

令和 6 年 6 月 27 日現在

機関番号：17701

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18833

研究課題名（和文）強磁場中平衡状態図に基づいた元素磁気分離法への挑戦

研究課題名（英文）Challenge to elemental magnetic separation method based on equilibrium phase diagram in strong magnetic field

研究代表者

小山 佳一（KOYAMA, Keiichi）

鹿児島大学・理工学域理学系・教授

研究者番号：70302205

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000 円

研究成果の概要（和文）：磁性相を含む平衡状態図は強磁場によって制御可能である。強磁場によって磁気エネルギーの利得を最大化する方向に、原料から強磁性体が優先的に合成されて熱的に安定化し、熱分解が抑制される。複数元素が混在する試料に強磁場を印加し、強磁性化合物を選択的に合成、他元素を排除することにより、新しい磁気分離に挑戦した。特にMn-Bi-Sn系試料では、低温では化合物合成はないが、強磁場を印加すると強磁性MnSb相を優先的に合成し、MnとBiが残留する。高温ではMn₂Sbが合成されBiの分離ができた。本研究によって、強磁場印加による反応速度制御、反応物の選択、元素の濃縮という新たな磁場効果を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

磁性化合物の合成において、従来は原料組成比と熱処理温度を制御し目標物質を合成してきた。本研究によって、化合物に強磁性が含まれる場合、温度と磁場を制御すれば、組成比の異なる化合物が選択的に合成でき、合成に関与しない元素が分離できることを初めて示すことができた。この成果は磁場が温度や組成比と同様に、物質合成の重要な熱力学的パラメータの一つであること意味し、磁場中物質合成の新しい手法として学術的及び社会的意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：Equilibrium phase diagrams including magnetic phases can be controlled by a strong magnetic field. A strong magnetic field preferentially synthesizes ferromagnetic materials from raw materials in the direction that maximizes the magnetic energy gain, thermally stabilizing them and suppressing thermal decomposition. A new magnetic separation technique was attempted by applying a strong magnetic field to a sample containing multiple elements, selectively synthesizing ferromagnetic compounds and eliminating other elements. In particular, in Mn-Bi-Sn-based samples, no compound synthesis occurs at low temperatures, but when a strong magnetic field is applied, the ferromagnetic MnSb phase is preferentially synthesized, with Mn and Bi remaining. At high temperatures, Mn₂Sb is synthesized and Bi can be separated. This research has revealed new magnetic field effects, such as reaction rate control, reactant selection, and element concentration by applying a strong magnetic field.

研究分野：磁気物理学

キーワード：強磁場 合成 分離

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 従来の磁気分離の研究は、バルク物質の磁化率に注目して行われてきた。Fe や Ni 等含有強磁性バルクの磁気抽出や、バルク体の磁化率の差を利用した磁気分離①、水中の酸化鉄の除去磁気フィルターなどである②。

(2) 代表者らは、磁場中平衡状態図を調査、磁場は強磁性化合物を安定化することを見出し③、強磁場による選択的な結晶合成法を開発した。この起源は、磁場によって (強磁場)×(強い磁化) の磁気エネルギーの利得を最大化するように強磁性化合物が優先的に合成かつ非磁性元素への熱分解が抑制される特性である。代表者は複数元素が混在するバルク合金溶液の中で強磁場を印加、強磁性化合物を選択的に合成し他元素を排除できれば、新しいコンセプトの磁気分離が可能でないか?と着想した。

2. 研究の目的

(1) 本研究の目的は、強磁場平衡状態図と強磁場による選択的な強磁性相合成を基盤にした、原子スケールでの新しい元素磁気分離法の実証、挑戦することである。

3. 研究の方法

(1) 本研究は、代表者が研究全般を実施・統括し、分担者が磁場中物質合成と強磁場中実験を行う計画とした。代表者の統括のもとで、大学院生 2 名も本研究に参加した。

(2) 試料選定: 遷移金属原料の磁性と化合物の磁性の違いから合成過程に対する磁場効果を考慮、Mn-Bi-Sb、Mn-Bi-Sn などの物質群を選定した。

(3) 試料合成: Mn 元素と、低融点 (Sn, Sb, Bi) 合金を、ゼロ磁場中平衡状態図を基に、ゼロ磁場中と強磁場中で熱処理し評価試料 (焼結試料、拡散対試料) を作成した。

