論 文

ゲルマニウムスピネルの研究 (第3報)

広田一男*・井上智弘・持田統雄・大塚 淳

(横浜国立大学工学部物質工学科, 240 横浜市保土ヶ谷区常盤台 156)
 (* 而至歯科工業(株), 174 東京都板橋区蓮沼町 76-1)

Study of Germanium Spinel (Part 3)

Kazuo HIROTA*, Tomohiro INOUE, Norio MOCHIDA and Atsushi OHTSUKA

(Division of Materials Science and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Yokohama National University, 156, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi 240
 * G-C Dental Industrial Co., 76-1, Hasunuma-cho, Itabashi-ku, Tokyo 174)

The cation distribution in Co_2GeO_4 - CoM_2O_4 and Co_2GeO_4 - Co_2RO_4 systems (Co-I group), and in Ni_2GeO_4 - NiM_2O_4 and Ni_2GeO_4 - Ni_2RO_4 systems (Ni-I group), where $M = \text{Al}$ or Cr , and $R = \text{Sn}$ or Ti , has been studied by lattice constant variation, reflectance spectra and pattern fitting method of X-ray diffraction diagrams. The cation distribution in $\text{Co}_{1.2}\text{Zn}_{0.8}\text{GeO}_4$ - $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{M}_2\text{O}_4$ and $\text{Co}_{1.2}\text{Zn}_{0.8}\text{GeO}_4$ - $\text{Co}_{1.2}\text{Zn}_{0.8}\text{RO}_4$ (Co-II group), and in $\text{Ni}_{1.2}\text{Zn}_{0.8}\text{GeO}_4$ - $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{M}_2\text{O}_4$, $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{1.2}\text{GeO}_4$ - $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{1.2}\text{RO}_4$ (Ni-II group), where $M = \text{Al}$ or Cr , and $R = \text{Sn}$ or Ti , has also been studied. These results are summarized as follows.

(1) Spinel type solid solutions with the 6-coordinated sites occupied by Ge^{4+} ions are formed over the entire ranges of Co-II and Ni-II groups.

(2) In the Cr-, Al- and Sn-systems of Co-I and Ni-I groups, no spinel type solid solutions near Co_2GeO_4 and Ni_2GeO_4 compositions are observed. But in the Ti-system of Co-I and Ni-I groups, spinel type solid solutions in which Ti^{4+} ions are substituted for Ge^{4+} ions in the 4-coordinated sites are formed. In the composition range near the other end members of CoAl_2O_4 , CoCr_2O_4 , Co_2TiO_4 and Co_2SnO_4 (Co-I group), spinel type solid solutions in which Ge^{4+} occupy the 6-coordinated sites are formed over the wide range. In the composition range near the end members of NiCr_2O_4 or NiAl_2O_4 (Ni-I group), spinel type solid solution are formed over narrow range. The cation distributions in the spinel type solid solutions were accounted for by the site preference of cations and Pauling's electrostatic valence rule. We proposed that this rule is one of the most important factors for determining the cation distribution in the spinel structure.

[Received November 2, 1989; Accepted May 24, 1990]

Key-words : Co_2GeO_4 , Ni_2GeO_4 , Spinel solid solution, Cation distribution, Pattern fitting method, Pauling's electrostatic valence rule

1. 緒 言

著者らはゲルマニウムを含むスピネル型固溶体について系統的な研究を行ってきた¹⁾⁻²⁾.

その中で Co_2GeO_4 - Mg_2GeO_4 - Zn_2GeO_4 系及び Ni_2GeO_4 - Mg_2GeO_4 - Zn_2GeO_4 系の二つの3成分系において、 Co_2GeO_4 及び Ni_2GeO_4 付近には Ge^{4+} が4配位サイトを占めるノーマル型のスピネル型固溶体が、 $\text{Co}_{1.2}\text{Zn}_{0.8}\text{GeO}_4$ 及び $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{1.2}\text{GeO}_4$ 付近には Ge^{4+} が6配位サイトを占めるインバース型のスピネル型固溶体がそれぞれ生成し、これら両系では Ge^{4+} が4配位と6配位を同時に占めることはないことを明らかにした²⁾.

今回は、ゲルマニウムを含むスピネル型固溶体に関する研究の一環として、ノーマル型及びインバース型の2-4ゲルマニウムスピネルに対し、3価又は4価の陽イオンを置換した系をとりあげた。まず、ノーマル型の

2-4ゲルマニウムスピネルである $\text{Ge}[\text{Co}_2]\text{O}_4$ 及び $\text{Ge}[\text{Ni}_2]\text{O}_4$ ²⁾⁻⁸⁾ ([] は6配位サイトを示す) に対し、スピネル型化合物の中で6配位選択性を示す Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} をそれぞれ置換した。すなわち、Co-I群として、 Co_2GeO_4 - CoM_2O_4 ($M = \text{Al}$ or Cr), Co_2GeO_4 - Co_2RO_4 ($R = \text{Ti}$ or Sn), Ni-I群として Ni_2GeO_4 - NiM_2O_4 ($M = \text{Al}$ or Cr), Ni_2GeO_4 - Ni_2RO_4 ($R = \text{Ti}$ or Sn) の各系について実験した。

同様にインバース型の陽イオン分布を示す²⁾ $\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}[\text{CoGe}]\text{O}_4$ 及び $\text{Zn}[\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Ge}]\text{O}_4$ を端成分とし、同様のイオンによる置換を試み、Co-II群として $\text{Co}_{1.2}\text{Zn}_{0.8}\text{GeO}_4$ - $\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{M}_2\text{O}_4$ 系 ($M = \text{Al}$ or Cr), $\text{Co}_{1.2}\text{Zn}_{0.8}\text{GeO}_4$ - $\text{Co}_{1.2}\text{Zn}_{0.8}\text{RO}_4$ 系 ($R = \text{Ti}$ or Sn), Ni-II群として $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{1.2}\text{GeO}_4$ - $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{M}_2\text{O}_4$ 系 ($M = \text{Al}$ or Cr), $\text{Ni}_{1.2}\text{Zn}_{0.8}\text{GeO}_4$ - $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.8}\text{RO}_4$ 系 ($R = \text{Ti}$ or Sn) の各系につ

Table 1. Classification of each system and condition of synthesis of specimens of each group.

