ストロンチウム・マンガン複酸化物の合成^{*1}

(昭和44年9月12日受理)

水谷 惟恭・北沢 章生・大隈 信行・加藤 誠軌^{*2}

マンガンとストロンチウムとからなる数種類の新しい複酸化物を合成し、それぞれの最適合成条件、性状、結晶構造およびそれら相互の相関関係を明らかにした。

それぞれの混合比の反応体を空气中で 1200°C 以下の比較的低温に加熱すると α -SrMnO₃ (六方晶系, 高温型 BaMnO₃ と同形の $a_0=5.447\pm0.001$ Å, $c_0=9.081\pm0.002$ Å), α -Sr₂MnO₄ および SrMn₃O_x ($x=5.6\sim6.0$) が得られる。

さらに高温では β -SrMnO₃ (立方晶系ペロブスカイト構造, $a_0=3.8057\pm0.0003$ Å), β -Sr₂MnO₄ (正方晶系, K₂NiF₄ と同形, $a_0=3.787\pm0.001$ Å, $c_0=12.495\pm0.005$ Å) および Sr₃Mn₂O₇ (正方晶系, Sr₃Ti₂O₇ と同形, $a_0=3.801\pm0.001$ Å, $c_0=20.06\pm0.001$ Å) が生成するが, β -SrMnO₃ は急冷しないと, α -SrMnO₃ に転移する。一方, 1400~1500°C の狭い温度域で Sr₄Mn₃O₁₀ が生成する。これらの生成物のうち, α -Sr₂MnO₄, SrMn₃O_x ($x=5.6\sim6.0$), β -SrMnO₃, Sr₃Mn₂O₇, Sr₄Mn₃O₁₀ は従来まったく知られていない化合物である。

反応体を窒素中で加熱するといずれの混合比でも β -Sr₂MnO₄ が優先的にしかも空气中におけるよりも著しく低い程度で生成する。炭酸ガス中で加熱すると β -SrMnO₃ が同様に優先的に生成する。

さらに各複酸化物の結晶構造の相関関係についても検討した。 β -Sr₂MnO₄ はペロブスカイト構造である β -SrMnO₃ の一単位毎に一層の SrO が挿入された構造であり, Sr₃Mn₂O₇ は β -SrMnO₃ の二単位毎に一層の SrO がはさまれた構造である。

1 緒 言

種々の原子価をとりうる元素を含む化合物は、それが置かれている雰囲気や製造時の雰囲気に著しく影響されることは広く知られていることである。たとえば工業的にフェライトを製造する際には鉄、マンガン、銅などの原子価を制御するために焼成時や冷却時の酸素分圧を厳密に管理する必要がある。マンガンは多数の原子価をとり得るため、これを含む複酸化物の研究には雰囲気の制御は欠くことができない技術である。

著者らは現在マンガンとアルカリ土類金属との複酸化物に関する系統的な研究を行なっているが、本報ではストロンチウム-マンガン-酸素系のペロブスカイト構造を基本とする一連の新しい複酸化物について述べる。

マンガンとストロンチウムとの複酸化物について以下に紹介するいくつかの研究がある。

Scholder¹⁾ は Sr₂MnO₄ が K₂NiF₄ と同一の構造であることを指摘している。さらに、種々の元素の +5 価の酸素酸塩に関する彼の総説²⁾ のなかで Sr₃(MnO₂)₂ についてもふれている。これによると、Sr₂[Mn(OH)₆] を酸素中で 250~350°C に加熱することによって青緑色の Sr₃(MnO₂)₂ が得られ、その際に遊離した Sr(OH)₂ は沸騰したメタノールまたは 2% Sr(OH)₂ 溶液によって取り除くことができる。

また、Klemm の総説³⁾ のなかにリンカイ石構造の Sr₅(MnO₄)₂・OH なる化合物 (六方晶系, $a_0=9.94$ Å, $c_0=7.42$ Å, $c_0/a_0=0.747$) が記載されているが詳細は不明である。

Baltz と Plieth⁴⁾ は単結晶を用いて K₂NiF₄ の構造解析を行なったが、そのなかで Sr₂MoO₄ や Sr₂TiO₄ とともに Sr₂MnO₄

が同じ構造を持ち、その格子定数が $a_0=3.79$ Å, $c_0=12.43$ Å, $c_0/a_0=3.28$ であることと、SrMoO₃ や SrTiO₃ はペロブスカイト構造をとるが、SrMnO₃ が存在するかどうか不明であると述べている。その他、(Sr, La)MnO₃ の磁性に関する研究⁵⁾ がある。

ごく最近、Syono ら⁶⁾ によって高圧下での一連の ABO₃ 型化合物についての研究が報告されたが、このなかで SrMnO₃ には二つの種類のあることが述べられている。SrMnO₃(I) は炭酸ストロンチウムと二酸化マンガンの等モル混合物を空气中で 1350°C に 20 時間以上加熱した後ゆっくり冷却することによって得られ、Hardy⁷⁾ が解析した高温型 BaMnO₃ と同じ結晶構造に属する。この化合物を 50 kb の圧力下、850~1300°C に加熱すると SrMnO₃(II) に転移する。その結晶構造は BaTiO₃ の高温相 (六方晶系) と同形で格子定数は $a_0=5.431\pm0.001$ Å, $c_0=13.396\pm0.005$ Å, $c_0/a_0=2.467\pm0.002$ である。またこの報文のなかで、立方晶系ペロブスカイト型の SrMnO₃ は少なくとも 100 kb 以上の高圧下でなければ生成しないであろうと推定している。

次に本実験に関係のあるマンガン酸化物と炭酸ストロンチウムとについて概略を述べる。マンガンには +2, +3, +4, +5, +6, +7 の原子価があり、これらに相当する酸化物には MnO, Mn₂O₃, MnO₂ および Mn₂O₇ がある。MnO は食塩構造, Mn₂O₃ は酸化スカンジウム構造を持ち、MnO₂ には少なくとも 4 種以上の変態があり、結晶水を持っているものの構造はさらに複雑である⁸⁾。このほかに混合原子価の Mn₃O₄ がありこれには 2 種の変態 (立方晶および正方晶系) がある⁹⁾。+5 価の酸化物は知られておらず、MnO₃ が存在するかどうか不明¹⁰⁾。Mn₂O₇ は特有の臭いを持つ不安定な油状の液体で、55°C 付近から分解し始め 95°C で爆発するので空気を断って -10°C 以下に保存す

*1 この報文を「マンガンの複酸化物に関する研究 (第1報)」とする。

*2 Nobuyasu MIZUTANI, Akio KITAZAWA, Nobuyuki ŌKUMA, Masanori KATO 東京工業大学工学部無機材料工学科：東京都目黒区大岡山。

1) R. Scholder, *Z. Elektrochem.*, 56, 879 (1952).

