

MgFe₂O₄の微細構造における異種元素の添加効果

松嶋 茂憲・小畑 賢次・土居 茜*・平野 達也**・野末 皓平**

Preparation and characterization of MgFe₂O₄ with adding Al or La

Shigenori MATSUSHIMA, Kenji OBATA, Akane DOI, Tatsuya HIRANO and Kohei NOSUE

Abstract

M-added MgFe₂O₄ (M=Al, La) powders were prepared from a malic acid complex, and effect of trivalent cation adding on the microstructure and surface area of MgFe₂O₄ powder were intensively researched. When M atoms were added to MgFe₂O₄, the crystallite growth of MgFe₂O₄ was suppressed. SEM observation revealed that the addition of M atoms to MgFe₂O₄ causes interconnected MgFe₂O₄ particles to separate. For unadded MgFe₂O₄, a large peak was observed in the range of 4 to 20 nm and the representative pore size was around 10 nm. The ratio of mesopore increases with the amount of M atoms, resulting in higher specific surface area compared with unadded one.

Keywords: MgFe₂O₄, malic acid complex, BET, BDDT

1. 緒言

アルカリ土類フェライトの仲間であるMgFe₂O₄は、熱的安定性、n型半導性、軟磁性や低誘電損失などの性質を持つことが知られている。他のアルカリ土類元素であるSrやBaと比較して、Mgは資源的にも豊富で身近な元素である。そのため、MgFe₂O₄はアルカリ土類フェライトの基礎から応用面における研究開発の主力材料となっている。応用面では、酸化触媒、ガス吸収材料、化学センサや光触媒のような機能性材料として研究開発が進められている [1-4]。これらの機能性セラミックス材料の開発では、高比表面積を持つ微細な粒子の調製が重要である。機能性粉体の性質は、純度、結晶性、形態、サイズなどの基本物性に支配されている。これらの物性は言うまでもなく、試料の調製方法に強く依存している。一般に、MgFe₂O₄は酸化物や炭酸塩の粉末を出発原料とする固相反応法で合成されている。固相反応法は簡便で手軽な方法であるが、目的とするセラミックス材料を得るために、高温での焼成と粉砕、混合を繰り返す必要がある [5]。よって、固相反応法では、結晶粒の大きさや形態、微細構造を制御することが原理的に難しい。しかも、高温での焼成は化学組成の変動を引き起こし、粉砕・混合過程では不純物の混入が起こり易いなどの問題点もある。これに対して、有機酸錯体法（クエン酸、リンゴ酸、マロン酸など）では、微細なMgFe₂O₄粒子を調製できることが最近明らかにされている。有機酸の中でもリンゴ酸を用いると、不純物相を全く含まないMgFe₂O₄が低温で生成することが報告された [6]。また、異種元素としてSiを添加するとMgFe₂O₄の結晶子成長が抑制され、比表面積も飛躍的に増大することも報告されている [7]。同様の傾向は、Ca系フェライトであるCaFe₂O₄ に対してTiやZrを添加した場合にも確認されている [8, 9]。

本研究では、これらの先行事例で得られた知見に基づいて、リンゴ酸錯体法によるMgFe₂O₄の調製、及びMgFe₂O₄への異種元素の添加効果について詳細なキャラクターゼーション

ンを実施することを目的とした。添加する異種元素にはAlとLaを選び、それらがMgFe₂O₄の結晶構造、結晶子サイズ、表面形態、多孔質構造及び比表面積に対してどのような影響を与えるのか調べた。

2. 実験方法

2.1 試料調製法

MgFe₂O₄の出発原料には、Mg(NO₃)₂・6H₂O（和光純薬(株)、純度 99.9 %）とFe(NO₃)₃・9H₂O（和光純薬(株)、純度 99.9 %）を使用した。Al及びLaの添加には、Al(NO₃)₃・9H₂O（和光純薬(株)、純度 99.9 %）とLa(NO₃)₃・6H₂O（和光純薬(株)、純度 99.9 %）を用いた。脱イオン水にこれらの硝酸塩を融解させ、金属イオンの総モル数と等量のリンゴ酸（和光純薬(株)、99 %）を加え前駆体溶液とした。攪拌しながら、この溶液をホットプレート上で脱水及び蒸発乾固して前駆体粉体を得た。前駆体粉体中に残留する有機物を除去するために、空气中400 °Cで30分間仮焼した。その後、空气中400, 600, 800 °Cで2時間処理した。熱処理時の昇温速度は、いずれの場合も10 °C min⁻¹とした。

2.2 キャラクタリゼーション

試料の結晶構造は、粉末X線回折 (X-ray diffraction, XRD) 測定により調べた。XRD測定には、粉末X線回折装置 ((株) リガク, Ultima IV) を用いた。測定条件は、X線源: Cu-K α 線, 管電圧-管電流: 30 kV-20 mA, 走査範囲 (2θ): 10-70°, スキャン速度: 2.0° min⁻¹, サンプリング角度: 0.01°, 積算回数: 3回とした。結晶相の同定は、Powder diffraction file (PDF) ファイルと照合することで行った [10]。結晶子サイズは、Scherrer式 (1) により算出した [11]。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