Group	System Name	Definition of x	Condition of Synthesis
Co-I	Al System	$\text{Co}_{(2-x)}\text{Ge}_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4$	1200°C, 24hrs (in air)
	Cr System	$\text{Co}_{(2-x)}\text{Ge}_{(1-x)}\text{Cr}_2\text{O}_4$	1400°C, 18hrs (in air)
	Ti System	$\text{Co}_2\text{Ge}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_4$	1500°C, 18hrs (in air)
	Sn System	$\text{Co}_2\text{Ge}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_4$	
Ni-I	Al System	$\text{Ni}_{(2-x)}\text{Ge}_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4$	1400°C, 18hrs (in air)
	Cr System	$\text{Ni}_{(2-x)}\text{Ge}_{(1-x)}\text{Cr}_2\text{O}_4$	1500°C, 18hrs (in air)
	Ti System	$\text{Ni}_2\text{Ge}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_4$	
	Sn System	$\text{Ni}_2\text{Ge}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_4$	
Co-II	Al System	$\text{Co}_{(1.2-0.6x)}\text{Zn}_{(0.8-0.4x)}\text{Ge}_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4$	1200°C, 24hrs (in air)
	Cr System	$\text{Co}_{(1.2-0.6x)}\text{Zn}_{(0.8-0.4x)}\text{Ge}_{(1-x)}\text{Cr}_2\text{O}_4$	1300°C, 24hrs (in air)
	Ti System	$\text{Co}_{1.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Ge}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_4$	1400°C, 18hrs (in air)
	Sn System	$\text{Co}_{1.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Ge}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_4$	1500°C, 18hrs (in air)
Ni-II	Al System	$\text{Zn}_{(1.2-0.6x)}\text{Ni}_{(0.8-0.4x)}\text{Ge}_{(1-x)}\text{Al}_2\text{O}_4$	1200°C, 24hrs (in air)
	Cr System	$\text{Zn}_{(1.2-0.6x)}\text{Ni}_{(0.8-0.4x)}\text{Ge}_{(1-x)}\text{Cr}_2\text{O}_4$	1300°C, 24hrs (in air)
	Ti System	$\text{Zn}_{1.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Ge}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_4$	1400°C, 18hrs (in air)
	Sn System	$\text{Zn}_{1.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Ge}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_4$	1500°C, 18hrs (in air)

いても実験を行った。

以上の16の系について粉末X線回折法による固溶領域と格子定数変化の検討、PFSR (Pattern Fitting Structure Refinement) 法による粉末X線精密構造解析、更に分光分析による Co^{2+} , Ni^{2+} の配位数の検討を通して、その構造を明らかにすることを目的として行った。

その結果、陽イオンの配位選択性ととも Pauling の静電原子価補償の概念¹⁰⁾が、スピネル型固溶体の陽イオン分布を決定する重要な因子であることが明らかとなったので報告する。

2. 実験

2.1 系の説明

端成分が Co_2GeO_4 の場合を Co-I 群, Ni_2GeO_4 の場合を Ni-I 群, $\text{Co}_{1.2}\text{Zn}_{0.8}\text{GeO}_4$ の場合を Co-II 群, $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{1.2}\text{GeO}_4$ の場合を Ni-II 群と総称し、またその群の中で置換した陽イオンに応じ Al 系, Cr 系, Ti 系, Sn 系と呼ぶこととする。

2.2 試料の調製

原料として、Al はその水酸化物を、Ni は塩基性炭酸塩を、そのほかの元素は酸化物を用いた。各系の組成は 20 mol% おきとしたが、必要に応じ、更に組成を 5 mol% おきまで細かく分けた。配合、湿式混合、乾燥後、表1の焼成条件で電気炉中で焼成後、放冷した。試料は各群ごとに3~4種の焼成時間で実験したが、考察は最も広い固溶領域が得られた 1400°C, 18 h の試料を中心に述べる。

2.3 X線分析

得られた試料については、理学電機製粉末X線回折装置ガイガーフレックスにより、Fe $K\alpha$ 線を用い、粉末

X線回折法で生成相を確認した。スピネル単一相が生成した試料について、純度 99.999% の Si 又は Ge を内部標準に用い、その格子定数の算出を行った (誤差 $\pm 0.001 \text{ \AA}$)。

2.4 PFSR (Pattern Fitting Structure Refinement) 法による精密構造解析

表2に示した試料について粉末X線回折図形から PFSR 法による精密構造解析を行った。

前述のX線回折装置により、Fe $K\alpha$ 線 (管電流 15 mA, 管電圧 30 kV) で測定した。 $2\theta = 20^\circ \sim 100^\circ$ 間を 0.05° 間隔でステップ走査し、計 1601 点について各 40 秒間のカウント数を強度データとした。解析プログラムは、丸茂ら¹¹⁾によって開発された [PFLS-M] を改良したものである。また原子散乱因子、異常分散の値は文献値¹²⁾によった。解析結果の妥当性は、信頼度因子 (R-profile) の大きさ、酸素パラメータと温度因子の計算値が合理的か否か、また、計算プロファイルと実測プロファイルとの一致の度合を目視で確認することにより、判定した。

スピネル化合物の陽イオン分布を決定する場合、陽イオン分布パラメータは厳密には (陽イオンの数-1) 個必要であるが、配位選択性等⁹⁾を根拠として、特定の陽イオンのサイトを固定し陽イオン分布パラメータを1個にして解析を進めた。固定した陽イオンは試料によって異なるが、原則的には、 Cr^{3+} , Sn^{4+} は 6 配位サイト、 Zn^{2+} は 4 配位サイトに固定している。各試料で固定した陽イオンと変化させた陽イオンについては、表2に陽イオン分布パラメータ d の定義式として示した。また、解析の途中で d 値が負になった場合、その後は、 $d=0$ として解析を進めた。

Table 2. Refined structures of spinel solid solutions by PFSR method.

