タングステン酸化物の生成と還元の研究

(I) パラタングステン酸アンモニウム結晶の熱分解の研究

安 永 弼*

Yungpil Ahn: Studies on the Formation and Reduction of the Tungsten Trioxide. (I) Studies on the Process of the Thermal Decomposition of Ammonium Paratungstate. The crystals of ammonium paratungstate were thermally decomposed in both air and vacuum, and the process of thermal decomposition of this salt and the formation of tungsten trioxide particles were studied by means of following measurements, (i) weight (ii) determination of the evolved ammonia gas, (iii) the differential thermal analysis, (iv) the X-ray analysis, (v) the surface area measurement and also (vi) the observation by electron microscope.

The result obtained are as follows;

(1) The dehydration of the crystal takes place completely below 250°C. The evolution of ammonia occurs in several stages extending to 420°C.

(2) The α -tungsten trioxide are obtained at the temperatures above 420°C by the decomposition in air. The particle of α -tungsten trioxide consists of small unit particles which are linked with each other, forming an aggregate whose shape are resemble that of the mother salt.

(3) When the salts are decomposed in vacuum, γ -tungsten oxide are obtained at the temperature ranging from 400-500°C, and β -tungsten oxide at the temperature higher than 500°C. The shape of the particle thus obtained was somewhat different from that of α -tungsten obtained in air.

Experimental results, and the considerations on the mechanism of decomposition and also the formation of tungsten trioxide are described in detail. (Received Oct. 5, 1961)

I 結 言

三酸化タングステンを得るには主としてパラタングステン酸アンモニウムを熱分解する方法が行なわれている。パラタングステン酸アンモニウムの熱分解過程や三酸化タングステン粒子の成長過程を調べることは、塩類の熱分解過程を化学量論的に取り扱うばかりでなく、その分解による酸化物粒子の生成機構を論ずることになり、きわめて重要な意義をもつものである。

塩類の熱分解については多くの研究があるが、とくに生成した酸化物の粒子形態や結晶構造について詳しく研究したものは高田¹⁾、その他^{2,3)}の鉄塩の熱分解の研究がある。また酸化マグネシウム^{4,5,6)}、酸化クロム⁷⁾、酸化アルミニウム⁸⁾、酸化ニッケル⁹⁾、などについても、焙焼条件と単一粒子径の関係を述べた報告がある。これらはいずれも焙焼温度が高いほど、また

その時間が長いほど単一粒子が大きくなることを認めている。

一方タングステン酸化物はモリブデンの酸化物とならんで、複雑なポリ酸を生ずる。パラタングステン酸アンモニウムはその代表的なものであり、 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ なる実験式が用いられ、その構造もX線的に明らかになってきた。このような複雑な塩類の熱分解の機構はすでに数多く研究されている硝酸塩、砒酸塩、炭酸塩などの簡単な塩類の熱分解と比較して興味が多い問題である。

パラタングステン酸アンモニウムについては上田¹⁰⁾の1個の結晶の熱分解によって生じた針状集合粒子の電子顕微鏡による観察および、橋本¹¹⁾の電子顕微鏡による加熱分解過程の詳細な研究があるが、著者は分解

* 京大学理学部化学教室無機化学研究室
韓国慶北大学校師範大学化学教室

過程を空気中および真空中で、重量変化、生成アンモニアの定量、比表面積変化、示差熱分析、X線回折、電子顕微鏡による観察などを用いて、総合的に研究した。

II 試 料

パラタングステン酸アンモニウム結晶は Smithells¹²⁾の方法で、鉄マンガン重石より、かせいソーダ溶液でタングステンを抽出し、塩酸で分解したあと、アンモニア水に溶解して、そのろ液を煮沸して得た板状結晶であり、デシケータに保存して用いた。その実験式は大体 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ であった。

