a)で示した典型的なFe粒子のTEM像を示す。図2(a)は典型的なFe粒子の全体像、図2(b)はそのFe粒子表面付近の拡大像である。図2(a)から、合成された粒子は約40 nm径でFe粒子を核(コア)とし厚さ約5 nmの膜で被覆されたコア/シェル構造であることがわかる。図2(b)から、被覆膜は粒子表面にはほぼ平行な格子縞を有し、その間隔は約0.33 nm(図中に平行白線で示す)であることが見てとれる。被覆膜をEELSで分析したところ、グラファイト構造の炭素の π および σ 結合に帰属するスペクトルが検出された(図3)。グラファイトの(002)面間隔は0.33 nmであるから、これは図2(b)で観察された格子縞間隔とほぼ一致する。したがって、Fe粒子を被覆している膜は(002)面が粒子表面に配向したグラファイト状の炭素(GC)と判断できる。Co系試料においても上記Fe粒子と同様な被覆構造が観察された(図4)。

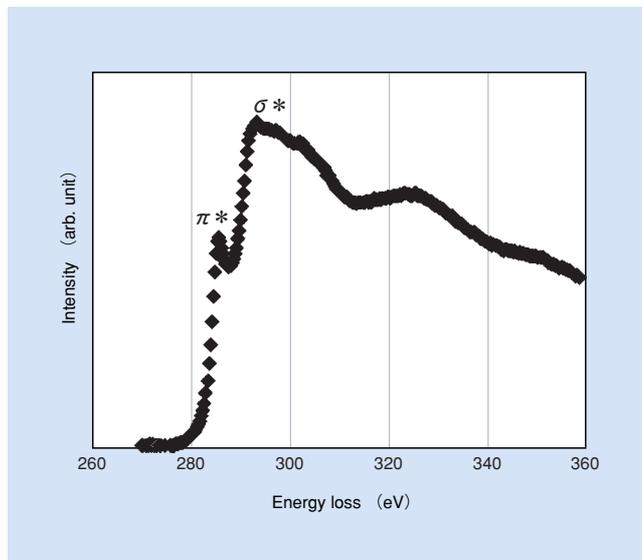


図3 図2(b)で示したGC被覆層から得た電子エネルギー損失スペクトル

Fig. 3 Electron Energy-Loss Spectrum (EELS) taken from the GC layers in Fig.2 (b)

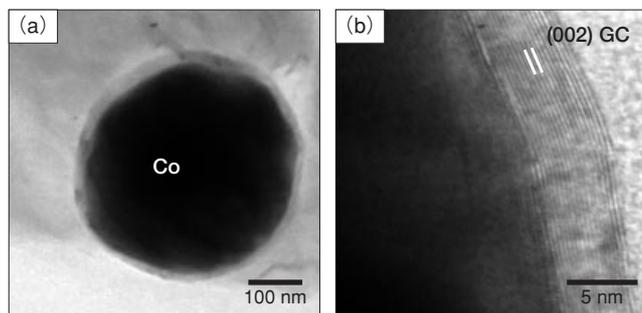


図4 合成したCo粒子のTEM像

(a) 典型的なCo粒子像 (b) Co粒子表面の拡大像

Fig. 4 TEM images of synthesized a Co particle (a) a typical Co particle (b) magnified image near the surface of the Co particle

図4(a)は合成された典型的なCo粒子を示す。約400 nm径の直径を有し、Fe粒子と同様に表面には厚さ約5 nmの被覆層を有するコア/シェル構造である。この被覆層には図2(b)と同様な格子縞が観察されており(図4(b)), その間隔が約0.33 nmであることからCo粒子もGCで被覆されていることがわかる。