a) Co-I Group							
Name	Sys.	x	a	u	d	R	Definition of d
A		0	8.318(1)	0.3737(11)	0.06(5)	12.13	$\text{Co}_d\text{Ge}_{1-d}[\text{Co}_{2-d}\text{Ge}_d]\text{O}_4$
B-1	Al	0.5	8.227(1)	0.3884(5)	0.23(1)	17.84	$\text{Co}_{0.5-d}\text{Ge}_{0.5}\text{Al}_d[\text{Co}_{1+d}\text{Al}_{1-d}]\text{O}_4$
B-2		0.5	8.227(1)	0.3883(5)	0.06(1)	17.84	$\text{Co}_{1-d}\text{Al}_d[\text{Co}_{0.5+d}\text{Ge}_{0.5}\text{Al}_{1-d}]\text{O}_4$
B-3		1.0	8.105(1)	0.3881(3)	0.06(1)	11.07	$\text{Co}_{1-d}\text{Al}_d[\text{Co}_d\text{Al}_{2-d}]\text{O}_4$
C-1	Cr	0.2	8.343(1)	0.3861(8)	0	5.37	$\text{Co}_{1-d}\text{Ge}_d[\text{Co}_{0.8+d}\text{Ge}_{0.8-d}\text{Cr}_{0.4}]\text{O}_4$
C-2		0.5	8.343(1)	0.3898(5)	0	12.41	$\text{Co}_{1-d}\text{Ge}_d[\text{Co}_{0.5+d}\text{Ge}_{0.5-d}\text{Cr}]\text{O}_4$
C-3		1.0	8.333(1)	0.3876(6)	0.00(7)	1.43	$\text{Co}_{1-d}\text{Cr}_d[\text{Co}_d\text{Cr}_{2-d}]\text{O}_4$
D-1	Ti	0.5	8.395(1)	0.3891(9)	0.17(5)	12.20	$\text{Co}_{1-d}\text{Ge}_d[\text{Co}_{1+d}\text{Ge}_{0.5-d}\text{Ti}_{0.5}]\text{O}_4$
D-2		0.6	8.406(1)	0.3836(10)	0.01(5)	19.71	$\text{Co}_{1-d}\text{Ge}_d[\text{Co}_{1+d}\text{Ge}_{0.4-d}\text{Ti}_{0.6}]\text{O}_4$
D-3		1.0	8.443(1)	0.3802(7)	0.01(4)	8.65	$\text{Co}_{1-d}\text{Ti}_d[\text{Co}_{1+d}\text{Ti}_{1-d}]\text{O}_4$
E	Sn	1.0	8.646(1)	0.3832(9)	0.03(1)	12.34	$\text{Co}_{1-d}\text{Sn}_d[\text{Co}_{1+d}\text{Sn}_{1-d}]\text{O}_4$
b) Ni-I Group							
Name	Sys.	x	a	u	d	R	Definition of d
F		0	8.223(1)	0.3754(6)	0	10.28	$\text{Ni}_d\text{Ge}_{1-d}[\text{Ni}_{2-d}\text{Ge}_d]\text{O}_4$
G	Al	1.0	8.050(1)	0.3805(3)	0.85(7)	10.30	$\text{Ni}_{1-d}\text{Al}_d[\text{Ni}_d\text{Al}_{2-d}]\text{O}_4$
H	Cr	0.8	8.314(1)	0.3899(3)	0.09(3)	1.07	$\text{Ni}_{1-d}\text{Ge}_d[\text{Ni}_{0.2+d}\text{Ge}_{0.2-d}\text{Cr}_{1.6}]\text{O}_4$
I-1	Ti	0.6	8.293(1)	*****	***	****	$\text{Ni}_{0.6+d}\text{Ge}_{0.4-d}[\text{Ge}_d\text{Ni}_{1.4-d}\text{Ti}_{0.6}]\text{O}_4$
I-2	Ti	0.6	8.293(1)	0.3775(5)	0	9.66	$\text{Ni}_d\text{Ge}_{0.4}\text{Ti}_{0.6-d}[\text{Ni}_{2-d}\text{Ti}_d]\text{O}_4$
c) Co-II Group							
Name	Sys.	x	a	u	d	R	Definition of d
J		0	8.345(1)	0.3875(5)	0.03(5)	11.03	$\text{Co}_{0.2-d}\text{Zn}_{0.8}\text{Ge}_d[\text{Co}_{1+d}\text{Ge}_{1-d}]\text{O}_4$
K	Al	1.0	8.098(1)	0.3887(3)	0.05(1)	7.47	$\text{Co}_{0.6-d}\text{Al}_d\text{Zn}_{0.4}[\text{Co}_d\text{Al}_{2-d}]\text{O}_4$
L-1	Cr	0.5	8.338(1)	0.3873(5)	0	12.66	$\text{Co}_{0.4-d}\text{Ge}_d\text{Zn}_{0.6}[\text{Co}_{0.5+d}\text{Ge}_{0.5-d}\text{Cr}]\text{O}_4$
L-2		1.0	8.328(1)	0.3873(3)	0	8.94	$\text{Co}_{0.6-d}\text{Cr}_d\text{Zn}_{0.4}[\text{Co}_d\text{Cr}_{2-d}]\text{O}_4$
M-1	Ti	0.5	8.395(1)	0.3877(6)	0	9.68	$\text{Co}_{0.2-d}\text{Ge}_d\text{Zn}_{0.8}[\text{Co}_{1+d}\text{Ge}_{0.5-d}\text{Ti}_{0.5}]\text{O}_4$
M-2		1.0	8.446(1)	0.3896(5)	0	7.45	$\text{Co}_{0.2-d}\text{Ti}_d\text{Zn}_{0.8}[\text{Co}_{1+d}\text{Ti}_{1-d}]\text{O}_4$
N	Sn	1.0	8.647(1)	0.3811(9)	0	14.02	$\text{Co}_{0.2-d}\text{Sn}_d\text{Zn}_{0.8}[\text{Co}_{1+d}\text{Sn}_{1-d}]\text{O}_4$
d) Ni-II Group							
Name	Sys.	x	a	u	d	R	Definition of d
O		0	8.309(1)	0.3878(5)	0	7.88	$\text{Zn}_{1-d}\text{Ge}_d[\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2+d}\text{Ge}_{1-d}]\text{O}_4$
P	Al	1.0	8.075(1)	0.3867(3)	0.40(1)	7.40	$\text{Ni}_{0.4-d}\text{Al}_d\text{Zn}_{0.6}[\text{Ni}_d\text{Al}_{2-d}]\text{O}_4$
Q-1	Cr	0.5	8.317(1)	0.3863(5)	0	1.75	$\text{Ni}_{0.1-d}\text{Ge}_d\text{Zn}_{0.9}[\text{Ni}_{0.5+d}\text{Ge}_{0.5-d}\text{Cr}]\text{O}_4$
Q-2		1.0	8.317(1)	0.3887(14)	0	1.90	$\text{Ni}_{0.4-d}\text{Cr}_d\text{Zn}_{0.6}[\text{Ni}_d\text{Cr}_{2-d}]\text{O}_4$
R-1	Ti	0.5	8.366(1)	0.3877(6)	0	9.68	$\text{Ge}_d\text{Zn}_{1-d}[\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2+d}\text{Ge}_{0.5-d}\text{Ti}_{0.5}]\text{O}_4$
R-2		1.0	8.419(1)	0.3864(7)	0	7.55	$\text{Ni}_d\text{Zn}_{1-d}[\text{Ni}_{0.8-d}\text{Zn}_{0.2+d}\text{Ti}]\text{O}_4$
W-1	Sn	1.0	8.608(1)	0.3900(7)	0	10.71	$\text{Ni}_d\text{Zn}_{1-d}[\text{Ni}_{0.8-d}\text{Zn}_{0.2+d}\text{Sn}]\text{O}_4$

u : Oxygen Parameter R : R-profile Factor(%)

d : Cation Distribution Parameter (The value without the standard deviation indicates that d-parameter was kept at its value in the final step of calculation.)

2.5 分光分析

単一スピネル相が確認された試料について、200 mφ 大型積分球反射測定装置付属の島津製作所製 UV 365 型分光光度計により 380~780 nm の分光反射率曲線を求めた。主に、 Co^{2+} と Ni^{2+} の吸収を観察し、その配位状態について検討した。

3. 結 果

3.1 単一スピネル型固溶体の生成領域

各系の 1400°C, 18 h の条件での単一スピネル型固溶体の生成領域を図 1 に示した。

Co-I 群では、すべての系で $x=1$ 側にかなり広い固

溶領域がある。Ti 系では 1200°C, 24 h の条件で $x=0$ 側に狭い固溶領域が現れるが、他の 3 系では Co_2GeO_4 ($x=0$) 側からの固溶は認められなかった。Al 系の結果は Furuhashi ら¹³⁾ と一致した。Ti 系については $x=1$ 側では Romeijn³⁾, Reinen¹⁴⁾, De Strooper ら¹⁵⁾ の結果と一致したが、 $x=0$ 側からの固溶については報告例がない。

Ni-I 群では、Al 系と Cr 系で $x=1$ 側に固溶領域があるが、Co-I 群に比べかなり狭い。Sn 系では全域で固溶しなかった。Ti 系では、逆に Ni_2GeO_4 ($x=0$) 側に広い固溶領域が現れた。

これに対し、Co-II 群と Ni-II 群では、全域で単一スピ

Fig. 1. Sample compositions and formation ranges of spinel solid solutions.

