



Title	昇温X線回折法によるV6013-V203およびV205-V203系の反応過程
Author(s)	清水, 晃; Shimizu, Akira; 古市, 隆三郎 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 78, 77-87
Issue Date	1976-02-16
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41327">https://hdl.handle.net/2115/41327</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	78_77-88.pdf



## 昇温 X 線回折法による $V_6O_{13}-V_2O_3$ および $V_2O_5-V_2O_3$ 系の反応過程

清水 晃 古市隆三郎 石井忠雄\*

(昭和50年6月30日受理)

### The Observation of the Reactions $V_6O_{13}+V_2O_3\rightarrow$ $4V_2O_4$ and $V_2O_5+V_2O_3\rightarrow 2V_2O_4$ by using High- temperature X-ray Diffraction Technique

Akira SHIMIZU Ryusaburo FURUICHI Tadao ISHII

(Received June 30, 1975)

#### Abstract

Two reactions,  $V_6O_{13}+V_2O_3\rightarrow 4V_2O_4$  and  $V_2O_5+V_2O_3\rightarrow 2V_2O_4$ , both of which form  $V_2O_4$ , were studied by using high temperature X-ray diffraction technique, under a reduced air pressure of  $P_{air}=10^{-1}\sim 10^0$  mmHg by continuous evacuation. Isothermal experiments were carried out in vacuum ampoule ( $P_{air}=10^{-2}$  mmHg closed system and  $5\times 10^{-2}$  mmHg continuous evacuation) and DTA ( $P_{air}=10^{-1}\sim 10^0$  mmHg continuous evacuation) was also employed in order to compare the reactions.

According to the experimental results obtained, it was found that  $V_2O_3$  was oxidized to  $V_2O_4$  by  $V_6O_{13}$  and  $V_2O_5$ . In  $V_2O_5-V_2O_3$  system, the reaction started at  $340^\circ\text{C}$  and proceeded slowly with an increase in the temperature, while in  $V_6O_{13}-V_2O_3$  system, it started at  $450^\circ\text{C}$  with a high reaction rate (Fig. 1-4). Different products appeared during the reaction in correspondence to the atmosphere; in  $V_2O_5-V_2O_3$  system, three products of  $V_4O_9$ ,  $V_6O_{13}$  and  $V_2O_4$  were observed in the case of isothermal reactions of continuous evacuation (Fig. 3), but only  $V_2O_4$  were formed in the case of closed ampoule experiments (Fig. 2).

In high-temperature X-ray analysis of pure samples of  $V_2O_3$  and  $V_2O_4$ , no reactions were observed under continuous evacuation condition (Fig. 7 and 11). In the cases of the systems of  $V_6O_{13}-V_2O_3$  and  $V_2O_5-V_2O_3$ ,  $V_2O_4$  appeared at  $450^\circ\text{C}$  and  $300^\circ\text{C}$ , respectively (Fig. 5 and 9). On the other hand, pure  $V_6O_{13}$  and  $V_2O_5$  samples were observed to decompose at  $300^\circ\text{C}$  and  $450^\circ\text{C}$  to form  $V_2O_4$  and  $V_4O_9$ , and  $V_6O_{13}$ , respectively (Fig. 8 and 10).  $V_2O_3$ , therefore, was considered to be oxidized by the oxygen formed from  $V_6O_{13}$  and  $V_2O_5$ , but as to whether the oxygen is in molecular state or ionic remains uncertain. The initiation temperature of decomposition of  $V_2O_5$  and  $V_6O_{13}$  were independent of whether they were heated together with  $V_2O_3$  or heated without it; which led to an assumption that the formation of  $V_2O_4$  starts at the temperature where  $V_2O_5$  and  $V_6O_{13}$  begin to decompose.

\* 工学部応用化学科

## 1. 緒 言

バナジウム—酸素系<sup>1),2)</sup>の状態図において、バナジウムの3価から5価の間には多くの中間酸化物(例えば  $V_3O_5$ ,  $V_4O_7$ ,  $V_2O_4$ ,  $V_6O_{13}$ ,  $V_3O_7$  など)が存在し、中間酸化物中ではそれぞれ3価と4価、4価と5価のバナジウムが所定の割合で規則的に格子点を占めていることが知られており<sup>2)</sup>、3価と4価および4価と5価のバナジウムからなる中間酸化物は構造的に類似性を持ち、それぞれ  $V_nO_{2n-1}$  および  $V_{2n}O_{5n-2}$  で表わされる<sup>3)</sup>。これらの各中間酸化物を調製する方法として、従来  $V_2O_5$  と  $V_2O_3$  の粉末を所定の割合で混合し、真空封管中で長時間加熱する方法が広く用いられてきたが<sup>4)~7)</sup>、その反応過程を調べた報告は見当たらない。一方、 $V_2O_5$  の調製には  $NH_4VO_3$  の熱分解反応が一般に用いられているが、反応雰囲気中の  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$  の各分圧の相違により分解途中で生成する中間化合物の種類が異なり<sup>8)~12)</sup>、また生成した  $V_2O_5$  の格子定数、表面積などの物性値にも相違が見られる<sup>13)</sup>。

そこで本研究においては、まず、できるだけ雰囲気条件を一定に保って  $NH_4VO_3$  を熱分解して  $V_2O_5$  を調製し、この  $V_2O_5$  を  $H_2$  で還元して  $V_2O_3$  を、また  $SO_2$  で還元して  $V_6O_{13}$  を調製した。 $V_2O_5$  と  $V_6O_{13}$  は同じ  $V_{2n}O_{5n-2}$  系酸化物に属し、 $n=\infty$  と  $n=3$  の場合にそれぞれ相当する。これらの各試料を用い  $V_6O_{13} + V_2O_3 \rightarrow 4V_2O_4$ 、および  $V_2O_5 + V_2O_3 \rightarrow 2V_2O_4$  の二つの反応を行なった。反応過程は減圧下における昇温 X 線回折により直接観察し、さらに従来の方法による真空封管中における等温実験および減圧下における DTA 実験も行なった。これらの結果から  $V_2O_5$  および  $V_6O_{13}$  と  $V_2O_3$  との反応過程を比較検討した。