(4) 磁場中実験: 磁場 5T までを代表者研究室で行った。10T 以上実験は東北大金研強磁場施設の全国共同利用を通じて行った。

(5) 実験評価: X 線回折測定と電子線プローブマイクロアナライザで相・組織・元素分布を測定し、磁気分離評価を鹿児島大機器分析共同利用で行った。

4. 研究成果

(1) 反応速度制御 (Mn-Bi-Sn): Mn-Bi-Sn 系では、Mn-Bi 系における強磁性強磁性 MnBi, Mn-Sn 系における Mn_3Sn , 強磁性 Mn_3Sn_2 , $MnSn_2$ が平衡相として存在することが報告されている。0 T から 15 T までの範囲で Mn:Bi:Sn = 4:3:3 の圧粉体の磁場中反応を行った。得られた反応相は Mn_3Sn , Mn_3Sn_2 , $MnSn_2$ といった Mn-Sn 化合物であり、Mn-Bi 相や 3 元化合物は生成しないことが解った。図 1 に 0 T, 5 T, 15 T での生成物の相分率の反応時間依存性を示す。未反応 Sn, Bi を除外して計算している。0 T では、反応時間が長くなるとともに、 $MnSn_2$ 相の相分率は減少し、 Mn_3Sn_2 の相分率が上昇する。焼結体組織では、Mn 粒

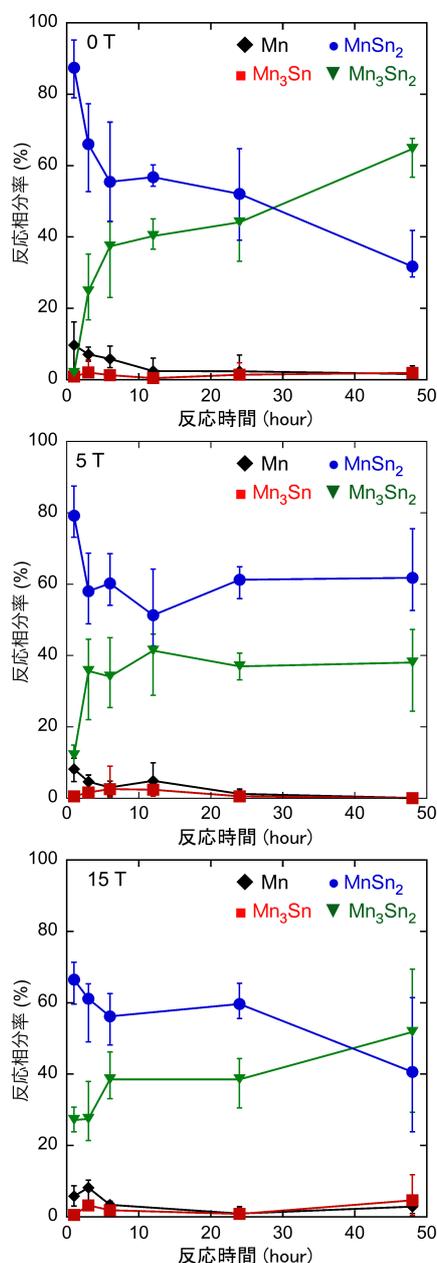


図 1. Mn-Bi-Sn コンポジットにおける Mn-Sn 化合物の相分率の反応時間依存性。

から Sn/Bi 相に向かって、 Mn_3Sn_2 、 $MnSn_2$ 相が生成する。つまり、反応初期では、Mn/Sn 界面に $MnSn_2$ が生成し Mn_3Sn_2 相は、 $MnSn_2$ 相と Mn の間で生成する。5 T を印加すると、 $MnSn_2$ の相分率の減少が 60%程度で停滞するようになる。これは、磁場によって $MnSn_2$ 、 Mn_3Sn_2 相の間の原子拡散が抑制されたと考えられる。一方、15 T を印加した場合、0 T の場合と同様に、反応時間の増加とともに Mn_3Sn_2 相の相分率が上昇することがわかった。これは、非強磁性相から強磁性 Mn_3Sn_2 相への反応が強磁場によって促進したとよると考えられる。このことから、磁場強度によって Mn-Bi-Sn コンポジットの反応速度を制御可能であることがわかった。