2) R. Scholder, *Angew. Chem.*, 66, 461 (1954).

3) W. Klemm, *Angew. Chem.*, 66, 468 (1954).

4) D. Baltz, K. Plieth, *Z. Elektrochem.*, 59, 545 (1955).

5) G. Matsumoto, S. Iida, *J. Phys. Soc. Japan*, 21, 2734 (1966).

6) Y. Syono, S. Akimoto, *J. Phys. Soc. Japan*, 26, 993 (1969).

7) A. Hardy, *Acta. Cryst.*, 15, 179 (1962).

8) O. Bricker, *Am. Mineral.*, 50, 1296 (1965).

9) N. G. Schmahl, B. Stemmler, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 365 (1965).

10) 千谷利三, “無機化学 (下)”, 産業図書 (1960) p. 1050.

る必要がある¹¹⁾。結局、室温で安定なものは +4 価以下の酸化物に限られる。

一方、Mn-O 系の平衡については Muan ら¹²⁾の詳細な研究がある。空気中で MnO₂ を加熱すると 400~500°C で Mn₂O₃ に、900°C 付近で Mn₃O₄ になり、1200°C 以上の高温では MnO になる。これらの反応の逆反応は Mn₂O₃ の MnO₂ への酸化反応以外は、比較的すみやかに進行する。Otto¹³⁾によれば、Mn₂O₃ を 100 気圧以上の酸素圧下で 475°C に数千時間保持しても完全には酸化されないという。

炭酸マンガンを加熱すると 300°C 付近から分解するが雰囲気によって分解生成物が異なり、不活性気体中では MnO に、空気中では Mn₂O₃ または Mn₃O₄ になることが多く、結晶水を持った MnCO₃·H₂O では分解条件によっては MnO_{1.9} 程度までになるとされている¹⁴⁾。MnO の融点は 1650°C である。

炭酸ストロンチウムは空気中では 900°C 以上に加熱すると分解して酸化ストロンチウム、SrO になる。SrO は吸湿、吸炭酸作用が著しく強く、空気中では安定には存在できない。融点は 2200°C である。

2 実験方法

2.1 試料の調製と加熱方法

反応体としては炭酸ストロンチウム (小宗化学(株)製 試薬特級、純度 99% 以上) と炭酸マンガン (小宗化学(株)製 試薬特級、2.3 の分析方法によるマンガン含有量は 43.5% で炭酸マンガんに換算すると 91.0% に相当する。不純物は大部分水分である) を使用した。反応体はそれぞれ所定のモル比 (炭酸マンガンの純度を補正した) に秤量したものをメノウ乳鉢を用いて手動で 30 分以上乾式混合した。これを約 400 kg/cm² の圧力で厚さ 3~4 mm、直径 10 mm のペレットに成形した。ペレットは必要に応じて 5 mm 角程度に砕いて加熱試料に供した。

反応体の熱処理には横形のカンタル管状炉またはシリコニット管状炉と千野製作所製 E 580 型 PID 方式の温度調節計を使用して試料の温度を ±2°C 以内に制御した。試料は白金-20% ロジウム板にのせて加熱し、急冷する際には炉中からすばやく冷熱部に引き出し、必要な場合には水中に投下する方法を用いた。

1500°C 以上の加熱には ZAT 炉 (日本碍子(株)製 ジルコニア抵抗炉)を使用した。この場合には加熱試料のペレットは 1000~1200°C で 8 時間以上仮焼成した後粉碎し、直径 5 mm、厚さ 3 mm のペレットに成形する。このペレットを 2 枚重ねてジルコニア製の台にのせ、上段のペレットを測定に供した。なお、下段のペレットとジルコニア台との間の相互作用はほとんど認められなかった。温度の測定には光温度計を使用し測温精度は ±30°C 程度である。

雰囲気制御には管状炉の一方から種々のガスを導入する方法によった。流通速度は線速度約 2 cm/sec である。炭酸ガス、窒素ガスおよび酸素ガスは市販のボンベガスをシリカゲルと五酸化リンの吸湿管を通して用いた。

2.2 X線分析

X線回折装置はフィリップス社製 X線回折計 (CuK_α) を使用し、精密測定の際の測定条件はターゲット: CuK_α, フィルター: Ni, 電圧: 30 kV, 電流: 20 mA, 走査速度: 1/4°/min, 時定数: 4, フルスケール: 400 cps である。

2.3 化学分析

マンガンは種々の原子価をとり得るのでマンガン酸化物や生成物であるストロンチウム・マンガン複酸化物中の各元素の正確な含有量の分析が重要である。これらの化合物中の酸素含有量は直接定量する有効な分析方法が知られていないので、全マンガン量と二酸化マンガン量とをそれぞれ以下に述べる分析法によって求めこれから算出した。

全マンガン量の分析には藤原らの方法¹⁵⁾を用いた。これは過塩素酸-リン酸混合液中ではマンガンがすべて Mn³⁺ イオンになることを利用するもので、試料が溶解し難い場合には少量の過酸化水素水を添加した。ついで濃度既知の Fe²⁺ 溶液 (モル塩) で滴定してマンガンの定量を行なう。

他方、二酸化マンガン量の分析にはモル塩法が最も信頼できるとされているが、この方法では高温で焼成した著者らの試料はほとんど溶解せず利用できなかった。Brist らがカルシウム・マンガン塩の分析に使用した方法¹⁶⁾を改良して用いた。これは試料中の Mn⁴⁺ および Mn³⁺ イオンを Mn²⁺ イオンに還元するのに要するシュウ酸ナトリウム量を過マンガン酸カリウム溶液で滴定して求める方法である。すなわち、100 mg 程度の試料を三角フラスコにとり、少量の蒸留水で試料を浸した後、0.1 N シュウ酸ナトリウム標準液 20 ml を加え、さらに 70% 過酸化水素水 10 ml と蒸留水 50 ml を添加する。空気によるシュウ酸ナトリウムの分解を防ぐために炭酸ガスを三角フラスコに通じながら、温水 (70°C) で分解溶解させる。過剰のシュウ酸ナトリウムを 0.1 N 過マンガン酸ナトリウムで滴定してマンガンの還元に必要なシュウ酸ナトリウム量を求めた。全マンガン量および二酸化マンガン量の分析精度は ±5% 以内である。

3 実験結果

3.1 低温型複酸化物

種々の混合比の反応体を空気中で 800~1200°C に加熱したものについて、X線回折によって調べた結果を表 1 に示す。反応生成物の X線回折図形は低温で焼成したものほど、またマンガン含有量の多いものほど不鮮明であるが、表 1 から Sr:Mn のモル比が 1:1, 2:1 および 1:3 の三種類の化合物の存在が認められる。2:1 および 1:3 の化合物は従来知られていない新しい化合物である。

1:1 の化合物は黒色でやや青味がかった。X線回折図形は Syono ら⁹⁾が報告している SrMnO₃(I) のそれとはほぼ一致し、Hardy⁷⁾の解析した高温型 BaMnO₃¹⁷⁾ (六方晶系) と同じ構造を持ち、その格子定数は $a_0 = 5.447 \pm 0.001 \text{ \AA}$, $c_0 = 9.081 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c_0/a_0 = 1.667 \pm 0.001$ である。この化合物は温水中に浸漬しても X線回折図形や色調はまったく変化しない。本報ではこの化

11) 文献 10, p. 1043.