ここで、 D : 結晶子の大きさ, K : Scherrer定数 (=0.9), λ : X線の波長, β : 回折線の広がり (半価幅), θ : 回折線のブラ

*九州大学大学院総理工学府 物質理工学専攻

**北九州工業高等専門学校専攻科 生産デザイン工学専攻

ッ角である。調製した粉体の表面形態は、走査型電子顕微鏡(scanning electron microscope, SEM)を用いて観察した。SEM観察には、JSM-6340F (JEOL (日本電子データム))を用いた。観察条件は、加速電圧：15.0 kV, 倍率：20,000 及び200,000倍, 作動距離：10 mmとした。

細孔形状は、 N_2 ガス吸脱着等温線を測定し、Brunauer, Deming, Deming, TellerによるBDDT法[12]及びde Boer分類法[13]を用いて評価した。細孔径分布は、毛細管凝縮で使用するKelvin式を用いて、ある相対圧における細孔容積と細孔半径をガス吸着量から求めた [14]。

$$r_k = -\frac{2\gamma V_m}{RT \ln(P/P_0)} \quad (2)$$

ここで、 r_k ：Kelvin半径、 V_m ：凝縮層のモル体積、 γ ：凝縮相の表面張力、 P ：サンプルセル内の圧力、 P_0 ：飽和蒸気圧、 R ：気体定数、 T ：絶対温度である。細孔径分布測定では、Barrett, Joyner, Halenda によって考案された BJH 法を用いた [15]。

比表面積は、Brunauer, Emmett, Tellerにより導出された下記のBET式を用いた [16]。

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad (3)$$

ここで、 V_m ：第一層に吸着したガス容積、 V ：吸着したガスの容積、 P ：サンプルセル内の圧力、 P_0 ：飽和蒸気圧、 C ：定数を表している。試料の比表面積は、吸着ガスとして N_2 (99.999 %以上)を用い、表面積測定装置 (QUANTACHROME INSTRUMENTS社製, NOVA 1200e) により実施した。通常、(3) 式は相対圧 (P/P_0) が0.05～0.35の範囲において適用される。BETプロットの直線の切片と傾きから V_m を求め、下記の (4) 式により試料の比表面積を求めた。

$$S_A = V_m \times N \times A_m \quad (4)$$

ここで、 S_A ：試料の比表面積、 N ：アボガドロ数、 A_m ：窒素ガス1分子の占める面積 (0.162 nm²) である。

$MgFe_2O_4$ の不均一歪は、Williamson-Hall法により算出した [17]。

$$\beta \frac{\cos \theta}{\lambda} = \frac{0.9}{D} + 2\varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (5)$$

ここで、 D ：結晶子の大きさ、 ε ：格子歪、 λ ：X線の波長、 β ：回折線の広がり、 θ ：回折線のブラッグ角である。解析には、 $MgFe_2O_4$ の結晶面 (200), (311), (400), (422), (551), (440) を使用した。

3. 結果及び考察

3.1 XRD測定

Fig. 1 には、リンゴ酸を用いて調製した $MgFe_2O_4$ 粉体に関するXRDパターンを示している。前駆体試料は、空气中で400, 600及び800 °Cでそれぞれ2時間焼成された。図から明らかなように、試料を空气中400 °Cで焼成した試料に関して、単相の $MgFe_2O_4$ の生成が確認された。600 及び800 °Cで焼成すると、 $MgFe_2O_4$ 相の回折ピーク強度が増大した。なお、800°Cで焼成した試料に関しても、 $MgFe_2O_4$ 以外の結晶相の生成は、何も認められなかった。

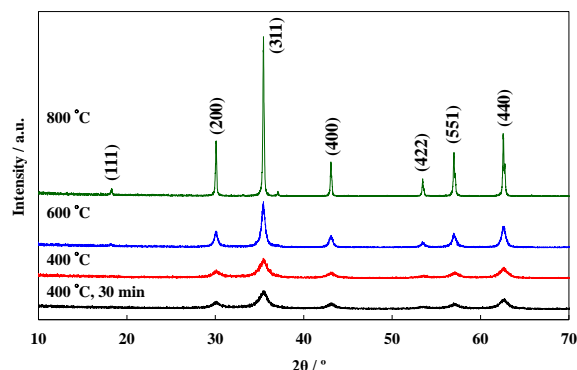
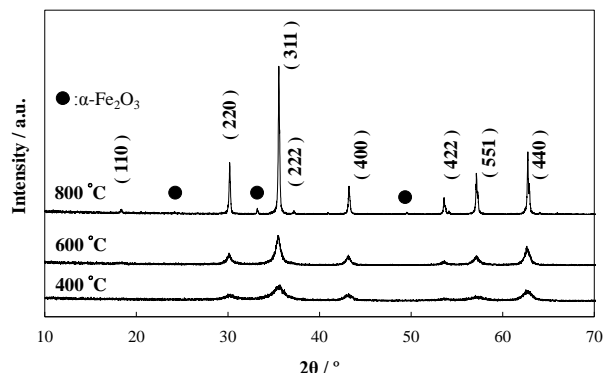
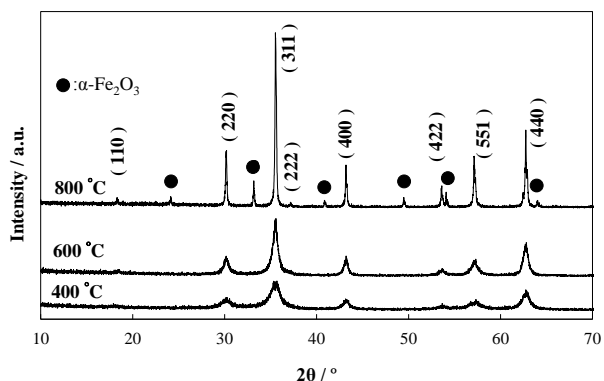


