低級塩化タングステンの水素による還元過程

(1972 年 3 月 9 日 受理)

松崎 綱子・佐伯 雄造*

純粋に合成した二塩化タングステン, 四塩化タングステン, 五塩化タングステン, および実験式 $WCl_{2.6}$ で表わされる低級塩化物の水素による還元過程を熱重量分析およびX線分析などにより調べた。

二塩化タングステンは 380°C から水素と反応してタングステンまで還元される。 $WCl_{2.6}$ は 315°C から水素と反応して二塩化タングステンを経てタングステンまで還元される。四塩化タングステンは 270°C から水素と反応して $WCl_{2.6}$, 二塩化タングステンを経てタングステンまで還元されるが, 四塩化タングステンの一部は $WCl_4(s) \rightarrow WCl_{2.6}(s) + WCl_5(g)$ なる不均化反応を起こす。五塩化タングステンは 105°C から気化するが, 五塩化タングステンの一部は水素と反応して四塩化タングステンまで還元される。

1 緒 言

各種の低級塩化タングステンの水素による還元過程について知見を得ることは, タングステンの超微粉体あるいは薄膜の製造方法として着目されている六塩化タングステンの水素還元反応の機構の解明などに関連して重要であるが, これについての報告はいままでに見あたらない。

そこで, 著者らは純粋に合成したタングステンの低級塩化物, すなわち二塩化物, 四塩化物および五塩化物, ならびに実験式 $WCl_{2.6}$ ¹⁾ で表わされる低級塩化物の水素による還元過程を熱重量分析, X線分析などにより調べた。

2 実験と結果

実験に用いた二塩化タングステン, 四塩化タングステンおよび $WCl_{2.6}$ はさきに報告した低級塩化タングステンの不均化反応の研究¹⁾に用いたそれとまったく同様である。五塩化タングステンは気状六塩化タングステンを 350°C で水素還元することにより得られたもので²⁾, その分析値は W 50.8%, Cl 49.0% (計算値: W 50.91%, Cl 49.09%) である。

2.1 二塩化タングステン

まず, 二塩化タングステンを水素雰囲気中で加熱したさいの重量変化をスプリングバランス(石英スプリングの感度は 0.14 mg/

0.01 mm) を用いて追求した。その結果を図1に示す。なお, 昇温速度は 2.5°C/min とした。

380°C から減量ははじまり, 540°C 以上で一定値に達する。 540°C まで加熱した試料は化学分析およびX線分析³⁾の結果からタングステンであった。また, $380\sim 540^{\circ}\text{C}$ の重量減少率は 27.9% で, 二塩化タングステンが水素によってタングステンまで還元されるさいの重量減少率の計算値 27.8% とよく一致している。

これらのことから, 二塩化タングステンは 380°C から水素と反応してタングステンまで還元されることがわかった。

2.2 $WCl_{2.6}$

$WCl_{2.6}$ について同様に調べた結果を図2に示す。

315°C から減量ははじまり, a 点 (380°C) に屈曲点がわずかに認められ, 510°C 以上で一定値に達する。 510°C まで加熱した試料は化学分析およびX線分析の結果からタングステンであった。また, $315\sim 510^{\circ}\text{C}$ の重量減少率は 33.4% で, $WCl_{2.6}$ が水素によってタングステンまで還元されるさいの重量減少率の計算値 33.4% と一致している。これらのことから, $315\sim 510^{\circ}\text{C}$ の減量は $WCl_{2.6}$ が水素と反応してタングステンまで還元されるためのものであることがわかった。

前に述べたように, 熱重量分析(TGA) 曲線には a 点に屈曲点が認められた。そこで, a 点まで加熱した試料をX線分析により調べた結果, このものは二塩化タングステン⁴⁾に $WCl_{2.6}$ ¹⁾ が混合したものであった。また, a 点までの重量減少率は 6.0% で,

Fig. 1 Hydrogen reduction process of WCl_2 Fig. 2 Hydrogen reduction process of $WCl_{2.6}$

* 東京工業大学資源化学研究所, 東京都目黒区大岡山

1) 松崎綱子, 佐伯雄造, 日化, 1972, 1226.

2) 佐伯雄造, 松崎綱子, 孫 洪, 日本化学会第 24 年会講演予稿集 II, p. 1007(1971).

3) ASTM カード, 4-0806.

4) R. E. McCarley, T. M. Brown, *Inorg. Chem.*, 3, 1232 (1964).