12) W. C. Hahn, Jr., Arnulf Muan, *Am. J. Sci.*, 258, 66 (1960).

13) E. M. Otto, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 367 (1965).

14) 伊藤, 高橋, 工化, 64, 1543 (1961).

15) 長島, M. Codell, 藤原, 分析化学, 13, 261 (1964).

16) C. Brist, M. Lucco-Borlera, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 2129 (1965).

17) ASTM カード, 14-228.

化合物を α - SrMnO_3 とよぶことにする。

2 : 1 の化合物は黒っぽいぐいす色で、組成は Sr_2MnO_4 である。水分によって分解する傾向があり結晶構造は不明である。この化合物は後で述べるようにさらに高い温度に加熱すると、高温型の β - Sr_2MnO_4 に転移するから、本報ではこれを α - Sr_2MnO_4 とよぶことにする。

1 : 3 の化合物は黒色ないし黒褐色で前二者に比べて焼成物は、比較的硬く焼結している。化学分析で求めた組成は、 $\text{SrMn}_3\text{O}_{5.6-6.0}$ *1 で結晶構造は不明、1400°C 以上で融解する。

低温型複酸化物の X 線回折図形と回折数値とを図 1、表 2 および表 3 に示す。なお、これらの化合物の詳細に関しては別に報告する。

表 2 α - SrMnO_3 の X 線回折数値

hkl	Syono ら (1969)		本		実		験	
	$d_{\text{obs.}}(\text{\AA})$	I/I_1	$2\theta(^{\circ})$	$d_{\text{obs.}}(\text{\AA})$	$1/d^2_{\text{obs.}}$	$1/d^2_{\text{calc.}}$	I/I_1	
100			18.79	4.72	0.0448	0.0449	5	
102	3.276	s	27.23	3.28	0.0932	0.0934	48	
110	2.726	v s	37.84	2.73	0.1347	0.1348	100	
103	2.550	m	35.20	2.55	0.1541	0.1540	45	
201	2.282	w	39.44	2.283	0.1919	0.1919	6	
004	2.271	w	39.68	2.270	0.1942	0.1938	7	
202	2.094	s	43.19	2.093	0.2283	0.2283	47	
104	2.047	w	44.25	2.045	0.2391	0.2388	7	
203	1.8613	m	48.91	1.861	0.2889	0.2888	29	
114			52.45	1.743	0.3291	0.3286	1	
105	1.6955	v w	54.08	1.694	0.3483	0.3478	5	
212	1.6601	w	55.31	1.660	0.3631	0.3631	8	
204	1.6364	v w	56.20	1.635	0.3739	0.3736	5	
300	1.5732	m	58.67	1.572	0.4046	0.4046	12	
213	1.5370	w	60.18	1.536	0.4237	0.4237	16	
205			64.77	1.438	0.4835	0.4832	8	
214	1.4409	v w	66.66	1.402	0.5089	0.5085	4	
220	1.3621	m	68.90	1.362	0.5394	0.5394	14	
215 }			74.48	1.273	0.6173	0.6175	12	
206 }								
312			75.56	1.257	0.6326	0.6328	4	
313			79.78	1.201	0.6932	0.6934	5	
224			82.53	1.1679	0.7331	0.7332	3	
216			83.75	1.1539	0.7510	0.7508	4	
402			84.88	1.1414	0.7676	0.7677	3	
314			85.55	1.1342	0.7774	0.7780	3	
403			88.98	1.0991	0.8278	0.8280	3	
315			93.00	1.0619	0.8868	0.8870	4	
322			94.04	1.0528	0.9022	0.9025	3	
118 }			94.64	1.0477	0.9110	0.9100	7	
404 }								
410			96.86	1.0296	0.9433	0.9440	5	
323			98.19	1.0191	0.9629	0.9631	3	
316			102.20	0.9897	1.0208	1.0204	3	
408			111.80	0.9302	1.1557	1.1553	4	
308 }			113.63	0.9203	1.1805	1.1797	3	
218 }								
330			116.10	0.9078	1.2135	1.2138	2	
503			117.54	0.9008	1.2324	1.2328	2	
326			122.09	0.8803	1.2904	1.2902	3	
422			123.45	0.8746	1.3060	1.3071	3	
504			124.20	0.8716	1.3162	1.3176	5	
423			128.50	0.8552	1.3665	1.3677	4	
513			141.50	0.8159	1.5023	1.5026	3	
425			148.50	0.8003	1.5613	1.5615	1	

$\text{CuK}\alpha$, 六方晶系, $a_0 = 5.447 \pm 0.001 \text{\AA}$, $c_0 = 9.081 \pm 0.002 \text{\AA}$

*1 含有マンガンがすべて Mn^{4+} とすれば SrMn_3O_7 , Mn^{3+} とすれば $\text{SrMn}_3\text{O}_{5.5}$, $[\text{Mn}_2^{3+}\text{Mn}^{4+}]$ と仮定すれば SrMn_3O_6 となる。

表 1 低温型複酸化物の生成状況

Sr : Mn (モル比)	800*	1000	1200
	16**	10	10
10 : 1	α - Sr_2MnO_4 , SrCO_3	α - Sr_2MnO_4 , SrO	
6 : 1	α - Sr_2MnO_4 , SrCO_3	α - Sr_2MnO_4 , SrO	
4 : 1	α - Sr_2MnO_4 , SrCO_3	α - Sr_2MnO_4 , SrO	α - Sr_2MnO_4 , SrO
3 : 1	α - Sr_2MnO_4 , SrCO_3	α - Sr_2MnO_4 , SrO	α - Sr_2MnO_4 , SrO
2 : 1	α - Sr_2MnO_4 ,	α - Sr_2MnO_4	α - Sr_2MnO_4
3 : 2	α - SrMnO_3 , α - Sr_2MnO_4	α - SrMnO_3 , α - Sr_2MnO_4	α - SrMnO_3 , α - Sr_2MnO_4
1 : 1	α - SrMnO_3	α - SrMnO_3 ,	α - SrMnO_3
2 : 3	α - SrMnO_3 , SrMn_3O_x	α - SrMnO_3 , SrMn_3O_x	α - SrMnO_3 , SrMn_3O_x
1 : 2	α - SrMnO_3 , SrMn_3O_x	α - SrMnO_3 , SrMn_3O_x	α - SrMnO_3 , SrMn_3O_x
1 : 3	SrMn_3O_x	SrMn_3O_x	SrMn_3O_x
1 : 4	SrMn_3O_x , Mn_3O_4	SrMn_3O_x , Mn_3O_4	SrMn_3O_x , Mn_3O_4
1 : 6	Mn_2O_3 , *	SrMn_3O_x , Mn_3O_4	SrMn_3O_x , Mn_3O_4
1 : 12	Mn_2O_3 , *	SrMn_3O_x , Mn_3O_4	

