

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理学 )	氏名	松本 憲志
論文題目	Crystal Structural Control of Nanomaterials toward High-Performance Permanent Magnets (高性能永久磁石創製を目指したナノ材料の結晶構造制御)		
(論文内容の要旨)			
<p>高性能な永久磁石は電気エネルギーを運動エネルギーに変換するモータを効率よく稼働させるうえで極めて重要な材料であり、大きな省エネルギー化を達成する高性能磁性材料開発に広く関心が寄せられている。中でも、現在最高性能な永久磁石であるネオジム磁石の特性が理論限界値に達しつつあるため、近年ではその代替永久磁石の開発に興味もたれている。これまでに、希土類元素と高濃度Fe元素を含む希土類磁石の微細化、異なる二種類の磁性材料から形成されるナノコンポジット磁石の高性能化、新規磁性材料の開発が行われてきたが、1 <math>\mu\text{m}</math>以下の微細化が困難であること、原因不明な保磁力減少が生じること、新規構造の形成がそもそも困難であることが分かってきた。磁性材料の微細構造が磁気特性に大きく寄与することはこれまでの研究でよく知られている。本論文では、ナノ粒子の精密な構造制御をキーワードとして、希土類磁石の微細化、ナノコンポジット磁石の高性能化、および新規磁性材料の開発を行い、それぞれの問題点の克服を目指した研究結果をまとめた。</p> <p><b>第二章：ナノ粒子法による微細<math>\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3</math>磁性粒子の合成</b></p> <p><math>\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3</math>相は高磁化、高保磁力、さらには高いキュリー温度を有した希土類永久磁石として注目されており、近年ではこの相を微細化することによる高保磁力化が試みられている。本章では、<math>\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3</math>相の微細化による高保磁力化を目指し、粒径および組成比を制御した<math>\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SmO}_x</math>コア@シェルナノ粒子を前駆体として、微細<math>\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3</math>磁性粒子の合成を行った。その結果、1 <math>\mu\text{m}</math>程度の<math>\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3</math>相が形成され、保磁力を1.3 Tまで引き出すことに成功した。この結果は、本合成過程をさらに改良することで、より小さな<math>\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3</math>磁性粒子の形成が達成されるだけでなく、他の希土類元素含有材料の合成へも展開できることを示した。</p> <p><b>第三章：効率的な交換結合の可視化による高性能<math>L1_0</math>-FePd/<math>\alpha</math>-Feナノコンポジット磁石の形成</b></p> <p>硬/軟磁性相間の交換結合により高磁化、高保磁力を有するナノコンポジット磁石 (NCM) が形成されると期待されているが、これまで形成されてきた粉体NCMの保磁力が軟磁性相の存在によって急激に減少することが課題であった。実際、先行研究の最高性能<math>L1_0</math>-FePd/<math>\alpha</math>-Fe NCMの保磁力は、理論値の9%程度である。そこで本章では、<math>L1_0</math>-FePd相の粒径、<math>L1_0</math>-FePd/<math>\alpha</math>-Feの体積比、および相分離形態を精密に制御することにより、NCMの急激な保磁力減少の原因を解明し、最大保磁力を引き出すことを目的とした。その結果、一時反転曲線 (FORC) 解析を用いて磁性相の成分数を評価</p>			

したところ、NCMの中に高保磁力部分と低保磁力部分が存在することが明らかとなった。また、EDX元素マッピングでは区別できない程度の $\alpha$ -Fe相厚の増加が、低保磁力NCMの割合を増加させる要因であることが分かった。この結果は、 $L1_0$ -FePd/ $\alpha$ -Fe NCMにおいて交換結合が観察される $\alpha$ -Fe相厚よりさらに厚くなると、交換結合が「非効率」になることを意味している。これらの結果から、高保磁力NCMの割合を可能な範囲で増加させることで、 $L1_0$ -FePd/ $\alpha$ -Fe NCMでは最大の17.5 MGOeの最大エネルギー積を達成し、理論限界値の26.5 %の保磁力を引き出すことに成功した。