Fig. 1 $MgFe_2O_4$ に関するXRDパターン

Fig. 2 には、Fe に対して Al を 5 mol% 及び 10 mol% 添加し、空气中で焼成した前駆体に関する XRD パターンを示している。熱処理条件は、空气中で 400, 600 及び 800 °C で 2 時間とした。図に示すように、焼成温度が 600 °C 以下の場合では、単相の $MgFe_2O_4$ が観察されるけれども、800 °C 焼成後では、不純物相として α - Fe_2O_3 (PDF: 01-071-5088) が認められた。



(a) 5mol% Al-added $MgFe_2O_4$

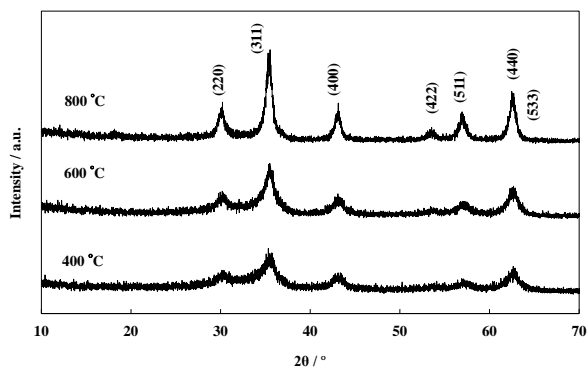


(b) 10mol% Al-added $MgFe_2O_4$

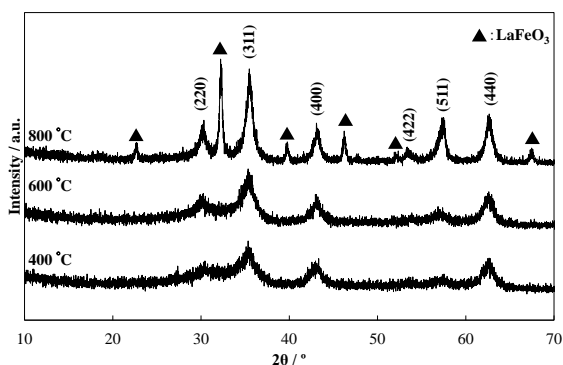
Fig. 2 Al を添加した $MgFe_2O_4$ に関するXRDパターン

Fig. 3 には、Fe に対して La を 5 及び 10 mol% 添加し、空气中で焼成した試料に関する XRD パターンを示している。熱処理条件は、Al を添加した試料と同様である。La を 5 mol% 添加した $MgFe_2O_4$ では、空气中 800 °C で焼成しても $MgFe_2O_4$ 以外の不純物相は現れなかった。しかしながら、 $MgFe_2O_4$ や Al を添加した $MgFe_2O_4$ に関して得られた XRD パターンと比較して、La を添加した $MgFe_2O_4$ では回折ピー

ク強度が大幅に減少することがわかった。このような XRD ピーク強度の減少は、La 添加によって MgFe_2O_4 の結晶性が低下したことを示している。La を 10 mol% 添加した MgFe_2O_4 では、空气中 800 °C で焼成すると MgFe_2O_4 とともに、不純物相として LaFeO_3 (PDF: 01-074-2203) が確認された。

