

氏 名	市 田 敏 郎
	いち だ とし お
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 435 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 5 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	Studies on the Thermal Decomposition Products of Hexavalent Iron Compounds (6 価の鉄化合物の熱分解生成物に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 高 田 利 夫 教 授 可 知 祐 次 教 授 辻 川 郁 二

論 文 内 容 の 要 旨

申請論文は、6 価の鉄化合物 K_2FeO_4 、 $SrFeO_4$ および $BaFeO_4$ を大気中および酸素中で加熱した際、酸素を熱解離して生成する化合物について、メスバウワー法で鉄の価数を測定するとともに、X線や磁気測定などにより、構造と磁性を明らかにしたものであって、6 価の鉄化合物が熱分解する際、どのような原子価の化合物が生成するかという問題や生成物として予想される $BaFeO_x$ および $SrFeO_x (2.5 \leq x \leq 3.0)$ 相は平衡相の種類や物性に未解決の問題を残している点を解明しようとしたものである。

まず、申請者は Fe^{6+} を含む上記三種の化合物を化学的に高純度で合成し、これを出発物として、大気中および 1,500 気圧以下の各種酸素分圧下で 1,200 °C 以下の各種温度を加熱し、得られた生成物について検討を加え、下記の結果を得ている。

K_2FeO_4 については大気中 200 °C 以下で加熱して得られる生成物は X 線的に非晶質であるが、メスバウワー法によれば鉄は明らかに 3 価であり、 Fe^{5+} や Fe^{4+} は分解過程で検出されなかった。250 °C 以上では $KFeO_4$ が生じた。また、各種酸素圧下でも生成物は上記と同じであることを認めている。なお、 $KFeO_4$ は反強磁性体で Néel 点は 983 ± 10 °K で従来報じられた鉄化合物中最も高いものであるが、この原因は構造から容易にうなずけるものとしている。

$BaFeO_4$ については、0.2~1,500 気圧の酸素圧、1,200 °C 以下の各種条件で加熱した際の生成物は、組成はいずれも $BaFeO_x (2.5 \leq x \leq 3.0)$ であるが、従来見出されていた六方晶、三斜晶の二相のほかに 1,000 °C 以下の低温で、新たな二相が生成することを見出している。新相の一つは正方晶系に属し、 $BaFeO_{2.61 \sim 2.71}$ の組成をもち、 225 ± 10 °K に Néel 点をもつ反強磁性体である。今一つの相は結晶系を決めることはできなかったが、対称性は正方晶より低く、鉄は 3 価である点から組成は $BaFeO_{2.5}$ であり、 893 ± 10 °K に Néel 点をもつものである。なお、六方晶、三斜晶についてもメスバウワー法により鉄の価数と磁性を明らかにしている。次にこれらの相が安定相かどうかの検討を行なった結果六方晶と三斜晶の相変態は可逆的であるが、正方晶 $\rightarrow$ ($BaFeO_{2.5}$ 相) $\rightarrow$ 六方晶の変態は、矢印の方向のみ起こることを見出した。し

かし後者の変態は短時間で完了し、また二種の新相は生成条件が明確であり、その温度と酸素分圧に関する生成領域も不明確さが無い点から、これら二相は安定相と考えられるとしている。またこれら二相が見出されなかったのは、この相の安定領域は $1,000^{\circ}\text{C}$ 以下の低温であり、このような低温では拡散速度がおそく、これらの相を見出し得なかったと考えられる。一方本法で初めて見出し得たこれらの相の生成機構に関して考察を加え、これらの諸点から新相が安定相であると考えられるとしている。

SrFeO_4 については大気中 300°C 以下で加熱した生成物はX線的には非晶質であるが、メスバウワー法によれば鉄は3価のみを含んでいる。 400°C 以上で加熱した場合は、生成物は $\text{SrFeO}_x (2.5 < x < 3.0)$ 相でペロブスカイト構造をもち、 $400^{\circ}\sim 650^{\circ}\text{C}$ で立方晶、 700°C 以上で正方晶に歪む。いずれも Fe^{3+} と Fe^{4+} を含むが、立方晶では Fe^{4+} は加熱温度とともに増加し、正方晶では Fe^{3+} は2種類のサイトが存在する事実のほか種々の知見を得ている。 SrFeO_4 を $50\sim 500$ 気圧の酸素圧で $300\sim 900^{\circ}\text{C}$ で加熱した際の生成物は立方晶系のペロブスカイト相であり、メスバウワー法および格子常数の測定から Fe^{3+} と Fe^{4+} の比を求めこれから SrFeO_x の x を算出し、これと熱処理条件との関連を明らかにしている。