$WCl_{2.6}$ が水素によって二塩化タングステンまで還元されるさいの重量減少率の計算値 7.7% に近い。さらに、屈曲点の認められた a 点の温度は 380°C で、これは 2.1 で述べたように二塩化タングステンと水素との反応開始温度であることを考え合わせると、 $WCl_{2.6}$ は 315°C から水素と反応してまず二塩化タングステンまで還元されるものと考えられる。なお、前に述べたように a 点までの重量減少率は $WCl_{2.6}$ が水素によって二塩化タングステンまで還元されるさいの重量減少率の計算値より少し低いが、これは X 線分析の結果からわかるように、a 点では未反応の $WCl_{2.6}$ が残存しているためと考えられる。

a 点以上での温度の減量については、前に述べたように 510°C まで加熱した試料はタングステンであったこと、および 2.1 で述べたように二塩化タングステンは 380°C から水素と反応することから、二塩化タングステンが水素と反応してタングステンまで還元されるためのものであることがわかる。なお、a 点～ 510°C の重量減少率は 27.4% で、 $WCl_{2.6}$ の水素還元により生成した二塩化タングステンがタングステンまで還元されるさいの重量減少率の計算値 25.7% より高い。これは、a 点で残存する未反応の $WCl_{2.6}$ が水素によって二塩化タングステンを経てタングステンまで還元される反応も起こっているためと考えられる。

以上の諸結果から、 $WCl_{2.6}$ は 315°C から水素と反応して二塩化タングステンを経てタングステンまで還元されることがわかった。

2.3 四塩化タングステン

四塩化タングステンについて同様に調べた結果を図 3 に示す。

270°C から減量をはじめ、a 点 (380°C) および b 点 (420°C) にわずかに屈曲点が認められ、 510°C 以上で一定値に達する。 510°C まで加熱した試料はタングステンであった。 $270\sim 510^{\circ}\text{C}$ の重量減少率は 47.9% で、この値は四塩化タングステンのすべてが水素によってタングステンまで還元されるさいの重量減少率の計算値 43.6% より高い。また、2.1 および 2.2 で述べた二塩化タングステンおよび $WCl_{2.6}$ を水素雰囲気中で加熱した場合には試料加熱部の上部の室温部分にタングステンの塩化物は認められなかったのに対し、四塩化タングステンの場合にはタングステンの塩化物が認められた。これらのことと、四塩化タングステンは 295°C から $WCl_{2.6}$ と気状五塩化タングステンに不均化反応¹⁾することを考え合わせると、四塩化タングステンを水素雰囲気中で加熱したさいには水素との反応ばかりでなく、四塩化タングステンの不均化反応も起こっているものと考えられる。

前に述べたように、図 3 に示した TGA 曲線には、a および b

Fig. 3 TGA curve of WCl_4 on heating in a hydrogen atmosphere

Fig. 4 TGA curve of the product obtained by heating WCl_4 up to 380°C in a hydrogen atmosphere

点に屈曲点が認められたので、まず a 点まで加熱した試料を X 線分析により調べた。その結果、四塩化タングステンの回折線²⁾のほかに幅広い回折線が数本認められたが、これらの回折線から四塩化タングステン以外の生成物を同定することはできなかった。そこで、a 点まで加熱した試料をアルゴン雰囲気中で加熱し、そのさいの挙動を熱重量分析により調べた。その結果を図 4 に示す。

295°C から減量をはじめ、c 点 (430°C) に屈曲点が認められ、d 点 (470°C) で減量はいったん停止し、 505°C からふたたび減量して e 点 (660°C) 以上で一定値に達する。d 点まで加熱した試料は二塩化タングステンであり、e 点まで加熱した試料はタングステンであった。

295°C から減量をはじめること、 430°C (c 点) に屈曲点が認められ、d 点での試料は二塩化タングステンであること、および 505°C からふたたび減量をはじめタングステンが生成することは単味の四塩化タングステンを加熱した場合¹⁾とよく一致している。しかし、d および e 点までの重量減少率はそれぞれ 56.5 および 84.3% で、単味の四塩化タングステンを加熱した場合のそれぞれの重量減少率の計算値 73.9 および 90.6% にくらべていずれも低い。これらのことは、試料中には四塩化タングステンとこれより低級な塩化物 ($WCl_{2.6}$, 二塩化タングステン) が含まれていることを裏づけている。

そこで、まず試料中の四塩化タングステンの割合を求めた。四塩化タングステンは 295°C から $WCl_4(s) \rightarrow WCl_{2.6}(s) + WCl_5(g)$ なる不均化反応を起こし¹⁾、また $WCl_{2.6}$ および二塩化タングステンはそれぞれ 395 および 505°C から不均化反応を起こすので¹⁾、試料を $WCl_{2.6}$ および二塩化タングステンが不均化反応を起こさない温度である 380°C まで加熱し、さらにこの温度に重量減少が認められなくなるまで保持し、そのさいの重量減少率を求めた。その結果から、試料中の四塩化タングステンの割合は 70.7% であった。この結果と、図 4 の $295^{\circ}\text{C}\sim$ d 点の重量減少率から試料中には $WCl_{2.6}$ が 16.3% 含まれていることがわかった。さらに、これらの結果と $505^{\circ}\text{C}\sim$ e 点の重量減少率から、試料中の二塩化タングステンの割合は 13.0% であった。これらのことから、四塩化タングステンを水素雰囲気中で図 3 の a 点まで加熱した試料は四塩化タングステン 70.7%、 $WCl_{2.6}$ 16.3% およ

