不定比化合物 V_2O_{3+x} の研究

大 島 弘 歳

(無機材質研究所)

A Study on the Nonstoichiometric Compounds V_2O_{3+x}

By

Hirotoshi OSHIMA

(National Institute for Researches in Inorganic Materials)

Magnetic susceptibility, density and lattice constant of V_2O_{3+x} fired at 1600°K and 1700°K were measured.

When x (in V_2O_{3+x}) reaches to 0.03, a discontinuity was found in the curve of susceptibility vs. nonstoichiometric parameter x . The similar discontinuity was also found in the density curve at $x \approx 0.04$. At $x \approx 0.05$ an abrupt change in the lattice constant was detected.

Magnetic susceptibility measurement seems to be the most sensitive method for detecting nonstoichiometry in the V_2O_{3+x} compound.

[Received August 3, 1972]

1. 緒 言

遷移金属元素を含む化合物は、定比性の成立しない組成で安定に存在することがある。すなわち、定比よりも酸化側に陰イオン過剰の化合物として、あるいは還元側に陽イオン過剰が、また時にはその両側に、ある範囲の固溶領域をもつことが知られている。 V_2O_3 の場合には、その酸化側にも V_2O_{3+x} で表わされる不定比性領域をもつ。前報¹⁾では、不定比性化合物 V_2O_{3+x} の相転移を不定比性との関連で議論した。本研究は、この領域における不定比性と欠陥および物性の関係、ならびにその構造についての知見を得ることをその目的とした。

2. 試 料 調 製

V_2O_5 (和光純薬工業(株)製試薬特級、重金属類 max. 0.005%, 鉄 max. 0.005%) を水素気流中、650°C、24 h の反応条件で V_2O_{3+x} の粉末試料を得た。650°C を選んだ理由は、 V_2O_5 の融点が 690°C であることを考慮したからである。この V_2O_{3+x} 粉末試料を、さらに 1600°K および 1700°K で、 H_2 , CO_2 混合ガス気流中、72 h 反応させ、この温度で H_2 , CO_2 混合ガス中の酸素分圧と平衡に達したことを確かめた上で急冷したものを実験用の試料とした。

3. 実 験 方 法

3.1 酸素分圧の制御装置

酸素分圧を精密に制御するために、L.S. Darken ら²⁾

の装置を改良したものを組立てた。この装置は、 H_2 , CO_2 を任意の割合で混合できるように設計したもので、 H_2 , CO_2 の混合比と酸素分圧との関係は、熱力学的に計算で求め、あとで1気圧の酸素を通じた $(ZrO_2)_{0.85}(CaO)_{0.15}$ の管を反応管の中に挿入し、反応管内部の平衡酸素分圧との間に酸素の濃淡電池をつくり、その起電力を測定して補正した。

3.2 格子定数の測定

粉末試料をX線回折装置にかけ、得られた V_2O_{3+x} のピークを六方晶系の格子として指数づけをしたのち、Appleman プログラムを使用し計算機にかけて格子定数 a ならびに c を求めた。

3.3 磁化率の測定

磁化率の測定は改良された Curie-chéneveau 天秤³⁾の一種を使用し Faraday 法によった。本装置は従来型と異なり、磁化による力を水平方向にとり出すように設計されているため、高感度の測定が可能である。

測定温度範囲は、液体窒素温度から常温まで、主として昇温の特性を測定し、一部の試料については、降温の特性も同時に測定した。

磁化率測定の基本式は、 $F = m \chi_g H \cdot \partial H / \partial x$ (F : 水平力, m : 試料重量, χ_g : グラム磁化率, H : 磁場強度, $\partial H / \partial x$: 磁場勾配) で表わされる。

本法では $H \cdot \partial H / \partial x$ を直接測定する必要がなく、既知の磁化率をもつモル塩 ($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) を標準試料として $H \cdot \partial H / \partial x$ を間接的に求め、その値

Fig. 1. Schematic illustration of density measurement apparatus.