注) SrMn_3O_x の $x = 5.6 \sim 6.0$, Mn_3O_4 は正方晶系, * 判別困難, * 焼成温度(°C), ** 焼成時間(hr)

図 1 低温型複酸化物の X 線回折図形 ($\text{CuK}\alpha$)

表 3 α - Sr_2MnO_4 と SrMn_3O_x ($x = 5.6 \sim 6.0$) の X 線回折数値*

α - Sr_2MnO_4			SrMn_3O_x ($x = 5.6 \sim 6.0$)		
$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	I/I_1	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	I/I_1
12.9	6.84	5	12.1	7.31	20
15.9	5.57	7	17.5	5.07	15
18.2	4.88	15	24.4	3.65	26
27.4	3.26	26	29.4	3.04	96
28.2	3.16	27	30.2	2.96	100
28.85	3.09	25	31.1	2.88	39
29.3	3.05	9	35.5	2.53	9
31.9	2.81	86	36.4	2.47	12
32.1	2.79	100	36.9	2.44	29
34.2	2.62	18	38.1	2.36	11
35.8	2.51	19	40.3	2.237	12
42.0	2.242	24	42.2	2.144	24
43.3	2.090	22	43.8	2.068	9
44.1	2.053	27	47.9	1.899	23
44.7	2.027	11	49.4	1.848	13
47.6	1.910	8			
50.0	1.824	13			

$\text{CuK}\alpha$, * $2\theta = 50^{\circ}$ までの主要ピークについて示す。

3・2 高温型複酸化物

前節では比較的低温度の熱処理で得られる一連の複酸化物について述べたが、ここでは、それよりも高い温度で生成する数種類の化合物について説明する。種々の混合比の反応体を、空気中で 1400°C 以上に加熱した際の反応生成物を表 4 に示す。 β - SrMnO_3 および $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ は従来報告されていない新化合物である。また、表 4 中で、 $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ は Sr : Mn モル比がほぼ 4 : 2.9 ~

4:3.1, 反応温度が 1400~1500°C のごく限られた領域で生成し, しかも得られる X 線回折図形は反応時間や冷却方法のわずかな違いでも部分的に差が認められるが, 主要回折線は $d_1=2.77 \text{ \AA}$, $I_1=100$, $d_2=2.07 \text{ \AA}$, $I_2=88$, $d_3=2.94 \text{ \AA}$, $I_3=80$, $d_4=3.10 \text{ \AA}$, $I_4=66$ などである。

なおこの化合物は回折線の位置から考えて 4 で述べる正方晶層状構造の $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ とは異なった構造を持っている。これ以外の生成物について以下に詳述する。

3.2.1 $\beta\text{-SrMnO}_3$ Sr:Mn(モル比)=1:1 の反応体を空气中で 1200°C に加熱したものは高温型 BaMnO_3 (六方晶系) と同形の低温型 $\alpha\text{-SrMnO}_3$ であったが, これを 1500°C 以上の高温で加熱して 300°C 位まで急冷すると立方晶系ペロブスカイト構造の高温型 $\beta\text{-SrMnO}_3$ が得られる。この化合物は黒灰色で低温型の $\alpha\text{-SrMnO}_3$ に認められた青味はない。1650°C に 5 時間加熱後急冷した試料について測定した X 線回折データを図 2 と表 5 に示す。格子定数は $a_0=3.805 \pm 0.002 \text{ \AA}$ である。ペロブスカイト型 $\beta\text{-SrMnO}_3$ の合成には急冷の操作が重要である。たとえば, 1600°C から 1000°C まで 1 時間かけて冷却した試料は低温型であり, またいったん急冷して得られた高温型 $\beta\text{-SrMnO}_3$ を 1200°C で

図 2 高温型複酸化物の X 線回折図形 ($\text{CuK}\alpha$)

表 5 $\beta\text{-SrMnO}_3$ の X 線回折数値

hkl	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{\AA})$	I/I_1	$a_0(\text{\AA})$
1 0 0	23.36	3.805	<1	3.805
1 1 0	33.26	2.691	100	3.8061
1 1 1	41.04	2.197	14	3.8061
2 0 0	47.75	1.903	34	3.8062
2 1 0	53.82	1.702	<1	3.8056
2 1 1	59.44	1.554	31	3.8058
2 2 0	69.84	1.346	14	3.8059
3 1 0	79.59	1.2034	11	3.8055
3 1 1	84.33	1.1475	3	3.8058
2 2 2	89.03	1.0986	5	3.8057
3 2 1	98.46	1.0171	13	3.8057
4 0 0	108.11	0.9514	2	3.8057
4 1 1	118.34	0.8970	9	3.8057
3 3 0	123.81	0.8731	<1	3.8059
4 2 0	129.67	0.8510	9	3.8058
3 3 2	143.35	0.8114	7	3.8058

$\text{CuK}\alpha$, 立方晶系, $a_0=3.8057 \pm 0.0003 \text{ \AA}$

表 4 高温型複酸化物の生成状況

Sr:Mn (モル比)	1400* 12**	1500 5	1600 5	1700 5	1800 2
2:1	$\alpha\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$	$\alpha\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$	$\beta\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$	$\beta\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$	
3:2	$\{\alpha\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$ $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}\}$	$\{\alpha\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$ $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}\}$	$\{\beta\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$ $\beta\text{-SrMnO}_3\}$	$\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$	$\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$
4:3	$\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$	$\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$	$\{\beta\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$ $\beta\text{-SrMnO}_3\}$	$\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$	$\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$
1:1	$\alpha\text{-SrMnO}_3$	$\alpha\text{-SrMnO}_3$	$\beta\text{-SrMnO}_3$	$\beta\text{-SrMnO}_3$	

* 焼成温度 ($^{\circ}\text{C}$), ** 焼成時間 (hr)

8 時間再加熱後急冷した試料も $\alpha\text{-SrMnO}_3$ である。

化学分析によれば, 本実験で得られた $\beta\text{-SrMnO}_3$ 中の全マンガ量に対する Mn^{4+} イオンの含有率は表 8 に示すように平均 96% で, これを示性式になおすと $\beta\text{-SrMnO}_{2.98}$ に相当する。また, 3.1 で述べた $\alpha\text{-SrMnO}_3$ のそれは平均 98%, $\alpha\text{-SrMnO}_{2.99}$