(2) 反応物の選択 (Mn-Bi-Sb) : Mn-Bi-Sb 系では、強磁性 MnBi, 強磁性 MnSb, およびフェリ磁性 Mn_2Sb が平衡相として生成することが考えられる。Mn:Bi:Sb = 2:1:1 または、Mn:Sb = 2:1 の圧粉体を 523 K または 573 K, 最大磁場 15 T までの範囲で磁場中反応を行った。Mn-Bi-Sn と同様に、強磁性 MnBi は生成しなかった。573 K では、0 T で Mn_2Sb 相が主相となった。523 K では 0 T では少量の MnSb 相が生成した。15 T を印加すると、MnSb の生成量が著しく増加した。これは、強磁性への反応促進効果に起因していると考えられる。一方で、Mn-Sb 系においては、磁場と温度にかかわらず、MnSb 相が生成した。このことから、第 3 元素と強磁場を組み合わせることで、反応物の種類を制御できることがわかった。

(3) 元素濃縮 (Mn/BiSn 拡散対) : 0 T と 5 T 中で 573 K, 48 h 反応させた Mn と BiSn 共晶合金の反射電子像を図 3 に示す。Mn の周辺に $MnSn_2$ 相が生成した。Mn-Bi-Sn の焼結体の場合と同様、MnBi 相は生成しなかった。 $MnSn_2$ 相の厚さは、0 T で 125 μm , 5 T で 214 μm となり、 $MnSn_2$ 相の反応量は 0 T に比べて 5 T の方が増加した。このことは、強磁場が BiSn 共晶から Sn を優先的に反応させ、Bi を濃縮することに対応している。また、Mn/Sn 拡散対で同様の反応条件の場合、0 T, 5 T とともにほとんど反応しなかった。このことから、強磁場と第 3 元素の組み合わせにより反応の発現と元素濃縮が起きることがわかった。

以上、3つの効果を明らかにした。多元素化と強磁場によってユニークな反応制御・元素分離の要素技術を見出すことができた。

<引用文献>

- ① T. Ando et al., Sep. Purif. Technol. 149 (2015) 197.
- ② N. Hirota et al., J. Magn. Magn. Mater. 427 (2017) 296.
- ③ Y. Mitsui, et al., J. Alloys Compounds. 577 (2013) 315.

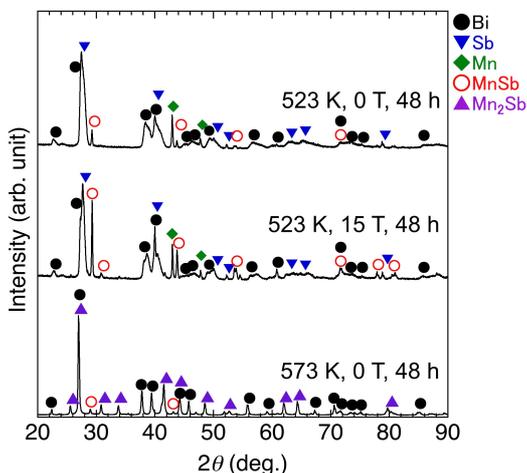


図 2. 種々の条件で磁場中反応させた Mn-Bi-Sb 化合物の X 線回折パターン。

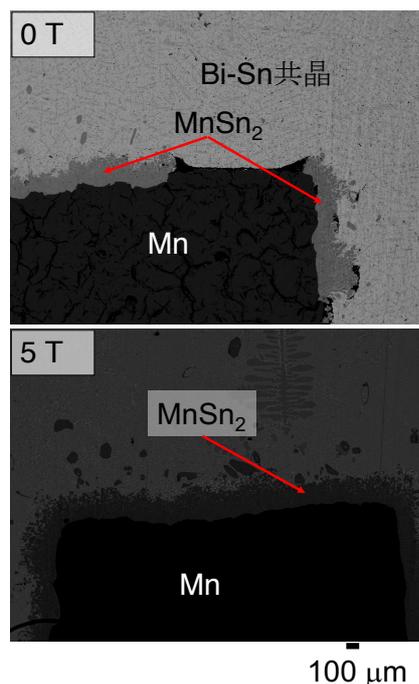


図 3. 0 T および 5 T 中で反応させた Mn/BiSn 拡散対の反射電子像。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Nakamoto Kota, Mitsui Yoshifuru, Kobayashi Ryota, Koyama Keiichi | 4. 巻 64 |
| 2. 論文標題 In-Magnetic-Field Heat Treatment Effects on Phase Growth of Mn?Bi?Sn Composite | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS | 6. 最初と最後の頁 2113 ~ 2117 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-MG2022014 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 2件/うち国際学会 5件）