III 装置および実験

1 アンモニアの定量

実験に用いたアンモニア連続定量分析装置の概要を Fig. 1 に示す。AはFig. 2 に示した石英製反応管で、吸着にも用いられるように作った。Bはアンモニアを定量するための希硫酸を入れたビュレットで、全容 5cc、最小目盛 $\frac{1}{100}$ cc のものである。その上端は毛細管に接続し、気密瓶Dに入れたアンモニア溶解用の水に浸してあり、下端は適当量の水銀を入れたポリエチレンの袋Rにつながっている。分解したアンモニアのキャリアガスとなる空気は、ほこりをろ過するため脱脂綿をつめた管Iよりはいり、溶解かせいカリ管Tを通過して炭酸ガスがのぞかれる。また装置は流量計Fを通して、水流ポンプに連結してある。

測定操作は次のごとくである。まずビュレットBおよびポリエチレンの袋Rを装置からはずし、Rに入っ

Fig. 2 Adsorption tube

ている水銀をハンドルHを回すことにより、ビュレットに上昇させ、さらに毛管の先端まで送る。このときあらかじめ調製しておいた滴定用の約 1 N の希硫酸にビュレットの先端を浸し、ハンドルHを逆に回して水銀をもどすことにより、硫酸水溶液をビュレットにみためた。その後図のごとくBをDに取りつける。このとき溶液が拡散したり、また逆に水が毛管に入らないようにするため、毛管の先端を曲げて、水面より少しだしておいた。

つぎに石英製反応管に試料一定量をはかって入れる。そしてRの水銀をハンドルHを回して押しあげ、希硫酸 0.05cc をDに入れる。つぎに空気を流せば硫酸水溶液は搅拌され、あらかじめ入れてある指示薬（メチルオレンジ）によりDの中の水溶液は呈色する。そこで流量 100cc/min で空気を流しながら電気炉の温度を室温から 700°C まで 0.5°C/min の速度で上げて分解する。

このとき温度は電気炉中の反応管に固定したアルメルクロメルの熱電対で測り、 $\pm 3^\circ\text{C}$ 以内に一定に保った。アンモニアガスはキャリアガスである空気とともにDに送りこまれ、硫酸水溶液に吸収される。硫酸水溶液がアンモニアにより中和されたときの温度を読みとり、つぎに水銀を押し上げて、さらに硫酸水溶液を一定量Dに添加する。このような操作を繰り返すことにより、発生するアンモニアを連続的に測定することができる。したがって一回ごとの精度は悪くても全量に対し

A: Adsorption tube
B: Burette
R: Hg reservoir
D: Titration bottle
F: Gas flow meter
H: Handle
I: Air filter
O: Electric furnace
T: KOH tower

Fig. 1 Apparatus for quantitative analysis of ammonia evolved in the process of the thermal decomposition of ammonium paratungstate.

では、よい精度で測定することができた。この実験においては、アンモニアの全量はパラタングステン酸アンモニウムの実験式 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ より算出されるアンモニアの量に対し約2~2.5%低く求められたが、この差は定量の誤差ではないと考えられる。測定結果はFig. 3に示す。

Fig. 3 The amount of ammonia evolved during thermal decomposition of ammonium paratungstate (Vertical axis shows the amount of $1\text{N-H}_2\text{SO}_4$ required for neutralization).

2 比表面積測定

熱分解過程の試料の比表面積の測定はB・E・T吸着法¹³⁾により容量法によって行なった。吸着管はさきに述べたFig. 2に示すもので、石英製である。測定は窒素を用い液体窒素の温度で行なった。窒素はポンベ入りのものを活性化銅、シリカゲル、液体窒素で冷却したトラップなどを順に通して精製した¹⁴⁾。また吸着管の測定温度における有効死容積はヘリウムを用いて測定した。死容積の変動をできるだけ小さくするため、Fig. 2に示すように吸着管への出入細管には、節の内側に石英棒を入れ、外側には銅板を5重に巻きつけた。

