T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	高温X線回折による固相反応の研究
Title(English)	
著者(和文)	加藤誠軌
Author(English)	
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第119号, 授与年月日:1966年2月23日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第119号, Conferred date:1966/2/23, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

目　次

はじめに　3

1　高温X線回折計の設計・試作　5

1-1　高温X線回折法の特色　5

1-1-1　高温X線回折による研究の対象　5

1-1-2　高温X線回折の問題点　12

1-2　高温X線回折計の構造と性能　15

1-2-1　装置の構成　15

1-2-2　発熱板の構造　18

1-2-3　温度の測定　23

2　粉体の生成と構造変化　27

2-1　メタバナジン酸アンモニウムの熱分解　28

2-1-1　中間化合物の生成條件　32

2-1-2　中間化合物の性状と構造　35

2-2　摩砕による金属酸化物の構造変化　43

2-2-1　アナターゼ型 TiO_2 の摩砕　44

2-2-2　ルチル型 TiO_2 の摩砕　48

2-2-3　酸化亜鉛の摩砕　52

2-2-4　酸化コバルト(II)の摩砕　53

2-3　加熱による金属酸化物の構造変化　57

2-3-1　バナジウム酸化物の熱膨脹　57

2-3-2　酸化コバルトの加熱変化　60

2-3-3　酸化ジルコニウムの熱膨脹　65

3　金属酸化物の固相反応　71

3-1　TiO_2 - ZnO 系の反応　72

3-1-1　粉末混合物の反応　74

3-1-2　$ZnTiO_3$ の合成とその熱分解　77

3-1-3　低温型欠陥スピネル化合物の合成とその熱分解　81

3-1-4　反応機作の検討　89

3-2　TiO_2 - CoO 系の反応　93

3-2-1　反応体と反応生成物　94

3-2-2　反応体の混合比と反応温度　98

3-2-3　摩砕による反応性の増大　101

3-2-4　酸素分圧と添加物の影響　102

3-2-5　反応体と反応生成物との反応　104

3-2-6　反応の機作　104

東京工大 215467

3-3　TiO_2 - Y_2O_3 系の反応　109
3-3-1　複合酸化物の生成反応　109
3-3-2　低温型複合酸化物の構造　112
3-3-3　高温型複合酸化物の構造　119
3-4　TiO_2 - CuO 系の反応　129
3-4-1　複合酸化物の生成反応　129
3-4-2　複合酸化物の性状　132
3-5　ZrO_2 - CaO 系の反応　137
3-5-1　試料と実験方法　138
3-5-2　ZrO_2 と CaO との固相反応　140
3-6　固相反応の操作の検討　145
3-6-1　熱力学的数値と固相反応との関係　146
3-6-2　固相反応における物質移動　147
3-6-3　粉末の活性および混合と反応の生起温度との関係　149
3-6-4　反応体の化合形態　153
3-6-5　反応体相互の分散度の向上　155
3-6-6　添加物　161
3-6-7　熱処理の條件　161
3-6-8　反応速度の解析　163
附　録　結晶模型用球体穿孔棒　165
総　括　167
文　献　170

はしがき

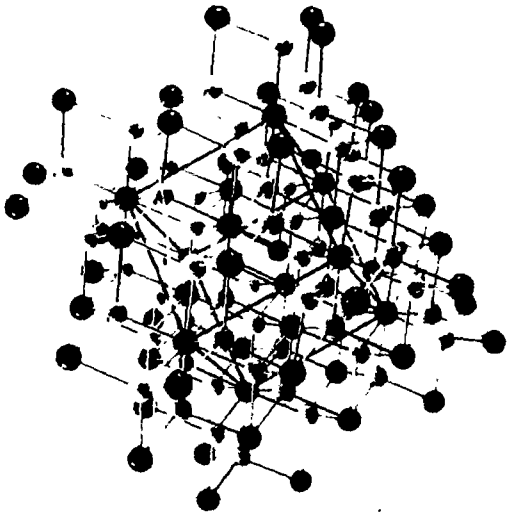
固相反応は窯業，冶金など大規模な産業技術や工業触媒，固体電磁気材料，顔料などの製造の基礎となる化学反応である．特に，近年の固体エレクトロニクスや宇宙科学の進歩に伴って新しい固体電子材料や耐熱材料の開発・研究が要望されるようになった．

