

【 25 】

氏名	山 本 直 一 やま もと なお いち
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 博 第 155 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学位論文題目	<b>The formation and the magnetic Properties of ferric Oxide, ferric Oxyhydrates and their fine Particles</b> (酸化鉄, オキシ水酸化鉄及びこれら微粒子の生成と磁性)
論文調査委員	(主 査) 教授 高田利夫 教授 可知祐次 教授 高木秀夫 教授 辻川郁二

論 文 内 容 の 要 旨

鉄塩水溶液から沈殿反応で得られるオキシ水酸化鉄には、結晶構造の異なる3つの異性体 $\alpha$ -、 $\beta$ -、および $\gamma$ -FeOOHがある。これらは化学的に高純度でかつ適当な粒度に単離合成することが非常に困難であった。そのため種々の物理的性質、たとえばその磁氣的性質については不明な点が多かった。

申請者は、まずオキシ水酸化鉄の3種の異性体 $\alpha$ -、 $\beta$ - および $\gamma$ - FeOOHの磁気構造を決定するにあたって、これら化合物をそれぞれ化学的に高純度でかつ磁性に微粒子効果が入らない大きさの粒度のものを単離合成することに努力した。すなわち、まず鉄塩水溶液からの沈殿反応について基礎的かつ系統的な検討を加え、その結果、磁性の検討に耐え得る試料を作成し、次にこれらの磁性の検討を帯磁率の測定とMössbauer効果の測定によって行なっているが、前者の測定では、いずれの化合物も帯磁率の温度依存性がほとんどなく、後者によって初めてその内部磁場およびNéel点を決定することができた。その測定結果は $\alpha$ -、 $\beta$ -および $\gamma$ -FeOOHは、いずれも反強磁性体であり、Néel点はそれぞれ400°K、273°K、および50°Kであることを見出している。次にそのスピン容易軸の決定については、試料が粉末であるが、その粒子はいずれも短冊状の形態をしているので、これを水中懸濁液中で徐々に沈降させ、これを加圧して結晶軸を揃えた試料を作る方法を見出し、この試料について Mössbauer 効果の測定を行ない、観察されたピークの相対強度からスピン容易軸の方向を決定している。その結果スピン容易軸はいずれもC軸方向にあることを見出している。

次に $\alpha$ -FeOOH微粒子の主としてNéel 点に及ぼす粒度の影響を検討している。このために粒度分布の幅が狭い種々の粒度の $\alpha$ -FeOOH試料の作成方法を検討し、数種の粒度の試料を作成した。これらのNéel 点を Mössbauer 効果の内部磁場の温度依存性および帯磁率の温度変化より決定している。その結果、粒子の大きさが減少するにつれてNéel点は低温側へ移動し、測定した試料の中で最も小さな、長軸が約2000Åのものでは bulK のそれに対し 35°C 低い Néel 点をもつことを見出している。

さらに磁性に対する微粒子効果を検討するために $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の磁気変態点に及ぼす微粒子効果について検

討を加えている。 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ は254°Kに通常Morin点と呼ばれる磁気変態点が存在し、これより高温側ではスピンはC面内に、低温側ではC軸方向に向いているが $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の粒子の大きさが小さくなるとこの磁気変態点が低温側へ移動することを実験的に見出し、これを詳細に検討するために、粒度分布の幅が狭い種々の粒度の $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子を鉄塩水溶液から沈殿反応で調製した。これら試料のMorin点は粒度が小さくなるに従って低下し、1000Åの微粒子ではbulkに比して約80°C低下する。またこれと平行して $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ のunit cellが微粒子になるに従ってa軸、c軸の両方とも伸びていることを見出した。磁気変態点がヘリウム温度以下になるような試料では通常の $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ と比較して約0.5%程度の伸びがある。以上の実験事実およびArtmannらによる理論と併せ考え、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の磁気変態点の移動は粒子の大きさの減少が格子定数の変化をもたらし、その結果引き起こされたものであると推論している。

参考論文6編のうち3編は、主論文の端緒となったものであり、他の3編は、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の超常磁性についてMössbauer効果を用いて観測したものと、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の粒子形態と磁性の関係を実験的に検討したもの、および鉄塩溶液から合成した新しい塩基性硫酸鉄について、その物性を測定したものである。

### 論文審査の結果の要旨

水酸化鉄の1種類であるオキシ水酸化鉄には、結晶構造の異なる3種の異性体 $\alpha$ -、 $\beta$ -、および $\gamma$ - $\text{FeOOH}$ がある。これらの磁性については、1、2興味ある報告が出されているが、なおほとんど未解決であった。その理由は、これらの化合物を化学的に高純度かつ適当な粒度のものを単離合成することが困難であったのと、合成の際、微粒子しか得られないため、その物理的性質に微粒子効果が現われるためであった。

これらに対して、申請者はまず $\alpha$ -、 $\beta$ - および  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$ を化学的に高純度かつ磁性に微粒子効果が入らない大きさの粒度の試料を単離合成するために、まず第一に鉄塩水溶液からの沈殿反応について基礎的かつ系統的な検討を加えたその結果、これらの目的にかなった試料を合成することに成功し、これら試料を用いてその磁気構造を検討している。

これらの試料について、まず帯磁率の測定を行なった。その結果、帯磁率の温度依存性はほとんど認められず、さらにMössbauer効果の測定によればこれら物質はいずれも反強磁性体であり、そのNéel点はそれぞれ400°K、273°K および 50°Kであることを確認した。次に申請者は、これらの試料は粉末であるが、いずれも短冊状の形態をしているので、これを水中懸濁液中で徐々に沈降させ、さらに加圧することによって結晶軸を揃えた試料を作ること成功した。この試料を用いてMössbauer効果測定により観察されたピークの相対強度からスピン方向を決定し、スピン軸はいずれもC軸方向にあることを決定している。

次に申請者は、これらの物質の磁性に対する微粒子効果について検討しているが、このため粒度分布が狭い、粒度の異なった数種の試料を作成し、そのNéel点をMössbauer法によって測定し、微粒子になるほどNéel点が低温側へ移動することを見出し、これについて考察を加えている。

さらに磁性に及ぼす微粒子効果に関して、 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の通常Morin点と呼ばれる磁気変態点に及ぼす微

粒子効果の検討を行なっている。このため、粒度分布の幅の狭い種々の粒度の  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  微粒子を水溶液からの沈殿反応によって調製し、Morin 点測定の結果、微粒子になるほど Morin 点が低下することを見出した。一方において微粒子になるほど格子定数が膨張することを見出し、Morin 点の低下は格子定数の膨張によると推論している。

また参考論文 6 編のうち 3 編は主論文の研究の端緒となったものであり、他の 2 編は  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  微粒子の超常磁性に関し Mössbauer 法により興味ある知見を得たもの、および塩基性硫酸鉄の磁性に関するもの 1 編であって、いずれも貴重な成果をあげている。

以上のごとく、申請者の研究は、 $\alpha$ -、 $\beta$ -、および  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$  について磁性の測定に耐えるに十分な試料を合成し、その磁気構造を巧妙な手段で決定し、さらにこれらの微粒子および  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  微粒子の磁性に及ぼす微粒子効果を合成した種々の粒度の微粒子について測定し、実験的に新たな知見を得ている点は、この分野における今後の研究の進歩に貢献するところが少なくない。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。