

有機マトリックス捕捉希土類金属微粒子の合成と物性

Preparation and properties of rare-earth fine particles captured in matrices of organic compounds

代表研究者 大阪大学工学部助教授 町田 憲一
Assoc. Prof., Faculty of Enging., Osaka Univ.
Ken-ichi MACHIDA

Fine particles of rare-earth metals, nitrides, and intermetallic compounds captured in the organic matrices of polyamide (nylon-11), polystyrene, etc were synthesized by the matrix isolation apparatus combined with ultrahigh vacuum system, and their physical properties such as morphology and magnetism were studied. In the rare-earth metal system, the Gd fine particle with a mean particle size of 5.7 nm was prepared by the evaporation of Gd ingot in H₂ atmosphere with about 1×10^{-2} Torr and its magnetic susceptibility was in good agreement with that of Gd bulk sample. For the rare-earth compounds, SmN and GdN fine particles with a mean particle size of 8.6 nm were obtained by the evaporation of their nitrides in N₂-H₂ mixed atmosphere with about 1×10^{-2} Torr. In analogy with the rare-earth metal system, the GdN fine particle provided the same temperature dependence of magnetic susceptibility with $T_c = \text{ca. } 70 \text{ K}$ as GdN bulk sample. However, the real morphology of rare-earth metal and nitride fine particles was not observed on a TEM apparatus since these fine particles captured in the thin film of organic polymer on a Cu grid used as a replica were oxidized under a background pressure of about 1×10^{-7} Torr during the TEM observations. The synthesis of fine particles of Sm₂Fe₁₇N_x by a flash evaporation technique is in progress.

研究目的

科学技術の進歩に伴い、より高度で多様な機能を有する材料への要請はますます増大している。その結果、新規な材料の開発はいうに及ばず、既存の材料の合成方法や形態に関しても再検討がなされつつあり、物質の微粒子化に伴う材料機能の高度化もその一例である。

一方、希土類合金はアルニコ磁石に匹敵する残留磁束密度と保持力を有するため、永久磁石として有望視されている。特にNd₂Fe₁₄Bから作製される焼結磁石は、現在実用化されている永久磁石の中では世界最強といわれ、その需要は年々増大の一途をたどっている。また、最近開発されたSm₂Fe₁₇N_xはNd₂Fe₁₄B_xをも上回る磁石特性を示す可能性があり、現在多方面から注目を集めている。しかしながら、これらの希土類金属間化合物は粉末でしか得られず焼結できない、あるいは

仮に焼結できたとしても加工性が悪い、などの理由から磁石としての用途は制約を受けたものとなる。

これに対し、磁性粉末をプラスチックのバインダーで成形したプラスチックマグネット（プラマグ）は加工性にすぐれ、高い寸法精度が要求される磁石としての使用に適している。また、希土類系磁石粉末を原料とした場合には高い磁石性能が得られるため、これらのプラマグは特にマイクロモータ用磁石を中心として、オーディオ機器やコンピュータなどに盛んに使用されている。しかしながら、プラマグに使用する磁性粉末の製造にはインゴットを機械的に粉砕する方法が用いられており、そのため粒径数 μm 程度の微粒子までしか粉砕できない。また希土類金属間化合物ではさらに、粉砕時に少なからぬ量の金属成分が酸化のために劣化する。そこで、もしさまざまなサイズの

希土類金属あるいは希土類金属間化合物微粒子が酸化されることなしに作製できれば、さらに優れたプラマグの開発につながると期待される。また一連の微粒子に関する磁気特性の測定から、磁性に及ぼす微粒子のサイズ効果も明らかとなり、原子とバルク試料とを結びつける電子構造および磁性の発現機構の解明に大きく貢献するものと考えられる。

以上より本研究の目的は、様々な粒子サイズをもつ希土類の金属、化合物および金属間化合物微粒子を有機高分子マトリックスで単離・凍結することにより安定な状態で合成し、これらの物性とリわけ磁性を明らかにすることを目的としている。