固体の物性を研究する分野においては，近年急速な進歩・発展がみられるのに反し，固相の反応を取扱う高温無機合成化学の分野の研究は今尚著しく未開拓であるとえる．これは取扱う対象が不均一系の反応で，気相や液相など均一系反応の場合に比べ観察する現象が著しく複雑であり，反応は使用する原料の履歴，反応体相互の分散，添加物や熱処理條件など様々の影響をうけるためである．また固相反応は反応速度が著しくおそく，しかも反応が平衡状態に到達しないうちに別の反応が局部的に次々と進行する場合が多いから，一般に反応の機作を実証することが非常に困難である．さらに溶解，蒸溜，再結晶など通常の化学的手段で反応生成物の分離，精製を行うことができず，特に反応過程を直接精細に追跡・測定する計測機器に適当なものが開発されないことが大きな原因であると考えられる．

固態物質におこる物理的熱変化の現象としては熱膨脹，融解，蒸発，昇華，相転移，非晶質化，結晶生長，焼結，固溶などがあり，そのほか電気・磁気的，光学的，機械的諸性状についての広汎な変化を生ずる．固態物質を加熱する際に生ずる化学的熱変化の現象としては熱分解，酸化・還元および固相間反応などがある．固相反応は広い意味では固相の関与するすべての化学変化を取扱い，狭い意味では固相－固相間の化学反応をいう．

X線回折法は固相反応生成物の結晶構造や微細組織を研究するための最も有力かつ一般的な手段であって，組成比の異なる複合化合物や相変態を容易に区別することができる．加熱状態でX線回折を行うことの重要性は古くから認められており，高温X線カメラやX線回折計用の試料加熱装置に関する多くの報告があり，国内だけで数百台の装置が市販されている．しかしながら従来の装置は何れも性能と操作性の点で大きな欠陥をもっており，固相反応の研究には少数の例を除いては利用されていない．

本論文は高温における無機合成化学の基礎となる金属酸化物相互の固相反応の過程と金属酸化物粉末の諸物性とを研究するために新方式の性能の高い高温X線回折計を製作して1000回をこえる高温X線回折実験を行った結果をまとめたものである．この研究を通して，数種の新しい化合物の合成に成功し，またそれぞれの反応系について各化合物の挙動を精細に追跡して反応の機作を明らかにした．さらに固相反応に影響を与える諸種の要因を綜合的に検討して種々の反応に共通する機構を解明し，併せて新しい材料を開発し新化合物を合成しそして反応を促進するための種々の手法について考察を行った．



Fluorite , CaF_2

1 高温X線回折計の設計・試作[1)]

高温X線回折法は加熱状態における物質構造や物性の研究に極めて有用で，古くからフィルムを用いる高温X線カメラが用いられておりその考案も非常に多い[2)]．さらに近年はX線回折計用の試料加熱装置の考案も多数発表され，各メーカーからも市販されている[3)]．しかしこれらの装置は何れも性能並びに操作性の点で欠点をもっており現在のところ広く活用されているとは云い難い．これらの欠点は主として技術的な理由によって生ずるものであって，ここでは高温X線回折法の利点と問題点とを検討し筆者の開発した高温X線回折装置について詳論することとする．