## 2. 実験装置および実験方法

### 2.1 試料の調製

**2.1.1  $V_2O_5$ :** 関東化学調製特級試薬  $NH_4VO_3$  を約  $80^\circ C$  の恒温槽で30分間乾燥した後、250 ムッシュ以下の粒度にして出発試料とした。その1gを気体流通式 DTA 装置の反応管に充填し、空気を流通 (100 ml/min) させながら  $450^\circ C$  まで  $5^\circ C/min$  で昇温熱分解を行ない  $V_2O_5$  試料を調製した。実験に用いた気体流通式 DTA 装置は既に報告した通り<sup>12)</sup>、試料層内を気体が強制的に流通する形式のため試料層内の雰囲気を均一に保つことができる。後に述べる  $V_2O_3$ ,  $V_6O_{13}$  の調製にもこの装置を用いた。生成試料の X 線回折ピークはすべて  $V_2O_5$  に対応した (ASTN カード No. 9-387)。

**2.1.2  $V_2O_3$ :** 上に示した方法により得られた  $V_2O_5$  の1gを水素流通雰囲気 (300 ml/min) で5時間、 $600^\circ C$  で等温還元を行なった。得られた試料の X 線回折ピークはすべて  $V_2O_3$  に対応した (ASTM カード No. 1-1293)。

**2.1.3  $V_6O_{13}$ :** 上記  $V_2O_5$  試料の0.3gを石英ウールに分散させ、 $SO_2$  流通雰囲気 (300 ml/min) にて  $480^\circ C$  で等温還元反応を行なった。3時間還元後の試料の  $[V^{5+}]/([V^{5+}]+[V^{4+}])$  の化学分析値は33.9%であり(分析法は2.3.4に示した)、X線回折図も ASTM カード No. 19-1399 および武内ら<sup>14)</sup>の結果に一致し、 $V_6O_{13}$  であることが確認された。

### 2.2 $V_6O_{13}-V_2O_3$ , $V_2O_5-V_2O_3$ 系反応

2.1 で述べた方法で調製した  $V_2O_5$ ,  $V_6O_{13}$  をそれぞれ  $V_2O_3$  と等モルずつメノウ乳鉢で1時間混合し、約  $3.2 \text{ ton/cm}^2$  で加压成形した後、平板を再び1~2mmの小片にくだいてこれを DTA および等温実験の試料とした。封管中での等温反応実験は試料を直径1cm、長さ3cmの硝子反応管に約  $10^{-2} \text{ mmHg}$  で真空封入し、また連続排気下における等温実験では同様の硝子反応管の

一端をロータリーポンプで約  $5 \times 10^{-2}$  mmHg に連続的に排気しながら、いずれも所定の温度に加熱した電気炉中で行なった。昇温 X 線回折実験の際は試料を 250 ユーシユ以下に粉碎して回折装置の試料板に圧着した。

### 2.3 測定方法

**2.3.1 X 線回折:** 理学電機(株)製 2142 型 X 線回折装置を用い、 $CuK\alpha$  線 (Ni フィルター)、管電圧 25 kV、管電流 10 mA、発散スリット  $1^\circ$ 、受光スリット 0.3 mm、検出器シンチレーションカウンターの各条件下で行なった。

**2.3.2 昇温 X 線回折:** 理学電機(株)製 2311 型試料高温装置および 5181 型温度制御装置を使用し、管電圧 40 kV、管電流 20 mA で行なった。試料高温容器を室温で  $10^{-1} \sim 10^0$  mmHg に約 2 時間排気した後昇温させた。また、反応中も雰囲気空気圧が  $10^{-1} \sim 10^0$  mmHg になるよう連続排気を行なった。空気圧が  $4 \pm 1$  mmHg の実験でも同様に連続排気を行ないながら、試料高温容器頂上のリークコックを調節し、所定の空気圧になるようにした。昇温速度は  $320^\circ C$  以下は  $8^\circ C/min$ 、 $320^\circ C$  以上は  $2^\circ C/min$  である。走査角は  $V_2O_4$  単独試料の場合は  $24 \sim 37^\circ$ 、その他の場合はすべて  $24 \sim 35^\circ$  の範囲で行なった。

**2.3.3 DTA:** 理学電機(株)製 8001 型卓上 DTA を用い、昇温速度  $10^\circ C/min$  で行なった。標準試料 ( $\alpha-Al_2O_3$ ) は Merck 社製アルミナ試薬を  $1290^\circ C$  で 2 時間焼成したもので、X 線回折結果は純粋な  $\alpha-Al_2O_3$  であった。温度および示差温度の測定は Pt-Pt Rh (13%) の熱電対を用いた。試料重量は約 300 mg で、空気圧が  $10^{-1} \sim 10^0$  mmHg となるように連続排気しながら測定を行なった。

**2.3.4 化学分析:** 試料中の  $V^{5+}$  の定量は JISG 1201 にもとづき、1/30 N 硫酸第 1 鉄アンモニウム溶液を用い、電位差滴定法で行なった。試料中の全バナジウム量の定量は  $KMnO_4$  溶液を用いてすべて  $V^{5+}$  に酸化した後、上と同様に電位差滴定を行なった。この全  $V^{5+}$  量と  $KMnO_4$  溶液で酸化しない場合の  $V^{5+}$  量との差を  $V^{4+}$  量とした。電位差は日立一堀場 M5 型 pH メータにより測定した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 等温反応実験

まず予備実験として、従来行なわれている方法にもとづき、 $V_6O_{13}$  および  $V_2O_5$  をそれぞれ  $V_2O_3$  と混合 (モル比 1:1) した試料を  $10^{-2}$  mmHg まで排気した後アンブル中に封じ、種々の温度および反応時間により等温反応を行なった。得られた生成物の X 線回折結果を、Fig. 1, 2 に示す。Fig. 1-A は反応前の  $V_6O_{13}$  と  $V_2O_3$  の混合試料の X 線回折図で、Fig. 1-B~E は  $V_6O_{13}$ - $V_2O_3$  系における反応後の回折結果である。 $350^\circ C$  で 60 分間加熱 (B) しても、 $V_2O_4$  の回折線は認められず反応前 (A) と大きな差はない。 $450^\circ C$  では 10 分間の反応 (C) で既に  $V_2O_4$  が多量に生成し、 $450^\circ C$ , 30 分 (D) ではさらに  $V_2O_4$  の回折強度が大きくなり、未反応の  $V_6O_{13}$  および  $V_2O_3$  がわずかに残存する程度である。 $510^\circ C$ , 10 分の場合 (E) は  $450^\circ C$ , 30 分の反応後とほぼ同じ回折図である。