び二塩化タングステン 13.0% の混合物であることがわかった。

つぎに、四塩化タングステンを水素雰囲気中で図3のb点まで加熱した試料について調べた。このもののX線回折図にはタングステン⁸⁾、二塩化タングステン⁴⁾および $\text{WCl}_{2.6}$ ¹⁾ の存在を示す幅広い回折線が認められ、試料はこの三者の混合物と考えられる。このことを確かめるためとその混合割合を知るために、この試料についても熱重量分析を行ない、その結果と著者¹⁾がさきに報告した各種の低級塩化タングステンの熱重量分析の結果から、試料は $\text{WCl}_{2.6}$ 、二塩化タングステンおよびタングステンの混合物であり、その混合割合はそれぞれ 29.4、61.4 および 9.2% であることがわかった。

図3のaおよびb点まで加熱した試料中に認められた $\text{WCl}_{2.6}$ および二塩化タングステンは2.1および2.2で述べたように水素雰囲気中では不均化反応⁹⁾を起こさないで、四塩化タングステンを水素雰囲気中で加熱したさいに試料加熱部の上部の室温部分に認められたタングステンの塩化物は四塩化タングステンの不均化反応、 $\text{WCl}_4(\text{s}) \rightarrow \text{WCl}_{2.6}(\text{s}) + \text{WCl}_6(\text{g})$ により生成した五塩化タングステンであると考えられる。不均化反応した四塩化タングステンの割合を生成したタングステンの量から計算により求めると 13.0% であった。

上に述べた諸結果、すなわち四塩化タングステンは 270°C から水素と反応するが、四塩化タングステンの一部は 295°C から不均化反応を起こすこと、四塩化タングステンを 380、420 および 510°C まで加熱したさいの生成物、二塩化タングステンは 380°C から水素と反応してタングステンまで還元されること、および $\text{WCl}_{2.6}$ は 315°C から水素と反応して二塩化タングステンを経てタングステンまで還元されることを合わせ考えると、四塩化タングステンを水素雰囲気中で加熱したさいの反応はつぎのようであると考えられる。

270~380°C (a点) では、四塩化タングステンが水素によって $\text{WCl}_{2.6}$ まで還元される反応が起こり、295°C 以上では一部の四塩化タングステンの不均化反応、さらに 315°C 以上では生成した $\text{WCl}_{2.6}$ が水素によって二塩化タングステンまで還元される反応も起こる。380°C (a点)~420°C (b点) では、前に述べた三つの反応のほかに、380°C から二塩化タングステンが水素によってタングステンまで還元される反応が起こる。420°C (b点) 以上では、 $\text{WCl}_{2.6}$ が水素によって二塩化タングステンを経てタングステンまで還元される反応、二塩化タングステンが水素によってタングステンまで還元される反応が起こる。また、これらの結果としてaおよびb点に屈曲点が現われたものと考えられる。

以上の諸結果から、四塩化タングステンは 270°C から水素と反応して $\text{WCl}_{2.6}$ 、二塩化タングステンを経てタングステンまで還元されるが、四塩化タングステンの一部は $\text{WCl}_4(\text{s}) \rightarrow \text{WCl}_{2.6}(\text{s}) + \text{WCl}_6(\text{g})$ なる不均化反応を起こして $\text{WCl}_{2.6}$ を生成し、この $\text{WCl}_{2.6}$ も 2.2 で述べたように水素還元されることがわかった。

2.4 五塩化タングステン

五塩化タングステンについて同様に調べた結果を図5に示す。

105°C から減量のはじまり、a点(210°C)で減量はいったん停止し、270°C からふたたび減量して 460°C 以上で一定値に達する。この場合、試料加熱部の上部の室温部分に多量のタングステンの塩化物が認められたこと、a点まで加熱した試料は四塩化タングステンであったこと、および五塩化タングステンを加熱する

Fig. 5 TGA curve of WCl_5 on heating in a hydrogen atmosphere

と昇華、蒸発することから⁹⁾、五塩化タングステンを水素雰囲気中で加熱した場合には 105°C から大部分は気化し、一部が水素と反応して四塩化タングステンを生成するものと考えられる。