1-1 高温X線回折法の特色

1-1-1 高温X線回折法による研究の対象

X線回折法は固態物質の微構造を研究する手段として極めて有用であるが，さらに高温状態でX線回折が行えるならば 1）加熱状態でだけ存在する変態や化合物およびこれらの構造変化や固相反応の状況を直接観察することができ，2）また電気炉で熱処理した試料を常温で調べることができる場合でも，試料を取換えることなく繰返し加熱したり連続的に昇温させながら構造変化を追跡して時間的に極めて能率よく研究することができる．

以下本装置を用いて行う研究の対象となる主な事項について例を挙げて説明する．

熱膨脹の測定

高温X線回折法によれば，多結晶質の試料について各結晶軸方向の格子定数の温度変化を正確に測定することができる．格子定数の精密な測定には，装置の設計・工作とその調整が優秀であることと，測定すべき回折線と測定記録の條件の選択が適当であることが大切である．

赤色PbOの格子定数の温度変化を図1に示す．その他の測定例については2-3に述べる．

結晶生長の観測

試料を構成する微結晶の大きさが 10^{-3}～10^{-5} cm程度であれば均一のデバイ・シエラー環が得られるが，それ以下では回折線の巾の拡大がおこる．したがって回折線の半価巾を測定して 10～2000Å 程度の微結晶の大きさを測定することができる．

無定形酸化チタンを10° C/min の速度で昇温させながら回折図形の変化を連続記録したものを図2に示す．その他の測定例については 2-2，2-3 などで述べる．

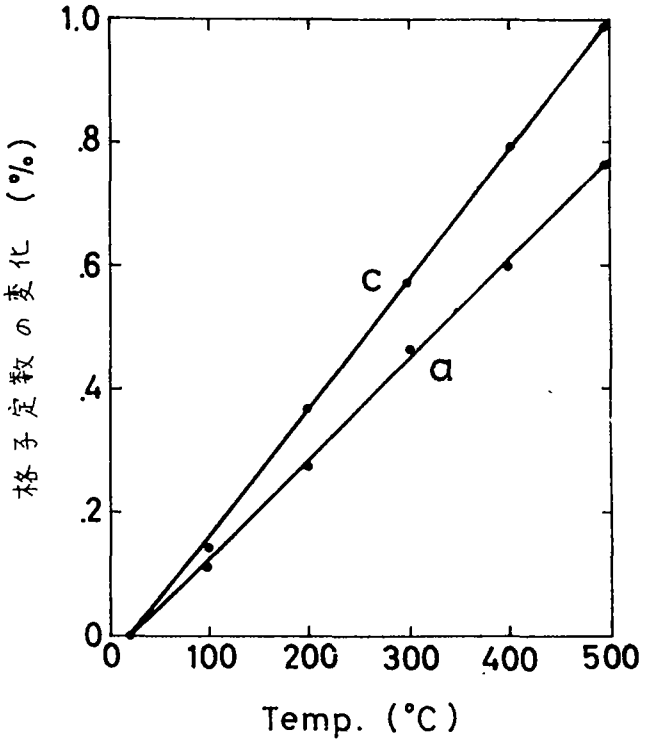


図 1　赤色 PbO (低温安定型) の格子定数の温度変化
(002), (110) 回折線の移動から求めた、正方晶系。
$a_{25°} = 3.973$ Å ,　$c_{25°} = 5.022$ Å