まず分解の基準になる最初の比表面積を求めるために次の実験を行なった。すなわち、一定量のパラタングステン酸アンモニウムの結晶粉末を吸着管にはかりとり、電気炉中で空気を流しながら、 100°C 2時間加熱した後、吸着装置に接続し、常温で1時間真空($10^{-4} \sim 10^{-5}\text{mmHg}$)ガスだしを行ない、装置よりとりはずして、試料の重量をはかった。試料管は再び吸着装置に接続して、試料の比表面積を求め、その比表面積として $0.15\text{m}^2/\text{g}$ を得た。つぎに加熱により、比表面積がどのように変るかを調べるため、上述の規準試料を真空中および空気中で 200°C 30分、加熱したあと吸着装置にとりつけ 110°C の炉で、30分間加熱してガスだししたのち試料の重量を測り、再び同様な操作によって、比表面積を測定した。さらに同一温度で30分、1時間と加熱時間を延長して測定を行ない同一温度における分解による比表面積の時間的変化を求めた。

加熱温度が 300°C の場合には 230°C を越えるところから試料の分解が激しくなって、飛散するので、 200°C から 300°C までは約 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で徐々に温度を上げた。その後は順次あらかじめ所定の温度に保った電気炉に挿入することによって加熱分解し、比表面積の時間的変化を測定した。

3 分解による試料の重量変化

Fig. 1の装置でDの部分を除いて、 C_3 と C_4 とを直結し、空気を流しながらパラタングステン酸アンモニウムの結晶を分解し、30分ごとに化学天秤で重量減少を測った。この曲線をFig. 4に示す。(I)は $0.25^\circ\text{C}/\text{min}$ 、(II)は $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で温度を上げたものである。また市販の自動熱天秤を用い、温度上昇速度 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定したものはFig. 5に示す。(I)は真空中、(II)

Fig. 4 Weight loss curves of ammonium paratungstate (decomposed in air).

Fig. 5 Weight loss curves of ammonium paratungstate. (decomposed in air and in vacuum.)

は空気中のものである。また 230°C 以下の一定温度で真空中および空気中で加熱し、試料重量の時間に対する変化を測定した結果をFig. 6に示す。Fig. 7には 200°C における比表面積の時間的変化をFig. 6の 200°C の減量曲線を対比して示した。真空中および空気中における 300°C 以上の減量曲線と比表面積変化をそれぞれFig. 8および9に示す。このときの減量は10.9%であって分解が100%進行したことを示している。

4 その他の測定

示差熱分析は市販の自動示差熱測定器を用い温度上

Fig. 6 Weight loss curves of ammonium paratungstate vs. heating time.

Fig. 7 Change of weight and specific surface area during the decomposition of ammonium paratungstate at 200°C.

Fig. 8 Change of weight and specific surface area during the decomposition of ammonium paratungstate in vacuum above 300°C.

Fig. 9 Change of weight and specific surface area during the decomposition of ammonium paratungstate in air above 300°C.

昇速度 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で真空中および空気中に行ない、その結果をFig.10にそれぞれ(I), (II)で示す。(I)のときの装置内における真空度はマクラウド真空計で測定しその結果をFig.11に示す。

また真空中および空気中において熱分解したとき各過程の生成物のX線回折を行なった。その結果をFig. 12および13に示す。12は真空中、13は空気中である。

電子顕微鏡による観察はカーボンレプリカ法を用い上に述べたような分解過程の生成物の粒子表面および形状につきおこなった。その結果はPhoto. 1, 2, 3, 4に示す。

Fig. 10 Differential thermal analysis during the thermal decomposition of ammonium paratungstate in air and vacuum ($1^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Fig. 11 Change of pressure of evolved gas produced during thermal decomposition of ammonium paratungstate (The salts are heated in a vessel evacuated by rotaly pump).