表 6 $\beta\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$ の X 線回折数値

hkl	$2\theta(^{\circ})$	$d_{\text{obs.}}(\text{\AA})$	$1/d^2_{\text{obs.}}$	$1/d^2_{\text{calc.}}$	I/I_1
0 0 2	14.2	6.24	0.0257	0.0256	8
1 0 1	24.6	3.62	0.0772	0.0761	7
0 0 4	28.6	3.12	0.1028	0.1025	9
1 0 3	31.9	2.80	0.1276	0.1274	100
1 1 0	33.45	2.676	0.1396	0.1395	57
1 1 2	36.49	2.460	0.1652	0.1651	3
1 0 5	43.40	2.083	0.2304	0.2299	28
0 0 6	43.46	2.081	0.2310	0.2306	
1 1 4	44.54	2.033	0.2421	0.2419	25
2 0 0	48.01	1.893	0.2788	0.2789	27
2 0 2	50.38	1.810	0.3053	0.3045	1
2 1 1	54.65	1.678	0.3551	0.3551	2
1 1 6	55.82	1.643	0.3705	0.3700	15
2 0 4	56.83	1.619	0.3817	0.3814	4
1 0 7	57.02	1.614	0.3840	0.3836	5
2 1 3	58.83	1.568	0.4065	0.4063	28
0 0 8	59.16	1.560	0.4108	0.4099	3
2 0 6	66.71	1.401	0.5095	0.5095	15
1 1 8	69.65	1.349	0.5497	0.5494	4
2 2 0	70.23	1.339	0.5577	0.5578	8
1 0 9	72.48	1.303	0.5891	0.5885	2
2 2 4	77.50	1.231	0.6603	0.6603	2
2 1 7	77.60	1.229	0.6626	0.6625	3
3 0 3	79.21	1.208	0.6849	0.6852	5
2 0 8	79.48	1.205	0.6887	0.6888	6
3 1 0	80.03	1.1979	0.6969	0.6973	6
1.1.10	85.75	1.1321	0.7802	0.7800	4
3 0 5	86.28	1.1265	0.7880	0.7884	6
2 2 6					
3 1 4	87.05	1.1185	0.7994	0.7998	5
1.0.11	90.16	1.0878	0.8451	0.8447	5
2 1 9	91.68	1.0737	0.8675	0.8675	2
2.0.10	95.23	1.0428	0.9197	0.9194	2
3 1 6	95.76	1.0838	0.9276	0.9279	6
3 0 7	96.66	1.0311	0.9405	0.9414	1
3 2 3	98.25	1.0187	0.9635	0.9641	8
2 2 8	98.55	1.0164	0.9681	0.9678	7
3 2 5	105.38	0.9684	1.0654	1.0666	2
3 1 8	108.26	0.9504	1.1069	1.1072	4
4 0 0	108.84	0.9470	1.1147	1.1157	2
2.1.11	109.47	0.9434	1.1236	1.1237	10
2.2.10	114.95	0.9135	1.1984	1.1983	<1
4 0 4	116.43	0.9062	1.2177	1.2182	1
3 2 7	116.59	0.9038	1.2199	1.2203	2
4 1 3	118.29	0.8971	1.2426	1.2431	7
3 3 0	119.25	0.8926	1.2544	1.2551	4
3.1.10	125.96	0.8646	1.3377	1.3378	6
4 1 5	126.58	0.8623	1.3449	1.3455	9
3 3 4	127.58	0.8585	1.3565	1.3576	2
4 2 0	130.88	0.8469	1.3943	1.3946	16
3 2 9	133.69	0.8377	1.4247	1.4253	2
2.1.13	134.33	0.8353	1.4316	1.4311	2
3 3 6	139.65	0.8205	1.4852	1.4857	1
4 2 4	141.00	0.8171	1.4977	1.4971	4
4 0 8	144.06	0.8098	1.5249	1.5256	3
3.2.10	145.17	0.8073	1.5341	1.5343	17

$\text{CuK}\alpha$, 正方晶系, $a_0=3.787 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c_0=12.495 \pm 0.005 \text{ \AA}$

表 7 $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ の X 線回折数値

$h\ k\ l$	$2\theta(^{\circ})$	$1/d_{\text{obs.}}(\text{\AA})$	$1/a^2_{\text{obs.}}$	$1/d^2_{\text{calc.}}$	I/I_1
0 0 2	8.83	10.0	0.0099	0.0099	7
0 0 4	17.65	5.02	0.0396	0.0399	7
1 0 1	23.80	3.74	0.0715	0.0716	3
0 0 6	26.65	3.35	0.0894	0.0894	11
1 0 3	26.97	3.31	0.0915	0.0916	2
1 0 5	32.42	2.76	0.1312	0.1313	100
1 1 0	33.34	2.69	0.1385	0.1386	53
1 1 2	34.48	2.60	0.1481	0.1484	1
0 0 8	35.74	2.511	0.1587	0.1585	1
1 1 4	37.95	2.369	0.1782	0.1782	2
1 0 7	39.32	2.289	0.1909	0.1909	8
1 1 6	43.11	2.097	0.2276	0.2279	24
0-0-10	45.14	2.007	0.2483	0.2485	23
1 0 9	47.21	1.923	0.2705	0.2706	4
2 0 0	47.82	1.901	0.2769	0.2769	24
1 1 8	49.68	1.834	0.2975	0.2975	3
0-0-12	54.84	1.673	0.3574	0.3576	4
2 0 6	55.58	1.652	0.3664	0.3664	3
1-0-11	55.83	1.645	0.3694	0.3697	4
1-1-10	57.25	1.608	0.3869	0.3869	18
2 1 5	58.97	1.565	0.4083	0.4083	40
2 0 8	61.16	1.514	0.4363	0.4366	1
2 1 7	63.60	1.462	0.4680	0.4681	4
0-0-14	65.04	1.433	0.4871	0.4874	1
1-1-12	65.70	1.420	0.4959	0.4960	4
2-0-10	67.86	1.380	0.5252	0.5253	14
2 1 9	69.47	1.352	0.5473	0.5474	2
2 2 0	69.97	1.343	0.5541	0.5543	10
1-1-14	75.00	1.265	0.6246	0.6250	1
1-0-15	75.22	1.262	0.6277	0.6279	2
2-0-12	75.67	1.256	0.6343	0.6345	5
2 2 6	76.35	1.246	0.6439	0.6440	4
2-1-11	76.54	1.244	0.6467	0.6468	
3-0 5	79.20	1.208	0.6848	0.6852	8
3 1 0	79.73	1.202	0.6926	0.6927	10
1-1-16	85.29	1.137	0.7735	0.7740	4
3 1 6	85.84	1.1377	0.7816	0.7818	4
1-0-17	86.15	1.1278	0.7862	0.7868	5
2-2-10	87.23	1.1166	0.8021	0.8028	7
2-1-15	94.21	1.0514	0.9046	0.9043	3
2-2-10	94.68	1.0474	0.9115	0.9115	3
3-1-10	96.65	1.0312	0.9403	0.9407	5
3 2 5	98.11	1.0197	0.9678	0.9681	6
3-1-12	104.21	0.9761	1.0496	1.0499	2
2-1-17 } 1-0-20 }	105.16	0.9699	1.0630	1.0625	6
4 0 0	108.28	0.9504	1.1069	1.1078	3
3-2-11	115.10	0.9128	1.2001	1.2005	2
4 1 5	118.10	0.8981	1.2397	1.2402	7
2-1-19	118.27	0.8973	1.2417	1.2426	3
3-1-16	125.14	0.8678	1.3278	1.3280	4
2-1-20 } 1-1-22 }	126.11	0.8641	1.3393	1.3395	8
4-0-10	127.47	0.8589	1.3554	1.3560	3
4 2 0	129.97	0.8500	1.3839	1.3847	6
4-1-11	138.90	0.8226	1.4777	1.4778	8