以上、本合成法では、(002)面が粒子表面に配向したグラファイト構造の炭素膜で被覆され、FeやCo粒子をコアとするコア/シェル構造の磁性微粒子が得られる。

3.1.3 磁気特性

原料配合比を変えて合成した試料の磁気特性を表1に示す。GC被覆Fe粒子の飽和磁化(M_s)はC配合比に伴い30.8~101 Am²/kgまで変化している。この値は、バルク金属Fe(α -Fe)の M_s 値: 218 Am²/kg¹³⁾の14~46%に相当している。このような低い M_s は、図1(a)で示したように当該試料が γ -Fe相を含んでいることが一因であ

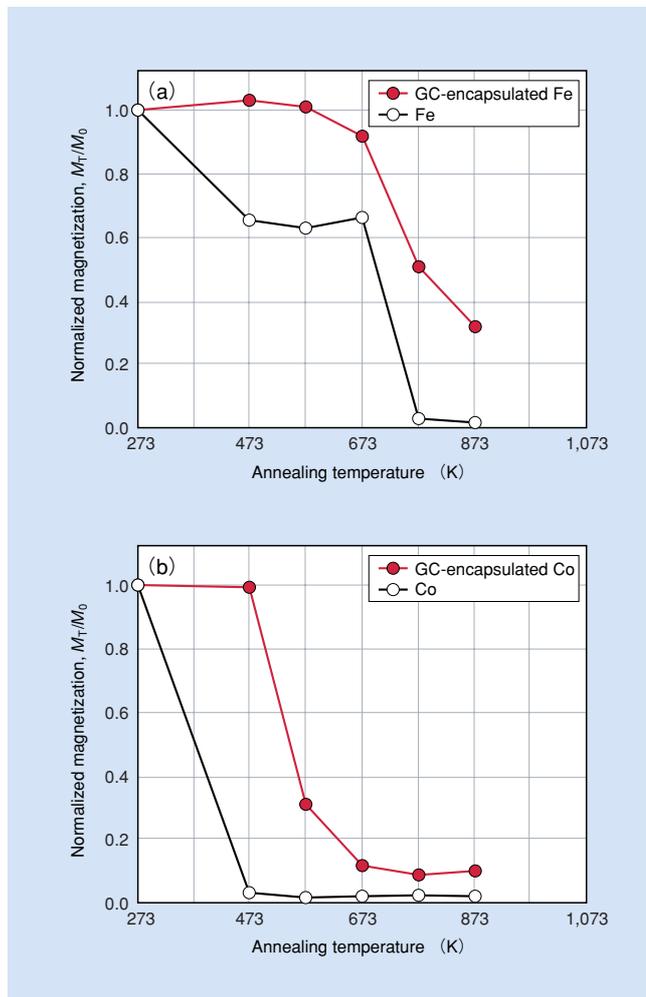


図5 大気中加熱による磁化の変化(加熱時間: 1 h)

(a) Fe粒子 (b) Co粒子

Fig. 5 Magnetic degradation of Fe particles (a) and Co particles (b) after heating at 300 - 873 K for 1h in air, where red circles (●) represent GC-encapsulated Fe and Co particles and white circles (○) do non-coated Fe and Co nanoparticles

る。 γ -Fe相は常磁性であるため、この相を含んでいると試料に含まれる強磁性成分の含有率が低下してしまい、 M_s が低下すると考えられる。一方、GC被覆Co粒子の M_s 値は73.3~136 Am²/kgまで変化しており、これらの値はバルク金属Coの M_s ：161 Am²/kg¹³⁾の46~84%に相当する。本来の M_s に対する M_s の低下がFe粒子より少ないのは、図1(b)から明らかのように、Co粒子が強磁性相である α -Co単相のみで構成されているためと考えられる。

いずれの試料でもC配合比の増加に従い M_s が減少しているが、これは還元反応に寄与しない非磁性の余剰Cが増加したためである。なお、表1のいずれの試料でも保磁力(H_c)は13 kA/m以下である。すでに報告されているFe、Co微粒子の H_c は約20 kA/mであるから^{14), 15)}、本研究で得た試料は優れた軟磁気特性を発現したといえる。