このことを確かめるために、五塩化タングステンをアルゴン雰囲気中で加熱したさいの挙動を熱重量分析により調べた。その結果、水素雰囲気中で加熱した場合と同様に減量は 105°C からはじまり、試料のすべてが気化することがわかった。このことは、五塩化タングステンを水素雰囲気中で加熱した場合に大部分は気化し、一部が水素と反応するという上に述べた推定を裏づけている。なお、生成した四塩化タングステンの量から水素還元された五塩化タングステンの割合を求めると 17.7% であった。

270°C 以上の温度での減量については、減量開始温度が四塩化タングステンと水素との反応開始温度と一致していること、460°C まで加熱した試料はタングステンであったこと、および 270~460°C の重量減少率から、五塩化タングステンの水素還元により生成した四塩化タングステンが 2.3 で述べたように水素還元され、また、四塩化タングステンの一部が不均化反応を起こして $\text{WCl}_{2.6}$ を生成し、この $\text{WCl}_{2.6}$ も 2.2 で述べたように水素還元されるためのものと考えられる。なお、出発試料が四塩化タングステンの場合の TGA 曲線には二つの屈曲点がわずかに現われ、この場合には現われなかった。これは五塩化タングステンを a 点まで加熱することにより生成した四塩化タングステンの量が非常に少ないためと考えられる。

以上の諸結果から、五塩化タングステンは 105°C から気化するが、五塩化タングステンの一部は水素と反応して四塩化タングステンを生成し、この四塩化タングステンは 2.3 で述べた反応を起こすことがわかった。

上に述べた各種の低級塩化タングステンを水素雰囲気中で加熱した場合の反応をアルゴン雰囲気中で加熱した場合のそれ¹⁾と合わせ考察すると、二塩化タングステンおよび $\text{WCl}_{2.6}$ の場合は不均化反応に優先して水素還元反応が起こり、四塩化タングステンの場合には大部分は水素還元されるが、不均化反応も一部起こ

5) S. A. Shchukarev, G. I. Novikov, N. N. Andreeva, *Vestnik Leningr. Univ.*, 14 (No. 2), *Ser. Fiz. i Khim.*, (No. 1), 120 (1959); S. A. Shchukarev, G. I. Novikov, *Zh. Neorg. Khim.*, 1, 357 (1956).

る。五塩化タングステンの場合にはアルゴン雰囲気中で加熱した場合にはすべて気化し、水素雰囲気中で加熱した場合には大部分気化し、一部が水素還元されることがわかった。

3 総 括

ここで述べた研究の結果を要約するとつぎのようである。

1) 二塩化タングステンは 380°C から水素と反応してタングステンまで還元される。

2) $\text{WCl}_{2.6}$ は 315°C から水素と反応して二塩化タングステンを経てタングステンまで還元される。

3) 四塩化タングステンは 270°C から水素と反応して $\text{WCl}_{2.6}$ 、二塩化タングステンを経てタングステンまで還元されるが、四塩化タングステンの一部は $\text{WCl}_4(\text{s}) \rightarrow \text{WCl}_{2.6}(\text{s}) + \text{WCl}_5(\text{g})$ なる不均化反応を起こして $\text{WCl}_{2.6}$ を生成し、この $\text{WCl}_{2.6}$ も 2) で述べたように水素還元される。

4) 五塩化タングステンは 105°C から気化するが、五塩化タングステンの一部は水素と反応して四塩化タングステンを生成する。この四塩化タングステンは 3) で述べた反応を起こす。

(1971 年 5 月, 電気化学協会第 38 回大会学術講演会 (大阪) 発表)

Reduction Process of Tungsten Subchlorides with Hydrogen

Ryoko MATSUZAKI and Yuzo SAEKI

Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology; Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan

The reduction process of tungsten dichloride, tungsten tetrachloride, tungsten pentachloride, and tungsten subchloride which might be represented by an empirical formula of $\text{WCl}_{2.6}$ with hydrogen was examined by thermal gravimetric and X-ray analyses.

TGA curve of dichloride is shown in Fig. 1. Dichloride was reduced with hydrogen to tungsten above 380°C.

TGA curve of $\text{WCl}_{2.6}$ is shown in Fig. 2. $\text{WCl}_{2.6}$ was reduced with hydrogen to tungsten via the dichloride above 315°C.

TGA curve of the tetrachloride is shown in Fig. 3. The tetrachloride was reduced with hydrogen to tungsten via $\text{WCl}_{2.6}$, the dichloride above 270°C. The reduction was accompanied by the disproportionation of 13.0% of the tetrachloride with the formation of $\text{WCl}_{2.6}$ and the gaseous pentachloride above 295°C. The $\text{WCl}_{2.6}$ formed was then reduced with hydrogen in the same way as described above.

TGA curve of the pentachloride is shown in Fig. 5. The pentachloride vaporized above 105°C. The vaporization was accompanied by the reduction of 17.7% of the pentachloride to the tetrachloride with hydrogen. The tetrachloride formed exhibited the same behavior as described above.