Fig. 2-A は反応前の  $V_2O_5$  と  $V_2O_3$  の混合試料の X 線回折図で、Fig. 2-B~D は  $V_2O_5$ - $V_2O_3$  系における反応後の結果である。Fig. 1 の  $V_6O_{13}$ - $V_2O_3$  系と比較して、この場合は  $340^\circ C$ , 30 分加熱 (B) でもすでに反応が進行し、 $V_2O_4$  の回折線が観察され、 $V_2O_5$  および  $V_2O_3$  の回折強度も反応前の試料 (A) に比べて若干減少している。しかしながら、 $450^\circ C$ , 30 分 (C) でも  $V_2O_5$ ,  $V_2O_3$  の回折線が残り、生成した  $V_2O_4$  の回折強度も Fig. 1-D に比較してやや小さい。より高温の  $500^\circ C$

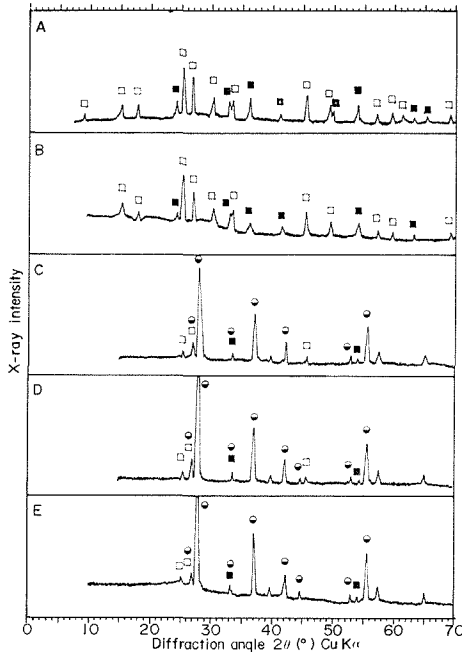


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the products obtained by  $V_6O_{13}$ - $V_2O_3$  system.

Atmosphere: Pair= $10^{-2}$  mmHg (closed glass tube).

□:  $V_6O_{13}$  ○:  $V_2O_4$  ■:  $V_2O_3$   
no mark: unknown

	Reaction temperature (°C)	Reaction time (min)
A	Initial Sample	
B	350	60
C	450	10
D	450	30
E	510	10

しかし、450°C以上の高温では $V_6O_{13}$ 系は $V_2O_5$ 系より $V_2O_4$ の生成反応がより進行していることがわかる。

Fig. 3の結果はFig. 1, 2の場合とは異なり、ガラスサンプルを封じないで、 $V_2O_5$ と $V_2O_3$ の混合試料を連続的に排気しながら( $5 \times 10^{-2}$  mmHg) 340°Cと450°Cで等温実験を行なった結果である。Fig. 3-Aは反応前の混合試料のX線回折であり、Fig. 3-B, Cは反応後の試料の回折結果である。340°C, 30分後の結果(Fig. 3-B)は、 $V_2O_5$ ,  $V_2O_3$ の回折強度はAに比較して減少している点でFig. 2-Bと同様の傾向が示されている。しかし、Fig. 2-Bにおいては反応生成物が $V_2O_4$ であったが、Fig. 3-Bでは $V_4O_9$ の回折線が見られる。 $V_2O_4$ の最強回折線(011)面と $V_4O_9$ の(022)面の回折角はともに $2\theta = 27.7^\circ$ で重なり合うため、Fig. 3-Bに $V_2O_4$ が存在するか否かは確認できなかった。ただし、450°C, 30分後の反応結果(Fig. 3-C)には $V_2O_4$ の強い回折線が現われ、Fig. 2-Cとほぼ同様であることから、Fig. 3-Bの $2\theta = 27.7^\circ$ の回折ピークは $V_2O_4$ の(011)面の回折がわずかに寄与している可能性もある。このように反応温度と時間が同じでも、Fig. 2-C

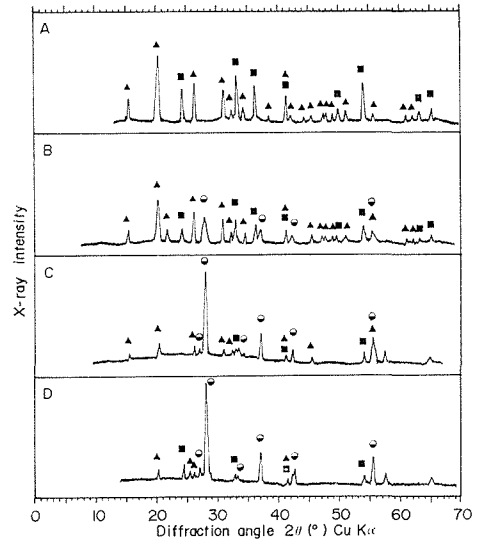


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the products obtained by  $V_2O_5$ - $V_2O_3$  system.

Atmosphere: Pair= $10^{-2}$  mmHg (closed glass tube).

▲:  $V_2O_5$  ○:  $V_2O_4$  ■:  $V_2O_3$   
no mark: unknown

	Reaction temperature (°C)	Reaction time (min)
A	Initial Sample	
B	340	30
C	450	30
D	500	30

の場合(Fig. 2-D)でも同様な傾向が認められる。

以上の結果から、 $V_2O_5$ - $V_2O_3$ 系は340°C付近の温度で $V_2O_4$ の生成反応は開始している(Fig. 2-B)が、 $V_6O_{13}$ - $V_2O_3$ 系は450°C付近で反応が開

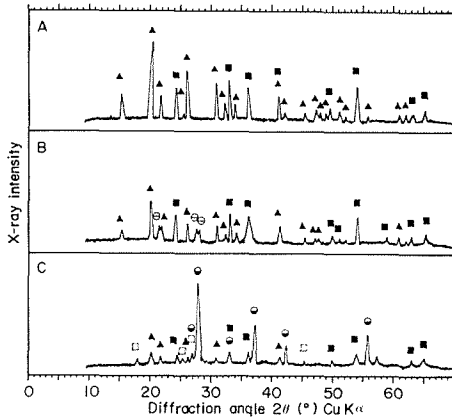


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the products obtained by  $V_2O_5$ - $V_2O_3$  system.