3.1.4 耐酸化性

一般的に金属粒子は微粒子になるほど酸化しやすくなる。そこで、GC被覆FeおよびCo粒子の耐酸化性を評価するためそれら粒子を大気中で熱処理し、その前後での飽和磁化(M_s)の変化を調べた。図5(a), (b)はそれぞれGC被覆FeとGC被覆Co粒子について、熱処理温度による M_s の変化を示す。比較試料としてガス中蒸発法で作製されたFeとCo粒子(平均粒径30 nm)を用いて同様に実験した結果もあわせて示す。ここでは、耐酸化性の指標として熱処理後に測定した飽和磁化 M_T を熱処理前の飽和磁化 M_0 で規格化した値(規格化磁化： M_T/M_0)を用い、これを表示した。図5(a)に見られるように、GC被覆Fe粒子の M_T/M_0 は573 Kまではほとんど減少せず、673 K以上で

緩やかに減少している。これに対して、比較試料のFe粒子は473 Kの処理で磁化が低下し、673 Kまでの熱処理では M_T/M_0 が40%程度低下している。そして、773 K以上の温度ではほぼゼロになっている。いずれの温度においてもGC被覆Fe粒子は比較試料のFe粒子に比べて磁化の減衰が少なく、比較的高い耐酸化性を有するといえる。GC被覆Co粒子の場合も(図5(b))、比較試料のCo粒子の M_T/M_0 は473 Kでの熱処理でほとんどゼロになっているのに対し、GC被覆Co粒子のそれは473 Kまでほとんど変化がなく、それ以上の温度では低下するものの比較試料のCo粒子に比べ磁化の減衰は小さい。よって、GC被覆Co粒子も高い耐酸化性を有し、これらGC被覆粒子の優れた耐酸化性は被覆の効果に起因していると推察される。

なお、比較試料のFeナノ粒子の M_T/M_0 が473 Kから673 Kまではほぼ一定値を示したのは、強磁性酸化物であるマグネタイト(Fe₃O₄)が生成したためであると考えられる。

3.2 合金コア粒子の合成

前項では固相還元法によってGC被覆層を有するFeやCoの金属粒子が合成できることを示した。加えて、応用用途に応じた磁気特性を得るためには、例えばFe-Ni系のようにFe基合金材料を合成できることが望ましい。そこで、本項ではコア粒子の合金化について検討した。

3.2.1 原料調整による合金化

表2は原料配合比を変えて合成した生成物の飽和磁化 M_s の一覧である。C粉の配合比は30 mass%と一定にし、熱処理は前項と同様に1,273 Kで2時間とした。試料A

表2 試料の原料調整にかかわる諸元と熱処理後の飽和磁化
Table 2 Parameters regarding sample preparation and resultant saturation magnetization (M_s)

Sample No.	Mixture ratio of raw materials (mass%)				Nominal composition (mass %)	M_s (Am ² /kg)
	Fe ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	NiO	C		
A	70	—	—	30	Fe	101
B1	65	5	—	30	Fe ₉₂ Co ₈	122
B2	60	10	—	30	Fe ₈₈ Co ₁₅	135
B3	55	15	—	30	Fe ₇₇ Co ₂₃	134
B4	50	20	—	30	Fe ₇₀ Co ₃₀	139
B5	45	25	—	30	Fe ₆₂ Co ₃₈	150
B6	40	30	—	30	Fe ₅₅ Co ₄₅	141
B7	35	35	—	30	Fe ₄₈ Co ₅₂	143
B8	30	40	—	30	Fe ₄₀ Co ₆₀	140
C1	65	—	5	30	Fe ₉₂ Ni ₈	50
C2	55	—	15	30	Fe ₇₇ Ni ₂₃	7.8
C3	50	—	20	30	Fe ₆₉ Ni ₃₁	54
C4	35	—	35	30	Fe ₄₇ Ni ₅₃	105
C5	25	—	45	30	Fe ₃₃ Ni ₆₇	92
C6	20	—	50	30	Fe ₂₆ Ni ₇₄	78
C7	15	—	55	30	Fe ₂₀ Ni ₈₀	68
C8	5	—	65	30	Fe ₆ Ni ₉₄	48