$\text{CuK}\alpha$, 正方晶系, $a_0=3.801\pm0.001\text{\AA}$, $c_0=20.06\pm0.001\text{\AA}$

で, 本実験における化学分析の精度 ($\pm 5\%$ 以内) から考えて α 型と β 型とは, ほとんど同一の化学組成を持っていると考えられる。

なお, 著者らはやや酸素欠陥の多い $\beta\text{-SrMnO}_{3-\delta}$ の合成とその酸化反応についても研究を行なっているが, これについては次報で述べる。

3・2・2 $\beta\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$ $\text{Sr}:\text{Mn}=2:1$ の試料を空气中で 1600°C 以上に加熱すると低温型 $\alpha\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$ とは異なる X 線回折図形を与える。 1700°C で 5 時間加熱処理した試料について測定した X 線回折データを図 2 と表 6 に示す。X 線回折数値は Baltz ら⁴⁾によって指摘されている正方晶系の K_2NiF_4 型構造と一致し, 格子定数は $a_0=3.787\pm0.002\text{\AA}$, $c_0=12.495\pm0.005\text{\AA}$, $c_0/a_0=3.301\pm0.002$ である。この高温型 $\beta\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$ は低温型と違って黒灰色である。この化合物は $\beta\text{-SrMnO}_3$ と異なり急冷する必要はない。すなわち, 毎分 10°C 程度の冷却では変化がなく, 1200°C に 8 時間保持すると低温型が混入し, 1350°C に 8 時間保持すると完全に $\alpha\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$ に転移する。

3・2・3 $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ $\text{Sr}:\text{Mn}$ モル比が $3:2$ の試料を空气中で 1700°C に加熱すると新しい化合物が得られる。 1700°C に時間加熱した試料についての X 線回折データを, 図 2 と表 7 に示す。 $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ の X 線回折数値は正方晶系の $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ のそれ¹⁸⁾と酷似し, 格子定数は $a_0=3.801\pm0.001\text{\AA}$, $c_0=20.06\pm0.01\text{\AA}$, $c_0/a_0=5.278\pm0.005$ である。

この化合物は黒色で, 空气中で 1000°C に 10 時間再加熱しても変化は認められないが, 1350°C に 14 時間加熱すると分解し, その X 線回折図形は表 4 の $\text{Sr}:\text{Mn}=3.2$ の 1300°C , 1400°C の場合の生成物についてのそれと同様で, $\alpha\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$ と $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ とからなる。

この反応系で生成する各化合物の代表的な合成条件, 性状, 構造などを表 8, 図 3 および図 4 にまとめる。

3・3 反応におよぼす雰囲気の影響

一般に固相反応は反応時の雰囲気によって著しい影響を受ける場合があることが知られている。この反応系についての雰囲気の影響についての詳細は別に報告する予定であるが, ここでは $\text{Sr}:\text{Mn}$ モル比が $2:1$ と $1:1$ の出発試料について空気, 酸素, 窒素および炭酸ガスのそれぞれの雰囲気中で室温から 1100°C まで $15\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温し 1100°C に 8 時間保持した後, その雰囲気中で急冷したものについての分析結果について簡単に述べる。

空气中での結果についてはすでに 3・1 で述べたが, 酸素中で

表 8 ストロンチウム・マンガン複酸化物の概要

$\text{Sr}:\text{Mn}$ (モル比)	示 性 式	Mn^{4+} 含有率 (%)	結 晶 構 造	代 表 的 な 合 成 条 件	色	溶媒に対する安定性*		
						水	酢酸	アンモニア水
2:1	$\alpha\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$	100	不 明	1000°C , 5 時間以上	黒緑色	△	○	△
2:1	$\beta\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$	94	K_2NiF_4 と同形, 正方晶系 $a_0=3.787\text{\AA}$, $c_0=12.495\text{\AA}$	1700°C , 5 時間, 800°C まで 急冷する必要あり	黒灰色	△	○	△
1:1	$\alpha\text{-SrMnO}_3$	98	BaMnO_3 (高温型)と同形, 六方晶系 $a_0=5.447\text{\AA}$, $c_0=9.081\text{\AA}$	1000°C , 5 時間以上	黒青色	×	○	×
1:1	$\beta\text{-SrMnO}_3$	96	ペロブスカイト構造, 立方晶系 $a_0=3.8057\text{\AA}$	1600°C , 5 時間, 室温まで 急冷する必要あり	黒灰色	×	○	×
3:2	$\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$	95	$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ と同形, 正方晶系 $a_0=3.801\text{\AA}$, $c_0=20.06\text{\AA}$	1650°C , 5 時間, 1000°C まで 急冷する必要あり	黒灰色	×	○	×
1:3	$\text{SrMn}_3\text{O}_{5.6-6.0}$	10~30	不 明	1200°C , 10 時間以上	黒色	×	○	△

* 酢酸: 氷酢酸 (100%), アンモニア水: 濃アンモニア水 (28%) を等容積の水で希釈, 6 日間室温で放置後の結果を示す。×: 安定, ○: 溶解, △: 分解。

図3 ペロブスカイト類似化合物の(110)断面²⁰⁾

左端は六方最密充填(2枚周期)のBaNiO₃構造, ついで6枚周期のBaRuO₃構造, 4枚周期の高温型BaMnO₃構造, 6枚周期の高温型BaTiO₃構造, 右端は立方晶ペロブスカイト構造であり, 圧力の増加とともに矢印の順序に多形転移する。

も同様にそれぞれのモル比に対応する低温型化合物が生成する。

窒素雰囲気ではモル比に関係なくβ-Sr₂MnO₄が生成し, しかもその生成温度は空気中でのこの化合物の生成温度(1600°C)よりも相当低温である。1:1の場合には余分のマンガンはMnOまたはMn₂O₄の形で残留する。

