— 論 文 —

(日本化学会誌, 1990, (3), p.261~266)

© 1990 The Chemical Society of Japan

 Ba^{2+} - β - および Sr^{2+} - β -フェライトのマグネト
プランバイト型構造への変化

(1989年8月15日受理)

伊藤 滋*・成木 紳也・横山 真司・米田 登

β -アルミナ型フェライトとマグネトプランバイト型フェライトの構造は非常によく似ており、それぞれアルカリ層およびアルカリ土類金属を含む面がともに上下のスピネルブロックに対するミラー面になっている。そこで、 Ba^{2+} - β -フェライトおよび Sr^{2+} - β -フェライト (粉体) を加熱したところ、ともにスピネルブロックの構造を乱すことなく 800°C で大部分がマグネトプランバイト型構造に変化した。他方、アルカリ層が上下のスピネルブロックに対してミラー面となっていない Ba^{2+} - β'' -フェライトでは、 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ で構造の乱れた相を生成し、 1000°C でマグネトプランバイト型構造に変化した。これらのことから、 β 相からのマグネトプランバイト型フェライトの生成は、スピネルブロックの原子配列に基づくトポタクティックな反応であると考えられた。このことは単結晶を用いた実験で、Ba-フェライトの (001) 面がそのまま Ba-フェライトの (001) 面に変化することからも確かめられた。しかし、 β 相からマグネトプランバイト型フェライトの単一相を得るには 1000°C を要し、さらにその室温における飽和磁化は通常のフェライトの値よりも小さかった。これは加熱前の β 相中にカリウムが含まれていたことが原因であると考えられた。

1 緒 言

著者ら¹⁾²⁾は K^{+} - β -フェライト (理想組成 $K_2O \cdot 11 Fe_2O_3$) および K^{+} - β'' -フェライト (理想組成 $K_2O \cdot 5.5 Fe_2O_3$) 中の K^{+} イオンを Ba^{2+} , Sr^{2+} の二価陽イオンで交換することにより、 M^{2+} - β -フェライト ($M: Ba, Sr$) および Ba^{2+} - β'' -フェライトを合成した³⁾。これらの M^{2+} - β -フェライトおよび Ba^{2+} - β'' -フェライトはそれぞれ β -および β'' -アルミナ型⁴⁾の層状化合物であり、図1に示すように、ともに4段の酸素イオンの最密充填層から成るスピネルブロック、およびMイオンと酸素イオンから成るアルカリ層がc軸方向に積み重なった構造をもっている。このうち、 M^{2+} - β -フェライトは M^{2+} イオンを含む面が上下のスピネルブロックの鏡面となっており、この点において強磁性体として知られるマグネトプランバイト型フェライト ($MO \cdot (4.5\sim 6) Fe_2O_3$ ⁵⁾) と構造が非常に類似している^{6)~8)}。一方、 Ba^{2+} - β'' -フェライトの構造

は Ba^{2+} イオンを含む面が上下のスピネルブロックの鏡面となっていない。これらのことから、 M^{2+} - β -フェライトは比較的低温で加熱することにより、構造類似性に基づいてトポタクティックにマグネトプランバイト型フェライトに変化すると思われる、他方

Fig. 1 Structures of Ba^{2+} - β - and β'' -ferrites

- 東京理科大学理工学部工業化学科, 278 野田市山崎
- 1) S. Ito, N. Kubo, S. Nariki, N. Yoneda, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 874(1987).
 - 2) 成木紳也, 伊藤 滋, 米田 登, 日化, 1988, 131.
 - 3) ただし、後で述べるように、これらのフェライト中には、 β 相で10%程度、 β'' 相で2%程度の K^{+} イオンが残存していた。
 - 4) D. J. Dyson, W. Johnson, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **72**, 49(1973).
 - 5) Y. Goto, T. Takada, *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, 150 (1960).
 - 6) V. Adelsköld, *Arkiv. Kemi. Min. Geol.*, **12 A**, 1 (1938).

