(昭和 40 年 7 月, 第 11 回高分子研究発表会講演)

本研究におけるテロマーの組成分析について丸善石油中央研究所小松洋二氏, 東京工業試験所中里敏博士, 武久正昭氏の協力を頂いた。付記して感謝の意を表す。

速 報

二酸化バナジウムの水熱合成

(昭和 41 年 6 月 14 日 受理)

国富 稔^{*1}・功刀利夫^{*1}・二木宏治^{*1}・雨宮紀雄^{*2}

二酸化バナジウムは、転位温度が常温に近く、さらに転位に伴って電気抵抗および磁性が変化することが知られている。これらの測定には、従来固相反応および熱分解によって得た粉末状二酸化バナジウムを焼結したものが用いられて来た。しかしながら、その物性研究や応用面で単結晶が要求されるようになり、佐々木、渡部¹⁾、芦田²⁾は融解五酸化バナジウムに窒素ガスを通じて、二酸化バナジウムの結晶を析出させた。また最近には、北広、渡部³⁾は真空中で金属チタンを五酸化バナジウムの脱酸素剤として用い、 $0.1 \times 0.2 \times 8 \text{ mm}$ 程度の whisker を合成したことを報告している。

一方、水熱法に関しては Guggenheim により 0.8 mm 程度の結晶が合成されたことが Laudise の総説⁴⁾中に略記されているのみで、その他の報告はなく詳細は全く不明である。そこで著者らはこの点を明らかにする目的で実験を行ない合成に成功したので報告する。

実験は耐熱、耐圧限界および容量の異なる 4 種類のオートクレーブを、電子管式温度調節器に接続した電気炉に設置して行なった。生成物は X 線回折、化学分析、比重測定、電気抵抗測定によって検討した。はじめに酸化バナジウムはわずかの酸化・還元雰囲気ですぐにかつ広範囲に荷電が変化するので水熱条件下で二酸化バナジウムの安定領域を決定する必要がある。そこで粉末状試料を一定量の水とともにオートクレーブ中に封じ各種条件で処理した。その結果 400°C 、 800 kg/cm^2 までの多数回の実験でこの範囲では二酸化バナジウムは安定で他相は全く認められなかった。この際成長のコン跡は認められず温度差法による溶解析出には、

(a) ($\times 60$)

(b) ($\times 200$)

図 1 水熱法により生成した二酸化バナジウム結晶

図 2 水熱合成二酸化バナジウムの電気抵抗

さらに高温高压を要するものと考え次の方法によった。三酸化バナジウムと五酸化バナジウムから二酸化バナジウムを得る方法は、一般に固相で行なわれているが、これを水熱下で進めると、2 原料よりはるかに難溶性な二酸化バナジウムを固相として析出させ得る。生成条件として原料は等モル混合物、温度圧力は 350°C 、 400 kg/cm^2 以上が必要である。実験例として 300°C 、 600 kg/cm^2 では未反応物と一部 $\text{VO}_{1.75}$ を生じ VO_2 は少量検出されたのみであるが、 350°C 、 450 kg/cm^2 では完全に VO_2 に変化した。しかし生成物は極めて微細であるので同反応法を用いて堅型あるい

^{*1} Minoru KUNITOMI, Toshio KUNUGI, Koji FUTAKI 山梨大学工学部無機合成研究施設：甲府市武田。

^{*2} Norio AMEMIYA 現在オリンパス光学株式会社：八王子市石川町

1) H. Sasaki, A. Watanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, 19, 1748 (1964).

2) 芦田佐吉, “第 10 回人工鉱物討論会講演要旨集” p. 1

3) I. Kitahiro, A. Watanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, 21, 196 (1966).

4) R. A. Laudise, J. W. Nielsen “Solid State Physics” vol. 12, p. 209 (1961).

は横型にオートクレーブを設置して相反する側に2原料を別々に入れ中央の反応室に各成分を拡散会合させて、あらかじめ挿入してある種子結晶を連続的に育成することを試みた。この方法の欠点は2原料の溶解度の差が大であること、安定度の相違などのためなお問題点が多いので目下検討中である。

別に原料として五酸化バナジウムを用いる方法を試みた。すなわち五酸化バナジウムは水熱条件下で二酸化バナジウムに還元される酸素分圧が得られ、このとき、種子結晶を用いることによって単結晶の育成が可能になったことがわかった。さらに著者らは五酸化バナジウムを水熱処理するとその低級酸化物が生成すること⁵⁾を明らかにした。それらは黒色または青黒色の板状、針状、繊維状

の $\text{VO}_{1.67}$, $\text{VO}_{1.87}$, $\text{VO}_{2.17}$, $\text{VO}_{1.75}$ などの結晶で蓋などのわずかに低温部分に析出する。この状態は二酸化バナジウムに対し準安定で種子結晶を用いたところ成長がみられ、この場合原料の物理的形状、供給方法、温度分布、バップルなどの条件を考慮すれば他相の析出を抑え有効に育成しうることがわかった。自然核として得た結晶は暗青黒色の柱状、歪形八面体、厚みのある板状などで1.2 mm 程度のものもみられ、くり返し育成すればさらに大きくなると思われる。比較的結晶形の良いものは微小結晶に多く、その例を図1(a), (b)に示す。またその電気抵抗の測定結果は図2に示すように転位温度(65.5°C)で極めて急激な変化がみられる。

さらに大きな単結晶を得るべく目下検討中である。

(昭和40年4月2日、日本化学会第18年会一部講演)

5) 功刀利夫, 雨宮紀男, 国富稔, “日本化学会第18年会講演要旨集”, p. 515.

昭和41年9月5日発行 [定価 450 円 (送料 50 円)]

発行人 東京都千代田区神田駿河台1〜5 岩 城 広 吉
編集人
印刷人 東京都新宿区市ヶ谷本村町27 岩 永 吉 光
印刷所 東京都新宿区市ヶ谷本村町27 新日本印刷株式会社
発行所 東京都千代田区神田駿河台1丁目5番地

社団法人 日 本 化 学 会

電話 東京 (292) 6161〜6165

振替 貯金口座 東京 6058 番

© 1966 The Chemical Society of Japan

落丁、乱丁などがある場合はお早目にお申し出ください。お取りかえいたします。