Atmosphere: Pair =  $5 \times 10^{-2}$  mmHg (continuous evacuation).

▲:  $V_2O_5$     ○:  $V_4O_9$     □:  $V_6O_{13}$   
 ●:  $V_2O_4$     ■:  $V_2O_3$     no mark: unknown

	Reaction temperature (°C)	Reaction time (min)
A	Initial sample	
B	340	30
C	450	30

### 3.2 DTA 実験

3.1 と同じ 2 つの反応を連続的に排気しながら行なった DTA 結果を Fig. 4 に示す。A は  $V_6O_{13}$ - $V_2O_3$  系, B は  $V_2O_5$ - $V_2O_3$  系の結果であり, A には  $430^\circ\text{C}$  付近から開始する鋭い発熱ピーク (頂点温度  $470^\circ\text{C}$ ) および B には  $300^\circ\text{C}$  付近から開始するゆるやかな発熱ピーク (頂点温度  $430^\circ\text{C}$ ) が示されている。DTA 実験終了後 ( $595^\circ\text{C}$ ), 試料を減圧下で室温まで冷却した後取出し X 線回折を行なった結果,  $V_6O_{13}$ - $V_2O_3$  系では大部分は  $V_2O_4$  の回折線であり, 一部  $V_6O_{13}$  の弱い回折線 ( $2\theta = 25.35^\circ, 26.85^\circ$ ) も観察された。 $V_2O_5$ - $V_2O_3$  系では全て  $V_2O_4$  の回折線を示した。 $V_6O_{13} \rightarrow 3V_2O_4 + 1/2O_2$ ,  $V_2O_5 \rightarrow V_2O_4 + 1/2O_2$ ,  $V_2O_3 + 1/2O_2 \rightarrow V_2O_4$  の反応熱は  $700^\circ\text{K}^{15)}$  において, それぞれ  $\Delta H = 35, 33, -43.5$  kcal であり, したがって  $V_6O_{13} + V_2O_3 \rightarrow 4V_2O_4$ ,  $V_2O_5 + V_2O_3 \rightarrow 2V_2O_4$  の反応により 1 モルの  $V_2O_4$  を生成する反応熱はそれぞれ  $-2.13, -5.25$  kcal となる。また, DTA の試料充填量は両者とも約 300 mg であったからそれぞれの反応で生ずる  $V_2O_4$  のモル数は  $8.6 \times 10^{-4}, 9.0 \times 10^{-4}$  に相当する。よって本実験における発熱量はそれぞれ 1.83, 4.72 cal となるため Fig. 4 の曲線 A, B の  $470^\circ\text{C}, 430^\circ\text{C}$  の発熱ピークが  $V_2O_4$  の生成反応によるとすれば, ピークの面積は B の方が約 2.5 倍大きくなることになるが, このことは Fig. 4 の結果とほぼ一致している。

以上のことより, Fig. 4 の発熱ピークはそれぞれ  $V_6O_{13}$ ,  $V_2O_5$  と  $V_2O_3$  による  $V_2O_4$  の生成反応に起因するものと思われ, 曲線 A の  $V_6O_{13}$ - $V_2O_3$  系はピークの開始する  $430^\circ\text{C}$  付近から急速に反応が起こり, 曲線 B の  $V_2O_5$ - $V_2O_3$  系ではより低温の  $300^\circ\text{C}$  付近から徐々に反応していることを示し, これらの温度は等温反応の結果とほぼ対応している。

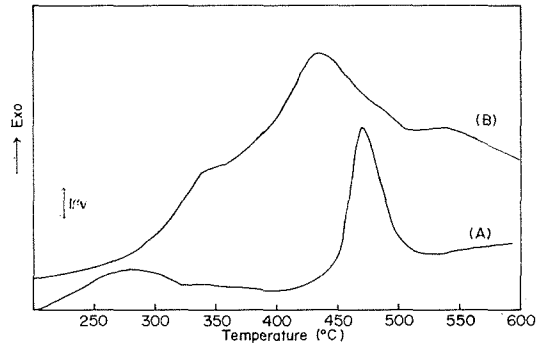


Fig. 4. DTA curves of the reaction for  $V_6O_{13}$ - $V_2O_3$  system (A) and  $V_2O_5$ - $V_2O_3$  system (B).

Sample weight: 0.3 g, Atmosphere: Pair =  $10^{-1} \sim 10^0$  mmHg (continuous evacuation). Heating rate:  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , Thermocouple: Pt-PtRh (13%).

では  $V_2O_4$ , Fig. 3-B では  $V_4O_9$  が認められ排気条件が異なると反応生成物が異なり,  $V_2O_5$ - $V_2O_3$  系の反応過程は雰囲気により大きく影響されることがわかる。そこで以後の DTA, 昇温 X 線実験においては反応中における雰囲気をできるだけ一定に保つよう, 試料を封入せず空気圧 Pair =  $10^{-1} \sim 10^0$  mmHg で連続排気しながら測定を行なった。

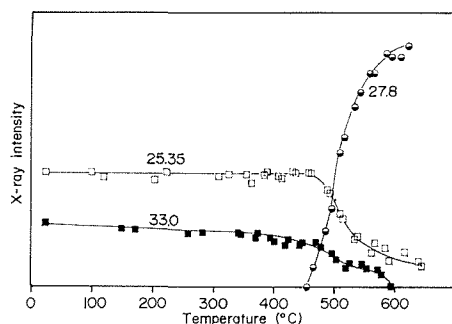


Fig. 5. High temperature X-ray diffraction patterns for  $V_6O_{13}$ - $V_2O_3$  system.

Scanning angle:  $24 \sim 35^\circ$ , Atmosphere: Pair =  $10^{-1} \sim 10^0$  mmHg (continuous evacuation). Heating rate:  $8^\circ\text{C}/\text{min}$  blow  $320^\circ\text{C}$  and  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  above  $320^\circ\text{C}$ , Target:  $\text{CuK}\alpha$

Mark	h	k	l	$2\theta$ ( $^\circ$ )	Comp.
□	1	1	0	25.35	$V_6O_{13}$
○	0	1	1	27.8	$V_2O_4$
■	1	0	4	33.0	$V_2O_3$

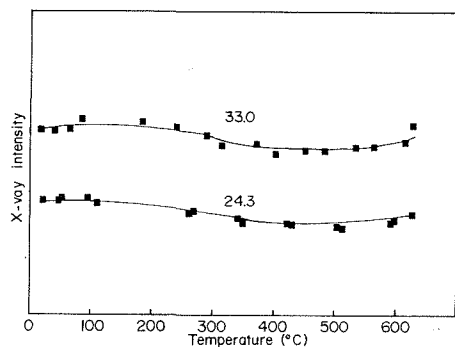


Fig. 6. High temperature X-ray diffraction patterns of  $V_2O_3$ .

