

氏 名	大 島 弘 歳 おおしま ひろとし
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 1127 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 1 月 23 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	マグネシウム複酸化物および関連化合物の欠陥構造と物性に関する研究

(主 査)
論文調査委員 教授 功 刀 雅 長 教授 神 野 博 教授 吉 沢 四 郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、 $\text{MgO-V}_2\text{O}_5\text{-VO}_2$ 系の複酸化物及び関連酸化物について、その構造及び磁気特性、密度などの物性を調べ、構造と物性との関係を究明した研究の結果をまとめたものであって、緒論本文 6 章及び総括からなっている。

緒論では、研究の目的、意義及び固体材料の構造欠陥の概要を述べ、研究の方針を明らかにしている。

第 1 章では、まず本研究に共通して用いた各種の実験方法について述べている。すなわち、(1)固体試料の焼成温度の制御、混合ガス雰囲気中の酸素分圧の制御、炉心管下部に取付けられた冷却器による試料の急冷法などについての操作条件、(2)状態分析として酸化法による組成分析、粉末 X 線回折法による構造解析の方法、(3)さらに物性解析として磁化率及びメスbauer効果による磁気特性の測定などについて述べている。

第 2 章では、 $\text{MgO-V}_2\text{O}_5\text{-VO}_2$ 系の 1200°C における相平衡について調べている。その結果、この系の相平衡は (1)スピネル固溶体 $\text{Mg}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{O}_4$ と MgO との二相共存領域、(2)スピネル複合固溶体 $z\text{VO}_y\text{Mg}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{O}_4$ の単相存在領域、(3)スピネル複合固溶体と VO_y との二相共存領域の三つの領域から成っていることを明らかにしている。

第 3 章では、前章で述べた $\text{MgO-V}_2\text{O}_5\text{-VO}_2$ 系のスピネル固溶体及びスピネル複合固溶体を合成し、その構造を解明し、さらに磁気特性を究明している。すなわち、これらスピネル固溶体の組成と格子定数との関係、酸素分圧と V^{4+} の濃度との関係などから、固溶体の Mg^{2+} 、 V^{4+} などの陽イオン分布状態を明らかにしている。次いでスピネル固溶体 $\text{Mg}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{O}_4$ ($x=1.0\sim 0.6$) について $4\sim 60^\circ\text{K}$ の温度範囲で磁化率を測定し、その値は x 値の減少とともに減少し、また $x=1.0$ で 25°K であるネール点は低温側にずれ、 $x=0.6$ で消滅することを明らかにしている。また $100\sim 300^\circ\text{K}$ の温度範囲においても同様な測定を行い、 $x=0.6$ において磁気特性の組成依存性に異常性が示されることを確め、スピネル固溶体の構造欠陥について論じている。さらにスピネル複合固溶体についても磁化率を測定し、その磁気特性は上記スピ

ネル固溶体のそれと類似していることを確めている。

第4章では、酸化バナジウム(Ⅲ)の不定比化合物について、その構造及び磁気特性などを究明している。その結果、組成と密度、格子定数などとの関係から、不定比欠陥の型は陽イオン空孔型であり、欠陥の増加とともに結晶格子が収縮することなどを結論している。また、磁気特性については、 $X=0$ ではネール点は 180°K であるが、 X の増加にともなって低温側にずれ、 $X=0.03$ で消滅することなどを明らかにし、磁気特性と構造との関係を論じている。

第5章では、スピネル MgV_2O_4 の生成反応の中間過程で生成する過渡的化合物の構造及び磁気特性を究明している。粉末X線回折法を用い過渡的化合物の状態分析を行い、 $\text{MgV}_{2-x}\text{O}_{4-(3/2)x}$ で表わされる化合物が生成することを確認している。また、この中間生成物の特徴として(1)低温、短時間の焼成体では格子の乱れが顕著であり、(2)低温、長時間の焼成体は格子定数が小さいこと、(3)高温、長時間の焼成体では格子定数は平衡値を示すことなどを明らかにしている。磁気特性については $4\sim 200^{\circ}\text{K}$ の温度範囲で磁化率を測定し、ネール点として 25°K のほかに 145°K の値を示す化合物も存在することを認め、さらに種々の温度でメスバウワースペクトルを求め、構造不整と磁氣的相互作用との関連について論じている。

