OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	水熱合成バリウムフェライトの結晶構造
Author(s)	北浜, 克熙
Citation	大阪大学, 1972, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30686
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【14】

氏名・(本籍)	北浜克熙
学位の種類	理学博士
学位記番号	第2470号
学位授与の日付	昭和47年3月25日
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**水熱合成バリウムフェライトの結晶構造**
論文審査委員	(主査) 教授 桐山 良一 (副査) 教授 森本 信男　教授 池田 重良

論文内容の要旨

フェライトは通常Fe^{3+}を含む複酸化合物を指して呼ばれるが、これらの中でもBa^{2+}のような大きなイオン半径の陽イオンを含むフェライトは、スピネル型の結晶構造をとらず、種々の変化に富む構造をとることが知られている。バリウムフェライトは磁性材料として広く実用に供されているが、これらはすべて高温での焼成あるいはフラックス法により合成されている。本研究ではむしろ低温の水熱条件下でバリウムフェライトの合成を試み、3種の新しいバリウムフェライトの結晶相$Ba_4Fe_9O_{20}H_6$, $Ba_8Fe_{13}O_{30}H_6$, $BaFe_4O_7$を見い出した。これらのうちの前二者はFe^{2+}を含むものである。これらの水熱合成物の生成条件の検討、状態分析、X線結晶構造解析を行い、含鉄複酸化物ではなく、亜鉄酸塩であることを構造の特徴から明らかにした。

合成はすべてMoreyボンベ中で300℃で行い、$BaFe_2O_4$あるいはα-Fe_2O_3および$Ba(OH)_2$を水熱処理した。Fe^{2+}はこの際器壁との反応により生ずるものである。亜鉄酸イオンの縮合状態に変化を与えるため、種々の濃度のNaOHを加えた。$BaFe_2O_4$を水とともに水熱処理して$Ba_4Fe_9O_{20}H_6$を合成した。この物質はフェリ磁性を有し磁石に吸引される。磁石を用いてこの物質を集めた残りの中に副生した別種のバリウムフェライト$Ba_8Fe_{13}O_{30}H_6$約0.1mgを見い出したが、その後の研究でこの物質の生成条件を求めることができた。また$BaFe_4O_7$は合成の際のNaOHの有無により2種のポリタイプが生成した。

この場合の水熱合成は再現性があまり良くないため分析は主として微量分析および非破壊分析を行った。比較的多量の試料が得られる$Ba_4Fe_9O_{20}H_6$にはケイ光X線分析を、量が極度に少ない$Ba_8Fe_{13}O_{30}H_6$には、試料0.005mgを用いてElectron Probe Micro Analyzerによる分析を行った。また赤外吸収スペクトル、メスバウァースペクトル、熱重量分析、湿式定性分析なども補助的に利用した。これらの機器分析の利点を活用するとともにX線結晶構造解析を並行して進め、これらの新物質の化

学式と結晶構造を同時に決定した。このようにX線結晶構造解析もまた分析手段として用いたのが本研究の特徴である。

$Ba_4Fe_9O_{20}H_6$ は空間群はC2/mであり、格子定数 a=10.263, b=5.986, c=14.559Å β=95°12′ である。結晶構造は層状構造であり、Feのまわりの配位は化学式単位中の9個のFe中、2個が4配位で残りはすべて6配位である。Feの配位多面体が頂点共有および稜共有で密な3層を形成し、この厚い層に Ba^{2+} および $Fe(OH)_6^{3-}$ がはさまれて存在する。この結晶は種々の双晶を形成するが、それらの接合はすべて結晶構造から理解できた。またフェリ磁性は、化学式単位中に1個存在する Fe^{2+} のスピンによるものとして解釈される。

$Ba_8Fe_{13}O_{30}H_6$ は等軸晶系に属し空間群は Pm3m であり、格子定数は a=10.042Å である。このフェライトの示性式は $[Ba_8Fe^{II}(OH)_6][Fe_{12}O_{24}]$ である。すなわち酸素4配位の Fe が3次元の網目状の骨格をつくり、その網目がつくる大きな空洞のひとつおきに $[Ba_8Fe^{II}(OH)_6]^{12+}$ のクラスターがはいっている。このような網目構造はソーダライトで代表されるアミノケイ酸塩、アルミン酸酸塩において見られるが、亜鉄酸塩ではこれが初めてである。