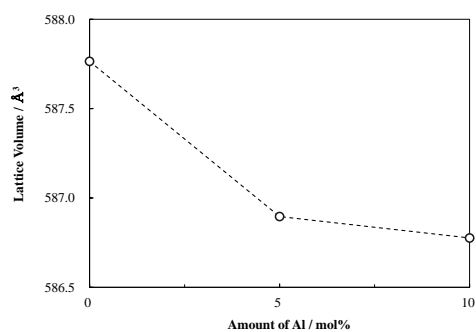


(a) 5 mol% La-added MgFe_2O_4

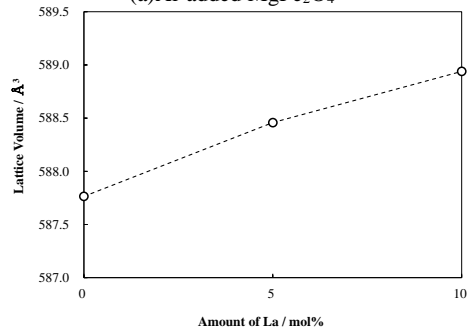


(b) 10 mol% La-added MgFe_2O_4

Fig. 3 Laを添加した MgFe_2O_4 に関するXRDパターン



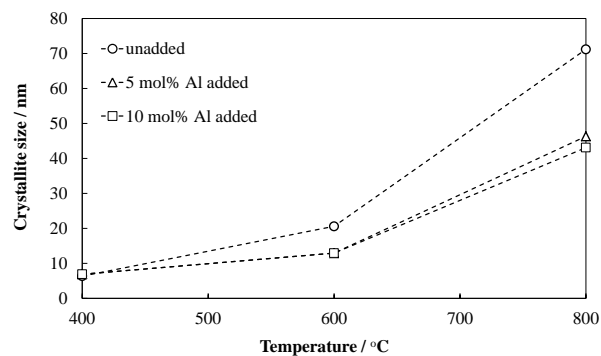
(a) Al-added MgFe_2O_4



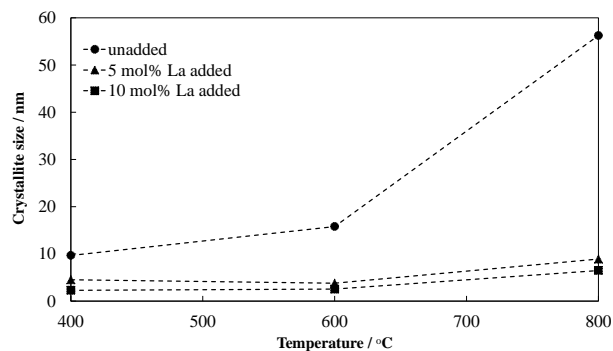
(b) La-added MgFe_2O_4

Fig. 4 異種元素の添加量と MgFe_2O_4 の格子体積との関係

Fig. 4には、Al及びLaの添加量と空气中600 °Cで焼成した MgFe_2O_4 の格子体積との関係を示している。調製した MgFe_2O_4 の格子定数は $a = 8.3725 \text{ \AA}$ であり、文献値 (PDF: 01-075-7773) とよく一致した。異種元素添加前後で比較すると、5 mol%のAlを添加した MgFe_2O_4 では格子体積が減少し、La添加の場合は増加することがわかった。Shannonによれば、 Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , La^{3+} の6配位イオン半径は、順に0.86, 0.785, 0.675, 1.172 Åであると報告されている[18]。一部の Fe^{3+} と Al^{3+} または La^{3+} が置換することを仮定すると、前者では格子体積の減少、後者では増加が期待される。しかしながら、 Fe^{3+} と La^{3+} のイオン半径の差は大きく、添加された La^{3+} が MgFe_2O_4 格子の隙間に存在している可能性がある。 MgFe_2O_4 の(311)反射に対してScherrer式を適用し、Al及びLaを添加した MgFe_2O_4 の結晶子サイズを求めた。Fig. 5に示すように、純粋な MgFe_2O_4 の結晶子サイズは、焼成温度の増加とともに単調に増大した。空气中800 °Cで焼成した MgFe_2O_4 の結晶子サイズは71.2 nmであった。これに対して、5及び10 mol% Alを添加した試料の結晶子サイズは、それぞれ800 °C焼成後において46.3及び43.1 nmと求まった。この値は、 MgFe_2O_4 単独の場合よりも小さく、Al添加によって MgFe_2O_4 の結晶子成長が抑制されることがわかった。同様の傾向は、Laを添加した試料に関しても確認され、5及び10 mol%のLaを添加した試料の結晶子サイズは、それぞれ800 °C焼成後において11.8及び7.3 nmであった。このことは、AlよりもLaの場合の方が MgFe_2O_4 の結晶子成長に対して大きな抑制効果を持つことを示している。