- 7) J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter, G. W. van Oosterhaut, *Philips Tech. Rev.*, **13**, 203(1952).
- 8) E. W. Gorter, *Philips Res. Rept.*, **9**, 321(1954).

Ba²⁺-β''-フェライトはβ相からのマグネトプランバイト型フェライトの生成とは異なる結果を示すと思われる。

そこで、本研究では M²⁺-β-フェライトの加熱によるマグネトプランバイト型フェライトの生成について、Ba²⁺-β''-フェライトからの生成の場合と比較、検討を行った。また、加熱により得られた生成物の室温における飽和磁化 σ_s についても検討した。

2 実験方法

K⁺-β-フェライト粉⁹⁾およびK⁺-β''-フェライト粉¹⁰⁾を固相反応により合成した。これらの K⁺-β-またはβ''-フェライト粉約1gをBa(NO₃)₂またはSr(NO₃)₂約60gとともにふた付き磁製るつぼ(50ml)に入れ、電気炉により650°Cで20分間(Sr(NO₃)₂の場合は1時間)保持し、K⁺イオンをそれぞれBa²⁺、Sr²⁺イオンと交換させた。イオン交換後の各試料約1gを磁製るつぼ(9ml)に入れ、電気炉により600~1200°Cの各温度で30分間、空气中で加熱してマグネトプランバイトへの変化を試みた。ついで、生成物の相の同定を粉末X線回折法(理学電機CN2013型、FeK_α線)により行った。また、試料を塩酸で溶解し、その組成を原子吸光・蛍光分析(島津製作所AA-630型)法により求めた。さらに、加熱前後の試料について室温における飽和磁化 σ_s の測定を行った。なお、測定には理研電子製直流磁化特性自動記録装置BHU-60Aを用い、10kOeまでの磁場を印加した。

3 結果および考察

3.1 β相からのマグネトプランバイト型フェライトの生成

3.1.1 β相中のK⁺イオンとBa²⁺、Sr²⁺イオンとのイオン交換：表1にK⁺-β-フェライト粉体中のK⁺イオンとBa²⁺、Sr²⁺イオンとの交換結果を示す。Ba²⁺イオンの場合にはBa²⁺-β-フェライトが得られ、他方、Sr²⁺イオンの場合にはSr²⁺-β-フェライトとマグネトプランバイト型Sr-フェライトの混合相が得られた。しかし、双方とも一部カリウムが残っている。このカリウムについては様々な実験条件により交換を試みたが、これ以上減らすことはできなかった。以下、このようなBa²⁺-β-フェライトおよびSr²⁺-β-フェライトとSr-フェライトの混合相の加熱によるマグネトプランバイト型フェライトの生成について述べる。

3.1.2 Ba²⁺-β-フェライトの加熱によるBa-フェライトの生成：図2にBa²⁺-β-フェライトを各温度で30分間加熱した後の生成物のX線回折図形を示す。700°Cで一部マグネトプランバ

Table 1 Ion exchange of K⁺-β-ferrite powder with Ba²⁺ and Sr²⁺ ions

Ion	Molten salt	Product	Composition
K ⁺	—	—	1.35 K ₂ O·11 Fe ₂ O ₃
Ba ²⁺	Ba(NO ₃) ₂	β	0.20 K ₂ O·1.45 BaO·11 Fe ₂ O ₃
Sr ²⁺	Sr(NO ₃) ₂	β, MP	0.18 K ₂ O·1.33 SrO·11 Fe ₂ O ₃

Soaking temperature: 650°C, Soaking time: 20 min for Ba, 60 min for Sr, β: β-Alumina type ferrite, MP: Magnetoplumbite type ferrite.