Experimental conditions are same as those represented in Fig. 5.

■	$V_2O_3$	(1 0 4),	$33.0^\circ$
		(1 0 2),	$24.3^\circ$

### 3.3 昇温 X 線回折実験\*

3.3.1  $V_6O_{13}$ - $V_2O_3$  系: Fig. 5 は空気圧 Pair =  $10^{-1} \sim 10^0$  mmHg に連続排気をしなが行った  $V_6O_{13}$ - $V_2O_3$  系の昇温 X 線回折結果で縦軸は X 線回折強度, 横軸は温度である。この図から  $V_6O_{13}$ ,  $V_2O_3$  の回折強度が  $450^\circ\text{C}$  付近から減少することがわかる。また, 生成物である  $V_2O_4$  の回折線も  $450^\circ\text{C}$  付近から現われ, その強度は温度とともに急速に増大する。この反応開始温度

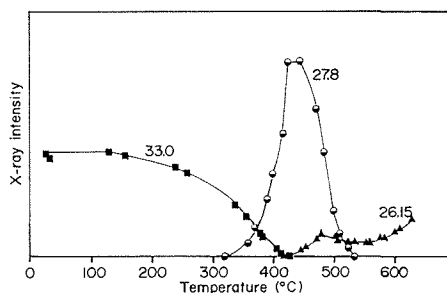


Fig. 7. High temperature X-ray diffraction patterns of  $V_2O_3$ .

Atmosphere: Pair =  $4 \pm 1$  mmHg. Other conditions are same as those represented in Fig. 5.

Mark	h	k	l	$2\theta$ ( $^\circ$ )	Comp.
■	1	0	4	33.0	$V_2O_3$
○	0	1	1	27.8	$V_2O_4$
▲	1	1	0	26.15	$V_2O_5$

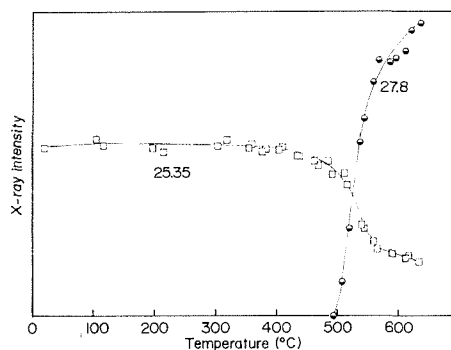


Fig. 8. High temperature X-ray diffraction patterns of  $V_6O_{13}$ .

Experimental conditions are same as those represented in Fig. 5.

Mark	h	k	l	$2\theta$ ( $^\circ$ )	Comp.
□	1	1	0	25.35	$V_6O_{13}$
○	0	1	1	27.8	$V_2O_4$

\* 本実験の測定においては,  $V_6O_{13}$  の (110) 面 ( $25.35^\circ$ ), (003) 面 ( $26.85^\circ$ ), (203) 面 ( $33.5^\circ$ ),  $V_2O_3$  の (104) 面 ( $33.0^\circ$ ), (102) 面 ( $24.3^\circ$ ),  $V_2O_5$  の (110) 面 ( $26.15^\circ$ ), (400) 面 ( $31.0^\circ$ ), (011) 面 ( $32.4^\circ$ ) の回折線が見られるが, それぞれの化合物に属する回折線はいずれもその増減の傾向が同様であるため, 以下では各化合物の代表的な回折線の一つを選び図示した。

は Fig. 4-A の DTA 曲線の場合とほぼ一致している。なお、644°C まで昇温 X 線回折を行なった後冷却後試料をとり出し、粉碎混合して  $2\theta=10\sim 70^\circ$  にわたって X 線回折を行なったところ、ほとんどすべてが  $V_2O_4$  の回折線であったが、 $2\theta=25.35^\circ$  に  $V_6O_{13}$  の弱い回折線および帰属不明の小さな回折線 ( $2\theta=39.8^\circ, 57.5^\circ, 65.0^\circ$ ) も認められた。

Fig. 6 は空気圧  $P_{air}=10^{-1}\sim 10^0$  mmHg に減圧にしつつ行なった  $V_2O_3$  単独試料の昇温 X 線回折結果である。この図では  $V_2O_3$  の回折強度の大きな変化は認められない。したがって  $10^{-1}\sim 10^0$  mmHg の減圧条件下では  $V_2O_3$  に対する空気雰囲気中の酸素による影響は小さいものと思われる。このことから、Fig. 5 に示した減圧下での  $V_6O_{13}$ - $V_2O_3$  系における  $V_2O_4$  の生成は共存する  $V_6O_{13}$  により  $V_2O_3$  が酸化されたためであることがわかる。

Fig. 7 は空気圧  $P_{air}=4\pm 1$  mmHg に調節しつつ、前と同様  $V_2O_3$  単独試料の昇温 X 線回折を行なった結果である。この場合は  $V_2O_3$  の回折強度は 150°C 付近から減少をはじめ、330°C 付近から  $V_2O_4$  が、さらに 450°C 付近からは  $V_2O_5$  が生成している。この結果および Fig. 6 の結果から  $V_2O_3$  の酸化反応に対し、雰囲気中の酸素圧が極めて大きく影響することがわかった。