IV 実験結果

1 分解速度

すでに Fig. 4 の(II)に示したごとく、空气中で $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で温度を上げて、連続加熱した場合は、 100°C では重量減少が 0.6% にすぎないが、約 130°C にな

ると急に分解速度が増し、この速度が約 250°C までつづく。 250°C を越えると分解は一層速くなり、 340°C までつづいたが、ここで分解は急に停滞し、一時分解が止まったかのようにみえた。さらに温度があがり 380°C になると分解は再び急速に始まり、 440°C 近くで完全に終了した。この結果と同じく空气中で昇温速度 $0.25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の(I)と自動天秤で測定した $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で加熱した Fig. 5 の II とを比較してみると、分解が終了したときの温度がそれぞれ 400°C 、 435°C であり $10\sim 25^{\circ}\text{C}$ ずれるだけで曲線の形は変わっていない。しかし Fig. 5 の I に示すように真空中で連続加熱分解したものは分解速度は低温では空气中より速く、 250°C を越えると空气中よりもおそくなることを示し、分解の完了温度も真空中では約 480°C と高くなっている。また Fig. 8 および 9 に示すごとく真空中と空气中とを問わず、 500°C では 30 分以内で完全に分解が完了した。

2 発生アンモニアの定量

II 1 に述べたごとく空气中で $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の加熱条件で放出したアンモニアガスの定量結果 (Fig. 3) によればアンモニアは 140°C から徐々に発生しはじめ 200°C

Fig. 12 X-ray analysis of the products which are obtained by the decomposition of ammonium paratungstate in vacuum at various temperatures for 2 hrs.

Fig. 13 X-ray analysis of the product which are obtained by the decomposition of ammonium paratungstate in air at various temperatures for 2 hrs.

Photo. 1 Electron microphotographs of ammonium paratungstate (mother salt).

a: 200°C b: 300°C c: 400°C d: 500°C e: 800°C

Photo. 2 Electron microphotographs of the particles produced by the thermal decomposition (for 2 hrs.) of ammonium paratungstate in vacuum at various temperatures.

a

b

c

d

e

a: 200°C b: 300°C c: 400°C d: 500°C e: 800°C

Photo. 3 Electron microphotographs of the particles produced by the thermal decomposition of ammonium paratungstate in air at various temperatures (for 2 hrs.).

Photo. 4 The particles shown in a and b are prepared by crushing the particles shown in Photo. 2-e and 3-e respectively.

から 350°C まで激しく放出し続けるが、 350°C を越すと一時停滞して、 390°C になると再び急激に放出し 415°C 近くに至って完全に分解は終了した。これをさらに詳細に検討すると $225, 265, 310, 350, 415^{\circ}\text{C}$ の各温度に屈曲点が現われている。これは2回測定したがいずれにもあらわれていた。

3 示差熱分析

真空中の示差熱曲線はFig.10の(I)に示すように $95, 210, 265^{\circ}\text{C}$ に吸熱が現われ、 $395, 480, 535^{\circ}\text{C}$ に発熱が現われている。これらの熱異常は圧力の変化(Fig.11)と対応しており、吸熱とともに圧は上昇し、吸熱が止んだ 265°C 以後は圧も減少して、 480°C を越すと $5 \times 10^{-3}\text{mmHg}$ に低下しその後の加熱においても圧の変化は認められなかった。

空気中における示差熱曲線はFig.10の(II)に示すように真空中と形は大体同じであるが、比較的低い温度では吸熱のピークはいずれも真空中より高温側へずれている。すなわち $220, 250, 298, 325^{\circ}\text{C}$ に吸熱が現われる。しかし高温ではほぼ同じところに現われている。また真空中の加熱では 500°C 以後に発熱現象が現われているが空気中ではこの発熱は認められない。

4 比表面積の変化

真空中および空気中において、パラタングステン酸アンモニウムを熱分解したときの比表面積はFig.7に示すように 200°C では真空中の方が空気中よりも大きく、30分の加熱により $2.75\text{m}^2/\text{g}$ となり、さらに30分加熱すると $3.8\text{m}^2/\text{g}$ となって基準の試料すなわち

100°C 2時間加熱して得たものの25倍になった。しかし引き続き60分加熱すると $2.4\text{m}^2/\text{g}$ に減少したが空気中では加熱時間とともに徐々に増していく。

