



Title	CRYSTAL STRUCTURE AND DEFECTS OF B-ALUMINA-RELATED HEXAGONAL ALUMINATES
Author(s)	井伊, 伸夫
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/2689">https://hdl.handle.net/11094/2689</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名・（本籍）	井	伊	のぶ 伸	お 夫
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	7 4 4 6		号
学位授与の日付	昭 和 61 年 10 月 3 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	β-アルミナ関連六方晶アルミン酸化合物の結晶構造と欠陥			
論文審査委員	(主査)	教 授 金丸 文一		
	(副査)	教 授 池田 重良	教 授 菅 宏	教 授 河合 七雄

### 論 文 内 容 の 要 旨

六方晶アルミン酸化合物は、Alと酸素より成る密なスピネル層と、大型陽イオンサイトのある粗なミラープレーンが交互につみ重なってできた六方晶系層状構造化合物である。主な構造型としてミラープレーンに大型陽イオンと酸素を含むβ-アルミナ型と、さらにAlを含むマグネトプランバイト型がある。

従来、ミラープレーン中の大型陽イオンサイトには、1, 2, 3 価の陽イオンが入ることが知られていたが、一部の化合物を除いて基本構造が明らかでなく、イオン半径・価数の構造に対する影響がよくわかっていなかった。またそれらの化合物の不定比組成について、正確な組成と不定比の原因となる欠陥に関しほとんど解明されていなかった。

これらの問題を明らかにするために3 価の陽イオンのLa及びNd, 2 価の陽イオンのPb及びBa, 1 価陽イオンのKをミラープレーンに含む六方晶アルミン酸化合物を選び、単結晶合成とX線構造解析を行った。

その結果、3 価陽イオンを含むものは基本的にはマグネトプランバイト構造で、Alのフレンケル欠陥を主体とした欠陥を含むことがわかり、これにより不定比組成を説明した。2 価イオンを含むものでは、Baのみβ-アルミナ型をとり、Alのフレンケル欠陥を含むことを示し、組成 $Ba_{0.75}Al_{11}O_{17.25}$ をこのモデルにより説明した。また1 価陽イオンを含むβ-アルミナについては、バリウム β-アルミナを出発物質にして1 価陽イオンでイオン交換するという新しい方法により、従来得られていなかった大過剰の1 価陽イオンを含んだβ-アルミナの合成に成功した。そしてイオン分布を調べ、1つのミラープレーンに3つの1 価陽イオンを含むセルの存在を指摘した。

これらの解析結果より、①イオン半径が大きくなる程、ミラープレーンの厚さが増し、 $\beta$ -アルミナ型をとりやすくなること、②陽イオンの価数が大きくなる程、配位数の大きなマグネトプランバイト型をとりやすくなること、③イオンの数が増加することによってミラープレーンの厚さが減少すること、等の結晶化学的知見を得た。

このように今回の研究により、六方晶アルミン酸化合物の構造に対する大型陽イオンのイオン半径、価数、数の影響が明らかとなった。また不定比は基本的にAlのフレンケル欠陥に基づくものであることがわかり、不定比組成は、欠陥を含むセルと含まないセルの組み合わせによる構造モデルで統一的に説明できることが明らかとなった。

### 論文の審査結果の要旨

六方晶アルミン酸化合物は、Alと酸素より成る密なスピネル層とイオン半径が1 Å以上の大型陽イオンを含むすきまの多いミラープレーンが交互につき重なってできた六方晶系の層状化合物の総称である。主な構造タイプとして、ミラープレーンに大型陽イオンと酸素のみを含む $\beta$ -アルミナ型と、さらにそれらのイオンに加えてAlを含むマグネトプランバイト型がある。従来、種々の大型陽イオンをミラープレーンに含む六方晶アルミン酸化合物が合成されているが、一部の化合物を除き、詳細な構造がわかっておらず、大型イオンのイオン半径、価数の構造に対する影響が明らかではなかった。また、それらの化合物は、理想組成から大きくずれた化学組成をとることが知られていたが、その正確な組成、その原因となる欠陥についてほとんど解明されていなかった。

井伊伸夫君は、これらの問題を明らかにするため、3価のLa, Nd, 2価のPb, Ba, 1価のKといった大型陽イオンを含む六方晶アルミン酸化合物を対象にし、それぞれ単結晶合成を行うとともに、X線構造解析により各々の構造と欠陥様式を解明した。すなわち、ミラープレーン中の陽イオンのイオン半径や価数が構造タイプに与える影響をまとめ、

- ① イオン半径が大きくなるほど $\beta$ -アルミナ型をとりやすくなること
- ② 価数が大きくなるほどマグネトプランバイト型をとりやすくなること
- ③ 以上の結果と対応して、 $\beta$ -アルミナ型では、ミラープレーンの厚さが4.55 Å以上、マグネトプランバイト型ではそれ以下の値をとること

などの結晶化学的知見を得た。また六方晶アルミン酸化合物の欠陥は、スピネル層中のAlのフレンケル欠陥によることを明らかにし、その理想組成からのずれは、欠陥を含むセルと含まないセルの組み合わせによるモデルで統一的に説明できることを示した。

以上のように、本論文は六方晶アルミン酸化合物の各結晶構造を安定化する因子ならびに同化合物の理想的な化学組成からのずれの原因を構造化学的に解明したものであるが、さらに広く不定比化合物の構造を解析する上においても、新しい知見を与えるもので理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。