Fig. 8 は空気圧  $P_{air}=10^{-1}\sim 10^0$  mmHg に連続排気しながら  $V_6O_{13}$  単独試料の昇温 X 線回折を行なった結果である。 $V_6O_{13}$  の回折強度は 430°C 付近から減少をはじめ、500°C 付近から  $V_2O_4$  が急速に生成している。このことから  $V_6O_{13}$  の場合は減圧下でも  $V_6O_{13}\rightarrow 3V_2O_4+1/2O_2$  の分解反応が起こることがわかる。この反応の平衡酸素分圧が 1 気圧のとき、450~500°C で  $10^{-14}$  気圧程度であると報告されている<sup>15)</sup>。本実験では全空気圧が  $10^{-1}\sim 10^0$  mmHg であるから酸素分圧は  $10^{-5}$  気圧程度と考えられるが、Fig. 8 の結果によるとこのような比較的高い酸素分圧下でも 500°C 以上では分解反応が進行することがわかる。この理由の一つとして、X 線分析的に同じ  $V_6O_{13}$  であってもその熱分解に対する反応性が  $V_6O_{13}$  の調製法の相違により影響をうけるためと推察される。Fig. 8 において、635°C までの昇温 X 線の終了後に試料を冷却し、再び粉碎混合した後 X 線回折を行なったが、 $V_2O_4$  と  $V_6O_{13}$  の回折強度はほぼ同程度であった。Fig. 8 で 550°C 以上で  $V_2O_4$  の方が  $V_6O_{13}$  よりもはるかに強い回折線を示すのは、昇温 X 線回折図にあらわれる結果は試料表面層近傍の反応過程を示しており、試料層内部は表面層よりも反応が進行していないためと考えられる。

**3.3.2  $V_2O_5$ - $V_2O_3$  系** Fig. 9 は  $V_2O_5$ - $V_2O_3$  系の昇温 X 線回折結果で、雰囲気、昇温速度などの実験条件は  $V_6O_{13}$ - $V_2O_3$  系と同一である。 $V_2O_5$  および  $V_2O_3$  の回折強度 200°C は付近からゆるやかに減少し、300°C 付近で  $V_4O_9$ 、400°C 付近から  $V_6O_{13}$  が生成はじめている。 $V_6O_{13}$ - $V_2O_3$  系 (Fig. 5) の場合に比べ反応はより低温側から開始し、 $V_2O_4$  の生成が認められる前に  $V_4O_9$  および  $V_6O_{13}$  に帰属すると思われる回折線が観察される。昇温 X 線終了後 (643°C) に室温まで冷却した試料を粉碎混合し、X 線回折を行なうとわずかに  $V_2O_3$  が残存する他は  $V_2O_4$  の回折線を示していた。この理由は以下のように考えられる。後に示すように単独  $V_2O_4$  の昇温 X 線回折を行なうと、 $V_2O_4$  微結晶が一定方向に配列するため、300°C 付近から回折強度が減少する (Fig. 11)。したがって、みかけ上  $V_2O_4$  の量が減少したように見える。Fig. 9 においても 300°C 以上で同様に  $V_2O_4$  の配向が生じているとすると、実際に存在する  $V_2O_4$  の量に対応する X 線回折強度よりも低い強度を示していることになる。したがって、再び混合して  $V_2O_4$  の配向をなくした試料の X 線回折図では、 $V_2O_4$  の強度は大きくなり  $V_2O_3$ 、 $V_6O_{13}$  の強度が  $V_2O_4$  に比較して低下すると考えられる。

Fig. 10 は  $V_2O_5$  単独試料を空気圧  $P_{air}=10^{-1}\sim 10^0$  mmHg の連続排気雰囲気下で昇温 X 線回折を行なった結果である。この実験条件下では  $V_2O_4$  の生成は見られなかったが、300°C 付近

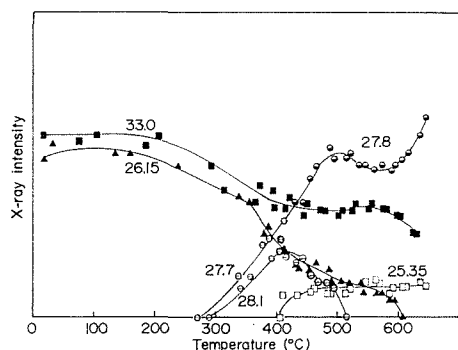


Fig. 9. High temperature X-ray diffraction patterns for  $V_2O_5$ - $V_2O_3$  system.

Experimental conditions are same as those represented in Fig. 5.

Mark	h	k	l	$2\theta$ (°)	Comp.
■	1	0	4	33.0	$V_2O_3$
●	0	1	1	27.8	$V_2O_4$
▲	1	1	0	26.15	$V_2O_5$
⊖	0	2	2	27.7	$V_4O_9$
⊖	0	1	3	28.1	
□	1	1	0	25.35	$V_6O_{13}$

および 400°C 付近から Fig. 9 の場合と類似してそれぞれ  $V_4O_9$ ,  $V_6O_{13}$  の回折線があらわれはじめる。昇温 X 線終了後 (648°C) の試料はその表面層は黒青色であったが、それを粉砕すると試料層内部は橙黄色であった。その粉砕混合した試料の X 線回折図によると大部分が  $V_2O_5$  でわずかに  $V_6O_{13}$  の回折線が見られるが、 $V_2O_4$  の回折線は認められなかった。したがって  $V_2O_5$  単独試料の昇温 X 線回折図に認められる  $V_4O_9$ ,  $V_6O_{13}$  の生成は試料表面層での  $V_2O_5$  の分解によって生ずるものと考えられる。

Fig. 9 において、 $V_2O_4$  の (001) 面と  $V_4O_9$  の (022) 面は回折角が 27.8° と 27.7° で重なり合うが、以下のように両者を判別した。Fig. 9 の  $V_2O_5$ - $V_2O_3$  系では主生成物が  $V_2O_4$  であるのに対し、 $V_2O_5$  単独試料では  $V_2O_4$  の生成は認められない。また Fig. 10 において  $V_4O_9$  の (022) 面 (27.7°) と (013) 面 (28.1°) の回折線の強度はともにほぼ同じ温度 (500°C 付近) から減少しはじめる。一方、Fig. 9 では 28.1° の回折強度が 400°C から減少しているにもかかわらず、27.7° のそれはさらに増大している。以上のことから、Fig. 9 における 400°C 以上の 27.7° の回折線の強度には  $V_2O_4$  の寄与が大きいものと思われるが、Fig. 3 の等温実験の結果を説明した場合と同様に 300~400°C でもわずかな  $V_2O_4$  が生成していることも考えられる。なお、Fig. 9 の  $V_2O_4$  の 500~643°C における回折強度の変化は後に考察する。次に Fig. 9, 10 の  $V_2O_5$  の (201) 面 (25.6°) と  $V_6O_{13}$  の (110) 面 (25.35°) の区別は以下のようにして行なった。Fig. 9 の場合  $V_2O_5$  と  $V_2O_3$  の混合試料であるから、 $V_2O_5$  の充填量は  $V_2O_5$  単独の Fig. 10 の場合の約 1/2 であるため  $V_2O_5$  の 25.6° の弱い回折線は現われていない。したがって、400°C から認められる 25.35° の回折線は  $V_6O_{13}$  に対応すると考えられる。Fig. 10 では  $V_2O_5$  に対応する 25.6° の回折線は 300~400°C で減少の傾向が見られる。また、同時に  $V_2O_5$  の 26.15° の回折強度も急激に減少しはじめる。したがって 400°C 付近から増加している 25.6° に近い回折線は、 $V_6O_{13}$  の 25.35° の回折線と考えることができる。この回折線が現われる温度は Fig. 9 の場合とほぼ一致している。