—○ : Single phase (1400°C, 18 h),
 =◐ : Single phase (1200°C, 24 h),
 ⊗ : Mixture of some phases.

ネル型固溶体が生成した。

3.2 スピネル型固溶体の格子定数変化

各群にスピネル型固溶体の格子定数変化を図2(a) から図2(e) に示した。

Fig. 2. Lattice constants of spinel solid solutions; (a) Co-I group, (b) Ti system of Co-I group, (c) Ni-I group, (d) Co-II group, and (e) Ni-II group.

Co-I 群では, Sn 系と Cr 系と Al 系で直線的に変化した (図 2(a)). Ti 系では $x=0$ 側と $x=1$ 側でそれぞれ直線的に変化しているが, その延長は一致しない (図 2(b)). 各系の格子定数変化の $x=1$ 側からの直線を最小自乗法によって Co_2GeO_4 ($x=0$) 側へ外挿した値は, 図 2(a) に示したように約 $8.345 \text{ \AA}$ に収斂し, 実際に生成した Co_2GeO_4 の格子定数の値 $8.318 \text{ \AA}$ と大きな差異を生じた.

Ni-I 群では, Al 系, Cr 系とも直線的に変化した. 格子定数の $x=0$ への外挿値は, Al 系では Ni_2GeO_4 の実測値とほぼ同程度であるが, Cr 系ではかなり大きい. Ti 系では Ni_2GeO_4 の実測値を通り直線的に変化した

(図 2(c)).

Co-II 群と Ni-II 群では全系で直線的に変化し, Vegard 則が成立する (図 2(d), (e)).

3.3 PFSR 法による構造解析

PFSR 法による解析結果は表 2 の a) から d) に示した.

Co_2GeO_4 と Ni_2GeO_4 は Ge^{4+} がほぼ全量 4 配位サイトを占めるノーマル型 2-4 スピネルで, 従来の報告^{3)~8)}と一致した. $\text{Co}_{1.2}\text{Zn}_{0.8}\text{GeO}_4$, $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{1.2}\text{GeO}_4$ は Ge^{4+} が全量 6 配位サイトに存在するインバース型の 2-4 スピネル型である. そのほかの端成分のうち, Co_2TiO_4 , Co_2SnO_4 はほぼインバース型, CoCr_2O_4 はノーマル型

Fig. 3. (a) Reflectance spectra of spinel solid solutions in Co-I group (① Co_2GeO_4 , ② Sn system, $x=0.6$, ③ Ti system, $x=0.6$, ④ Cr system, $x=0.6$, ⑤ Al system, $x=0.6$), (b) Reflectance spectra of spinel solid solutions in Ti system of Co-I group (① Co_2GeO_4 , ② $x=0.05$, ③ $x=0.1$, ④ $x=0.15$), (c) Reflectance spectra of spinel solid solutions in Ni-I group (① Ni_2GeO_4 , ② Ti system, $x=0.6$, ③ Al system, $x=0.85$).

の陽イオン分布を示し、これらはすべて従来の報告^{16), 17)}と一致した。また、 CoAl_2O_4 、 NiAl_2O_4 では、4 配位サイトの Al^{3+} の占有率がそれぞれ 6%、85% となったが、後者は文献値^{5), 18)}とほぼ一致したが、前者は文献値^{5), 16), 19)}に比べ 10% 程度小さい。

Co-II 群と Ni-II 群では、Ni-II 群の Al 系の試料 P の陽イオン分布は $\text{Zn}_{0.6}\text{Al}_{0.4}[\text{Ni}_{0.4}\text{Al}_{1.6}]\text{O}_4$ であったが、そのほかの試料は 2 価の陽イオンが 4 配位サイトを占めていた。

3.4 分光分析

Co-I 群の分光分析の結果は図 3(a) に示した。 Co_2GeO_4 では 6 配位 Co^{2+} の ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ 、 $({}^2\text{T}_{2g}(\text{G}))$ 、 ${}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ に帰属される吸収²⁰⁾しか認められないのに対し、 $x=1$ 側の固溶域では、4 配位 Co^{2+} の ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ に帰属される²¹⁾ 550, 590, 630 nm 付近の特徴的な 3 本の吸収が観測された。一方、Ti 系の $x=0$ 側のスピネル型固溶体の吸収は図 3(b) に示したように Co_2GeO_4 と同一で、6 配位 Co^{2+} の存在のみが示唆される。

Ni-I 群においては、図 3(c) に示したように、Al 系では 4 配位 Ni^{2+} の ${}^3\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_1(\text{P})$ に帰属される吸収²¹⁾が認められるのに対し、Ti 系で 6 配位 Ni^{2+} の ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ 、 $({}^1\text{T}_{2g}(\text{D}))$ 、 ${}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ に帰属される吸収²⁰⁾のみで、4 配位 Ni^{2+} の吸収はほとんど現れていない。

6 配位 Co^{2+} と Ni^{2+} で吸収帯が分裂し、禁制遷移が観測されているのは、6 配位サイトが三方に歪んでいるためである。また、4 配位 Co^{2+} と Ni^{2+} の吸収帯の分裂はスピニ軌道相互作用による。

4. 考 察

4.1 Co-I 群のスピネル型固溶体の陽イオン分布

まず、 $x=1$ 側の格子定数の変化について検討する。図 4 は $\text{Co}_x\text{Zn}_{(2-x)}\text{GeO}_4$ 系 ($0 \leq x \leq 2$) における $1.2 \leq x \leq 1.4$ の領域のインバース型のスピネル型固溶体の格子定数²⁾と Shono ら²²⁾によるインバース型の高圧形 $\text{Zn}[\text{ZnGe}]\text{O}_4$ の格子定数の値を示したものである。図中の直線 A は、 Ge^{4+} が 6 配位サイトを占めて、4 配位サイ

Fig. 4. Lattice constants of Sp II type spinel solid solutions in $\text{Co}_x\text{Zn}_{(2-x)}\text{GeO}_4$ system.