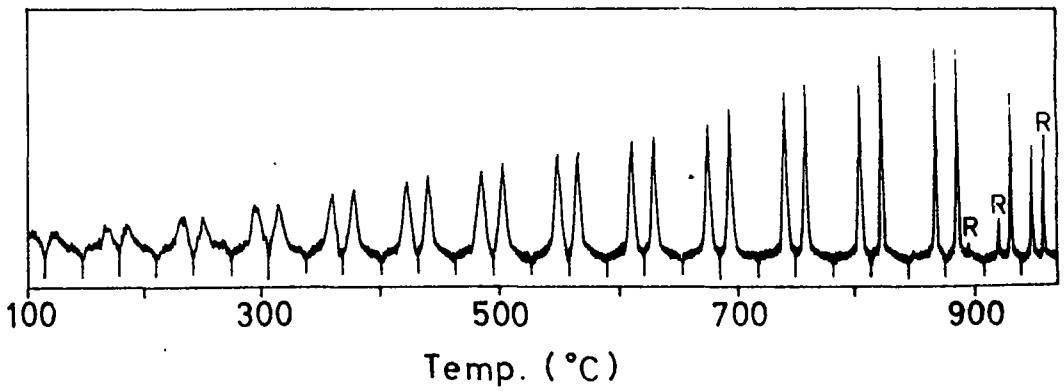


図 2　無定型 TiO_2 の昇温X線回折図形
CuKα, 昇温速度 : 10°C/min , 走査角度 : 2θ = 23.5°~29.5°
R はルチル型 TiO_2 , 他はアナタゼ型 TiO_2 の回折線を示す。

3) 固溶体の研究

試料が固溶体を形成する場合には，溶質の回折線は認められず，溶質の濃度の増加と共に結晶格子が膨脹または收縮し回折線が移動する．　固溶度の測定は平衡状態図の作成に極めて大切であり，高温X線回折計によって加熱状態における固溶度，固溶ならびに析出の速度，固溶体の結晶構造などの研究を行うことができる．　固溶体には侵入型と置換型のものとがあり，また秩序型の置換型固溶体ではいわゆる規則格子線が現われる．

NaCl と KCl の等モル混合物の昇温X線回折図形を図3に示す．　粉末の粒度と固溶や結晶生長速度との関係で図形の形状が非常に異なるが，何れの場合にも KCl 中に NaCl が固溶してゆくように見うけられる．　その他の例については 3-3，3-5 などで述べる．

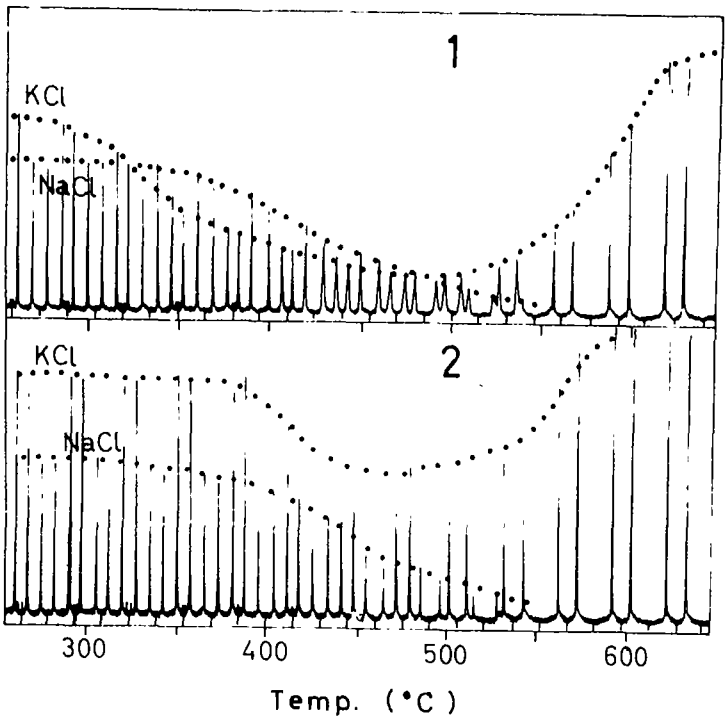


図 3　NaCl-KCl 混合物の昇温X線回折図形

等モル混合物，CuKα，昇温速度：5°C/min，走査角度：2θ = 27°～32.5°

1) は粉末混合物についての測定結果で，2) は粉末混合物を加熱して一旦均一固溶体とした後冷却したものについて測定した結果である．両図形は外観上非常に異なるが，これは原料粉末の粒度と固溶や結晶生長の速度との関連において生ずるものである．　固溶の進行につれて各回折線の面間隔値が変化し，また何れの場合にも KCl 中に NaCl が固溶してゆくように見つけられる．

