

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05002

研究課題名（和文）高性能フェライト磁石のサイト選択的コバルト置換法の確立

研究課題名（英文）Establishment of a site-selective cobalt substitution method for high-performance ferrite magnets

研究代表者

和氣 剛 (WAKI, Takeshi)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：50463906

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、高性能フェライト磁石に添加されているCoを有効に磁気異方性向上に寄与させるためのサイト選択性制御手法について検討した。一つは非磁性カチオンサイトのサイズによるサイト選択性について検討を行い、サイズが小さいほどCoが磁気異方性を向上させるサイトへの指向性が高まることをDFT計算から見出し、また実験的な検証を行った。もう一つは、Coと合わせて他の遷移金属の追加置換効果を検討し、Mnの追加置換が磁気異方性向上に有効であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

フェライト磁石の母材であるM型フェライトは、典型的な多席化合物で、元素置換を行った際にはその置換サイトにより発現する機能が異なる。工業的には、性能向上のために元素置換を網羅的に行い、好ましい性能を有するものが選択されているが、その機構については未解明のものが多い。本研究は元素置換が性能をどの様に変化させるのかを基礎的な立場から検討し、その機構を解明することで、さらに性能を向上させるための指針を提供している。

研究成果の概要（英文）：This study investigates a site-selective Co substitution method for M-type ferrite to improve the magnetic anisotropy.

One is to examine the site selectivity by the size of nonmagnetic cationic sites. We found from DFT calculations that the smaller the size of the nonmagnetic cation site, the higher the directivity to the site where Co improves magnetic anisotropy; we also verified this experimentally.

The second is to examine the effect of additional substitutions of other transition metals in addition to Co and find that additional Mn substitution effectively improves magnetic anisotropy.

研究分野：無機固体化学

キーワード：フェライト磁石 元素置換 サイト選択性 磁気異方性 M型フェライト

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

永久磁石市場は、安価なフェライト磁石と高性能な希土類磁石に二分されている。永久磁石の用途としてはモーターが特に注目されており、電力の過半がモーターで消費されている現状を考えると、永久磁石の性能向上がエネルギー問題解決に貢献する。

現行のフェライト磁石の母材は、M型フェライト(AFe₁₂O₁₉, A=Sr, Ba)であり、モーター用途として注目されている高性能フェライト磁石には、La-Coが共置換されている。ごくわずかなCoの置換(Feに対して数%)により磁石の性能の指標である保磁力が20%ほど増強されるため大変注目された。Coの添加により母材の磁気異方性が向上することが、保磁力増強の起源と考えられていたが、その詳細な機構はこれまで不明であった。その機構の解明の困難さの原因は、M型フェライトにはCoが置換するサイトが複数あり、それが微量であったために、どのサイトに置換しているかを特定することが難しかったことにある。我々がこれまでに明らかにしたところによれば、その置換サイトは、教科書的には磁気異方性向上が期待されない環境と考えられていたサイトであった。また、そのサイトにあるCoが実際には一軸磁気異方性を増強していることも明らかにした。それと同時に、Coは他のサイトにも分布しており、それらのサイトに置換されたCoは性能を劣化させる可能性があることも指摘した。Coはもともと元素戦略上供給不安があり、また最近ではリチウムイオン電池の電極に用いられていることから価格が高騰気味なため、効率的な利用が求められていた。

2. 研究の目的

上述のような状況から、La-Co共置換M型フェライト磁石について、Co量を低減させつつ同等な性能を得る、もしくはCo使用量はそのままにさらなる高性能化により磁石自体の試料量を減らすための材料設計指針の構築が求められている。我々がこれまでに得た知見からは、Coをある特定のサイトに選択的に置換することができれば良いと考えられる。本研究の目的は、La-Co置換M型フェライトのCo²⁺置換サイト選択性を支配する要因を探索し、選択性を制御する適切な手法を開発することで、より効果的に磁気異方性を向上させることである。

3. 研究の方法

本研究では上記の目的を達成するために、(1) La-Co置換M型フェライトのCo²⁺置換サイト選択性を支配する要因についての検討、および(2) Co²⁺置換サイト選択性を制御するための実験的な手法の開発を行なった。

(1) については、これまでの研究報告の整理による元素置換サイト選択性に関する傾向の把握、⁵⁹Co核磁気共鳴法による実際の試料中でのCoのサイト分布の評価によるサイト選択性の実験的な観測、DFT計算によるサイト占有エネルギーの評価(M型フェライトに存在するFeサイト2a, 2b, 12k, 4f1, 4f2各サイトのCo占有時のエネルギー評価)による諸仮説の検証を行った。