またFig.8に示す真空中における 300°C のものはII2に述べたように分解による粉末の飛散を避けるため、 200°C 以上は温度を徐々にあげ、 300°C に達した後30分で比表面積は $1.6\text{m}^2/\text{g}$ に達し、その後は加熱時間を増加しても一定値を保っている。さらに高温の加熱では温度が高くなるにつれて、比表面積は減少し 800°C では 300°C の約 $1/2$ となっている。

Fig.9に示すごとく空気中で 300°C 以上に加熱したときの比表面積の時間的変化は 300°C に達してから30分間加熱すると減少し、その後は一定値を保つ。さらに 400°C に上げて加熱すると真空中とちがい30分後には $6.1\text{m}^2/\text{g}$ になり、さらに30分間加熱により $9.6\text{m}^2/\text{g}$ まで増加し、そのあとはきわめて徐々に減少するようになる。

500°C では最初 $5.1\text{m}^2/\text{g}$ まで減少し、さらに加熱すると $4.60\text{m}^2/\text{g}$ になった。 800°C においては最初の30分で急激に減少して $0.85\text{m}^2/\text{g}$ となり、その後は徐々に減少し2時間後は約 $0.8\text{m}^2/\text{g}$ になって真空中 800°C 加熱と同一の比表面積となった。

5 結晶構造の変化

Fig.12のX線回折の結果をみると、真空中 200°C 2時間加熱したものはパラタングステン酸アンモニウムの結晶格子を示し、 300°C では無定形、 400°C および 500°C 2時間加熱分解したものは γ -酸化タングステン ($\text{WO}_{2.72-2.75}$) を現わしている。 800°C では γ -

酸化タングステンの線は消えて β -酸化タングステン(WO_3)になっている。

一方空気中における分解過程のX線回折はFig.13に示すように200°C 2時間分解したものは真空中と同様パラタングステン酸アンモニウム結晶格子が現われ、300°Cも真空中と同様に無定形であった。しかしながら400°Cではやや幅が広い α -酸化タングステン(WO_3)の線が現われ、500°Cおよび800°Cでは典型的な α -酸化タングステンの線が現われている。

6 分解過程の色の観察

III 3に述べた分解過程における色の変化を観察すればTable 1のごとくである。

また一旦 WO_3 になったものは真空中で加熱しても黄緑色に変わるだけで黒青色にはならない。

したがって黒青色の酸化物は単に WO_3 を真空中で加熱してもできず、分解過程で還元性のアンモニアの作用または不安定な結晶格子から酸素がとれて生じたものと考えられる。

7 電子顕微鏡による観察

(1) 真空中における熱分解過程の観察

加熱前のパラタングステン酸アンモニウムの結晶はPhoto. 1に示したようにその大きさは数10 μ である。真空中において200, 300, 400, 500, 800°Cに2時間加熱して得られた試料の電子顕微鏡写真はそれぞれPhoto. 2のa, b, c, d, eに示す。これらの写真からわかるように分解温度は異なっても1個の結晶粒子の形はもとのパラタングステン酸アンモニウムの形とあまり変化は認められず、ただ結晶面に大きな亀裂がみえるのみである。それが結晶が収縮したときにできたものと思われる。

(2) 空気中における熱分解過程の観察

空気中において200, 300, 400, 500, 800°Cで分解した生成物をそれぞれPhoto. 3のa, b, c, d, eに示す。300°Cと400°Cのものは外形はあまり変化は認められず、パラタングステン酸アンモニウム粒子の形が保たれているが、これを拡大してみると400°Cで分解したものは表面に細かい凹凸が多数みられる。500°Cで加熱したのも結晶はもとの形を保っているが、表面には直径0.5~0.2 μ くらいの微細な結晶状の粒子が一面にみられる。また同じ温度で3時間くらい加熱すると表面の粒子の一部のものが成長し、0.3 μ くらいに発達した。800°C加熱においてもとの