はGC被覆Fe粒子試料，試料B1～B8は原料粉として α -Fe₂O₃とCo₃O₄を用いその配合比を変えた試料，試料C1～C8はCo₃O₄に替えNiO粉を用いて同様に合成した試料である。同表には各原料配合比から算出したFe-Co合金およびFe-Ni合金に対応する仕込組成も記載した。CoやNiの配合比によってM_sが変化しており，Fe-CoやFe-Niの合金コアが生成された可能性が示唆される。

図6は，表2の結果をCo（図6(a)）およびNiの配合比（図6(b)）に対するM_sの変化として示す。図6(a)に示すように，Co比の増加に伴いM_sは増加し，Co比が38 mass%（試料B5）で最大値150 Am²/kgとなる（図6(a)中，矢印で示す）。さらにCo比の増加とともにM_sは低下する。一方，Fe-Ni系ではNi比の増加に従い，いったんM_sは減少し，23 mass%（試料C2）で極小値7.8 Am²/kgとなる。さらにNi比が増えると，M_sは再び増加し53 mass%（試料C4）で最大値105 Am²/kgを示し（図6(b)中，矢印で示す），その後は低下する。

これら2元系でのM_sの変化は，それぞれのバルク金属合金の磁氣的挙動の組成依存性に類似しており，合成した磁性粒子のコアはFe-CoやFe-Niの合金から成ることを示唆している。

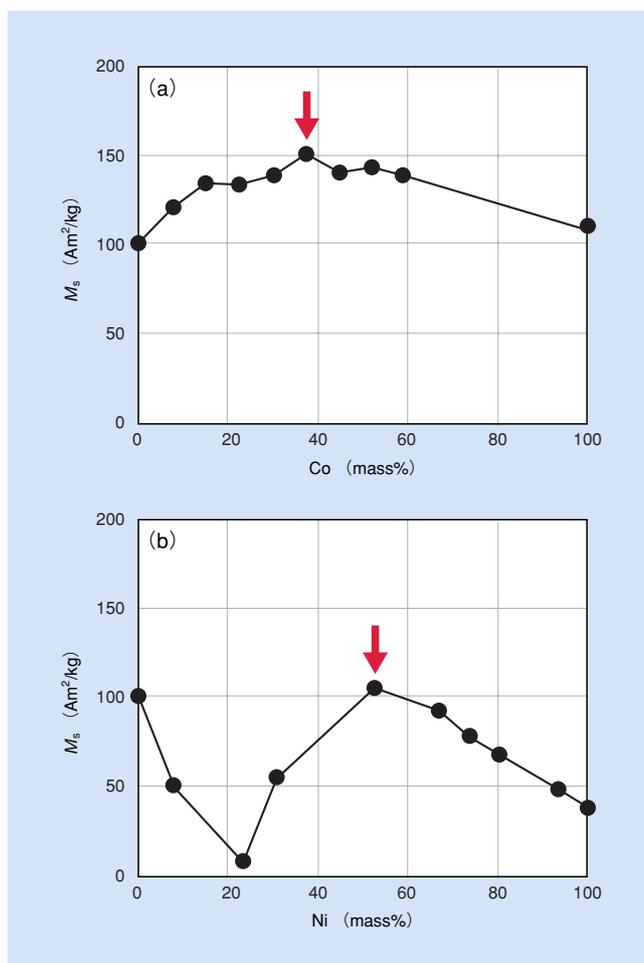


図6 混合原料の仕込組成と飽和磁化M_sの変化
(a) Fe-Co系 (b) Fe-Ni系

Fig. 6 Change in saturation magnetizations due to nominal composition of (a) Co in Fe-Co and (b) Ni in Fe-Ni