炭酸ガス雰囲気では, モル比に関係なくペロブスカイト構造のβ-SrMnO₃(立方晶系)が優先的に生成する。空気中で加熱する場合にはこの化合物の生成には1500°C以上の高温が必要である。出発試料が2:1の場合には余分なストロンチウムはSrCO₃の形で残留する。これらの結果を表9にまとめる。

表9 各種雰囲気中での反応生成物*

雰囲気	モル比 2:1		モル比 1:1	
	2:1	1:1	1:1	1:1
酸素	暗緑色 α-Sr ₂ MnO ₄	黒青色 α-SrMnO ₃	黒青色 α-SrMnO ₃	黒青色 α-SrMnO ₃
空気	暗緑色 α-Sr ₂ MnO ₄	黒青色 β-SrMnO ₃	黒青色 β-SrMnO ₃	黒青色 β-SrMnO ₃
窒素	黒色 β-Sr ₂ MnO ₄	黒褐色 β-Sr ₂ MnO ₄ , MnO, Mn ₂ O ₄	黒褐色 β-Sr ₂ MnO ₄ , MnO, Mn ₂ O ₄	黒褐色 β-Sr ₂ MnO ₄ , MnO, Mn ₂ O ₄
炭酸ガス	黒色 β-SrMnO ₃ , SrCO ₃	黒色 α-SrMnO ₃	黒色 α-SrMnO ₃	黒色 α-SrMnO ₃

* 1100°C で8時間熱処理後, 同じ雰囲気中で急冷したものについての測定結果

4 考 察

ABO₃型の立方晶ペロブスカイト構造では図4(β-SrMnO₃)に示すようにA(図ではSr)は12個のOに, B(図ではMn)は6個のOに囲まれており理想的なパッキングではそれぞれのイオン半径 r_A , r_B および r_O の間に $r_A + r_B = t\sqrt{2}(r_B + r_O)$, $t=1$ なる関係が成立する。Megaw¹⁹⁾によれば, トレランス因子 t の値が $0.8 < t < 0.9$ で斜方晶系, $0.9 < t < 0.97$ では立方晶系, そして $0.97 < t < 1.02$ では正方晶系のやや歪んだペロブスカイト構造をとるといわれている。β-SrMnO₃の場合, 各イオンの半径を $\text{Sr}^{2+}: 1.22 \text{ \AA}$, $\text{Mn}^{4+}: 0.52 \text{ \AA}$, $\text{O}^{2-}: 1.40 \text{ \AA}$ とすれば $t=0.97$ になる。

最近, 立方晶系に属する数種類のペロブスカイト類似構造についての高圧を使用した一連の研究が報告された^{6, 20)}。これらの類似構造は基本的には立方晶ペロブスカイト構造と密接な関係があり, ABX₃のC軸方向へのAX₃原子層の積み重ねのモードが異なっている(図3)。すなわち, 六方最密充填の2枚周期の繰り返しによる(ab)型, 9枚周期の(ababcbcac)型, 4枚周期の(abac)型, 6枚周期の(abcacb)型および立方最密充填(3枚周期)の(abc)型とに分類され, そしてBaMnO₃, SrMnO₃, SrIrO₃, BaRuO₃, BaTiO₃など多数のABO₃型化合物について研究した結果, 圧力の増加とともに上記の順序で相転移が起こること, すなわち六方最密充填の2枚周期構造から次第に高密度相と

なり, 立方晶ペロブスカイトが, 最高圧相であることを述べている。SrMnO₃の場合, 4枚構造のSrMnO₃(I)(高温型BaMnO₃と同形, 本実験ではα型と呼称)を50 kb, 850~1300°Cに処理することによって6枚構造のSrMnO₃(II)(高温型BaTiO₃と同形)が得られ, 立方晶ペロブスカイト構造のSrMnO₃はこれよりもさらに高い圧力下でなければ生成しないであろうと予想している。

図4 高温型複酸化物の結晶構造

c軸方向に垂直なMnO₂層をX, SrO層をYとすれば, β-Sr₂MnO₄は1単位のβ-SrMnO₃毎に1層のSrOが, Sr₃Mn₂O₇では2単位のβ-SrMnO₃毎に1層のSrO層が挿入された構造である。

しかしながら本実験によって, 原料粉末混合物を常圧下空気中で1500°C以上に加熱後急冷して, 立方晶ペロブスカイト構造のβ-SrMnO₃を合成し得ることが明らかにされた。またこの化合物は炭酸ガス雰囲気では一層低温度の加熱によっても合成できる。

さらに, 著者は, 雰囲気と熱処理温度との条件を選択して, 同じく常圧下で, 高温型BaTiO₃六方晶系と同形のγ-SrMnO₃(SyonoらはII型と呼称)およびBrownmillerite(4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃)と同形のSrMn₂O₆(斜方晶系)を合成することに成功しており, これらについての詳細は次報で報告する。

次にβ-SrMnO₃, β-Sr₂MnO₄およびSr₃Mn₂O₇各化合物の結晶構造の相関関係について考えてみよう。これら化合物の結晶構造を図4に示す。図で, c軸方向に垂直なMnO₂層をX, SrO層をYとすれば, それぞれの化合物を以下のように表示することができる。

すなわち, β-SrMnO₃を一単位と考えると, β-Sr₂MnO₄では一単位ごとに1層のSrO層が, Sr₃Mn₂O₇では二単位ごとに1層のSrO層の入った構造, Sr₄Mn₃O₁₀($a_0=3.8 \text{ \AA}$, $c_0=28.2 \text{ \AA}$ と予想される)^{*3}が考えられるが本実験の範囲では生成しなかった。

一般に, 立方晶ペロブスカイト構造を基本とする一連の化合物 $A_nB_{n-1}O_{3n-2}$ ($n=2, 3, 4$, いずれも正方晶系)の存在が知られている系としてはCa-Mn-O系¹⁶⁾, Sr-Ti-O系²¹⁾およびSr-Zr-O系²²⁾がある。これらの系でも $n=4$ の化合物の生成域がせまく,

*3 3・2 参照。

21) S. N. Ruddlestone, P. Popper, *Acta Cryst.*, 11, 54(1958).

22) T. Noguchi et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 52, 178(1969).