結晶は形骸を保っているものが多いが表面の粒子はさらに大きくなり、0.2~0.5 μ になっている。また形骸表面の粒子間に空隙が現われその大きさは0.1 μ にも達した。

V 実験結果の考察

1 分解過程

以上の実験結果からパラタングステン酸アンモニウム塩の分解速度は分解温度が高いほど大であるが、空気中と真空中における分解過程はいささか異なっている。すなわちFig. 5の(I)および(II)に示されているように、250°C以下の温度では空気中より真空中の熱分解速度が大きい250°C以上では真空中の方がかえって空気中よりも小さくなり、その差は分解温度が高くなるにつれて一層明瞭にあらわれる。

つぎにアンモニア定量曲線を $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ の量に換算し分解減量を百分率として求め、重量減少率の分解曲線と重ねるとFig.14が得られた。約250°C以上では両者はよく一致しているが、それ以下の差はアンモニアの放出に無関係の水の生成によるものでこの差より図に示すこの水の生成曲線が得られる。この曲線よりこの水は100°C以下でとれはじめ200°C附近で最大になり250°Cで完全になくなる。このとき生じた水の総量は12 WO_3 あたり4.5分子に相当する。

またアンモニアは140°C以下では生成せず、140°Cになると徐々に分解がはじまり230°Cになると急激に発生し、350°Cまでつづく。350°Cを越すと発生は一時停滞し400°Cからふたたび急激におこり410°Cでとまり WO_3 になる。

つぎにIV. 2にのべたごとくFig. 3の5つの屈曲点を12 WO_3 あたりについてのアンモニアの分子数に換算すると、第一番目の屈曲点のある225°Cまでに2分子のアンモニアがとれ、225~275°Cの間で約2分子たらず、275~310°Cの間で3分子余り、310~350°Cの間で2分子そして350°C以後に1分子が生じ、全部で10分子とれたことになる。ただし275°Cの屈曲点はあまり明瞭ではない。アンモニアの総量は一般に認められているように実験式 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}^{(15)(16)}$ と一致する。

またアンモニア発生の屈曲点を示差熱曲線と対比するとFig.15のように230, 265, 300, 350, 410°Cの屈曲点の前のアンモニアの発生が盛んになる点はそれぞれ

Table 1 The change of color of product obtainen on the process of decomposition of ammonium paratungstate.

temp. (°C)	Room temp.	100	200	300	400	500	800
Atm.							
Vacuum	Colorless	Colorless	White	Light blue	Dark blue	Dark blue	Dark blue
Air	Colorless	Colorless	White	Light brown	Orange	Yellow	Yellow

Fig. 14 Weight loss curve of ammonium paratungstate and the amount of water and ammonia gas during evolved thermal decomposition.

Fig. 15 Relation between the amount of evolved ammonia and the differential thermal analysis curve during the thermal decomposition of ammonium paratungstate.

れ示差熱曲線の吸熱ピーク 220, 250, 298, 325 および 415°C によく対応する。350°C 以上ではアンモニアの生成が一旦とまるため吸熱がおわり、さらに発熱へ移っていくのはX線回折で 300°C で無定形であったものが、400°C で α -酸化タングステンに変化していることと考えあわせ、格子の再配列による発熱であるかと思われる。また 480°C の発熱は最後のアンモニアが失われて生じた不安定な格子が安定化するための発熱であろう。

このようにアンモニアが段階的に分解されるのはアンモニアの結合位置と結合エネルギーの相違によるものと考えられ、ことに最後の 1 分子が他に較べてとれ難いのはかご状のパラタングステン酸イオン¹⁶⁾の内側に位置しているためと考えるとよく説明できる。

つぎにFig.10の(1)に示した真空中の示差熱曲線は空気中のそれと比べると、250°C で現われた吸熱ピークがなく 535°C で発熱ピークがあらわれている。そして真空中の 265°C 以下の各ピークは空気中のものにくらべて低温側にずれて対応し、それ以上のピークはほぼ同じ温度に現われている。これは低温では真空中