トで Co^{2+} と Zn^{2+} が置換する構造変化に対応するものであるから、 Co_2GeO_4 側への外挿値 8.346 Å はインバース型の $\text{Co}[\text{CoGe}]\text{O}_4$ の格子定数であると推定される。Co-I 群の $x=1$ 側からの $x=0$ への外挿値もこの値と同一であるから、 $x=1$ 側の固溶域の延長に位置する仮想的なスピネル構造も $\text{Co}[\text{CoGe}]\text{O}_4$ と推定される。つまり、Co-I 群の $x=1$ 側の固溶域では、両端のスピネル型化合物が 2 価の陽イオンが 4 配位サイトを占める構造をもち、格子定数が Vegard 則を満たしているということになる。

この格子定数についての検討結果と PFSR 法による中間組成のスピネル型固溶体の解析結果 (表 2(a)) から、 $x=1$ 側の固溶領域では、Cr 系では図 5 の (d) の形式、Ti 系と Sn 系では図 5 の (a) の形式で置換し、 Ge^{4+} はほぼ全量 6 配位サイトに存在すると推定される。分光分析の結果もこの推定と矛盾しない。

Al 系でも、格子定数の変化からみると Cr 系と同様に図 5(d) の形式で置換し、 Ge^{4+} はほぼ全量 6 配位サイトに存在すると推定されるが、Romeijn³⁾と Furuhashi ら¹³⁾は、 Ge^{4+} が 4 配位サイトに入ると報告している。そこで、 $x=0.5$ の試料について Ge^{4+} も 4 配位サイトに固定したモデル (B-1) 及び 6 配位サイトに固定したモデル (B-2) について、PFSR 法による構造解析を行った。両者の R-factor に顕著な違いがない。これらのモデルについて各サイトの有効イオン半径 (各サイトの M-O 距離—酸素イオン半径) と各サイトに存在する陽イオン半径²³⁾の加重平均との比較を表 3 に示したが、両者の一致の良さを判断基準とすると^{16), 24)} B-2 のモデルの方が優れている。また、Furuhashi ら¹³⁾の結果は格子定数変化の外挿値に関しても矛盾する。以上の点を総合的に判断して、著者らはこの系においても Ge^{4+} はほぼ全量 6 配位サイトに存在すると推定する。O'Neill ら²⁵⁾

Fig. 5. The substitution reactions predicted by Pauling's electrostatic valence rule.

Table 3. Comparison of the available space in the spinel structure (p_{obs} , q_{obs}) with the weighted average of ionic radii (p_{calc} , q_{calc}) on tetrahedral site (p) and octahedral site (q).

	p_{obs}	q_{obs}	p_{calc}	q_{calc}
Result of Furuhashi	1.95	1.96	1.80	2.06
B-1	1.97	1.95	1.82	2.06
B-2	1.97	1.95	1.95	1.99

による Al 系の熱力学的な計算結果も、 Ge^{4+} の配位状態に関しては本研究の結果と一致している。

ここで、Co-I 群の中で置換形式の異なる 2 例をまとめておく。一つの例は Ti 系の固溶限界のごく近傍の $x=0.5$ の固溶体 (表 2(a), D-1) で、PFSR 法による解析結果では Ge^{4+} の一部が 4 配位サイトを占めている。もう一例は Ti 系の 1200°C の焼成条件で生じた $x=0$ 側からの固溶領域で、格子定数変化が $x=1$ 側からの直線にのらないこと及び 4 配位の Co^{2+} がほとんど存在しないという分光分析の結果から、 Ge^{4+} と Ti^{4+} は 4 配位サイトにおける同型置換 (図 5(b)) を行っていると推定される。

4.2 Ni-I 群のスピネル型固溶体の陽イオン分布

Cr 系では、 NiCr_2O_4 (Cr 系の $x=1$) は Ni^{2+} が全量 4 配位サイトに存在し Jahn-Teller 効果により正方に歪んだスピネルとなるが²⁶⁾、 $x=1$ 以外の組成の固溶体はすべて立方対称を維持している。 $x=0.8$ の組成における PFSR 法の解析結果 (表 2(b), H) から明らかのように、これらのスピネル型固溶体中では少量の Ge^{4+} が 4 配位サイトに入り、同量の Ni^{2+} が 6 配位サイトに移っている。

Al 系では、 NiAl_2O_4 がインバース型に近い中間型であること、格子定数の Ni_2GeO_4 側 ($x=0$) への外挿値が Cr 系の外挿値よりかなり小さく、 $\text{Ge}[\text{Ni}_2]\text{O}_4$ の実測値と同程度であることから、Cr 系とは逆に大部分の Ge^{4+} が 4 配位サイトに存在すると推定される。

Ti 系は、Co-I 群の Ti 系の $x=0$ 側からの固溶領域と同様な格子定数変化を示したこと、また、4 配位 Ni^{2+} がほとんど存在しないという分光分析の結果から、4 配位サイトでの Ge^{4+} と Ti^{4+} の同型置換が行われると推定される (図 5(b))。Datta ら²⁶⁾ は Ti^{4+} が 6 配位サイトに入ると推定しているが、この推定は分光分析の結果と矛盾する。また、 $x=0.6$ の試料について Datta らのモデル (I-1) と、 Ge^{4+} を 4 配位に固定したモデル (I-2) とを仮定し精密化を行った結果、表 2(b) に示したように I-1 は収束せず、I-2 のモデルが適切であることが明らかとなった。

Ni-I 群と Co-I 群の固溶体の構造変化にみられる差異、及び Ni-I 群の Sn 系では全く固溶しない理由に関しては 4.4.2 項で検討する。

4.3 Co-II 群と Ni-II 群のスピネル型固溶体の陽イオン分布

Co-II 群及び Al 系を除く Ni-II 群の七つの系では、両端のスピネル型化合物が 2 価の陽イオンが 4 配位サイトを占める構造をもち (表 2(c), (d))、全域で格子定数が Vegard 則を満たしている。更に、両群の Cr 系と Ti 系の $x=0.5$ の試料の PFSR 法による解析結果から判断すると、Co-II 群と Ni-II 群の Cr 系及び Co-II 群の Al 系は図 5 の (d) 型の置換をし、Ti 系と Sn 系では両群とも図 5 の (a) 型の置換をすると推定される。 Ge^{4+} は全域でほぼ全量 6 配位サイトを占めている。

Ni-II 群の $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Al}_2\text{O}_4$ では他の系と異なり 4 配位サイトに 40% の Al^{3+} を含む (表 2(d), P)。しかしながら、全域固溶し、格子定数変化がほぼ Vegard 則を満たすこと、及び、4 配位選択性の強い Zn^{2+} を必要十分量含むことから、基本的には、 Ge^{4+} が 6 配位サイトを占め、 Zn^{2+} が 4 配位サイトに Ni^{2+} が 6 配位サイトに入る形式の置換が起こると推測される。

4.4 陽イオン分布に関する総括的な考察

前節まで個々の系の陽イオン分布について検討してきたが、その特徴は以下の 3 点に集約できる。

(1) インバース型の 2-4 スピネル、ノーマル型の 2-3 スピネルでは、 Ge^{4+} は、その強い 4 配位選択性に反し、ほぼ全量 6 配位サイトに置換する。

(2) ノーマル型の 2-4 ゲルマニウムスピネルには、6 配位選択性の強い Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Sn^{4+} はほとんど固溶しない。 Ti^{4+} は、その 6 配位選択性に反し、ほぼ全量 4 配位サイトに置換する。