研究経過

本研究では、上記の目的を達成するためにまず、超高真空排気装置に真空ベルジャーを取り付けたマトリックス単離装置を組み立て、さまざまな有機物あるいは有機/無機複合物を単離マトリックスとして、希土類金属、同窒化物および希土類-遷移金属系金属間化合物の微粒子の合成を試みた。その研究経過は以下の通りである。

(a) 装置

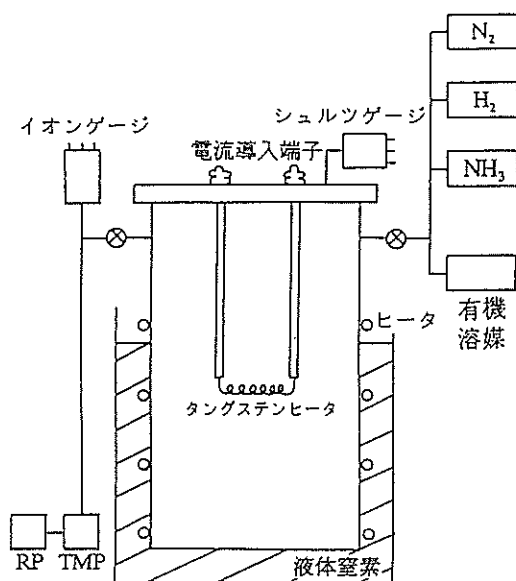


図1. マトリックス単離装置

ロータリーポンプ (RP), ターボ分子ポンプ (TMP), 真空バルブおよびその他の配管機材を購入し、超高真空排気装置を組み立てた。さらにこの装置に真空ベルジャー、電流導入端子および金属蒸発用のタングステンヒーターを装着し、マトリックス単離装置とした。その概略を図1に示す。なお装置の到達真空度は、焼き出し後では 5×10^{-8} Torr に達するが、通常の使用では 5×10^{-7} Torr 前後であった。

(b) 金属および試薬

微粒子を合成するための Gd および Sm 金属は、三徳金属工業および信越化学工業より提供を受けたものであり、その純度は 99.5% 前後であった。また、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_2$ の微粒子を合成するために用いた $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ は三徳金属工業より提供を受けたもので、使用に先立ちアルゴン雰囲気中で均一化処理を行った。一方、微粒子を捕捉・凍結するための有機高分子マトリックスには、市販のポリアミド (ナイロン-11, Aldrich 製, 分子量約 2 万), および市販のスチレンモノマーを所定の方法で精製後、アゾビスイソブチロニトリルを用いて分子量数千まで重合したポリスチレンを用いた。また、これらの溶媒として用いたジメチルホルムアミドとベンゼンは、水素化カルシウムで乾燥後蒸留することにより精製した。また用いた窒素、水素およびアンモニアガスの純度は共に 99.9% であり、使用に先立ち所定の方法で精製した。

(c) 操作

まず、高分子をそのまま真空蒸着するかあるいは溶媒に溶かした溶液を塗布することにより、ステンレス製ベルジャーの内壁に厚さ数十 μm の高分子膜を形成させた。一方、マトリックス単離装置のタングステンヒータには所定量の希土類金属あるいは希土類金属間化合物片が導入され、上述のステンレス製ベルジャーを装着後その外側のヒータを用いて約 150°C でベーキングするとともに、装置はロータリーポンプとターボ分子ポンプで所定の圧力まで排気された。次にベルジャーを液体窒素で冷却後有機溶媒を導入し、内壁に形成させた高分子膜の上にさらに有機溶媒を凝縮さ