の方が空気中よりも分解速度が速いことによって説明できる。これらのピークの位置はFig. 5 の(1)の自動天秤による重量変化曲線とよく対応している。またFig.11の分解時の圧変化曲線の形と示差熱曲線の形とはよく対応しており、最後の 1 分子のアンモニアがとくに高温になってはじめてとれることがよく表われている。

535°C の発熱は γ -酸化タングステン ($W_{2.73-2.75}$) の β -酸化タングステン ($WO_{2.9}$) への酸化として説明し得る。すなわちX線回折によると 500°C では γ -酸化タングステンであるが 800°C では β -酸化タングステンとなっているため、この間の温度で真空中の残留ガスにより酸化が起るものと考えられる。

2 粒子の生成および成長

パラタングステン酸アンモニウム結晶を真空中で加熱するとFig.7の(1)および8に示すごとく比表面積は200°C加熱のときが一番大きく、300, 400, 500, 800°Cと温度が高くなるにつれて徐々に小さくなる。しかしながら空気を流しながら分解したものは図9のごとく 300°C で一旦小さくなるが、400°C で再び大きくなり、真空中 400°C のときの 5 倍に達した。さらに 500°C 以上に熱すると比表面積は減少し、800°C では真空中のものとはほぼ同じになった。

このように真空中および空気中の分解過程で比表面積の変化が非常に異なっていることは次のように説明できる。すなわちFig.12および13に示されているごとく 200°C では真空中と空気中を問わずパラタングステン酸アンモニウムの結晶格子を示しているが、このときまでに発生する分解生成物は水約 4 分子とアンモニア約 1 分子であり、結晶格子があまり変化していないところから、これらの水とアンモニアはゼオライトの脱水のように結晶格子をくずさず脱出し、その後に空隙を残すものと考えられる。したがって表面積が増加するのであろう。

しかしながら分解が 70~80% も進んだ 300°C においては真空中、空気中ともに比表面積が減少している。この現象はつぎのごとく説明することができる。すなわち 300°C ではパラタングステン酸アンモニウムの結晶格子を構成していた NH_4^+ の大部分が NH_3 と H_2O になってとれるため、パラタングステン酸イオン間の関係位置およびイオンの外側の構造¹⁵⁾¹⁶⁾がくずれ無定形となり、空隙はつぶれて比表面積が小さくなるのであろう。

つぎに 400°C の空気中における加熱ではX線によると α -酸化タングステン (WO_3) になっている。比表面積の測定値から酸化物が球形の粒子から成ると考えてこの粒子直径を求めると 0.06 μ になる。電子顕微鏡写真3のCには表面に細かい凹凸が現われている

がこの径は 0.06μ よりはるかに小さく、したがってこれは粒子とはみなすことができず、分解後粒子が生成する過程に生ずる微小なクラックと察せられそれが表面積を決定しているように思われる。

さらに 500°C に熱したものはdに示すようにもとの結晶の外形は保たれているが微細な結晶粒子の集合体であると思われる。この平均粒径を写真から求めると約 0.1μ になり比表面積から計算した粒径 0.1μ と一致している。したがって 400°C でできた微小のクラックによってへだてられた部分が微細な粒子となり、さらに成長して結晶面を現わしたものであろう。

800°C に加熱するとeにみられるようにさらに結晶粒子が成長し、小さい粒子がなくなり粒子径がそろい結晶面も発達している。このときの粒子径は平均 0.3μ となる。比表面積より計算した粒径は 0.5μ であって顕微鏡からの値とほぼ一致している。この粒子の集合と思われる形態粒子を軽く粉砕すると、Photo. 4 bに示すように約 0.3μ の単一粒子に分離して観察された。したがって形態粒子は 0.3μ の単一粒子の集合体である。

以上の粒子の成長過程は高田¹⁷⁾が Cr_2O_3 を粒子の成長を説明した曲率半径の差による蒸気圧の差によって、蒸気相を通じ小粒子または曲率半径の小さい部分が蒸発し、より大きい粒子上に凝縮するという機構によってよく説明できる。