(3) 4 価の陽イオンは同一スピネル中で 4, 6 両配位サイトに共存しがたい。

以下、これらの特徴を含めて陽イオン分布について二つの観点から定性的な考察を行った。

4.4.1 Madelung の格子エネルギー

スピネル型結晶がイオン結晶であると仮定すると、スピネル構造の安定化に最も寄与の高い静電ポテンシャルエネルギー項 U_E は、(1) 式で表される。

$$U_E = -Me^2/r \quad (1)$$

ここで、 e は電気素量、 r は最近接原子間距離で、 M は Madelung 定数である。 M は陽イオン分布と酸素パラメータに依存する。ここで、最近接原子間距離 r は格子定数 a と一定の関係があるので (1) 式は $U_E = -M'e^2/a$ と書ける。図 6 は Gorter²⁷⁾ による M' の計算結果を引用したものである。

Blasse¹⁷⁾ は、4 配位サイトにおける平均形式電荷が大きく変化すると Madelung 定数が減少し格子エネルギーが増加するため不安定となり、相分離が生じるとした。本研究で扱った系でも、4 配位サイトの電荷が変化しない置換形式、例えば、図 5 の (a), (b), (d) の置

Fig. 6. The modified Madelung constant M' (in e^2/a units) of spinel structure as a function of the average ionic charge on tetrahedral site (q_a) for various values of the oxygen parameter (u).

換形式が可能である場合に広い固溶領域を示している。Ni-I 群の Ti 系, Co-I 群の $x=1$ 側の固溶領域, Co-II 群と Al 系以外の Ni-II 群がその例である。一方, Co-I 群と Ni-I 群では, $x=0$ の端成分がノーマル型の 2-4 スピネルで, $x=1$ の端成分がインバース型の 2-4 スピネル又はノーマル型の 2-3 スピネルであるから, Blasse の指摘のように, 相分離域が生じている。

ただ, この格子エネルギーによる議論は酸素パラメータ, 格子定数が一定という条件のもので, 固溶によるこれらの変化を無視している点で問題が残る。また, 構造解析で酸素パラメータ, 格子定数を決めれば陽イオン分布も決まるので, 結果論的な議論になりがちである。

4.4.2 Pauling^[9] の静電原子価補償則

もう一つの観点は, 陽イオン分布の議論で従来成功をおさめてきた陽イオンの配位選択性に加えて, Pauling の静電原子価補償則を適用する方法である。

Pauling の第 2 則「陽イオンから陰イオンへの静電結合の強度を陽イオンの価数 (Z), 配位数 (N) を用い $s = Z/N$ と定義すると, 周囲の全ての陽イオンから陰イオンに届く結合強度の和 (Σs) がその陰イオンの電荷に等しい構造が最も安定である」は, 静電原子価補償則ともいわれるが, 静電ポテンシャル項の局所的な表現と考えることができる。以下, この規則を P2 則と略記する。

スピネル型化合物中では, 酸素イオンは一つの 4 配位サイトの陽イオンと三つの 6 配位サイトの陽イオンとに結合している (図 7)。4 配位サイトの陽イオンの原子価を Z , 6 配位サイトの陽イオンの原子価を Z' , Z'' , Z''' とすると, 1 個の酸素イオンに対する四つの結合強

Fig. 7. The nearest neighbours of an anion in the spinel structure.

Table 4. Application of Pauling's electrostatic valence rule for the spinel structure. The value, Σs , is the sum of the strengths of the electrostatic bonds of the adjacent cations, and δ is equal to $(-2 + \Sigma s)$.

Valences of Cations in Adjacent Cation Sites				Σs	δ
IV	VI				
4	4	4	4	3	+1
4	4	4	3	17/6	+5/6
4	4	4	2	8/3	+2/3
4	4	3	3	8/3	+2/3
4	4	3	2	5/2	+1/2
4	4	2	2	7/3	+1/3
4	3	3	3	5/2	+1/2
4	3	3	2	7/3	+1/3
4	3	2	2	13/6	+1/6
4	2	2	2	2	0
3	4	4	4	11/4	+3/4
3	4	4	3	31/12	+7/12
3	4	4	2	29/12	+5/12
3	4	3	3	29/12	+5/12
3	4	3	2	9/4	+1/4
3	4	2	2	25/12	+1/12
3	3	3	3	9/4	+1/4
3	3	3	2	25/12	+1/12
3	3	2	2	23/12	-1/12
3	2	2	2	7/4	-1/4
2	4	4	4	5/2	+1/2
2	4	4	3	7/3	+1/3
2	4	4	2	13/6	+1/6
2	4	3	3	13/6	+1/6
2	4	3	2	2	0
2	4	2	2	11/6	-1/6
2	3	3	3	2	0
2	3	3	2	11/6	-1/6
2	3	2	2	5/3	-1/3
2	2	2	2	3/2	-1/2

度の和は $\Sigma s = Z/4 + (Z' + Z'' + Z''')/6$ となる。表 4 に, この局所構造に 2 価, 3 価又は 4 価の陽イオンを配置した場合の Σs と δ を示した。 δ は Σs と酸素イオンの形式電荷 -2 との和である。 δ の絶対値が大きくなるほど局所的に不安定な構造となる。局所構造の過剰の電荷は構造全体でバランスはとるが, 不安定な局所構造が少ないほどスピネル構造は安定である。したがって, 組成,

陽イオン分布が同一の場合、種々の局所構造の組み合わせが可能ではあるが、そのなかで最も安定な局所構造の組み合わせをとると考えられる。そして、不安定な局所構造しか取りえないかその量が多くなると最終的にはスピネル構造を保てなくなる。また、陽イオン分布と生成する局所構造は相互に依存するので、より安定な局所構造が生成する方向に陽イオン分布が変化すると考えられる。

例えば、2-4 ノーマルスピネルを3価イオンで置換する場合、3価イオンが4配位サイトと6配位サイトに1個ずつ入る場合と6配位サイトのみに3価イオンが入る場合のそれぞれの $|\delta|$ を具体例として計算してみる。このとき、不安定な局所構造ができるだけ少なくなる置換形式、すなわち、 $|\delta|$ がなるべく小さくなる場合を考える。しかも、総置換量の少ない場合を想定した。また、陽イオンは数的に $M^{2+} + M^{4+} \rightarrow 2M^{3+}$ の置換が起こる。これを一単位とした。

3価イオンが4配位サイトと6配位サイトに1個ずつ置換した場合、4配位サイトの4価イオンと6配位サイトの2価イオンが1個ずつ抜けることになる。このとき、4配位サイトに入った3価イオンと6配位サイトに入った3価イオンが隣接した場合が最も安定である。このような置換形式の場合、4配位サイト3価イオンの周囲の酸素4個及び6配位サイト3価イオンの周囲の酸素6個について、P2則を考えてみる。4配位サイト3価イオンの周囲の酸素4個のうち、3個の酸素は等価であって、それぞれの酸素は6配位サイトの3個の2価イオンとも結合している。このとき $|\delta|=1/4$ である。これを次のように記述する。