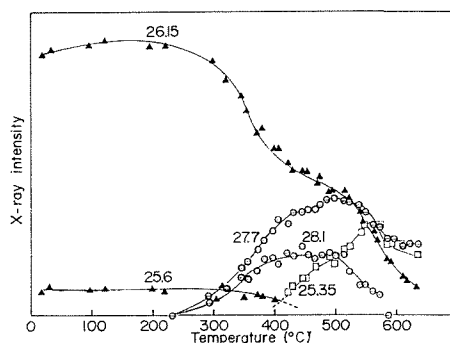


Fig. 10. High temperature X-ray diffraction patterns of  $V_2O_5$ .

Experimental conditions are same as those represented in Fig. 5.

Mark	h	k	l	$2\theta$ (°)	Comp.
▲	1	1	0	26.15	$V_2O_5$
	2	0	1	25.6	
□	1	1	0	25.35	$V_6O_{13}$
⊖	0	2	2	27.7	$V_4O_9$
	0	1	3	28.1	

Fig. 9 において, 300°C 付近で  $V_2O_5$  の分解により  $V_4O_9$  が生成し, かつこの温度で  $V_2O_3$  の回折強度も減少している。この温度は Fig. 4-B の DTA 曲線の発熱ピークの開始点に一致している。このことから,  $V_2O_3$  の回折強度の減少は  $V_2O_5$  の分解により生成した酸素により  $V_2O_3$  が酸化された結果と考えられる。

Fig. 11 は  $V_2O_4$  単独試料を前と同じ空気圧  $P_{air}=10^{-1}\sim 10^0$  mmHg に連続排気しながら室温から昇温速度 5°C/min で 360°C まで加熱し, (011) 面 (27.8°), ( $\bar{2}$ 01) 面 (36.9°), ( $\bar{1}$ 11) 面 (26.9°) の各々の回折強度変化を調べた結果である。このように  $V_2O_4$  の 27.8°, 36.9° の回折線は高温で強度が減少するが,  $V_2O_4$  以外の化合物の生成は見られず, 昇温 X 線終了後 (630°C) の試料を再び粉碎混合して X 線回折を行っても  $V_2O_4$  以外の回折線は認められない。このことから Fig. 11 の 27.8°, 36.9° の回折強度の減少は  $V_2O_4$  微結晶が一定方向に配列した結果であると考えられる。

先に述べた Fig. 9 の 500~643°C の範囲での  $V_2O_4$  の回折強度の変化は以下のように考えられる。まず, 400~500°C までの回折強度の増加は  $V_2O_4$  の生成量の増加による。次に, 500~590°C の範囲における回折強度の減少は上に述べた  $V_2O_4$  微結晶の配向による強度の減少が,  $V_2O_4$  の生成による強度の増加よりも大きく現われ, 590°C 以上の温度における回折強度の増加は逆に  $V_2O_4$  の生成による強度の増加の影響がより大きく現われているものと考えられる。また, 他の考え方として, 300°C 付近から生ずる 27.7~27.8° の回折線の強度は, この温度から  $V_4O_9$  (27.7°) と  $V_2O_4$

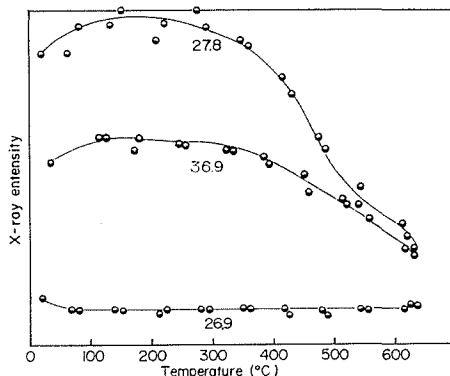


Fig. 11. High temperature X-ray diffraction patterns of  $V_2O_4$ . Scanning angle: 24~37°. Atmosphere:  $P_{air}=10^{-1}\sim 10^0$  mmHg (continuous evacuation). Heating rate: 5°C/min.

Mark	h	k	l	$2\theta$ (°)	Comp.
○	0	1	1	27.8	$V_2O_4$
●	2	0	2	36.9	
◌	$\bar{1}$	1	1	26.9	

Table 1. Vanadium oxide observed by the high temperature X-ray diffraction analysis

System	$V_6O_{13}$ - $V_2O_3$ Fig. 5	$V_2O_5$ - $V_2O_3$ Fig. 9	$V_6O_{13}$ Fig. 8	$V_2O_5$ Fig. 10	$V_2O_3$ Fig. 6	$V_2O_3$ Fig. 7	$V_2O_4$ Fig. 11
Pair (mmHg)	$10^{-1}\sim 10^0$	$10^{-1}\sim 10^0$	$10^{-1}\sim 10^0$	$10^{-1}\sim 10^0$	$10^{-1}\sim 10^0$	$4\pm 1$	$10^{-1}\sim 10^0$
Final temperature of the high temperature X-ray diffraction measurements	644°C	643°C	635°C	648°C	626°C	631°C	630°C
Vanadium oxide observed on the high temperature X-ray diffraction chart	$V_6O_{13}$ $V_2O_3$ $V_2O_4$	$V_2O_5$ , $V_2O_3$ $V_4O_9$ , $V_6O_{13}$ $V_2O_4$	$V_6O_{13}$ $V_2O_4$	$V_2O_5$ $V_4O_9$ $V_6O_{13}$	$V_2O_3$	$V_2O_3$ $V_2O_4$ $V_2O_5$	$V_2O_4$
Vanadium oxides observed in the samples obtained by mixing after the high temperature X-ray diffraction measurements	$V_2O_4$	$V_2O_4$ $V_2O_3$ (small amount)	$V_6O_{13}$ $V_2O_4$	$V_2O_5$ $V_6O_{13}$ (small amount)	$V_2O_3$	$V_2O_5$	$V_2O_4$