(a) Al-added MgFe_2O_4



(b) La-added MgFe_2O_4

Fig. 5 異種元素を添加した MgFe_2O_4 の結晶子サイズと焼成温度の関係

3.2 SEM観察

次に、SEM観察により未添加の MgFe_2O_4 粉体とAl及びLaを添加した MgFe_2O_4 粉体の表面形態を調べた。観察には、空气中600℃で2時間焼成した試料を用いた。**Fig. 6**に示すように、未添加の MgFe_2O_4 の粉体では、20 nm程度の微細な粒子が観察されており、粒子同士がお互いに強く接合している様子がわかる。**Fig. 7 (a)** と **(b)** には、Alを添加した MgFe_2O_4 粉体に関するSEM写真を示している。5 mol% Alを添加した試料では、10~20 nm程度の微細な粒子が確認された。10 mol % Alを添加した試料と5 mol% Alを添加した試料との間には、明確な違いは確認されなかった。**Fig. 8 (a)** と **(b)** には、Laを添加した MgFe_2O_4 粉体のSEM写真を示している。Laを添加した試料では、Alを添加したものよりも微細な粒子が観察された。これらの観察結果は、未添加の試料に比べ異種元素を添加した試料では結晶成長が抑えられており、AlよりもLaの方が MgFe_2O_4 の結晶子サイズの増加を抑制する効果が大いというXRD測定結果とよく対応する。また、SEM写真中の粒子サイズに関する算術平均から、識別可能な最小粒子径は、5 mol% Al, 10 mol% Al, 5 mol% La, 10 mol% La添加試料の順に14.7, 14.6, 10.4, 6.7 nmであった。これらの値は、XRD回折ピークを用いてScherrer式から求まる結晶子サイズと類似している。

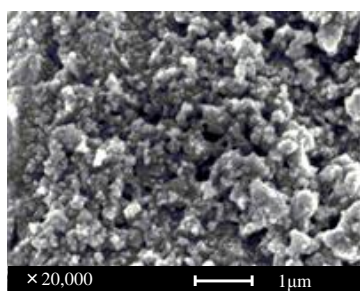
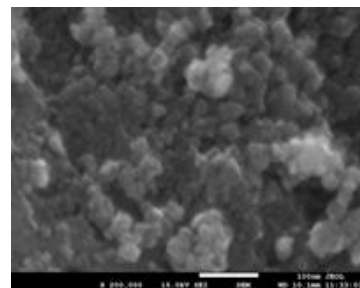
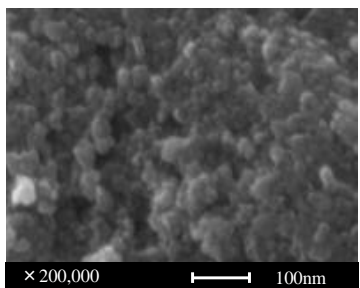


Fig. 6 MgFe_2O_4 のSEM写真 (20,000倍)

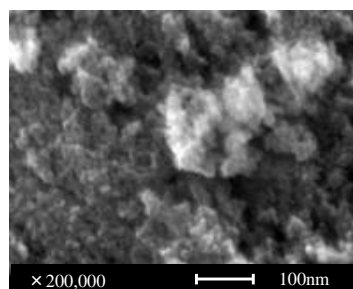


(a) 5 mol% Al-added

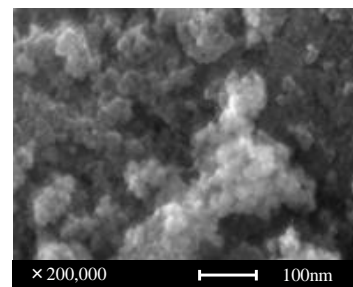


(b) 10 mol% Al-added

Fig. 7 異種元素を添加した MgFe_2O_4 粉体のSEM写真 (200,000倍)



(a) 5 mol% La-added



(b) 10 mol% La-added

Fig. 8 異種元素を添加した MgFe_2O_4 粉体のSEM写真 (200,000倍)

3.3 N_2 ガス吸脱着等温測定

MgFe_2O_4 における微細構造とAlやLaの添加効果との関係を調べるために、 N_2 ガス吸脱着等温線を測定した。測定には、空气中600℃で2時間焼成した試料を用いた。**Fig. 9**には、Alを添加した MgFe_2O_4 に関する N_2 ガス吸着等温線を示している。いずれの MgFe_2O_4 粉体でも、 $0.75 \leq P/P_0 \leq 0.98$ 付近で細孔全容積の増加が確認された。吸着等温線の形状と細孔の種類との関係をBDDT法に基づいて分類すると、Al添加の有無に関わらず、 MgFe_2O_4 はType IV (メソ細孔) を有することがわかった。また、 N_2 ガス吸脱着等温線測定から、 MgFe_2O_4 粉体の細孔形状を調べた。**Fig. 10** には、Al添加前後の MgFe_2O_4 に関する N_2 ガス吸脱着等温線を示している。de Boer の分類に従うと、未添加の MgFe_2O_4 試料は円筒型 (タイプA) の細孔を持ち、5 mol% 及び10 mol% Alを添加した試料は、両側が開口して入口が狭いクサビ型 (タイプC) の細孔を持つことがわかった。これは、Alを添加すると粒子が微細化されて円筒型からくさび型へと変化し、細孔容積が変化していることを示唆している。**Fig. 11** には、La添加前後の MgFe_2O_4 に関する N_2 ガス吸着等温線を示している。Laを添加した MgFe_2O_4 粉体では、 $0.5 \leq P/P_0$ において細孔全容積の増加が認められた。SEM観察では確認できなかったが、BDDT法に従うと、Laを添加した MgFe_2O_4 はType IV (メソ細孔) を持つことが予想される。また、**Fig. 12** に示す N_2 ガス吸脱着等温線測定では、de Boer の分類に従ってLaを添加した MgFe_2O_4 粉体はインクボトル型 (タイプE) の細孔形状を持つと考えられる。