参考論文その1とその2は、主論文の実験の出発物である6価の鉄化合物の3種についてメスバウワー法および帯磁率の測定により、その磁性を明らかにしたものであり、その3と4は主論文中的 KFeO_2 相の物性を検討するため $\alpha\text{-NaFeO}_2$ および KFeO_2 を従来の固相間反応で合成し、メスバウワー法と帯磁率からその磁性を検討したものである。

論文審査の結果の要旨

Fe^{6+} は従来知られている鉄の価数中最も高くその化合物として KFeO_4 , BaFeO_4 および SrFeO_4 の3種類がある。これら化合物は一般に空気中で加熱すると酸素を解離し、低い価数の鉄化合物となるが、この際鉄の価数はどのように変化し、いかなる化合物が生成するかは興味ある問題である。この問題に関する既報の研究は加熱条件と生成物についての実験が不充分であり、また鉄の価数の判定や生成相の同定も疑問を残したものであった。これに対して申請者は加熱条件と生成物の関連については、 $1,500$ 気圧以下の各種酸素分圧下で $1,200^{\circ}\text{C}$ 以下の各種加熱条件を広範かつ系統的に選んで検討し、一方相の同定や鉄の価数の判定にはX線、帯磁率の測定のほか、特にメスバウワー法が固体試料中の鉄の価数や磁性を容易に知りうる利点に注目し、これを駆使して、生成相の検討を行なったものである。その結果、既報の結果に比し充分信頼に足る種々の新しい知見を得ているが、その中で主なものを以下に掲げる。

K_2FeO_4 を空気あるいは酸素中で加熱すると、約 200°C 以下ではX線的には非晶質であるが、メスバウワー法で3価のみと判断される鉄化合物が生成し、約 250°C 以上では Fe^{3+} の KFeO_2 が生成することを確認して、既報で Fe^{5+} や Fe^{4+} の化合物が生成するとする推論を否定している。なお、 KFeO_4 は Néel 点が $983\pm 10^{\circ}\text{K}$ と鉄化合物で従来報告されたものの中最も高いものであることを見出し、考察を加えているが、無理なくうなずけるものである。

BaFeO_4 については各種酸素圧下で各種加熱条件での生成物を検討しているが、生成物は $\text{BaFeO}_x (2.5 \leq x \leq 3.0)$ 相であり、この相で従来見出されていた六方晶、三斜晶のほか新たな二相が $1,000^{\circ}\text{C}$ 以下で平衡相として存在することを見出している。新相の一つは正方晶で Fe^{3+} と Fe^{4+} を含み、 $225\pm 10^{\circ}\text{K}$ に

Néel 点をもち、反強磁性体であり、今一つ相は結晶系は決定できなかったが、対称性は正方晶より低い結晶系に属し、メスバウワー法から鉄は3価のみで組成は $\text{BaFeO}_{2.5}$ であるとしている。次いでこの2相が平衡相かどうかについて各種熱処理を行ない、酸素圧と加熱温度の相図でそれぞれの安定な領域を定めるとともに他の相との相変態の検討を行なっている。さらに従来この相が見出されなかったのは、これらの相の安定領域は $1,000^\circ\text{C}$ 以下であって、このような低温では拡散速度がおそく、これらの相が見出し難かったためと考えられるが、一方本法によってこの相が生成された機構についても考慮を加えており、これらを総合して、新相は安定相であるとしているが、この事実はこの種化合物の低温安定相を見出す上に貴重な示唆を与えるものと考えられる。

SrFeO_4 の場合は大気中では 300°C 以下で3価の鉄を含むX線的に非晶質の生成物が生じ、 400°C 以上ではペロブスカイト構造の SrFeO_x ($2.5 < x < 3$) 相が得られるが、 600°C までは立方晶、 700°C 以上では正方晶に歪むことを見出し、いずれも Fe^{3+} と Fe^{4+} を含むが、この比と熱処理条件の関係を明らかにしている。50~500気圧の酸素分圧下で加熱した場合生成相は立方晶系のペロブスカイト相であって、 Fe^{3+} と Fe^{4+} の比を測定し、 SrFeO_x の x と熱処理条件の関係を明らかにしているが、この結果は既報のものとは異なる興味あるものである。

参考論文その1と2は上記の6価の鉄化合物についてメスバウワー法などによりその磁性を検討し、その3と4は KFeO_2 および NaFeO_4 を従来の固相間反応で合成し、その磁性を検討したものであって、いずれも貴重な結果を得ている。

以上、主論文、参考論文を通じ、申請者の固体化学、固体物性などの関係分野への寄与は充分評価に値するものがあり、かつ、申請者は充分な研究能力と学識を有するものと判断される。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。