(2)については、(1)に基づいた仮説のもとで試料を合成し、磁気異方性の評価を通じた仮説の検証、また、追加カチオン効果の実験的な検討を行った。

4. 研究成果

・これまでのLa-Co共置換M型フェライトに関して、断片的な報告を総合した結果Aサイトカチオンが小さいほど磁気異方性が高いという傾向がみられた。

・上記の知見を基に、Coサイト置換エネルギーのAカチオン依存性をDFT計算を用いて評価した。それによると、Aカチオンに寄らず4f1(一軸磁気異方性に寄与する唯一のサイト)に置換するのがエネルギー的に最安定であること。次に安定なサイト(2a, 12k)が比較的エネルギー的に安定であること(4f1から見て、合成時の熱処理温度程度程度のエネルギー差であること)。が明らかになった。また4f1と2a, 12k占有時のエネルギー差がAサイトカチオンの大きさに敏感に依存することも判明した。これに基づいて、熱処理による占有サイトの分布の様子を評価したところ、酸化物試料合成時に標準的に用いる熱処理温度付近で劇的に占有分布状況が変化することが示唆された。

・DFT計算の示唆に基づき、Co組成が同等でAサイトが異なる試料のCoサイト占有状況をNMRにより評価したところ、その示唆の通りAサイトカチオンが小さいものほど、4f1サイトの占有率が高くなるということを確認した。

- ・ DFT 計算の示唆に基づき、同一組成の試料に対し、熱処理温度を変えた試料を合成。それらの磁気異方性を評価したところ、より低温で熱処理したものが、磁気異方性が向上することを明らかにした。
- ・ La-Co 置換 M 型フェライトに Mn を少量追加置換することで、磁気異方性がさらに向上することを発見した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Waki Takeshi、Inoue Go、Tabata Yoshikazu、Nakamura Hiroyuki	4. 巻 56
2. 論文標題 Phase Stability of Ce-Substituted Magnetoplumbite-Type Sr Ferrite	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Magnetics	6. 最初と最後の頁 1~4
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/TMAG.2019.2961991	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 WAKI Takeshi	4. 巻 69
2. 論文標題 The Origin of Uniaxial Anisotropy of La-Co co-Substituted M-type Ferrite	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy	6. 最初と最後の頁 149~154
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2497/jjspm.69.149	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Waki Takeshi、Takao Kenta、Tabata Yoshikazu、Nakamura Hiroyuki	4. 巻 282
2. 論文標題 Single crystal synthesis and magnetic properties of Co ²⁺ -substituted and non-substituted magnetoplumbite-type Na ₂ La ferrite	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Chemistry	6. 最初と最後の頁 121071~121071
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jssc.2019.121071	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Waki, K. Hani, Y. Tabata, H. Nakamura	4. 巻 69
2. 論文標題 Study on the Increase of Co Concentration and the Purification of La-Co Cosubstituted M-type Sr Ferrite by Oxygen Partial Pressure Control	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Nakai, T. Waki, Y. Tabata, M. Kato, H. Ohta, H. Nakamura	4. 巻 69
2. 論文標題 Study on Factors Hindering the Singl-phase Formation of Divalent-ion-stabilized W-type Ferrites	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 羽仁健登, 和氣剛, 田畑吉計, 中村裕之
2. 発表標題 高濃度La-Co置換M型Srフェライトの单相化に関する研究
3. 学会等名 日本磁気学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 和氣剛, 田畑吉計, 中村裕之
2. 発表標題 高飽和磁化材料La-Zn置換SrMフェライトの高酸素圧下での合成
3. 学会等名 粉体粉末冶金
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西田浩紀, 和氣剛, 田畑吉計, 中村裕之
2. 発表標題 La-Co置換SrM型フェライトのAl, Cr, Mn添加による磁気異方性に対する影響
3. 学会等名 第43回 日本磁気学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Waki, G. Inoue, Y. Tabata, H. Nakamura
2. 発表標題 On the solubility range of Ce in Sr M-type ferrite
3. 学会等名 International Conference of Ferrite ICF12 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Uji, T. Waki, Y. Tabata, H. Nakamura
2. 発表標題 Structural characteristics of Ca-La magnetoplumbite-type ferrite seen by Moessbauer spectroscopy
3. 学会等名 International Conference of Ferrite ICF12 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中井慎司, 和氣剛, 田畑吉計, 太田寛人, 加藤将樹, 中村裕之
2. 発表標題 酸素分圧制御によるW型Srフェライトの相安定化
3. 学会等名 日本金属学会 第170回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 和氣剛, 中井慎司, 田畑吉計, 中村裕之
2. 発表標題 W型フェライトの高酸素圧下での相安定性について
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 2021年度秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林龍哉, 和氣剛, 太田寛人, 池野豪一, 田畑吉計, 中村裕之
2. 発表標題 第一原理計算によるLa-Co共置換M型フェライトのCoサイト選択性の検証
3. 学会等名 第45回日本磁気学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 和氣剛
2. 発表標題 永久磁石用フェライト化合物のLa-Co置換による磁気異方性向上原理の研究
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 2021年度春季大会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関