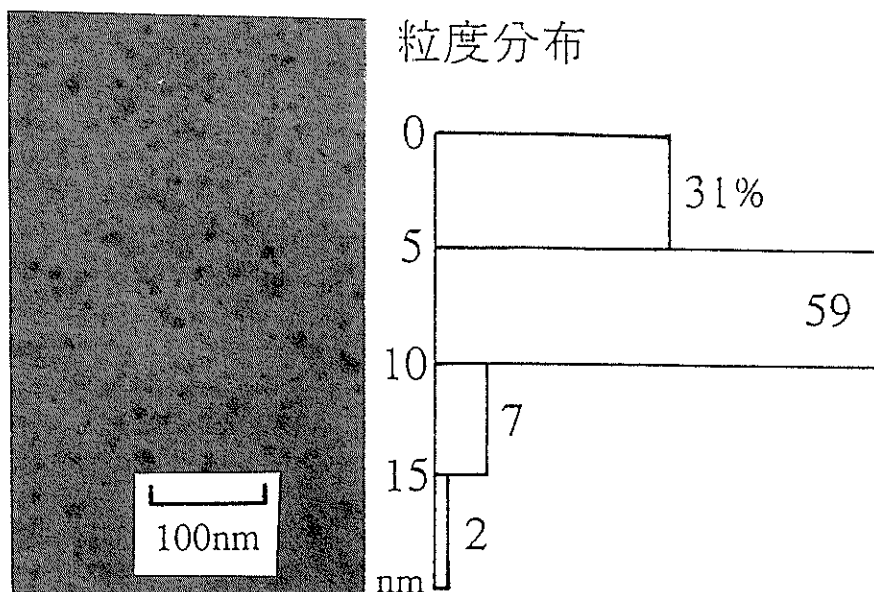


図2. Gd 微粒子の TEM 明視野像と粒度分布

せることで微粒子捕捉用の有機マトリックスとした。ここで、希土類金属微粒子の場合には系内に 1×10^{-2} Torr の水素を導入後ヒータを加熱することで希土類金属を加熱蒸発させた。これに対し希土類窒化物微粒子ではまず、水素とともに窒素を同時に 1×10^{-2} Torr 導入後、金属が蒸発しない程度の温度で 30 分間保持することで希土類窒化物とした。生成した窒化物は引き続きヒータにより昇温され蒸発気化された。さらに $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ の微粒子は、粉碎した $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ をアンモニア蒸気中でフラッシュ蒸発させることにより合成した。捕捉された微粒子はマトリックスとともに加温され、高分子と十分混ざり合った後溶媒を減圧下で除去し微粒子試料とした。

一方得られた微粒子の粒径は、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察をもとに検討を加えた。また、微粒子の磁化率は磁気天秤あるいは極低温精密帯磁率測定装置を用いて測定し、さらに試料の磁場-磁化特性は振動試料型磁力計を用いて明らかにした。

研究成果

(a) 希土類金属微粒子

図2に、ナイロン-11 に捕捉された Gd 微粒子

の TEM 明視野像と粒度分布を示す。図より、マトリックス単離法より得られた Gd 微粒子の平均粒径は 5.7 nm であることがわかる。一方、ポリスチレン内に捕捉された Gd 微粒子の室温付近での磁化率は $2.3 \sim 2.4 \times 10^{-3} \text{ emu g}^{-1}$ となり、この値は Gd バルク試料のそれ $2.26 \times 10^{-3} \text{ emu g}^{-1}$ に近いことから、Gd 微粒子の多くは酸化されることなく金属の状態で存在していると考えられる。しかしながら、TEM の回折格子像のほとんどが Gd_2O_3 に帰属されることから、上述の粒径は Gd 金属微粒子の残渣を見ていることになる。多分、TEM 観察中に試料が電子線により加熱され、試料室内の真空中 (およそ 1×10^{-7} Torr) に存在する微量の酸素により酸化されたものと推察される。

(b) 希土類窒化物微粒子

希土類窒化物は、大気中の水蒸気と反応して加水分解する反面、酸素との反応による劣化の割合は希土類金属と比べ小さい。したがって、希土類窒化物の微粒子は希土類金属のそれと比べより容易に合成できることが期待される。また、後述する $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ の微粒子の合成とも関連して、SmN の微粒子の生成条件や性状を明らかにする