#### 第四章：元素間固溶性を利用した未踏規則合金ナノ構造の合成

熱力学的に不安定な未踏規則合金を形成することは極めて困難であり、挑戦的な課題である。例えば、FePd<sub>3</sub>合金相では数多くの規則合金が幾何学的に許容される一方で、熱力学的に安定な $L1_2$ 相以外を実験で実証した報告例はない。したがって、この課題に取り組むためには結晶構造を制御する新しい戦略が必要となる。N原子の導入と放出により $A1$ -FeNi相から $L1_0$ -FeNi相への構造転移を達成した先行研究に着目すると、この構造転移は、二元系相図上N原子がFeと複数の化合物を形成する一方で、Niとはほとんど化合物を形成しないといった特徴から生じた現象と予想される。本章では、二元系相図上Feと固溶できず、Pdと固溶可能なInをFe-Pd系合金ナノ粒子へ微量添加することにより、Fe-Pd系合金の原子再配列を促し、新規合金相の形成を試みた。その結果、 $L1_0$ -FePdユニットセル層とPd-In固溶体原子層が交互積層した先例のない $Z3$ -Fe(Pd,In)<sub>3</sub>ナノ粒子の形成に成功した。第一原理計算から、 $Z3$ 構造の形成駆動力がInの置換サイト（Feと隣接しない原子配置）であることが分かっただけでなく、Inと同様の元素固溶性を有する元素添加でのみ $Z3$ 構造が安定化することが明らかになった。また $Z3$ -Fe(Pd,In)<sub>3</sub>ナノ粒子の磁気特性が、In量がより少ない場合に形成される $L1_2$ -(Fe,In)Pd<sub>3</sub>ナノ粒子と飽和磁化が同程度である一方で、15倍程高い保磁力を有することが分かった。これは、 $Z3$ 構造が極めて異方性の高い結晶構造であるためと考えられる。以上より本結果は、優れた磁気特性を有する未踏合金を合成する新たな戦略として元素固溶性が有用であることを示した。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

松本憲志氏は、従来の永久磁石の性能を凌駕する高性能永久磁石創製を目指し、硬磁性相の微細化、硬／軟磁性相ナノコンポジット化、新規異方性結晶相の発現により、磁性ナノ粒子の高保磁力化を図った。まず、高磁化、高保磁力、さらには高いキュリー温度を有した希土類永久磁石として注目されている  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  相の微細化による保磁力向上のため、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SmO}_x$  コア@シェルナノ粒子を前駆体として微細  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  磁性粒子の合成を検討した。その結果、従来の粒子より微細な  $1\ \mu\text{m}$  程度の  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  相の形成に成功し、保磁力を  $1.3\ \text{T}$  まで引き出すことができた。すなわち、硬磁性相の微細化により保磁力が向上することを実証した。次に、 $L1_0\text{-FePd}/\alpha\text{-Fe}$  硬／軟磁性ナノコンポジット磁石の合成について検討した。一時反転曲線解析を用いて磁性相の成分を評価したところ、ナノコンポジット磁石の中に高保磁力部分と低保磁力部分が存在することが明らかとなり、元素マッピングでは区別できない程度の  $\alpha\text{-Fe}$  相厚の増加が、低保磁力ナノコンポジット磁石の割合を増加させる要因であることを実証した。これらの知見から、高保磁力ナノコンポジット磁石の割合を可能な範囲で増加させることで、 $10.3\ \text{MGOe}$  の最大エネルギー積しか得られなかった  $L1_0\text{-FePd}/\alpha\text{-Fe}$  系において、世界最高となる  $17.5\ \text{MGOe}$  の最大エネルギー積を達成し、理論限界値の  $26.5\ \%$  の保磁力を引き出すことに成功した。

一方、松本憲志氏は、熱力学的安定相が等方的な  $L1_2$  相しか得られていない  $\text{FePd}_3$  合金相において、第三元素の元素間固溶性に基づく新規合金相の形成について検討した。二元系相図上  $\text{Fe}$  と固溶できず  $\text{Pd}$  と固溶可能な  $\text{In}$  を  $\text{Fe-Pd}$  系合金ナノ粒子へ微量添加することにより、 $L1_0\text{-FePd}$  ユニットセル層と  $\text{Pd-In}$  固溶体原子層が交互積層した先例のない  $Z3\text{-Fe}(\text{Pd},\text{In})_3$  ナノ粒子の形成に成功し、その磁気特性が、 $\text{In}$  量がより少量で形成される  $L1_2\text{-(Fe,In)Pd}_3$  ナノ粒子と飽和磁化が同程度である一方で、 $15$  倍程高い保磁力を有することを明らかにした。この高い保磁力の発現が、極めて異方性の高い  $Z3$  構造に由来することを実証した。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和元年 9 月 17 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 年 月 日以降