準安定相と考えられるものが多い。すなわち平衡状態図に示されていないもの (Ca-Mn-O 系, Sr-Hi-O 系), $n=3$ が混入してくるもの (Sr-Ti-O 系) や非常に高い温度で処理する必要のあるもの (Ca-Mn-O 系, Sr-Zr-O 系) などである。

5 ま と め

(i) 1200°C までの温度で 3 種類の化合物 $\alpha\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$, $\alpha\text{-SrMnO}_3$ および SrMn_3O_x ($x=5.6\sim6.0$) が生成する。このうち $\alpha\text{-SrMnO}_3$ は六方晶系の高温型 BaMnO_3 と同形である。

(ii) さらに高温では K_2NiF_4 型構造の $\beta\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$, 立方晶

ペロブスカイト型の $\beta\text{-SrMnO}_3$, そして $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ と同形の $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ が生成する。特に $\beta\text{-SrMnO}_3$ は急冷が完全でないと $\alpha\text{-SrMn}_2\text{O}_3$ に転移する。

(iii) 雰囲気の影響が著しく, 窒素中では $\beta\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$ (高温型), 炭酸ガス中では $\beta\text{-SrMnO}_3$ (高温型) が優先的にしかも空气中での場合よりも著しく低温で生成する。

(iv) 各複酸化物の結晶構造の相関関係について考察した。

本研究をおこなうにあたって, ZAT 炉を使用させて頂いた本学の谷口雅男助教授に感謝いたします。

ストロンチウム・マンガン複酸化物, $\text{SrMnO}_{3-\delta}$ ($\delta=0\sim0.5$) の酸素欠損と結晶変化^{*1,2}

(昭和 45 年 2 月 7 日 受理)

水谷 惟 恭・大隈 信 行・北 沢 章 生・加 藤 誠 軌^{*3}

$\text{SrMnO}_{3-\delta}$ ($\delta=0\sim0.5$) なる組成を有する 4 種類の複酸化物について, 生成時の雰囲気を経細に制御してそれぞれの化合物の生成条件を調べ, そのさいに生成する酸素欠損型化合物の構造, 性状ならびに欠損の消滅現象について研究を行ない, 各化合物相互の間の結晶転移の状況を明らかにした。

酸素欠損を有する立方晶系ペロブスカイト構造の $\beta\text{-SrMnO}_{3-\delta}$ ($\delta\leq 0.3$) は原料反応体を空气中で 1500°C 以上に加熱し室温まで急冷するか, 高純度炭酸ガス中で 1000~1100°C に加熱し室温まで急冷するさいに得られる。 $\beta\text{-SrMnO}_{3-\delta}$ を空气中で加熱すると 300°C 付近で酸素を吸収して欠損が消滅し, 900°C 付近で α -相に転移し, さらに昇温すると 1400°C 以上で再び酸素を放出して $\beta\text{-SrMnO}_{3-\delta}$ となる。これを徐冷すると可逆的に酸素を吸収して $\alpha\text{-SrMnO}_3$ になる。

$\gamma\text{-SrMnO}_3$ (六方晶系, 高温型 BaTiO_3 構造, $a_0=5.460\text{ \AA}$, $c_0=13.45\text{ \AA}$) は炭酸ストロンチウムと炭酸マンガンの等モル混合物をわずかに酸素を含有する炭酸ガス雰囲気中で 1000~1100°C に加熱して得られる。その格子定数は高圧下で合成されたものに比べてやや大きく, 空气中で加熱すると 500°C 付近から徐々に $\alpha\text{-SrMnO}_3$ に転移する。

ブラウンミラライト構造の $\text{SrMnO}_{2.5}$ (斜方晶系, $a_0=5.513\text{ \AA}$, $b_0=15.21\text{ \AA}$, $c_0=5.369\text{ \AA}$) は $\alpha\text{-SrMnO}_3$ を窒素ガス中で, 1500°C に加熱して得られる。これは空气中で加熱すると 300°C 付近で酸素を吸収して $\beta\text{-SrMnO}_3$ になる。

1 緒 言

複数の原子価をとり得る元素からなる複酸化物にはフェライトなど電磁気材料や触媒などとして重要なものが多い。マンガンは +2, +3, +4 等の原子価を有し, その複酸化物の生成反応には雰囲気中の酸素分圧が, 大きな影響を与えることが知られているが, 現象は極めて複雑であるためにこれに関する系統的な研究は非常に少ない。

前報¹⁾では, ストロンチウム・マンガン複酸化物の生成反応について, 反応体の組成と熱処理の条件をひろく変えて研究した結果, この反応系で少なくとも 9 種類の複酸化物が生成することを明らかにした。これらのうち 5 種類は従来知られていない新しい化合物である。すなわち 1200°C までの低温域では $\alpha\text{-SrMnO}_4$ (構造未詳), $\alpha\text{-SrMnO}_3$ (六方晶系, 高温型 BaMnO_3 と同形) および SrMn_3O_x ($x=5.6\sim6.0$, 構造未詳) が生成し, 1300°C 付

近のせまい温度域では $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ (構造未詳) が生成する。1500°C 以上の高温度域では $\beta\text{-Sr}_2\text{MnO}_4$ (正方晶系, K_2NiF_4 と同形), $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ (正方晶系, $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ と同形) および $\beta\text{-SrMnO}_3$ (立方晶系, ペロブスカイト構造) が生成することを報告し, $\gamma\text{-SrMnO}_3$ (六方晶系, 高温型 BaTiO_3 と同形), ブラウンミラライト構造の $\text{SrMnO}_{2.5}$ および相当量の酸素欠陥を有する $\beta\text{-SrMnO}_{3-\delta}$ の生成することについても触れた。

$\gamma\text{-SrMnO}_3$ については, Syono ら²⁾は高温高圧 (850~1300°C, 5 万気圧) 下で $\alpha\text{-SrMnO}_3$ がこの構造 (Syono らは $\text{SrMnO}_3(\text{II})$ と呼称) に転移することを報告している。 $\beta\text{-SrMnO}_3$ については同じ論文で 10 万気圧以上の超高圧下でなければ生成しないであろうと予想している。

酸化物や複酸化物のなかには非化学量論的組成を持つ化合物の存在することが知られている³⁾。たとえば酸化チタン (TiO_x) や酸化バナジウム (VO_x) では生成条件によって化合物中の酸素含有量が広く変化する。複酸化物や酸素酸塩ではタングステンブロンズ (Na_xWO_4) のように陽イオンの含有量が変化する場合や, ペロブスカイト構造やその類似構造を持つ複酸化物, たとえば, $\text{BaFeO}_{3-\delta}$, $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, $\text{BaNiO}_{3-\delta}$, $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ などでは酸素欠損型

*1 この報文を「マンガンの複酸化物に関する研究 (第 2 報)」とする。

*2 前報 (第 1 報), 水谷 惟 恭, 北沢 章 生, 大隈 信 行, 加藤 誠 軌, 工化, 73, 1097 (1970)。

*3 Nobuyasu MIZUTANI, Nobuyuki ŌKUMA, Akio KITAZAWA, Masanori KATO 東京工業大学工学部無機材料工学科: 東京都目黒区大岡山。

1) 水谷, 北沢, 大隈, 加藤, 工化, 73, 1097 (1970)。

2) Y. Syono, S. Akimoto, J. Phys. Soc. Japan, 26, 993 (1969)。

3) 小泉, 新, セラミックス, 2, 34 (1967)。