

Title	Synthesis of $\text{Fe}^{4+}$ -Bearing Compounds under High Oxygen Pressures
Author(s)	Shin, Shigemitsu
Citation	大阪大学, 1971, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/248">https://hdl.handle.net/11094/248</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

[17]

氏名・(本籍)	新	重	光
学位の種類	理	学	博 士
学位記番号	第	2351	号
学位授与の日付	昭和46年6月15日		
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当		
学位論文題目	高酸素圧下における「 $\text{Fe}^{4+}$ 」を含む化合物の合成		
論文審査委員	(主査) 教授	小泉 光恵	
	(副査) 教授	桐山 良一	教授 森本 信男 教授 池田 重良

### 論 文 内 容 の 要 旨

ペロブスカイト型化合物( $\text{ABO}_3$ )は、そのB格子点に“ $\text{Fe}^{4+}$ ”のような異常原子価イオンを安定化させること、およびそのような異常原子価イオンを含むペロブスカイト型化合物ではかなり広範囲な非化学量論性を認めることができるという点において興味深い物質である。

最近一般式  $\text{AFeO}_{3-\delta}$ 、(A=アルカリ土類金属、 $\delta$ =酸素欠損量を表わすパラメーター) で表わすことのできるペロブスカイト型化合物について、その合成と物性の両面についてかなり多くの議論がなされ、特にこの種の化合物の合成法に関しては、高い酸素圧雰囲気の利用が強調されている。しかし現在までに報告された  $\text{AFeO}_{3-\delta}$  組成のペロブスカイト型化合物の中で、A格子点に Ca 原子が入った複酸化物については、いまだ報告例がない。著者はこのような点に着目し、まず端成分が  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  と  $\text{CaFeO}_{3-\delta}$  であるような系、 $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{FeO}_{3-\delta}$  組成の化合物を種々の酸素圧雰囲気 ( $\text{Po}_2 = 0.2 \sim 2000 \text{ atm}$ ) 下で生成し、そのペロブスカイト型構造をとる生成物の物性面 (X線回折、 $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer 効果、および磁氣的・電氣的性質) に関して、その  $\delta$  値との関連性を明きらかにした。さらに上述の端成分である  $\text{CaFeO}_{3-\delta}$  のペロブスカイト組成の複酸化物は  $2000 \text{ atm}$  までの高酸素圧ガス処理では生成しなかったので、 $\text{CrO}_3$  の分解酸素圧を利用したピストンシリンダー型高压容器中での合成法を試みた。これらの実験から得られた結果は次のとおりである。

$(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{FeO}_{3-\delta}$  系に関しては、空气中焼成で得られるペロブスカイト相は  $x=0$  から  $x=0.2$  までであるのに対し、 $2000 \text{ atm}$  の酸素圧処理では  $x=0.8$  までそのペロブスカイト型化合物の生成領域が拡張された。また得られたペロブスカイト型化合物は、酸素欠損量  $\delta$  値の増加に対応して理想的立方対称構造からの正方歪みが現われ、特に  $a$  軸の著しい伸長が観測された。さらに  $\delta$  値の大きいペロブスカイト相ではその  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer スペクトルに核四極子分裂が見られた。化学量論組成に近いペロブスカイト相は、高スピン型化合物として期待される spin-only の値よりも異常に高い分子実効

磁気モーメントを有すること、およびスピンの反強磁性的配列が起り始める温度から次第に低い温度で、温度依存性の小さい電気抵抗を呈することなどが判明した。

ペロブスカイト型  $\text{CaFeO}_3$  の合成に関しては、ピストンシリンダー型高压容器中で  $\text{CrO}_3$  の分解酸素圧を利用することにより、 $\text{Fe}^{3+}$ のみを含むブラウンミラーライト型類似化合物  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  から、20~25 kb、900~1100°Cの条件下で  $\text{Fe}^{4+}$ を含むペロブスカイト相  $\text{CaFeO}_3$  を生成することができた。この化合物は  $\text{SrFeO}_3$  に比べてはるかに格子定数が小さく、その短い  $\text{Fe}-\text{O}$  結合距離に対応して低スピン型化合物として分類されるような帯磁率を示した。

### 論文の審査結果の要旨

一般式  $\text{AFeO}_{3-\delta}$  (A: アルカリ土類金属、 $\delta$ : 酸素欠損量を表わすパラメーター) で表現されるペロブスカイト型化合物について、その合成と物性の両面から、近年多くの研究がなされている。とくにこの種の化合物の合成には高压酸素ガス雰囲気の利用が不可欠で、このような方法により、 $\text{Fe}$  を  $\text{Fe}^{4+}$  のような異常原子価状態に安定化させることができる。

新重光君は、現在までに研究された上記組成のペロブスカイト型化合物のうちに、A格子点に  $\text{Ca}$  原子を含むものが報告されていないのは、酸素圧の不足による合成の不成功であると考え、2000気圧に達する酸素圧を安定に発生し得る装置を協同製作し、まず  $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{FeO}_{3-\delta}$  組成の化合物を0.2~2000気圧の酸素圧下で合成しようと試みた。

その結果、空气中焼成で得られるペロブスカイト相は  $x=0\sim 0.2$  であるのに対し、 $\text{Po}_2=2000$ 気圧では  $x=0.8$  まで、その組成領域が拡張されることが判明した。またこれらのペロブスカイト型生成物について、 $\delta$  値と Mössbauer 効果、および電氣的・磁氣的性質との関連性を明らかにした。

ところが、 $\text{Po}_2=2000$ 気圧までの高酸素圧下では、上記の系の端成分である  $\text{CaFeO}_{3-\delta}$  のペロブスカイト型相は得られなかったので、 $\text{CrO}_3$  の分解酸素圧を利用したピストン・シリンダー型高压容器中での新しい合成法を考案し、これを用いて推定20,000気圧程度の高酸素圧を発生させることにより  $\text{Fe}$  として  $\text{Fe}^{4+}$ のみを含むペロブスカイト型  $\text{CaFeO}_3$  を合成することに成功し、その性質を前記のものと比較検討することができた。

以上、新君の論文は  $(\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x})\text{FeO}_{3-\delta}$  を例にとり、 $\text{Fe}$  の異常原子価および酸素欠陥を含む物質を高圧酸素ガス発生技術を巧みに利用して任意に作成する方法を確立し、化学における新しい研究領域を開拓したものである。よって本論文は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認められる。