残りの1個の酸素は6配位に置換した3価イオンとも結合しているので、

と記述できる。一方、6配位サイトに置換した3価イオンは6個の酸素と結合し、したがって6個の4配位サイトのイオンと関係している。この6個の酸素のうち1個は4配位サイトに置換した3価イオンとも結合しているので、前述した ${}^{\text{IV}}(3)\text{-O}-(322)^{\text{VI}}$ と同一である。残りの5個の酸素は等価で、その周囲は

である。

2-4 ノーマルスピネルに3価イオン2個が6配位サイトのみに置換した場合 $M^{2+} + M^{4+} \rightarrow 2M^{3+}$ の置換が起きるので、6配位サイトの2価イオン1個は4配位サイトに移り、4配位サイトの4価イオンを追い出すことになる。したがって、この場合、6配位サイトの2価イオンと4配位サイトの4価イオン1個ずつが抜けることになる。このとき、4配位サイトに入った2価イオンと6

配位サイトに入った2個の3価イオンが隣接した場合を想定する。4配位サイトに入った2価イオンの周囲の酸素は四つあり、二つは6配位サイトに入った3価イオンともそれぞれ結合しており、

である。残りの二つの酸素の周囲は

である。6配位サイトに入った3価イオン2個は等価であって、それぞれの3価イオンの周囲の6個の酸素について考える。このうち各々1個は4配位サイトに移動した2価イオンとも結合しているので、前述した ${}^{\text{IV}}(2)\text{-O}-(222)^{\text{VI}}$ と同一である。残りの各々5個の酸素の周囲は

である。

ここで、 $|\delta| \geq 1/3$ の値を有する局所構造の生成量を基準に安定度を算定した。2-4 ノーマルスピネルに3価イオンが4配位サイトと6配位サイトに入った場合 $|\delta| \geq 1/3$ の結合の生成した数は0であるが、3価イオンが6配位サイトのみに入った場合、その数は4個である。したがって両者を比較するとP2則からは、4配位サイトと6配位サイトに1つずつ入る場合が安定となる。

図5の(a)から(e)に、本論文に関連した置換形式で、P2則からみて最も安定な置換モデルを示した。図中の点線も実線と同様可能な置換形式であり両者はP2則からみて結果に差はない。モデル(a)はインバース型の2-4スピネルに4価の陽イオン Ge^{4+} が置換する場合で、 Ge^{4+} が4配位サイトに入ると1個の ${}^{\text{IV}}(4)\text{-O}-(442)^{\text{VI}}$ ($|\delta|=2/3$)と3個の ${}^{\text{IV}}(4)\text{-O}-(422)^{\text{VI}}$ ($|\delta|=1/3$)と2個の ${}^{\text{IV}}(2)\text{-O}-(222)^{\text{VI}}$ ($|\delta|=1/2$)が生成するため著しく不安定となる。モデル(b)はノーマル型の2-4ゲルマニウムスピネルに4価の陽イオン M^{4+} が置換する場合である。 M^{4+} が4配位サイトの Ge^{4+} と置換するのが安定で、 M^{4+} が6配位サイトに入ると5個の ${}^{\text{IV}}(4)\text{-O}-(422)^{\text{VI}}$ ($|\delta|=1/3$)と3個の ${}^{\text{IV}}(2)\text{-O}-(222)^{\text{VI}}$ ($|\delta|=1/2$)が生成するため著しく不安定となる。モデル(c)はノーマル型の2-4ゲルマニウムスピネルに3価の陽イオンが置換する場合の安定な置換形式で、他のモデル、例えば、 M^{3+} が6配位サイトだけに入ると2個の ${}^{\text{IV}}(2)\text{-O}-(222)^{\text{VI}}$ ($|\delta|=1/2$)と2個の ${}^{\text{IV}}(2)\text{-O}-(322)^{\text{VI}}$ ($|\delta|=1/3$)を伴うため不安定化する。モデル(d)はノーマル型2-3スピネルに4価の陽イオン Ge^{4+} が置換する場合で、 Ge^{4+} の4配位サイトの M^{2+} との置換は2個の ${}^{\text{IV}}(4)\text{-O}-(333)^{\text{VI}}$ ($|\delta|=1/2$)と2個の ${}^{\text{IV}}(4)\text{-O}-(332)^{\text{VI}}$ ($|\delta|=1/3$)を伴うため、6配位サイトでの置換のほうがはるかに安定となる。モデル(e)はインバース型の2-3スピネルに4価の陽イオン Ge^{4+} が置換する場合で

ある。4 配位サイトの置換では 1 個の ${}^{\text{IV}}(4)\text{-O-(332)}^{\text{IV}}$ ($|\delta|=1/3$), 6 配位サイトの置換でも 1 個の ${}^{\text{IV}}(2)\text{-O-(322)}^{\text{IV}}$ ($|\delta|=1/3$) が生成するだけで、両置換モデルの安定度は同程度であるが、モデル (d) よりも不安定である。

実際に起こりうる置換反応は、共存陽イオンの配位選択性と密接に関係している。

配位選択性と P2 則の要請が一致するか、配位選択性の要請が弱い場合は、これらの置換形式のいずれかでスムーズに置換する。例えば、Co-I, II 群, Ni-II 群の Sn 系と Ti 系 ($x=1$ 側) では (a) 型, Co-I, II 群の Al 系と Cr 系, 及び Ni-II 群の Cr 系では (d) 型の置換が起こる。Ni-I 群の Ti 系, 及び Co-I 群の Ti 系の $x=0$ 側の固溶域では, Ti^{4+} の 6 配位選択性にもかかわらず, (b) 型の置換が起こっている。この場合の Ni-I 群の固溶領域が広がるのは, Co より Ni の 6 配位選択性が強いと考えられる。

配位選択性の要請が強く P2 則の要請が弱い場合、前者が優先する。Ni-II 群の Al 系の場合は, $x=1$ のスピネル化合物が中間型であるので、モデル (d) と (e) を単純には適用しにくい。しかしながら、モデル (e) は P2 則の要請が弱い例で配位選択性が優先するので、 Zn^{2+} が 4 配位, Ni^{2+} と Ge^{4+} が 6 配位サイトに入るし、モデル (d) で考えても置換形式は一致する。また、Ni-I 群の Al 系の場合もこの例に当たる。NiAl₂O₄ スピネルはインバース型に近い中間型であるが、インバース型なら、モデル (e) の二つの置換形式の安定度に差異がないので、配位選択性が優先し、 Ge^{4+} が 4 配位, Ni^{2+} が 6 配位サイトに置換する。ただ、完全なインバース型でないで、(d) 型の寄与により Ge^{4+} の一部は 6 配位サイトに入ると思われる。Co-I 群の Al 系に比べ固溶体の生成域が狭いのは、 Ge^{4+} が 4, 6 両配位サイトに存在すること、及びモデル (d) とモデル (e) の安定度の差異による。