なお，図6(a)においてCo無添加時のM_sが同100 mass%添加のそれより低いことは，3.1.3項で述べたFeとCoのM_sの結果と一致する。

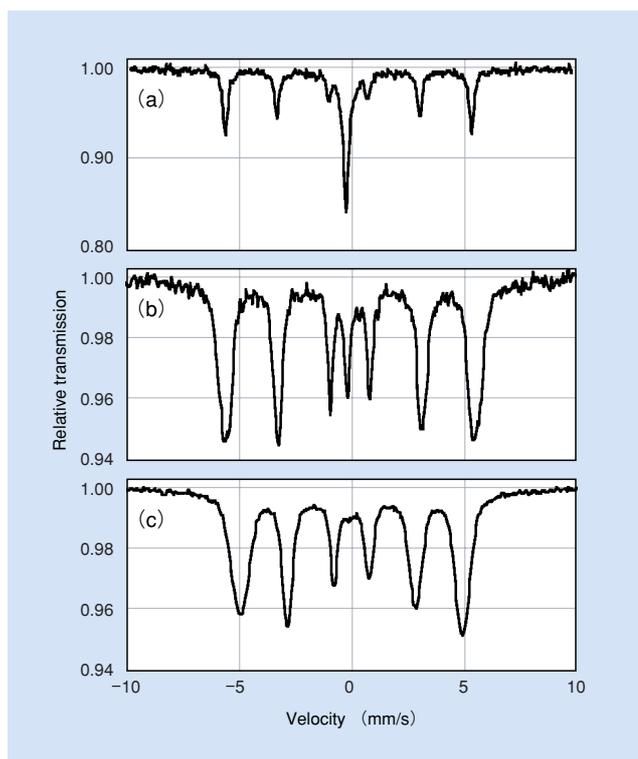


図7 試料のメスバウアースペクトル

(a) 試料A (b) 試料B5 (c) 試料C4

Fig. 7 Mössbauer spectra of sample A (a), B5 (b), and C4 (c)

3.2.2 磁性相の同定

Fe-CoおよびFe-Ni系でM_sの値が最大であった試料B5とC4について，メスバウアー分光分析により磁性相の解析を行った。

図7(a)，(b)，(c)はそれぞれ表2に示した磁性金属がFeの試料A，Fe-Co系の試料B5，およびFe-Ni系の試料C4の室温におけるメスバウアースペクトルを示す。また，各スペクトルを解析して得られたメスバウアーパラメータを表3に示す。図7(a)によれば，試料Aではドップラー速度の原点0 mm/sを中心として左右対称な3組に分類される6本のスペクトルと，原点付近に出現しているシングルスペクトルの2種が現れている。前者は表3においてI相と定義し，内部磁場H_iとして33.0 Tをもつ強磁性成分である。後者のII相は，常磁性成分に起因する。試料Aはγ-Fe相とα-Fe相の2相から成ること（図1(a)），およびI相のH_iがα-Fe相の値（33.3 T）¹⁶⁾と同等であることを考慮すると，I相はα-Fe相でII相はγ-Fe相と同定される。

試料B5のスペクトル（図7(b)）は図7(a)と相対強度は異なるものの，同様に強磁性成分のI相と常磁性成分のII相の2相に分離される（表3）。常磁性成分のII相は，アイソマーシフトδも線幅Γも試料AのII相とほぼ同等で

あり、 γ -相に帰属する。しかし、強磁性成分のI相は H_I が35.1 Tと上記 α -Feとして知られている値より高い。このように高い H_I は飽和磁化が高いことに起因し、これは高飽和磁化として知られるFe-40mass%Co合金の値(35.1 T)と一致する¹⁷⁾。したがって、試料B5はほぼ仕込組成(Fe-38mass%Co)どおりのFe-Co合金が合成されていると言える。

試料C4においては(図7(c))強磁性成分を表す、左右がほぼ対称な6本のスペクトルのみが検出されている。表3に示したように、この強磁性相の H_I は31.3 Tである。これは α -Feの値より小さく、Fe-Ni系での高飽和磁化材料として知られているFe-50mass%Niの値にほぼ等しい¹⁸⁾。したがって、試料C4もほぼ仕込組成(Fe-53mass%Ni)どおりのFe-Ni合金が合成されたと判断できる。