を使って未知試料の x_g を計算で求めることができる特長をもつ。

3.4 密度の測定

瑪瑙乳鉢で粉碎した約 1 g の V_2O_{3+x} 試料を容量約 1 cc のフラスコ型ガラス容器の中に入れ、図-1 に示す装置で 30°C における溶媒中の V_2O_{3+x} の浮力を測定し、密度を計算した。

溶媒としてはヘキサクロロ-1,3-ブタジエン⁴⁾を用いた。

3.5 試料の分析

試料の分析法としては酸化法を用いた。すなわち、 V_2O_{3+x} 試料約 1 g を小型の白金坩堝に入れ、化学天秤で正確に秤量したのち、空气中、650°C に保った電気炉中につるして酸化させ、24 h ごとに電気炉から取出して秤量をくり返し、重量に変化がなくなったことを確かめたものを V_2O_5 として計算した。なお、この際に白金坩堝の重量変化が無視できることはあらかじめ確めた。

4. 結果とその考察

4.1 不定比性パラメーター

不定比性パラメーターとして、 x (V_2O_{3+x}) を定義した。

4.2 酸素分圧と不定比性パラメーターの関係

1600°, 1700°K における平衡酸素分圧と V_2O_{3+x} における x の関係を図-2 に示す。

V-O 系の平衡に関する報文は、G. Andersson⁵⁾ に始まり数多くある。この実験はこれらの結果を確認するた

Fig. 2. Relation between equilibrium oxygen partial pressure and nonstoichiometry parameter x .

Fig. 3. Relation between oxygen partial pressure and V^{4+} concentration in logarithmic scale.

めのもので、脇原ら⁶⁾の結果とほぼ一致した。

図-3 は、平衡酸素分圧の対数と V^{4+} イオン濃度の対数をプロットしたものであり、 $x \approx 0.05$ にクニックが認められた。定比に近い領域では勾配は、ほぼ 1、クニックより酸化側では、勾配はほぼ 2 になることが確かめられた。

一般に格子点を占める 3 価の陽イオンが一部酸化されて 4 価になれば、その電気的中性を保持するため、近傍の陽イオン格子点に空位ができると考えるのが普通である。すなわち、この場合は、 $2 V^{3+} + 1/2 O_2 \rightleftharpoons 2 V^{4+} + 2/3 \square_{V^{3+}} + O^{2-}$ という反応が起っているものとして質量作用の法則を適用すると、

$$K = \frac{[V^{4+}]^2 [\square_{V^{3+}}]^{2/3} [O^{2-}]}{[V^{3+}]^2 [PO_2]^{1/2}}$$

$$[V^{3+}], [O^{2-}] = \text{constant}, [\square_{V^{3+}}] = [3 V^{4+}]$$

$$K' = \frac{[PO_2]^{1/2}}{[V^{4+}]^{2^{1/3}}} \quad [PO_2] = K' [V^{4+}]^{5/3}$$

勾配は 5.3 になり、実験結果とは著しい差異を示す。この点についての理由は不明である。

4.3 磁気特性と不定比性の関係

V_2O_{3+x} の磁化率-温度特性を図-4 に示す。前報⁷⁾の結果について、さらに精度の高い測定を行なって修正したもので、その結果、2, 3 の事実が明らかになった。

Fig. 4. Temperature dependence of magnetic susceptibility of nonstoichiometric sesquioxides V_2O_{3+x} fired at 1600°K.

Fig. 5. Observed and calculated values of n_{eff} for nonstoichiometric sesquioxides V_2O_{5+x} fired at 1600°K.

1) Néel 点は x の増加とともに低温側にシフトし、 $x \approx 0.03$ をこえると Néel 点は消滅する。

2) Néel 点より高温側の常磁性領域について Curie-Weiss の法則を適用して有効ボーア磁子数 n_{eff} を求め、 V_2O_{5+x} の磁性イオンを V^{3+} , V^{4+} として計算した値と対比したものを図-5 に示す。 $x \approx 0.03$, すなわち、Néel 点の消滅と同時に計算値と実測値の間に不一致が認められた。これは x に対する g 値の不連続な変化によるものと考えられる。

3) 常磁性領域で Curie-Weiss 法則の適用から求めた Curie-Weiss 温度 θ を図-6 に示す。 n_{eff} と同様 x

Fig. 6. Relation between Curie-Weiss temperature and nonstoichiometry parameter x (specimens fired at 1600°K).

Fig. 7. Heating and cooling characteristics of magnetic susceptibility of nonstoichiometric sesquioxides V_2O_{5+x} fired at 1600°K.