Fig. 2 X-Ray powder diffraction patterns of heat-treated Ba²⁺-β-ferrite

○: β-Ferrite, ●: Magnetoplumbite type ferrite

ト型Ba-フェライトが生成している。さらに、800°Cでは700°Cで見られたβ相の(002)、(004)の強い回折線が弱くなり、マグネトプランバイト型構造に基づく回折線が大きく成長した。すなわち、800°Cで相の大部分¹¹⁾がマグネトプランバイト型となった。また、1000°C以上における加熱ではBa-フェライトの単一相となった。このようにBa²⁺-β-フェライトは鋭い回折線を保ちつつBa-フェライトへと変化した。なお、加熱時間を1~12時間として同様の実験を行っても、生成物のX線回折図形には変化は見られなかった。

3.1.3 Sr²⁺-β-フェライトとSr-フェライト混合相の加熱によるSr-フェライトの生成：図3にSr²⁺-β-フェライトとSr-フェライトの混合相を各温度で加熱した後の生成物のX線回折図形を示す。700°Cの加熱では、加熱前とほとんど変わらない回折図形であったが、800°Cでは、700°Cで見られたβ相に基づく(002)、(004)の強い回折線が急に弱くなり、マグネトプランバイト型構造に基づく回折線が成長した。また、1000°C以上における加熱ではSr-フェライトの単一相となった。このように、この混合相は鋭い回折線を保ちつつ800°Cで相の大部分、1000°Cですべてがマグネトプランバイト型になり、Ba²⁺-β-フェライトの場合とはほぼ同様の結果を示した。

3.2 β''相からのマグネトプランバイト型フェライトの生成

K⁺-β''-フェライト粉体(組成K₂O·5Fe₂O₃)中のK⁺イオンをBa²⁺イオンで交換した結果、Ba²⁺-β''-フェライト(組成0.02K₂O·1.10BaO·5.5Fe₂O₃)が得られた。この場合にはβ相の場合とは異なり、カリウム量をかなり少なくすることができた。図4にこの試料を各温度で加熱した後の生成物のX線回折図

9) 高橋武彦, 桑原勝美, 加瀬雄史, 電化, 43, 237(1975).

10) S. Nariki, S. Ito, N. Yoneda, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66, 1250(1987).

11) X線回折図形のβ相の(002)のピーク強度の減少量から考えて、約70~80%のβ相がマグネトプランバイト型に変化したと見られる。

Fig. 3 X-Ray powder diffraction patterns of heat-treated specimens of mixed Sr^{2+} - β -ferrite and magnetoplumbite type Sr ferrite

○: β -Ferrite, ●: Magnetoplumbite type ferrite

形を示す。600°C の加熱では β'' 相が保持されていた。しかしながら、700~800°C の加熱では β 相の場合とは異なる結果を示した。すなわち、マグネトプランバイト構造とはならず、構造の乱れた相を生成した。図 1 に示したように、 β'' 相がマグネトプランバイト型構造へ変化するためには Ba^{2+} を含む層をはさんだ片側のスピネルブロックの構造が変化しなければならない。上述の構造の乱れた相の生成は、この原子配列の組換えに起因するものと考えられる。また、この相は 1000°C 以上における加熱では Ba-フェライトの単一相となった。

3.3 β 相からマグネトプランバイト型構造への変化のトポキシー

上述のように、 β'' 相は構造の乱れた相を経てマグネトプランバイト型構造に変化したのに対し、 β 相は鋭い回折線を保ちつつ、800°C という通常のマグネトプランバイト型フェライトの生成温度¹²⁾とくらべかなり低い温度で相の大部分がマグネトプランバイト型へと変化した。また、通常の固相反応でマグネトプランバイト型 Ba-フェライトを合成する際には、600~800°C で $BaFe_2O_4$ の中間相が生成する。しかし、 Ba^{2+} - β -フェライトは $BaFe_2O_4$ を生成せずに直接マグネトプランバイトとなった。これらのことから、 β 相からのマグネトプランバイト型フェライトの生成は、スピネルブロックの原子配列に基づくトポクティックな反応であると考えられることができる。