(27.8°) が同時に生成するとすれば、両者の回折強度の合成されたものと考えられる。 $V_4O_9$  は 28.1° の回折線の強度変化をみるとわかるように、300°C から生成しはじめ約 400°C の最大値をへて 520°C 付近で消滅する。そこで 27.7° の  $V_4O_9$  の回折線の強度変化も同様に極大値を持つ曲線となると考えられる。一方  $V_2O_4$  (27.8°) の回折強度は温度とともに単調に増加すると考えられる。従って、極大値をもつ曲線と単調増加する曲線を合成すれば、 $V_2O_4$  の回折強度の 400~643°C における波型の変化が現われることになる。

Table 1 は、各々の昇温 X 線回折を終了した試料の室温における X 線回折より同定した酸化物を示す。

#### 4. ま と め

3.3 で述べたように Fig. 5 と Fig. 9 の昇温 X 線回折結果より、 $V_2O_4$  の生成は  $V_2O_5$ - $V_2O_3$  系では  $V_6O_{13}$ - $V_2O_3$  系より約 100°C 低温の 300°C 付近から開始することがわかる。また、図中の  $V_2O_5$ ,  $V_6O_{13}$ ,  $V_2O_3$ , および  $V_2O_4$  の回折強度の変化を比較すると、450°C 以上の高温では  $V_6O_{13}$ - $V_2O_3$  系の方がより速やかに反応することが示されている。これらの傾向は等温実験および DTA の結果にも対応している。

なお、真空封管中の反応では  $V_2O_5$  の分解生成物である  $V_4O_9$  と  $V_6O_{13}$  は観察されなかった (Fig. 2) が、連続排気の場合 (Fig. 3) 図では昇温 X 線回折の結果 (Fig. 9) と同様、これらの中間酸化物も観察されることから、 $V_2O_5$ - $V_2O_3$  系の反応に対し雰囲気の影響が大きいことがわかる。

Table 1 および等温実験、DTA の結果から  $V_6O$ - $V_2O_3$  系、 $V_2O_5$ - $V_2O_3$  系の減圧下の反応においては、 $V_2O_3$  が減少し  $V_2O_4$  が生成する。したがって、 $V_2O_3$  が  $V_2O_4$  へ酸化される反応があることがわかる。この酸化反応は空気中の酸素により酸化される可能性も考えられるが、 $V_2O_3$  単独試料では空気圧  $10^{-1}$ ~ $10^0$  mmHg の減圧下では  $V_2O_3$  の酸化反応は起らない (Fig. 6)。したがって、この条件下では  $V_6O_{13}$ - $V_2O_3$  系、 $V_2O_5$ - $V_2O_3$  系の反応で生成した  $V_2O_4$  は雰囲気中の空気中の酸素により  $V_2O_3$  が酸化されたためではないと言える。一方、 $V_6O_{13}$ ,  $V_2O_5$  が分解することは Fig. 8, 10 の昇温 X 線実験結果よりわかる。したがって本実験条件での  $V_2O_4$  の生成は、 $V_6O_{13}$ ,  $V_2O_5$  の分解にともなう酸素により  $V_2O_3$  が酸化される結果であると結論できる。しかし、この酸素がどのような形態で、どのような経路を通るのかについては判断し難い。

次に Fig. 5 と Fig. 8 を比較すると  $V_6O_{13}$  の回折強度は 400~430°C のほぼ同じ温度から減少し、また Fig. 9 と Fig. 10 より  $V_2O_5$  の回折強度もともにほぼ 200°C 付近から減少しはじめていく。このように  $V_2O_3$  が共存することに関係なく、ほぼ同じ温度から回折強度が減少するため、反応開始温度は  $V_6O_{13}$  および  $V_2O_5$  の分解開始温度によって決ると考えられる。 $V_2O_5$  の構造は、酸素層が V-O の網構造から比較的離れており、低温でも容易に酸素が脱離するのに対し、 $V_6O_{13}$  では酸素層が V-O の網構造に近接し<sup>7)</sup>、比較的堅密な構造をもつため低温では脱離が起り難いものと考えられる。

本実験を行なうにあたり協力を頂いた勝俣伸一氏に感謝します。

#### 参 考 文 献

- 1) H. Endo, M. Wakihara, M. Taniguchi, T. Katsura, Bull. Chem. Soc. Jap., **46**, 2087 (1973).
- 2) 小菅皓二, 粉末および粉末冶金 **15**, 400 (1969).
- 3) A. D. Wasdley, Aata Cryst., **10**, 261 (1957).
- 4) 小菅皓二, 高田利夫, 可知祐次, 日化, **83**, 1243 (1962).
- 5) 戸田孝道, 小菅皓二, 可知祐次, 日化, **87**, 1311 (1966).

- 6) G. Anderson, *Acta Chem. Scand.*, **8**, 1599 (1954).
- 7) F. Aebi, *Helv. Chem. Acta*, **31**, 8 (1948).
- 8) 加藤誠軌, 谷口雅男, 久保輝一郎, *工化*, **69**, 11 (1966).
- 9) 谷口雅男, T. R. Ingrham, *触媒*, **6**, 43 (1964).
- 10) M. E. Brown, B. V. Stewart, *J. Therm. Anal.*, **2**, 287 (1970).
- 11) M. E. Brown, B. V. Stewart, *J. Therm. Anal.*, **2**, Proceeding Third ICTA Davos, 313 (1971).
- 12) 清水 晃, 古市隆三郎, 石井忠雄, *日化*, 39 (1975).
- 13) 清水 晃, 内田照雄, 古市隆三郎, 石井忠雄, *日本化学会*, 第 24 年春季年会 (1971).
- 14) 武内次夫, 深沢 力, 伊藤醇一, 渡部正三, *工化*, **68**, 1615 (1965).
- 15) J. P. Coughlin, *U. S. Bur. Mines Bull.*, No. 542 (1954).