第6章では、共沈法で湿式合成したランタンオルソフェライトの構造及び磁気特性などを究明している。その結果、(1)共沈水酸化物を 1100°C 以上で焼成すると完全なペロブスカイト構造が得られる。(2) 1000°C 以下の低温焼成試料は $\text{La}_{0.963(1-x)}\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}_{2.945(1-x)}$ で示される化合物である。(3)磁化率、ネール点などは試料の焼成温度によって著しく変化し、それらは構造の不完全性と密接な関係があることなどを認めている。

総括では、以上の結果をまとめて記述し、結論を述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は $\text{MgO-V}_2\text{O}_3\text{-VO}_2$ 系の複酸化物及び関連酸化物について、その構造及び磁気特性などについて究明し、構造と物性との関係を明らかにしたものであって、その主な成果は次の通りである。

(1) $\text{MgO-V}_2\text{O}_3\text{-VO}_2$ 系の 1200°C における相平衡は、スピネル固溶体 $\text{Mg}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{O}_4$ と MgO との二相共存領域、スピネル複合固溶体 $z\text{VO}_y\text{-Mg}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{O}_4$ の単相存在領域及びスピネル複合固溶体と VO_y との二相共存領域の三つの領域からなっていることを明らかにしている。

(2) 上記のスピネル固溶体及びスピネル複合固溶体を合成し、これらスピネル固溶体の組成と格子定数との関係、酸素分圧と V^{4+} の濃度との関係などから、固溶体の Mg^{2+} 、 V^{4+} などの陽イオンの分布状態を明らかにし、次いでスピネル固溶体 $\text{Mg}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{O}_4$ ($X=1.0\sim 0.6$) について $4\sim 60^{\circ}\text{K}$ の温度範囲で磁化率を測定し、その値は X の減少とともに減少し、また $X=1.0$ では 25°K であったネール点も低温側にずれ $X=0.6$ で消滅することを明らかにしている。 $100\sim 300^{\circ}\text{K}$ の範囲においても同様な測定を行ない $X=0.6$ において磁気特性の組成依存性に異常性が示されることを確かめ、スピネル固溶体の構造欠陥について論じている。さらにスピネル複合固溶体の磁気特性はスピネル固溶体のそれと類似していることを確かめている。

(3) 酸化バナジウム(Ⅲ)の不定比化合物の構造は陽イオン空孔型であり、欠陥の増加とともに格子が収縮すること、磁気特性としてネール点は不定比欠陥の増加とともに低温側にずれることなどを明らかに

している。

(4) スピネル MgV_2O_4 の生成反応の中間過程で生成する過渡的化合物は $\text{MgV}_{2-x}\text{O}_{4-(3/2)x}$ であり、その焼成条件と格子の乱れとの関係を確認、さらに磁気特性を明らかにしている。

(5) 共沈法で湿式合成したランタンオルソフェライトについて、共沈水酸化物を1100℃以上で焼成すると完全なペロブスカイト構造のものが得られるが、1000℃以下の低温焼成条件では不定比化合物が生成し、その磁化率、ネール点などは試料の焼成温度によって著しく変化し、その構造の不完全性と密接な関係があることなどを認めている。

以上要するに、この論文は $\text{MgO-V}_2\text{O}_5\text{-VO}_2$ 系の複酸化物及び関連酸化物について、その構造及び磁気特性などを調べ、構造の欠陥と物性との関係を明らかにし、多くの有益な知見を得たものであって、学術上、實際上貢献するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。