このことをさらに確かめるため、単結晶を用いて同様の実験を行った。すなわち、 Ba^{2+} - β -フェライトの単結晶と、それを加熱して得られた Ba-フェライトの結晶の方位関係を Laue 法により検討した。まず、 K^{2+} - β -フェライト単結晶¹³⁾ (大きさ約 0.5×

Fig. 4 X-Ray powder diffraction patterns of heat-treated Ba^{2+} - β'' -ferrite

△: β'' -Ferrite, ●: Magnetoplumbite type ferrite

0.5×0.1 mm³, 六角板状) を $Ba(NO_3)_2$ 溶融塩中に 650°C で 20 分間浸漬することにより、 Ba^{2+} - β -フェライト単結晶を合成した。この結晶の板面に垂直な方向に X 線をあてて Laue 写真を撮影し、図 5 (a) に示す六回対称の Laue パターンを得た。これは結晶の発達面が (001) 面であることを示している。この Ba^{2+} - β -フェライト単結晶を 800°C 以上で加熱した後、粉末 X 線回折法により相の同定を行ったところ、粉体の場合と同じく、結晶相は Ba-フェライトに変化していた。800, 1000°C で加熱後の結晶の Laue 写真をそれぞれ、図 5 (b), (c) に示す。これらの結晶についても加熱前の結晶と同じく六回対称を示すパターンが得られた。このことは Ba^{2+} - β -フェライトの (001) 面がそのまま Ba-フェライトの (001) 面に変化したことを示している。したがって、この単結晶を用いた実験からも、 Ba^{2+} - β -フェライトから Ba-フェライトへの変化はトポクティックな反応であることが確かめられた。

次に、図 6 には Ba^{2+} - β -フェライトおよび Sr^{2+} - β -フェライトと Sr-フェライトの混合相をそれぞれ各温度で加熱した後の生成物の飽和磁化 σ_s を示す。 σ_s 値は加熱温度が高くなるほど増加し、 β 相のマグネトプランバイト型への変化に対応している。しかし、 β 相から得られたマグネトプランバイト型フェライトの σ_s 値は純粋な Ba-フェライトや Sr-フェライトの粉末状態における同条件下での測定値 (室温で約 45~50 emu/g) よりもかなり小さかった。これに対して、図 6 に示したように Ba^{2+} - β'' -フェライトの場合には、900°C でも σ_s は 33 emu/g とかなり大きな値となった。これは、加熱前の Ba^{2+} - β -フェライト中にはカリウムがかなり含まれているのに対し、 Ba^{2+} - β'' -フェライト中のカリウム量は非常に少なかったことと関係があると思われる。そこで、カリウムを多く含む Ba^{2+} - β -フェライトを作成し、カリウムが β 相の変化および飽和磁化 σ_s におよぼす影響について調べた。

12) 岡本祥一, 近 桂一郎, “マグネトセラミックス”, 技報堂出版 (1985) p. 181.

13) S. Ito, N. Kubo, N. Yoneda, *J. Cryst. Growth*, 71, 253(1985).

Fig. 5 Laue photographs of (a) original Ba^{2+} - β -ferrite crystal and heat-treated crystals (b) at 800°C and (c) at 1000°C

X-Ray beam is normal to the crystal plate

Fig. 6 Relation between saturation magnetization at 25°C and heating temperature

○ : Ba^{2+} - β -Ferrite, △ : Sr^{2+} - β -Ferrite and magnetoplumbite type Sr ferrite, ● : Ba^{2+} - β'' -Ferrite

3.4 β 相中のカリウムが相変化および飽和磁化 σ_s におよぼす影響

カリウムを多く含む β 相 (Ba^{2+} , K^+)- β -フェライトの作成は、原料に K^+ - β -フェライト、溶融塩に $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ と KNO_3 の混合物を用いたイオン交換法により行った。得られた試料を $600\sim 1200^\circ\text{C}$ の各温度で 30 分間空气中で加熱し、加熱後の試料について粉末 X 線回折法による相の同定、室温における飽和磁化の測定を行った。

