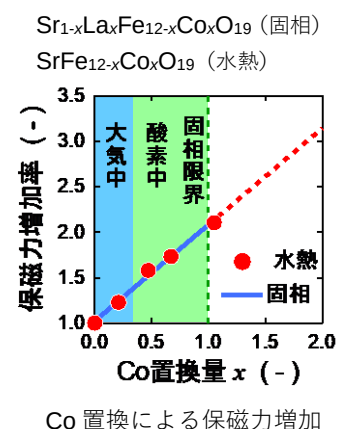


研究成果報告書

研 究 題 目		希土類フリーコバルト置換ストロンチウムフェライトの置換サイト制御	実 施 年 度
			2020年度
代 表 研 究 者	所 属	岡山大学 安全衛生推進機構	
	氏 名	中 西 真	印
1. 研究の目的・背景 M 型フェライト $\text{AFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$) はフェライト磁石として小型モータ等に多量に使用されている物質であり、その特性向上は電装部品の小型化、高効率化、省エネルギー化に寄与する。現行材料においては 3 価の鉄 Fe^{3+} を 2 価のコバルト Co^{2+} で、2 価のアルカリ土類金属 A^{2+} を 3 価の希土類元素 La^{3+} で置換することで、磁気特性の向上が図られている。その際、置換される鉄の結晶中の位置が極めて重要であるが、測定法によって異なる結果を示すために議論が収束しなかった。近年の精密な NMR 測定の結果、ようやく置換サイト ($4f_1$) が特定され、磁気特性向上メカニズムを詳細に検討することが可能となった。 申請者らは、水熱合成法を用いて希土類フリーでストロンチウムフェライトへのコバルト置換を検討してきた。その結果、従来の固相法の限界を超えて置換が可能であり、保磁力がコバルト濃度と共に増加することを明らかにし、新しい磁性材料としての可能性を見出した (右図)。 一方、飽和磁化はコバルト濃度と共に単調に減少し、固相法とは逆の振る舞いを示すことが明らかとなった。詳細な分析の結果、コバルトの置換サイトが合成法により異なることを見出した。その原因としてコバルト価数が 2 価であることにより生じる酸素欠損の影響であると推察した。 上記の検討を基に、本研究では希土類元素を用いることなく、ストロンチウムフェライト $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ の鉄をコバルト単独で置換することで、従来よりも保磁力を向上させつつ、飽和磁化も向上させた新しい永久磁石材料を開発することを目指す。具体的には、コバルトの価数を 3 価にして酸素欠損を減らすと共にイオン半径を小さくすることが、八面体サイト ($12k$) より狭い間隙である四面体サイト ($4f_1$) を占有させるのに有効であり、その結果飽和磁化の増加につながると着想し、置換サイトの制御を試みる。			



2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

(1) 水熱反応時の酸化条件の検討①

水熱反応中に3価のコバルトを安定化させるために、水とは異なる配位環境を形成する有機溶媒を用いて、配位と圧力の効果を検討した。二種類の有機溶媒を用いて、水溶液系と同様の金属組成、反応温度、反応時間で合成を試みた。どちらの溶媒においてもコバルト無置換のM型フェライトが単相で生成することが確認できた。一方、コバルト置換試料については、置換量が少ない試料においてもスピネル相などが共存することが明らかになった。スピネル相は2価のコバルトが存在する条件下で生成しやすいことから、当初の狙いとは異なり3価のコバルトの安定性が低下したことが示唆された。配位子や圧力による高価数の安定化は認められず、生成過程における水溶液系の特異性が明らかとなった。

(2) 酸素欠損試料の酸化条件の検討②

次亜塩素酸ナトリウム（NaClO）を用いた酸化反応を検討した。種々の後処理を検討することで、単相のM型フェライトが得られる条件が明らかとなり、NaClOの量を最適化することでコバルトが14.5%まで置換可能であった。また、格子定数の変化が置換量に比例して減少しており、酸化反応を行うことで酸素欠損が抑制されていることが示唆された。これより、NaClOによる酸化は有効であることが確認できた。