配位選択性と P2 則の要請が強くしかも相反する場合、単一スピネル相は生成しない。例えば、Co-I, Ni-I 群の Al 系と Cr 系と Sn 系では $x=0$ 側ではほとんど固溶しないが、これは、6 配位選択性が強い 3, 4 価の陽イオンでは (c) 型又は (d) 型の置換が起こらないためである。Ni-I 群の Sn 系では、これに加えてスピネル型 Ni₂TiO₄ が生成しないので、全域でスピネル型固溶体が生成しない。

Ni-I 群の Cr 系も、配位選択性と P2 則の要請が競合する場合である。Co-I 群の Cr 系では (d) 型置換が起こることは既に示したが、 Ni^{2+} は Co^{2+} に比べて 6 配位選択性が強いので全 Ge^{4+} が 6 配位, 全 Ni^{2+} が 4 配位の理想的な (d) 型置換は起こり難い。そのため、 Ge^{4+} の一部を 4 配位サイトに入った固溶体が生成すると考えら

れる。生成したスピネル固溶体は不安定で、固溶域は狭くなる。

Co-I 群の Ti 系の固溶限界近傍で Ge^{4+} の一部が 4 配位サイトを占め、ランダム化しているが、以上のような観点からみてこれは例外にあたる。P2 則はイオンの電荷の局部的、形式的な中和の規則で、イオン間距離が大きくなれば当然この規則の制限が緩和される。イオン半径が大きい Ti^{4+} , Sn^{4+} では P2 則の制限が緩和されて Ge^{4+} の一部は 4 配位サイトに入るのではないかと考えている。

以上、本論文の結果を Pauling の静電原子価補償則と個々の陽イオンの配位選択性から説明してきたが、このような議論は一般的に成立する。著者らは、Pauling の静電原子価補償則が、イオン半径比、配位子場安定化エネルギーに基づく個々の陽イオンの配位選択性などとともに、スピネル型化合物の陽イオン分布を決定する重要な因子の一つである、と考える。

5. 結 論

ノーマル型の陽イオン分布をとる Co₂GeO₄, Ni₂GeO₄ に 3 価又は 4 価の陽イオン (Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Sn^{4+}) を置換した系のスピネル型固溶体の陽イオン分布を、格子定数の変化、分光分析、X線回折図形による精密構造解析により研究した。

Ge^{4+} が全量 6 配位サイトを占める Co_{1.2}Zn_{0.8}GeO₄, Ni_{0.8}Zn_{1.2}GeO₄ を端成分として同様の研究を行った。

その結果、次のような結論を得た。

(1) ノーマル型の Co₂GeO₄ (Co-I 群), Ni₂GeO₄ (Ni-I 群) には、6 配位選択性の強い Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{4+} はほとんど固溶しない。 Ti^{4+} はその 6 配位選択性に反し、ほぼ全量 4 配位サイトに置換する。特に Ni₂GeO₄ に対しては固溶領域が広い。逆に、Co-I 群においてノーマル型の CoAl₂O₄ 及び CoCr₂O₄, インバース型の Co₂TiO₄ 及び Co₂SnO₄ に Ge^{4+} は広い固溶領域を有し Ge^{4+} は 6 配位サイトに置換する。また、Ni-I 群の NiAl₂O₄ 及び NiCr₂O₄ にも Ge^{4+} は固溶するが固溶領域は狭く、大部分の Ge^{4+} が NiAl₂O₄ に対しては 4 配位サイトに、NiCr₂O₄ に対しては 6 配位サイトに置換する。

(2) インバース型のゲルマニウムスピネルを端成分とした系 (Co-II 群, Ni-II 群) では、全系でスピネル型固溶体を形成し、 Ge^{4+} は 6 配位サイトに置換する。

スピネル型固溶体の陽イオン分布は陽イオンの配位選択性と Pauling の静電原子価補償則により統一的に説明される。特に、Pauling の静電原子価補償の概念の重要性を示した。

文 献

- 1) 広田一男, 大谷昌功, 持田統雄, 大塚 淳, セラミックス論文誌, 96, 92-110 (1988).

- 2) 広田一男, 大谷昌功, 持田統雄, 大塚 淳, セラミックス論文誌, **97**, 8-15 (1989).
- 3) F. C. Romeijn, *Philips Res. Rept.*, **8**, 304-42 (1953).
- 4) A. Durif-Varambon, E. F. Bertaut and R. Pauthenet, *Ann. Chim., Paris*, **13**, 525-43 (1956).
- 5) H. Furuhashi, M. Inagaki and S. Naka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3009-14 (1972).
- 6) R. Plumier, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **264**, 278-81 (1967).
- 7) E. F. Bertaut, V. Van Qui, R. Pauthenet and A. Murasik, *J. Phys.*, **25**, 516-21 (1964).
- 8) E. F. Bertaut, G. Buisson, A. Delapalme, B. van Laar, R. Lemaire, J. Mareschal, G. Roult, J. Schwetzer, V. Van Qui, H. Bartholin, M. Mercier and R. Pauthenet, *Proc. Int. Conf. on Magnetism, Nottingham* (1964) pp. 275-84.
- 9) A. Navrotsky and O. J. Kleppa, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2701-14 (1967).
- 10) L. Pauling, “化学結合論”, 共立出版(1963) pp. 494-510.
- 11) H. Toraya and F. Marumo, *Rept. Res. Lab. Eng. Mater., Tokyo Institute of Technology*, **5**, 55-64 (1980).
- 12) “International Table for X-ray Crystallography, Vol. 4”, The International Union of Crystallography, Kynoch Press (1974).
- 13) H. Furuhashi, M. Inagaki and S. Naka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3707-11 (1973).
- 14) D. Reinen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **356**, 172-81 (1968).
- 15) K. De Strooper, A. Govaert, C. Dauwe and G. Robbrecht, *Phys. Stat. Sol.*, **A37**, 127-32 (1976).
- 16) R. J. Hill, J. R. Craig and G. V. Gibbs, *Phys. Chem. Minerals*, **4**, 317-39 (1979).
- 17) G. Blasse, *Philips Res. Rept. Suppl.*, **3**, 4-19 (1964).
- 18) H. Schmalzried, *Z. Phys. Chem.*, **28**, 203-19 (1961).
- 19) K. Toriumi, M. Ozima, M. Akaogi and Y. Saito, *Acta Cryst.*, **B34**, 1093-96 (1978).
- 20) D. Reinen, *Theoret. Chem. Acta (Berl.)*, **8**, 260-72 (1967).
- 21) H. A. Weakliem, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2117-40 (1962).
- 22) Y. Shono and S. Akimoto, *J. Solid State Chem.*, **3**, 369-80 (1971).
- 23) R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A25**, 751-67 (1976).
- 24) H. St. O'Neill and A. Navrotsky, *Am. Mineral.*, **68**, 181-94 (1983).
- 25) H. St. O'Neill and A. Navrotsky, *Am. Mineral.*, **69**, 733-53 (1984).
- 26) R. K. Datta and R. Roy, *Z. Krist.*, **121**, 169-91 (1965).
- 27) E. W. Gorter, *Philips Res. Rept.*, **9**, 295-320 (1954).