図 7, 8 にカリウム含有量の異なる (Ba^{2+} , K^+)- β -フェライトを、それぞれ 800°C および 1000°C で加熱した後の生成物の X 線回折図形を示す。なお、生成物の組成は加熱後もほとんど変化していなかった。各温度ともカリウム量が多いほど β 相に基づく回折線が増加しており、 β 相中にカリウムが含まれるとマグネ

Fig. 7 X-Ray powder diffraction patterns of (Ba^{2+} , K^+)- β -ferrites with different $\text{K}^+/\text{Ba}^{2+}$ compositions heated at 800°C

(a) : $0.20 \text{ K}_2\text{O} \cdot 1.45 \text{ BaO} \cdot 11 \text{ Fe}_2\text{O}_3$, (b) : $0.24 \text{ K}_2\text{O} \cdot 1.20 \text{ BaO} \cdot 11 \text{ Fe}_2\text{O}_3$, (c) : $0.36 \text{ K}_2\text{O} \cdot 0.95 \text{ BaO} \cdot 11 \text{ Fe}_2\text{O}_3$, (d) : $0.61 \text{ K}_2\text{O} \cdot 0.76 \text{ BaO} \cdot 11 \text{ Fe}_2\text{O}_3$

ランバイト型構造に変化しにくくなることがわかった。

図 9 にカリウム含有量の異なる (Ba^{2+} , K^+)- β -フェライトの加熱による飽和磁化 σ_s の変化を示す。すべての加熱温度においてカリウム量が多いほど σ_s 値は小さくなった。ここで、カリウム含有量の多い試料は σ_s 値が 700°C の加熱で極大値を示し、これより高温の加熱では減少するという興味ある結果が得られた。すなわち、 700°C ではマグネトプランバイト相と β 相が共存していることから、マグネトプランバイト相の分だけ σ_s 値が増大していると考えられることができるが、 700°C 以上においては、温度が高いほど、マグネトプランバイト型構造の割合が高いにもかかわらず σ_s 値は減少しているのである。現時点においてこの原因を明確に説明することはできないが、おそらく加熱前の試料に含まれていた K^+ イオンがマグネトプランバイト型構造の Ba を含む層中に入り込んで、この部分の構造を乱し、磁気構造 (超交換相

Fig. 8 X-Ray powder diffraction patterns of (Ba²⁺, K⁺)-β-ferrites with different K⁺/Ba²⁺ compositions heated at 1000°C

(a) : 0.20 K₂O·1.45 BaO·11 Fe₂O₃, (b) : 0.24 K₂O·1.20 BaO·11 Fe₂O₃, (c) : 0.36 K₂O·0.95 BaO·11 Fe₂O₃, (d) : 0.61 K₂O·0.76 BaO·11 Fe₂O₃

互作用)に何らかの影響を与えているものと思われる。

3.5 相変化の過程

以上のことから、本研究における M²⁺-β-フェライトのマグネトプランバイト型構造へのトポタクティックな変化は図 10 に示した模式図のようになると考えられる。すなわち、M²⁺-β-フェライト中の M²⁺ イオンは約 800°C でマグネトプランバイト型構造を形成する。一方、層内に残存していた少量の K⁺ イオンはマグネトプランバイトとはならず β 相として存在する。これを約 1000°C まで加熱した場合には、β 相中の K⁺ イオンはマグネトプランバイト型構造の M²⁺ イオンを含む層中に拡散し、K⁺ イオンを含むマグネトプランバイト単一相が生成すると考えられる。しかしながら、最終生成物の構造の詳細については今後さらに検討を要すると思われる。

4 総 括

本研究では、β-フェライトとマグネトプランバイト型フェライト

Fig. 9 Relation between saturation magnetization at 25°C and heating temperature for (Ba²⁺, K⁺)-β-ferrites with different K⁺/Ba²⁺ compositions