$BaFe_4O_7$ の六方晶系に属する空間群 $P6_3/m$ のものは岡本らによりその結晶構造が明らかにされているが、本研究では新たに空間群 $P\bar{3}1C$ に属するポリタイプを見い出した。格子定数は前者 $P6_3/m$ と殆んど同じの a=5.167, c=13.812Å である。結晶構造はいずれも酸素4配位、6配位の Fe が同数存在し、Feの八面体配位は稜共有で1枚の層を形成しており、この層は2個の Fe の四面体配位の頂点共有により連結されている。Ba^{2+} はこの八面体配位のFeの層と、それを連結する4面体配位の Fe の間にやはり閉じ込められている。

これらの3種のバリウムフェライトに共通する特色は、いずれも陽イオンやクラスターが亜鉄酸イオンの縮合状態がつくり出す層間あるいは網目構造の中に閉じ込められていることである。$Ba_4Fe_9O_{20}H_6$ は6配位のFeが主であって層状構造を、$Ba_8Fe_{13}O_{30}H_6$ は4配位のFeが3次元の網目構造を、$BaFe_4O_7$ はこれらの中間状態の結晶構造をとる。両性イオンである Fe^{3+} は亜鉛酸の縮合が進むにつれ6配位より4配位を好むようになる。したがって亜鉄酸イオンの縮合状態の理想形はケイ酸塩において見られると同様、酸素4配位の3次元網目構造であると結論される。

論文の審査結果の要旨

水熱合成バリウムフェライトの結晶構造と題する論文はオートクレーブ中において合成された新しいバリウムフェライトの3種のものの結晶構造をX線回折手段により解析し、その結果、それらの化学組成を種々の機器分析の手段を併用して決定した結果をまとめたものである。

これまでに電子結晶材料として合成されたフェライトは焼成または高温における結晶成長の技術によって得られたものであって、水熱合成によって確実な結晶相のフェライトが得られたという報告は極めて乏しかった。それは主として単一生成物が得られにくく、種々の混合物として合成されるため、

化学組成、結晶相の同定をも困難にしていた。

北浜君は種々の合成条件を検討し、中でももっとも確実に、しかも比較的多量に得られる偽六方晶の結晶相の同定を行い、この結晶構造を解析した。この際、解析法を従来の常法をいく分変えた変形パタソン解析の方法を案出して重原子の位置座標を決定した。赤外吸収、熱重量分析、蛍光X線分析を併用し、この結晶相が単斜晶系に属するもので、その化学組成が $Ba_4Fe_9O_{20}H_6$ であることを明らかにした。これはフェリ磁性の物質である。

次いで、僅か 0.1mg にみたない数個の立方晶の結晶構造を解析し、この概略組成を電子プローブマイクロアナライザーにより求め、赤外吸収を併用して $Ba_8Fe_{13}O_{30}H_6$ の化学組成であることを知った。これはメスバウアスペクトルにより室温で反強磁性であることがわかった。

さらに、六方両錐の結晶構造の解析を行い、これまで、この結晶相は粉末X線図形の一致から $BaFe_4O_7$ と同一結晶構造と見なされていたものを同質二形の関係にあるものと決定した。この結晶構造解析にあたっては双晶のままでの解析を余儀なくさせられたため、解析法についてこの場合も常法の改良を行い、解析に成功した。

以上3種の結晶相の構造はこれまでにフェライトには見られず、またフェライト以外の物質にも同形関係のものが全く知られていない新しい構造型のものである。結晶構造解析の方法に新しいやり方を導入したために複雑な組成の新しい構造型の存在を高い解析精度で確かめたことは高く評価されるべきである。

このように、水熱合成バリウムフェライトの新しい3種の結晶相の構造を明らかにすることにより水熱条件そのものの検討が行なえる端緒が得られた。その考察、推論により、かって偶然生成と見られた立方相も確実にかなりの量を合成することにも成功し、水熱合成の機構解明にも役立てた。

よって、北浜君の論文は理学博士の学位論文として十分に価値あるものと認められる。