表3 試料A, B5およびC4のメスバウアー分光のパラメータ解析結果
(δ : アイソマーシフト, Δ : 四極子分裂, Γ : 線幅, H_I : 内部磁場)
Table 3 Mössbauer parameters of sample A, B5, and C4 (δ : isomer shift, Δ : quadrupole splitting, Γ : linewidth, H_I : hyperfine field)

	Defined phase	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	H_I (T)
A	I	0	0	0.26	33.0
	II	-0.10	—	0.30	—
B5	I	0.02	0.01	0.66	35.1
	II	-0.09	—	0.32	—
C4		0.03	0	0.69	31.3

3.2.3 合金粒子の組織

試料B5とC4の粒子の組織を観察した。図8(a)(b)にそれぞれの試料の代表的な粒子のTEM像を示す。図8(a)によれば仕込組成Fe-38mass%Co合金粒子は約200 nm、図8(b)によれば仕込組成Fe-53mass%Ni合金粒子は約100 nmの粒径である。いずれの像でも粒子表面には図2と同様の被覆層が観察され、これは配向したGC膜から成る被覆であることが確認された。よって、Fe-CoやFe-Niの合金粒子の場合も、FeやCoコア粒子と同様に、GC被覆が形成されたコア/シェル構造を有することが明らかとなった。

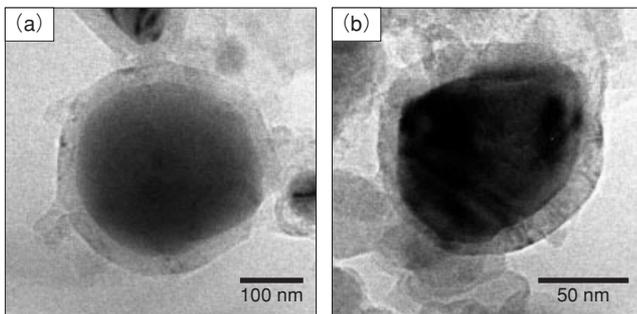
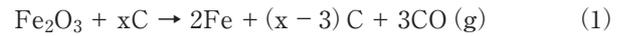


図8 合金粒子のTEM像
(a) 試料B5 (Fe-Co粒子) (b) 試料C4 (Fe-Ni粒子)
Fig. 8 TEM images showing (a) sample B5 (Fe-Co particle) and (b) sample C4 (Fe-Ni particle)

4. 考察

4.1 合成における化学反応式

3.1項では Fe_2O_3 粉(または Co_3O_4 粉)を炭素(C)粉によって固相還元することによってGC被覆Fe(またはCo)粒子が生成することを示した。ここに、GC被覆Fe粒子の生成においては、以下の式で表される反応が進行したと仮定される。



ここでCO(g)はCOが気体であることを表す。

(1)式を熱力学的に検証するため、反応のギブズの自由エネルギー ΔG の熱処理温度に対する変化を算出した(図9)。 ΔG は901 K以上の高温で初めて負の値となることがわかる。すなわち、熱力学的観点からは式(1)で表される反応は901 K以上の高温で進行するものと考えられる。