Fig. 8. Relation between density and nonstoichiometry parameter x (specimens fired at 1600°K).

Fig. 9. Lattice constants of nonstoichiometric vanadium sesquioxides as a function of nonstoichiometry parameter x (specimens fired at 1600°K).

≈ 0.03 に不連続性が観測された。 θ の減少は磁性イオン間の相互作用の減少を意味し、これは Néel 点の消滅する事実を説明することになる。

4) 磁気特性の温度履歴については、前報りの結果を再確認した。図-7 に示す。

4.4 密度と不定比性の関係

密度と不定比性パラメーターの関係を 図-8 に示す。密度は $x < 0.04$ の範囲で変化が観測されず、 $x \approx 0.04$ をこえると減少する。 $x \approx 0.03 \sim 0.04$ における密度の変化量は、磁気特性の変化量に比較してかなり少ない。このことは構造に対する敏感性がより小であることを示している。

4.5 格子定数と不定比性の関係

格子定数と不定比性パラメーターの関係を 図-9 に示す。格子定数の場合は、 $x < 0.05$ の範囲で a , c ともに x に対して直線的に減少する。そのうち、 $x \approx 0.05$ でクニックがあり、前報りに示された格子定数の変化についての異方性は認められず、 a , c ともに x に対して急激に減少する。

なお、superline は観測されなかった。

4.6 密度と格子定数の関係

密度変化の観測では $x \approx 0 \sim 0.04$ の間ではほぼ一定値を保ち、一方、格子定数は $x \approx 0 \sim 0.05$ の範囲で Vegard の法則が成立し、直線的に減少している。

x の増加は陽イオン空位の増加を意味し、空位がランダムに分布していると仮定すれば、 x の増加とともに空

位のため格子が収縮し、密度はほぼ一定に保たれるとして説明ができる。

4.7 焼成温度

1600°K および 1700°K で焼成した V_2O_{3+x} の試料について、磁気特性、密度および格子定数を測定した結果、クニック点がずれるほか両者に特別な物性上の差異はない。固溶領域の幅 ($x_{\max}$) はかなり異なりそれを以下に示す。

$$x_{\max} (1600^\circ\text{K}) \simeq 0.094$$

$$x_{\max} (1700^\circ\text{K}) \simeq 0.12$$

5. 総 括

不定比性に関連した欠陥の分布についての手がかりを得るために行なった 2, 3 の実験結果は、すべて $x \simeq 0.03 \sim 0.05$ の間でクニックまたは不連続性があることを示した。すなわち、磁気特性の場合は $x \simeq 0.03$ 、密度の測定では $x \simeq 0.04$ 、さらに格子定数の変化では $x \simeq 0.05$ である。この事実は、欠陥生成機構の不連続性を示していると考えてよく、最も構造敏感な磁気特性の場合の $x \simeq 0.03$ において欠陥の凝集が始まることが推定され、さらに凝集が進んだ段階で密度変化に $x \simeq 0.04$

で不連続性が現われ、最後に、 $x \simeq 0.05$ において格子定数の変化にクニックとしてでるような欠陥の凝集を起こしていると考えられる。またこれは、図-3 に示された結果ともよい一致を示している。

具体的な欠陥構造については、クニックの前の段階、すなわち、Vegard の法則が成立している領域では、 V^{3+} イオン空位と V^{4+} イオン 3 個の会合 (association) を考えるのが妥当である。

本研究について、いろいろな面で援助を惜しまれなかった山内俊吉無機材質研究所前所長、ならびに無機材質研究所の諸先生に厚く感謝の意を表します。

文 献

- 1) M. Nakahira, S. Horiuchi, H. Oshima, *J. Appl. phys.* **41**, 836 (1970).
- 2) L.S. Darken, R.W. Gurry, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1398 (1945).
- 3) P. Selwood, *Magnetochemistry*, 15-16 (1956).
- 4) L.J. Cabri, *Am. Mineralogist* **54**, 539 (1969).
- 5) G. Andersson, *Acta. Chem. Scand.* **8**, 1599 (1954).
- 6) M. Wakihara, T. Katsura, *Met. Trans.* **1**, 363 (1970).

(8/3/1972 受付)