一方真空中で 400°C に加熱したものは γ -酸化タングステンが生成している。すなわち真空中では酸素がなく、発生する還元性アンモニアの作用または分解過程にできた不安定な結晶格子より酸素がとれることによって低級酸化物ができるものであろう。また比表面積も空気中のものに比べて非常に小さく、これから粒径を計算すると 0.3μ になるが写真ではこれに相当する粒子はみられない。回折X線の半値巾から計算した粒径は $0.1\sim 0.08\mu$ であるから比表面積に現われる粒子はこのような微結晶の集合体である。この場合も 300°C から 400°C に加熱する際、一旦は微細な結晶核が生ずるであろう。橋本¹⁸⁾の電子顕微鏡による研究によると γ -酸化タングstenは針状結晶として生じ、これが束状に集合して成長し、この成長速度が非常に大きい。したがって本実験でも短時間のうちに比較的大きな単一粒子に成長するものとも考えられる。

あるいはまた同じく橋本¹⁸⁾の研究によると WO_3 の蒸気が結晶上に凝縮する際液状になることが認められている。このものは粒子表面を動きまわったのち、表面に広がって固化して γ -酸化物の結晶を成長させま

た約 500°C 以下ではそのまま固化する。したがって本実験においても液状の酸化物が生じ固化する際に微細な粒子が融合して大きく成長することも考えられる。酸素が存在するときには液状物質は認められていないのでこの機構は真空中で加熱したときだけに適用できるであろう。

温度を 500°C に上げると結晶がさらに成長して比表面積が減少する。空気中ではこの温度でPhoto. 3のdにみられるように単一粒子が現われたが真空中の2のdには認められない。

800°C における比表面積は一層減少し真空中も空気中も変わらないが単一粒子形態の異なることはPhoto. 2のe、3のeの比較からも想像されるが、さらにそれを粉砕するとPhoto. 4で観察されるように一定の粒子にならず、不規則な粒子を生ずることによっても証明される。

以上の事実は真空中と空気中とでは酸化タングステン粒子の成長の機構が異なることを示している。

終りにのぞみ終始ご指導を賜った京都大学名誉教授佐々木申二博士、京都大学教授小寺熊三郎博士、実験に援助をいただいた松下電子工業株式会社研究所小笹稔博士およびご討論をいただいた京都大学助教授高田利夫博士、京都工芸繊維大学助教授橋本初次郎博士に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 高田：粉体および粉末冶金，2 (1948)，153
- 2) 上田，大頭，戸田：応用物理，22 (1953)，239
- 3) 舟橋：機械試験所報，6 (1952)，78
- 4) L. S. Birks, H. Frendman: J. App. Phys., 17 (1946)，187
- 5) W. R. Eubank: J. Amer. Ceram. Soc., 34 (1951)，225
- 6) W. O. Milligan, H. B. Weiser: J. Phys. Colloid. Chem., 55 (1951)，490
- 7) 高木，吉田：機械試験所報告，(昭和25)，42，201，279
- 8) G. Weitbrecht, R. Fricke: Z. Anorg. Chem. 253 (1943)，9
- 9) 田崎，飯田，他：名古屋工業技術試験所報告，3 (昭和30)，453
- 10) 上田：粉体および粉末冶金，3 (1948)，1~7
- 11) H. Hashimoto, T. Naiki, M. Manami, K. Fujita: Structure and Properties of Thin Films John Wiley & sons. Inc, 71 (1959)
- 12) Smithells: 'Tungsten', 3rd Ed., (1952)，189
- 13) Brunauer, Emmett: J. A. C. S., 57 (1935)，1754
- 14) 萩原：実験化学講座，2 (昭和31)，66
- 15) H. J. Emeléus and J. S. Anderson "Modern Aspects of Inorg. Chem. 2nd (1952)，206
- 16) 柴田：化学と工業，4 (1958)，22
- 17) 高田：粉体および粉末冶金，4 (1957)，1