Fig. 13には、Al及びLaを添加した MgFe_2O_4 粉体に関するBJH法による細孔径分布解析結果を示している。図から、 MgFe_2O_4 粉体では10 nm付近で細孔径分布が極大となるが、5 mol% 及び 10 mol% のAlを添加した試料では、4~6 nm付近の微細孔が数多く存在することがわかる。一方、5 mol% 及び 10 mol% のLa添加試料では、Al添加の場合よりも微細

な孔が数多く存在しており、分布の極大値は3~4 nm付近にあることがわかる。BET多点法から比表面積を算出すると、未添加の MgFe_2O_4 に関して $35.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 、5 mol% 及び 10 mol% Alを添加した MgFe_2O_4 に関してそれぞれ40.4と $45.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ であった。また、5 mol% 及び 10 mol% Laを添加した MgFe_2O_4 に関しては、それぞれ81.0及び $84.9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ と見積もられた。これらの結果から、 MgFe_2O_4 の比表面積を拡大するためには、AlよりもLaを添加するのが有効であることがわかった。

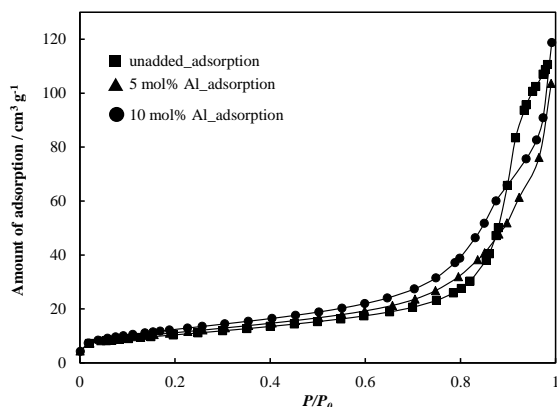


Fig. 9 Alを添加した MgFe_2O_4 に関する N_2 ガス吸着等温線 ($1.0 \times 10^{-3} < P/P_0 < 0.99$ at 77K)

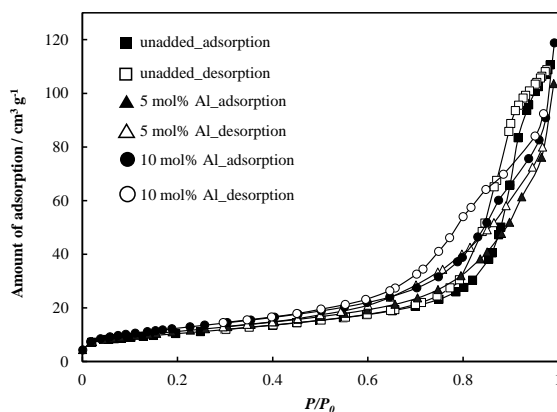


Fig. 10 Alを添加した MgFe_2O_4 に関する N_2 ガス吸脱着等温線 ($1.0 \times 10^{-3} < P/P_0 < 0.99$ at 77K)

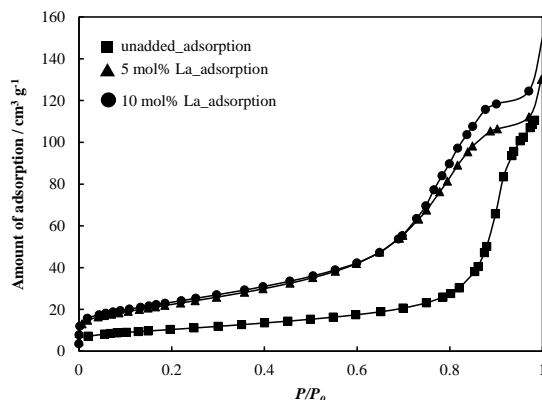


Fig. 11 Laを添加した MgFe_2O_4 に関する N_2 ガス吸着等温線 ($1.0 \times 10^{-3} < P/P_0 < 0.99$ at 77 K)