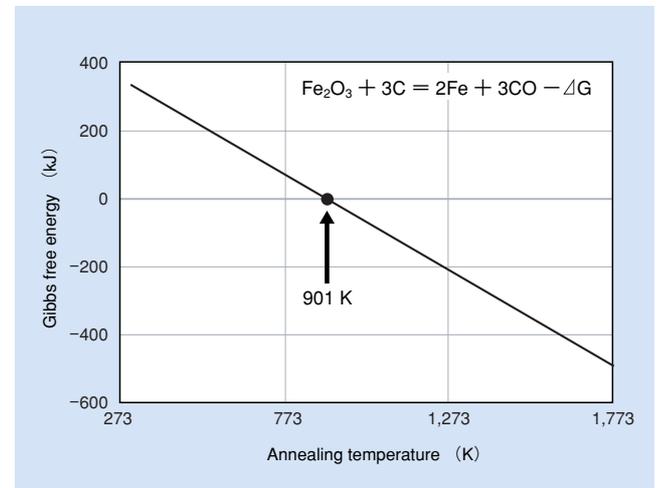


図9 GC被覆Fe粒子合成におけるギブズの自由エネルギーの変化と熱処理温度との関係; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}$
Fig. 9 Relation between change in Gibbs free energy and annealing temperature during synthesis of GC-encapsulated Fe particles; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}$

次に、式(1)の妥当性を検証するため、反応前後の質量変化に着目し、Cのmol比 x により期待される質量変化を算出し、これを実測値と比較した(図10)。ここに、質量変化率 Δw は原料粉の質量(w_1)と熱処理後生成物の質量(w_2)を測定し、次式から算出した。

$$\Delta w = (w_2 - w_1) / w_1 \times 100 \quad (\%) \quad (2)$$

Fe_2O_3 とCとの原料配合比を質量比で8:2, 7:3, 6:4, 5:5と変化させた場合、Cのmol比 x はそれぞれ3.3, 5.7, 8.9, 13となる。図中には各原料配合比から作成した試料から実測した Δw を白丸プロットとして表した。これに対し、同図の実線は仮定した化学反応式(1)から求められる $\Delta w(x)$ の期待値を表し、 w_1 は Fe_2O_3 と $x\text{C}$ の質量、 w_2 は 2Fe

と $(x-3)$ Cの質量として算出した。白丸の実測値と実線の期待値がよく一致していることがわかる。したがって、本合成法では提案した式 (1) に従い反応が進行したと考えられる。

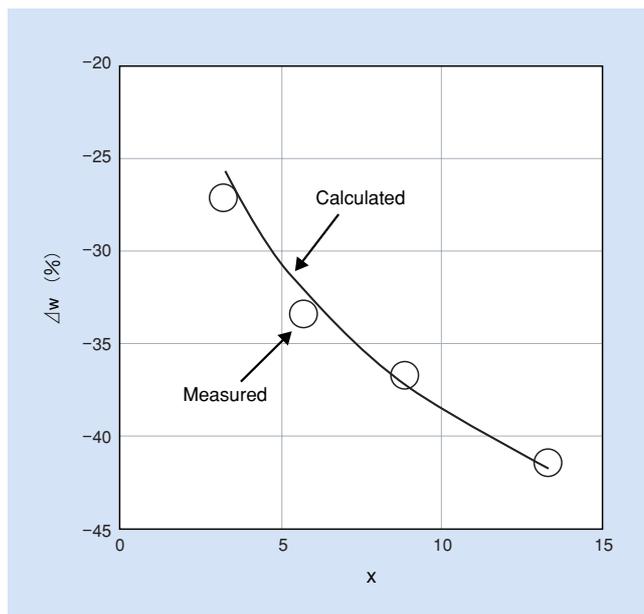


図10 熱処理前後の試料重量変化率 (Δw) と炭素配合比 (x)
 Fig. 10 The changes in mass between starting materials and products after annealing (Δw) and compounding ratio of carbon (x)

4.2 炭素被覆形成の機構

粒子表面にグラファイト結晶面が配向した金属粒子表面へのGC被覆膜の生成は、“dissolution and precipitation”機構¹⁹⁾によって説明されると考えられる。すなわち、原料Cは酸化物の還元反応に寄与する一方、反応に関与しない余剰のCの一部は、Fe-CやCo-C状態図に明らかなように、1,273 Kでの高温熱処理においてはFeまたはCoとの固溶限が増えるためこれら金属中に固溶する。しかしながら、冷却により温度が低下するに従いCの固溶限は小さくなり、その結果としてCがグラファイトとして粒子表面に析出・成長してGC被覆膜が生成されたと推察される。(002)面配向のグラファイトが生成するのは、カーボンナノチューブ形成と同様にこの構造基体であるグラフェン構造が安定であり、それが員環方向(員環, membered ring: グラファイト構造を構成する最小単位)に成長しやすいことに起因すると考えられる。