○ : 0.79 K₂O·0.35 BaO·11 Fe₂O₃, ▲ : 0.61 K₂O·0.76 BaO·11 Fe₂O₃, ■ : 0.36 K₂O·0.95 BaO·11 Fe₂O₃, ◇ : 0.28 K₂O·1.17 BaO·11 Fe₂O₃, ● : 0.24 K₂O·1.20 BaO·11 Fe₂O₃, △ : 0.22 K₂O·1.28 BaO·11 Fe₂O₃, □ : 0.20 K₂O·1.33 BaO·11 Fe₂O₃

トの構造類似性に着目し、M²⁺-β-フェライト (M: Ba, Sr) の加熱による構造の変化について検討し、以下の結果を得た。

K⁺-β-フェライトのイオン交換により得られた Ba²⁺-β-フェライトおよび Sr²⁺-β-フェライトは、ともにスピネルブロックの構造を乱すことなく 800°C で大部分がマグネトプランバイト型構造に変化した。一方、Ba²⁺-β'-フェライトは 700~800°C で構造の乱れた相を経てマグネトプランバイト型構造に変化した。これらのことから、β 相からのマグネトプランバイト型フェライトの生成は、スピネルブロックの原子配列に基づくトポタクティックな反応であると考えられた。しかし、β 相からマグネトプランバイト型フェライトの単一相を得るには 1000°C を要し、さらにその室温における飽和磁化 σ_s は純粋な Ba フェライトあるいは Sr フェライトより小さな値であった。この原因として加熱前の β 相中にカリウムが含まれていたことが考えられた。

(1988 年 9 月, 日本化学会第 57 秋季年会で一部発表)

Fig. 10 Schematic diagram showing the topotactic reaction from Ba²⁺-β-ferrite to magnetoplumbite type Ba ferrite

Transformation of Ba^{2+} - β - and Sr^{2+} - β -Ferrites into Magnetoplumbite Type Structure

Shigeru ITO*, Shinya NARIKI, Shinji YOKOYAMA and Noboru YONEDA

*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Technology,
Science University of Tokyo; Yamazaki, Noda-shi 278 Japan*

Formation of magnetoplumbite(MP)-type ferrite from β -alumina type ferrite has been investigated in terms of the structural similarity of both ferrites, which have the mirror plane separating spinel blocks. Ba^{2+} - β -ferrite ($0.20 \text{ K}_2\text{O} \cdot 1.45 \text{ BaO} \cdot 11 \text{ Fe}_2\text{O}_3$) and the mixed phase of Sr^{2+} - β -ferrite and MP-type Sr-ferrite ($0.18 \text{ K}_2\text{O} \cdot 1.33 \text{ SrO} \cdot 11 \text{ Fe}_2\text{O}_3$) were obtained by immersing K^{+} - β -ferrite powder into $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ melts, respectively, at 650°C . A large portions of these divalent β -ferrites transformed into MP-type ferrite at about 800°C without rearrangement of atoms in the spinel blocks. On the other hand, β'' -alumina type Ba^{2+} - β'' -ferrite ($0.02 \text{ K}_2\text{O} \cdot 1.10 \text{ BaO} \cdot 5.5 \text{ Fe}_2\text{O}_3$), in which the mirror plane is not in the structure, transformed into disordered intermediate phase at $700 \sim 800^\circ\text{C}$, and then formed MP-type ferrite at 1000°C . Therefore, the transformation of β structure into MP structure seems to be topotactic reaction based on the structural similarity of β and MP-type structures. This was confirmed using a single crystal; that is, the (001) plane of Ba^{2+} - β -ferrite crystal turned into the (001) plane of MP-type Ba-ferrite. However, the single phase formed at higher temperature of 1000°C . Furthermore, the saturation magnetizations of MP-type ferrite obtained from Ba^{2+} - and Sr^{2+} - β -ferrites were respectively lower than those of normal MP-type ferrite. These would be associated with the residual K^{+} ions in these ferrites.