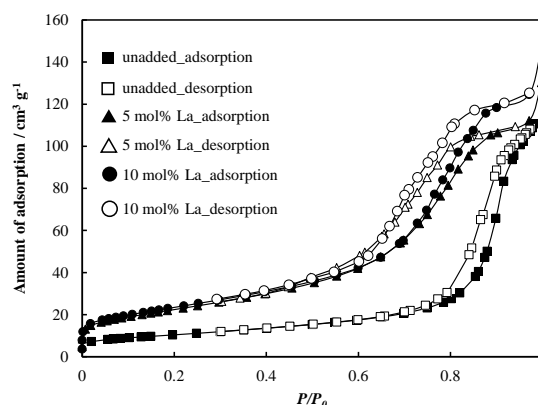
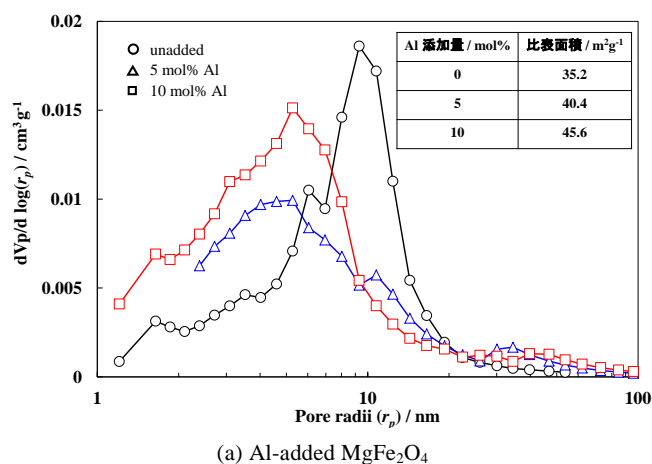
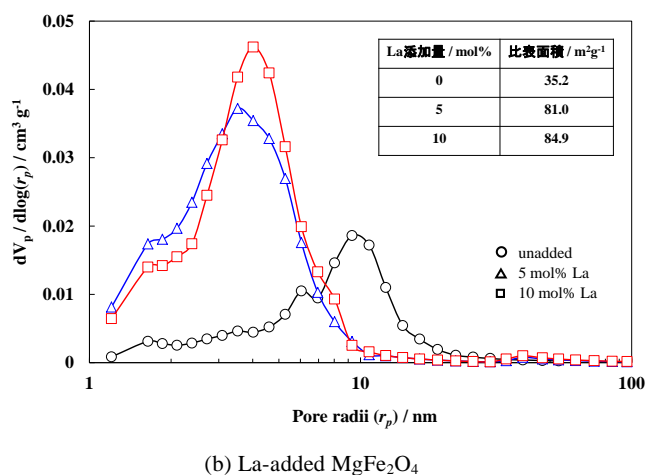


Fig. 12 Laを添加した MgFe_2O_4 に関する N_2 ガス吸脱着等温線 ($1.0 \times 10^{-3} < P/P_0 < 0.99$ at 77 K)



(a) Al-added MgFe_2O_4



(b) La-added MgFe_2O_4

Fig. 13 異種元素を添加した MgFe_2O_4 の細孔径分布

3.4 Al及びLaの添加効果

XRD測定, SEM観察, N_2 ガス吸脱着等温線測定, BET測定から、AlやLaのような異種元素を添加すると、 $MgFe_2O_4$ の結晶性、結晶子サイズ、粒子形態、細孔構造や分布、比表面積が大きく変化することが明らかとなった。しかしながら、AlとLaでは $MgFe_2O_4$ 粉体の微細構造変化に対する影響の大きさが全く異なった。特に、Laを添加した $MgFe_2O_4$ 粉体では、空气中800℃で熱処理しても $MgFe_2O_4$ の結晶子サイズは10 nm未満と非常に微細であり、粒子表面には微細な細孔が数多く存在し、比表面積が大きく拡大した。ここでは、このようなLaとAlの挙動の違いについて考察する。

Fig. 14には、XRD測定結果にWilliamson-Hall法を適用して求まる $MgFe_2O_4$ の不均一歪と熱処理温度との関係を示している。図から、AlよりもLaを添加した $MgFe_2O_4$ において大きな歪が生じていることがわかる。XRD測定から明らかのように、 $MgFe_2O_4$ の回折ピーク強度は、AlよりもLaを添加することによって大きく減少した。結晶子成長も、AlよりもLaを添加した試料において強く抑制された。前述したように、 Al^{3+} は Mg^{2+} や Fe^{3+} に近いイオン半径を持つけれども、 La^{3+} のイオン半径はこれらのカチオンよりも非常に大きい。もし、 La^{3+} が $MgFe_2O_4$ 格子中に存在するならば、 $MgFe_2O_4$ には大きな格子歪が導入されるので、 $MgFe_2O_4$ の結晶性は低下すると考えられる。結晶性の低下は、言うまでもなくXRD回折ピークの減少をもたらす。また大きなイオン半径のため、 La^{3+} の拡散係数は Al^{3+} よりも小さいことが期待される。このため、Laを添加した $MgFe_2O_4$ では結晶子成長が抑制され、空气中で焼成しても微細な $MgFe_2O_4$ 粒子が得られると考えられる。しかしながら、10 mol% Laを添加した試料では $MgFe_2O_4$ 相に加えて $LaFeO_3$ が不純物相として現れた。この結果は、 $MgFe_2O_4$ 中に固溶できなかったLaが $MgFe_2O_4$ 粒子の表面近傍のFeと固溶体を形成したためと考えられる。今後は、異種元素として添加したLaやAlが $MgFe_2O_4$ 格子中の何処に存在するのか、広域X線吸収微細構造 (EXAFS) 解析や透過型電子顕微鏡観察を行うことにより明らかにする予定である。