5. 結 言

固相反応を利用して Fe_2O_3 や Co_3O_4 の酸化物粉末をカーボン粉で還元することにより、グラファイト状の炭素(GC)で被覆された粒径40-400 nmの磁性金属(Fe, Co)粒子の合成法を開発した。また、本合成法では酸化物原料粉末を適宜調整することによりFe-CoやFe-Niなどの磁性合金粒子の合成も可能とする。これら磁性粒子は、耐酸化性に優れるため常温でも安定で高い飽和磁化($>100 \text{ Am}^2/\text{kg}$)を発現し、磁性粒子応用分野の飛躍的な特性改善や新規用途への展開が期待される。また、本合成法は通常の電気炉を利用した粉末冶金法に準拠するため多量製造にも適すると考えられる。

6. 謝 辞

本実験に際して、大阪大学大学院基礎工学研究科教授那須三郎先生にメスバウアー分光測定ならびに解析についてご指導いただいた。ここに記して謝意を表する。

引用文献

- 1) K. Raj and R. Moskowitz, J. Magn., Magn. Mater. 85 (1990) 233.
- 2) M. P. Sharrock, IEEE Trans. Magn. MAG-25 (1989) 4374.
- 3) M. E. McHenry, S. A. Majetich, J. O. Artman, M. Degraef, and S. W. Staley, Phys. Rev. B 49 (1994) 11358.
- 4) Y. Zhao, T. Zhang, J. Xiao, J. Appl. Phys. 93 (2003) 8014.
- 5) R. Semelka and T. Helmberger, Radiology 218 (2001) 27.
- 6) R. S. Molday and D. Mackenzie, J. Immunol. Methods 52 (1982) 353.
- 7) S. Goodwin, C. Peterson, C. Hoh, and C. Bittner, J. Magn. Magn. Mater. 194 (1999) 132.
- 8) R. Hiergeist, W. Andra, N. Buske, R. Hergt, I. Hilger, U. Richter, and W. Kaiser, J. Magn. Magn. Mater. 201 (1999) 420.
- 9) X. L. Dong, Z. D. Zhang, S. R. Jin, and B. H. Kim, J. Appl. Phys. 86 (1999) 103.
- 10) I. Narita, T. Oku, H. Tokoro, K. Sukanuma, Solid State Commun. 137 (2006) 44.
- 11) H. Srikanth, R. Hajndl, C. Chirinos, J. Sanders, A. Sampath, and T. S. Sudarshan, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 3503.
- 12) G. Wang and A. Harrison, J. Colloid Interface Sci. 217 (1999) 203.
- 13) 国立天文台編, 理科年表, 第73冊 (丸善株式会社) p.491
- 14) T. Hayashi, S. Hirono, M. Tomita and S. Umemura, Nature 381 (1996) 772.
- 15) X. X. Zhang, G. H. Wen, S. Huang, L. Dai, R. Gao and Z. L. Wang, J. Magn. Magn. Mater. 231 (2001) L9.
- 16) J. Danon, in Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy, edited by V. I. Goldanskii and R. H. Herber (Academic, New York, 1968) , p.159.
- 17) C. E. Johnson, M. S. Ridout, and T. E. Cranshaw, Proc. Phys. Soc. London 81 (1963) 1079.
- 18) D. G. Rancourt and J. I. Ping, Hyperfine Interact. 69 (1991) 497.
- 19) Y. Saito, T. Yoshikawa, M. Okuda, N. Fujimoto, Chem. Phys. Lett. 212 (1993) 379.



所 久人

Hisato Tokoro
日立金属株式会社
先端エレクトロニクス研究所



藤井 重男

Shigeo Fujii
日立金属株式会社
先端エレクトロニクス研究所