(3) 価数・置換サイト・磁気特性評価

これまで直接的に評価することができていなかったコバルト価数をXPS測定により評価した。(2)のNaClOによる酸化の有無でスペクトルが大きく変化することを確認した。参照試料である CoFe_2O_4 （2価）、 LiCoO_2 （3価）のスペクトルと共に図1に示す。酸化しない試料では CoFe_2O_4 に近いのに対して、酸化試料では LiCoO_2 に類似しており、コバルトが3価を取っていることが確認できた。

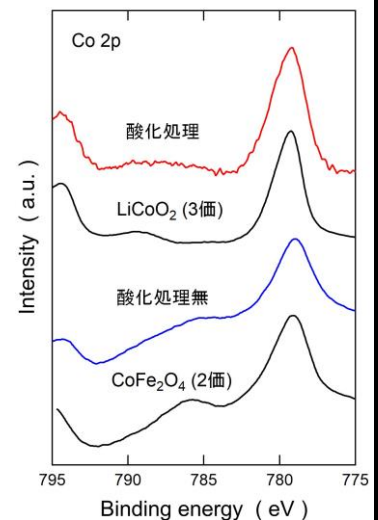


図1 XPS スペクトル

磁気特性については図2で示すように、従来よりも置換に伴う飽和磁化（ M_s ）の減少が抑制されることが明らかとなった。 M_s が減少していることから占有サイトは八面体サイトから変わっていないが、コバルト価数が3価になり磁気モーメントが大きくなった影響が確認され、NaClOによる酸化の有効性が検証できた。

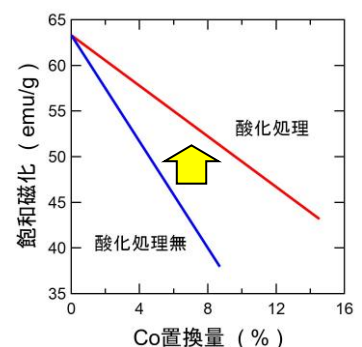


図2 M_s の置換量依存性

(1)～(3)の結果より、コバルトの価数制御とそれによる磁気特性の向上は狙い通り実現できたが、占有サイトの制御には更なる検討が必要であることが明らかとなった。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

設備備品費については既存の装置を利用する代わりに、当初計画には計上していなかった分析用のソフトウェアを購入した。

消耗品費については当初の計画通り本研究経費と別の経費を合わせて購入した。

共通機器使用料については当初計画通り別経費で支出した。

資料費は文献と分析に用いるデータベースを本研究経費で導入した。

旅費については学会がオンラインでの開催に変更されたため支出しなかった。

謝礼金についても研究補助の雇用を見送ったため支出しなかった。

その他費用は当初本研究経費での支出を計画していたが、別経費で支出した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

本研究において、酸化剤を用いた酸化処理プロセスを後処理も含めて確立し、直接的なコバルト価数評価手法も確立でき、コバルトの価数制御が実現できた。今後は、コバルトの占有サイト制御を確立して、実用化に向けて更なる磁気特性向上を実現する。

本研究の結果、様々な条件を検討しても水熱処理などの溶液中での反応では占有サイトを変えることは困難であることが明らかとなったことから、雰囲気中での熱処理を今後検討する。酸化処理を行っていない系において大気雰囲気中で加熱処理すると、2価のコバルトがスピネル相となり分解することで保持力等の磁気特性が大きく低下することが分かっている。本研究の結果より、酸化処理により3価のコバルトの生成が可能になったことから、酸化処理後試料に対して、酸素やオゾン等の酸化雰囲気下でのアニールなどの方法を試み、処理温度等の影響を明確にすることで、占有サイトの制御を試みる。

さらに、占有サイト制御により磁気特性の課題解決を図り、新しい永久磁石材料として材料設計を進めていく計画である。これらの材料設計に基づき、磁性材料としての本系のポテンシャルを明確にして、スケールアップ等の量産化に向けた検討を企業等と進め、実用化を目指していく。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

本研究で得られた成果について今後解析を進め、結果を取りまとめた上で学会発表および学術誌への論文投稿を行う予定である。

M. Nakanishi, N. Horie, K. Watanabe, J. Kano, T. Fujii, T. Kikuchi., Hydrothermal synthesis and magnetic properties of Co-substituted strontium ferrite（投稿予定）