| |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名 中元航太、三井好古、小林領太、高橋弘紀、小山佳一 |
| 2. 発表標題 Mn-Bi-Snの磁場中反応と相成長 |
| 3. 学会等名 日本金属学会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Kota Nakamoto, Yoshihuru Mitsui, Ryota Kobayashi, Kohki Takahashi, Keiichi Koyama |
| 2. 発表標題 In-magnetic-field Annealing Effects on the Phase Growth of Mn-Bi-Sn Ternary System |
| 3. 学会等名 6th International Symposium on Frontiers in Materials Science (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名 中元航太、三井好古、長野杜春、末吉由育、小山佳一 |
| 2. 発表標題 Mn-Bi-Snの磁場中における反応 |
| 3. 学会等名 日本物理学会九州支部会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名 小林領太、三井好古、梅津理恵、高橋弘紀、小山佳一 |
| 2. 発表標題 Mn-Bi-Sb三元系における磁場中反応 |
| 3. 学会等名 応用物理学会春季学術講演会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 野林大伍、三井好古、中元航太、小林領太、小山佳一 |
| 2. 発表標題 MnとBi-Sn共晶合金の磁場中反応 |
| 3. 学会等名 R5年度合同学術講演会 (日本金属学会 日本鉄鋼協会 軽金属学会 九州支部共催) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 三井好古 |
| 2. 発表標題 強磁場中固液反応による2元・3元化合物の合成制御 |
| 3. 学会等名 日本金属学会/日本鉄鋼協会 九州支部 秋季講演会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Ryota Kobayashi, Yoshifuru Mitsui, Rie Y. Umetsu, Kohki Takahashi, Keiichi Koyama |
| 2. 発表標題 Phase selection in Mn-Bi-Sb ternary system by in-magnetic-field annealing |
| 3. 学会等名 The 11th pacific rim international conference on advanced materials and processing |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Ryota Kobayashi, Yoshifuru Mitsui, Rie Y. Umetsu, Kohki Takahashi, Keiichi Koyama |
| 2. 発表標題 Magnetic field induced phase growth of Mn-Sb Compound in Mn-Bi-Sb composite |
| 3. 学会等名 9th International Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic Fields (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Kota Nakamoto, Yoshifuru Mitsui, Ryota Kobayashi, Kohki Takahashi, Keiichi Koyama |
| 2. 発表標題 Magnetic field effect on phase growth of Mn/Sn diffusion couple |
| 3. 学会等名 th International Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic Fields (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Yukinari Sueyoshi, Ryota Kobayashi, Yoshifuru Mitsui, Keiichi Koyama |
| 2. 発表標題 Growth of ferromagnetic MnBi phase in Mn/Bi diffusion couple under magnetic field |
| 3. 学会等名 9th International Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic Fields (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 oshifuru Mitsui, Yukinari Sueyoshi, Ryota Kobayashi, Keiichi Koyama |
| 2. 発表標題 Crystal growth of ferromagnetic MnBi phase by in-magnetic-field liquid-solid reaction of Bi/Mn diffusion couples |
| 3. 学会等名 The 7th international symposium on frontiers in materials science (国際学会) |
| 4. 発表年 2024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 |
|-----------|--|--------------------------------------|----|
| 研究 分担者 | 三井 好古 (MITSUI, Yoshifuru) (90649782) | 鹿児島大学・理工学域理学系・准教授 (17701) | |

| | 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 |
|-----------|---------------------------------|-----------------------|----|
| 研究 協力者 | 小林 領太 (KOBAYASHI, Ryota) | | |

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 |
|---------|---------|
|---------|---------|