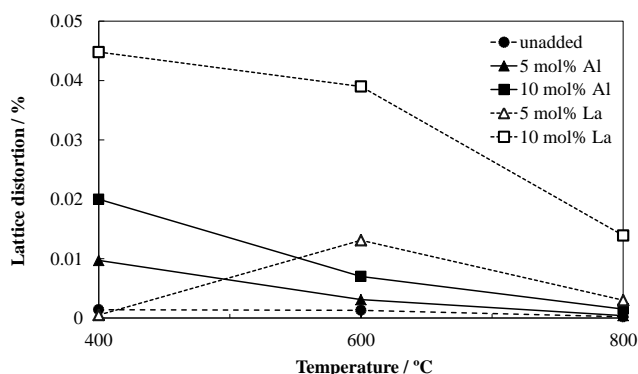


Fig. 14 異種元素を添加した $MgFe_2O_4$ の不均一歪と熱処理温度との関係

4. 結論

本研究では、リンゴ酸錯体法によりAl及びLaを添加した $MgFe_2O_4$ を調製し、結晶構造及び微細構造に関するキャラク

タリゼーションを実施した。以下に得られた知見を列挙する。

- (1) XRD測定から、Laを添加すると $MgFe_2O_4$ の結晶性が顕著に低下した。Al添加では $MgFe_2O_4$ の格子体積が減少し、La添加の場合には増加することがわかった。
- (2) AlやLaを添加すると $MgFe_2O_4$ の結晶子サイズが減少した。AlよりもLaの方が結晶子成長に対して大きな抑制効果を持つことがわかった。
- (3) SEM観察では、AlやLaを添加した試料では、添加前よりも微細な粒子が観察された。この傾向は、XRD測定結果とよく対応する。
- (4) N_2 吸脱着等温線測定から、 $MgFe_2O_4$ の細孔径や形状がAlやLaを添加すると大きく変化することが明らかとなった。 $MgFe_2O_4$ の細孔径分布の極大値は、異種元素の添加によって細孔径の小さな方へシフトし、BET比表面積が増大することがわかった。
- (5) Williamson-Hall法により、AlよりもLaを添加した $MgFe_2O_4$ において大きな歪が生じていることがわかった。これは、 Al^{3+} よりも La^{3+} の方が大きなイオン半径を持つためと考えられる。

5. 参考文献

- [1] M. A. Rhamdhani, T. Hidayat, P. C. Hayes, E. Jak, *Metall. Mater. Trans. B*, **40B**, 25 (2009).
- [2] R. Köferstein, T. Walther, zD. Hesse, S. G. Ebbinghaus, *J. Mater. Sci.*, **48**, 6509 (2013).
- [3] H. Aono, H. Hirazawa, T. Naohara, T. Maehara, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 2319 (2008).
- [4] M. Shahid, L. Jingling, Z. Ali, I. Shakir, M. F. Warsi, R. Parveen, M. Nadeem, *Mater. Chem. Phys.*, **139**, 566 (2013).
- [5] M. Sakamoto, P. Nunziante, E. Traversa, S. Matsushima, M. Miwa, H. Aono, Y. Sadaoka, *J. Ceram. Soc. Japan*, **105**, 963 (1997).
- [6] A. Doi, S. Matsushima, K. Obata, R. Maeda, A. Kajima, K. Kobayashi, *J. Ceram. Soc. Japan*, **122**, 645 (2014).
- [7] A. Doi, M. Nishibori, K. Obata, T. Suzuki, K. Shimanoe, S. Matsushima, *J. Ceram. Soc. Japan*, **124**, 1 (2016).
- [8] A. Doi, M. Nomura, Y. Obukuro, R. Maeda, K. Obata, S. Matsushima, K. Kobayashi, *J. Ceram. Soc. Japan*, **122**, 175 (2014).
- [9] Y. Obukuro, K. Obata, R. Maeda, S. Matsushima, Y. Okuyama, N. Matsunaga, G. Sakai, *J. Ceram. Soc. Japan*, **123**, 995 (2015).
- [10] $MgFe_2O_4$ (PDF: 01-075-7773), Fe_2O_3 (PDF: 01-071-5088), $LaFeO_3$ (PDF: 01-074-2203).
- [11] B.D. Cullity, 「新版 X線回折要論 (松村 源太郎訳)」, p. 94, アグネ (1994).
- [12] S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1723 (1940).
- [13] J.H. de Boer, "The Structure and Properties of Porous Materials", p. 68, Butterworths, London (1958).
- [14] Y. Yin, *Langmuir*, **7**, 216 (1991).
- [15] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.*,

73, 373 (1951).

[16] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).

[17] A. Khorsand Zak, W. H. Abd. Majid, M. E. Abrishami, R. Yousefi, *Solid State Sci.*, **13**, 251 (2011).

[18] R.D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976).

(2016年10月31日 受理)