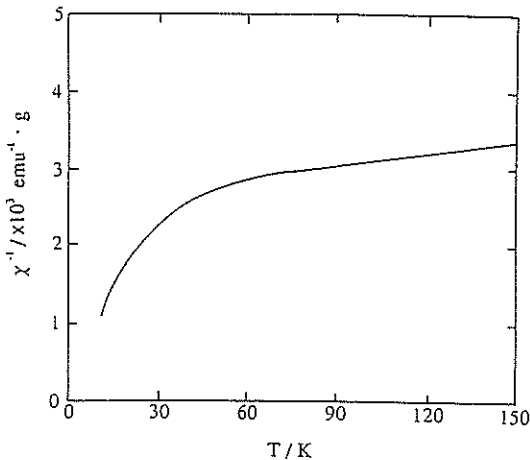


図3. GdN 微粒子の磁化率の温度依存性

ことは大いに興味がある。

この場合も金属の微粒子の平均粒径は、TEM 観察より 8.6 nm であることが明らかとなった。またナイロン-11 に捕捉された GdN 微粒子の磁化率の温度依存性 (図3 参照) より、試料は 70 K 付近から常磁性から強磁性的な挙動に移行しつつあることがわかり、この兆候は GdN のバルク試料が $T_c=69$ K であることとよく一致している。

(c) 希土類金属間化合物微粒子

最近開発された $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($x \sim 3$) は、従来の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ をも凌ぐ高いキュリー温度と異方性磁界をもつことから硬磁性材料として注目されている。ここでは、Sm および Fe 金属を出発原料として単磁区を形成する $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ をマトリックス単離法で合成することを目的としている。一般に合金などを蒸発気化させた場合成分金属は蒸発温度の違いによりバラバラとなるが、本研究で採用しているマトリックス単離法では、低温で凝固しているマトリックスの温度を上昇させることによりこれが溶解し、内部に捕捉されている微粒子が相互に凝集し合うことでまた元の合金に戻ることが期待される。もしこれが可能であれば、個々の成分金属を原料として蒸発気化させ、マトリックス中の微粒子を適当な条件で熟成させることにより、望む成分組成で適度な大きさをもつ合金あるいは金属間化合物微粒子を合成できると考えられる。ここではまず $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ を出発原料として、

水素中あるいはアンモニア中で微粒子を合成しその組成等を検討した。

その結果、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ を通常のやり方で蒸発気化させた場合、有機マトリックスへは Sm と Fe とが分離して捕捉されやすいことが明らかとなった。しかし、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ を粉末としてこれを少量づつフラッシュで蒸発気化させると、Sm と Fe とが原子レベルで混合したと思われる微粒子が生成する兆候が見られた。特にアンモニアを導入して合成した微粒子では、その組成分析から内部に少なからぬ窒素が含まれていることがわかり、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ 様の微粒子が生成している可能性が示唆された。この研究は現在も進行中である。

今後の課題と発展

本研究を遂行する上での今後の課題および発展の可能性は以下の通りである。

(a) 課題

上でも述べたように希土類金属は非常に酸化されやすいため、微粒子にした場合酸化による劣化を受けやすい。したがって、蒸発気化の際の酸化を防ぐために装置の真空度をさらに向上させる必要がある。また微粒子を凍結保護する有機マトリックスについても、吸湿性、酸素との親和性およびその透過性という観点から取捨選択をする必要があると思われる。さらに TEM 観察など、微粒子の物性測定の方法も改良する余地が多々残されている。

(b) 発展

希土類金属微粒子は、一部の特殊な環境で得られる気相クラスターを除いて、これまでほとんど合成された例がなく、もし系統的に様々な粒子サイズを有する希土類金属あるいは化合物微粒子が得られれば、この分野の物性研究に多大の貢献をなすものと期待される。また希土類金属微粒子の高い反応性を利用することで、これまででない新しい形態の有機金属化合物を有機試薬との間で創製できる可能性があり、さらにこれを発展させることで新規で有用な反応プロセスの構築も実現できるものと考えられる。

発表論文リスト

発表予定の学術論文および口頭発表は以下の通

りである。

学術論文

- 1) K. Machida, H. Izumi, and G. Adachi: Synthesis and Property of the Fine Particles of Rare Earth Metals and Intermetallic Compounds, *J. Electrochem. Soc.*, in preparation.
- 2) K. Machida, H. Izumi, H. Mori, and G. Adachi:

Preparation of the Rare Earth Nitride Fine Particles by Matrix Isolation Method, *Chem. Lett.*, in preparation.

口頭発表

- 1) 泉, 町田, 足立: 希土類-鉄系窒化物超微粒子の合成と物性. 電気化学 '92 秋期大会講演要旨集, p. 235.