4) 相転移の研究

加熱に伴う結晶構造の変化を調べ，加熱状態でだけ存在する高温相の研究を行うのに高温X線回折法は必要不可欠の研究手段である．

白榴石（Leucite，$KAlSi_2O_6$）の各温度でのX線回折図形と昇温X線回折図形とを図4，図5に示す．

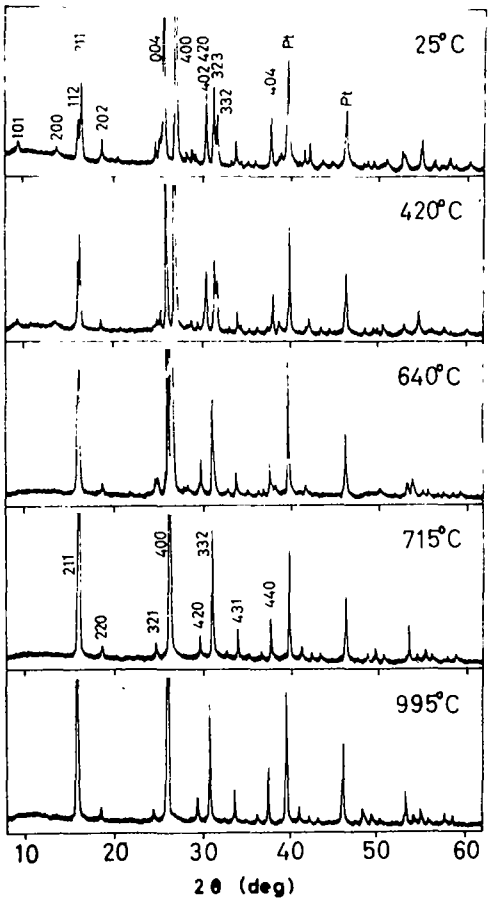


図4　各温度での白榴石のX線回折図形

CuKα，白榴石は低温では正方晶系，高温では正方晶系に属し，675°Cで可逆的に相転移する．

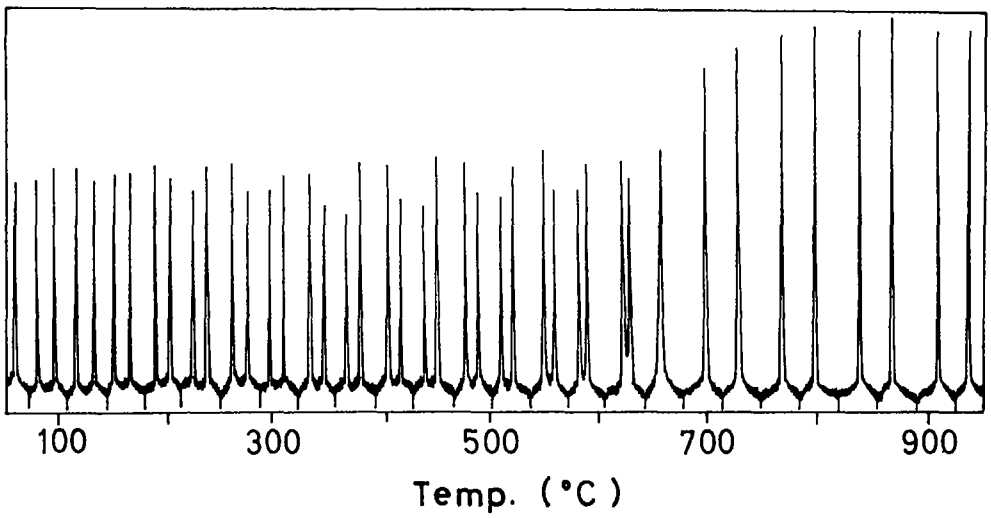
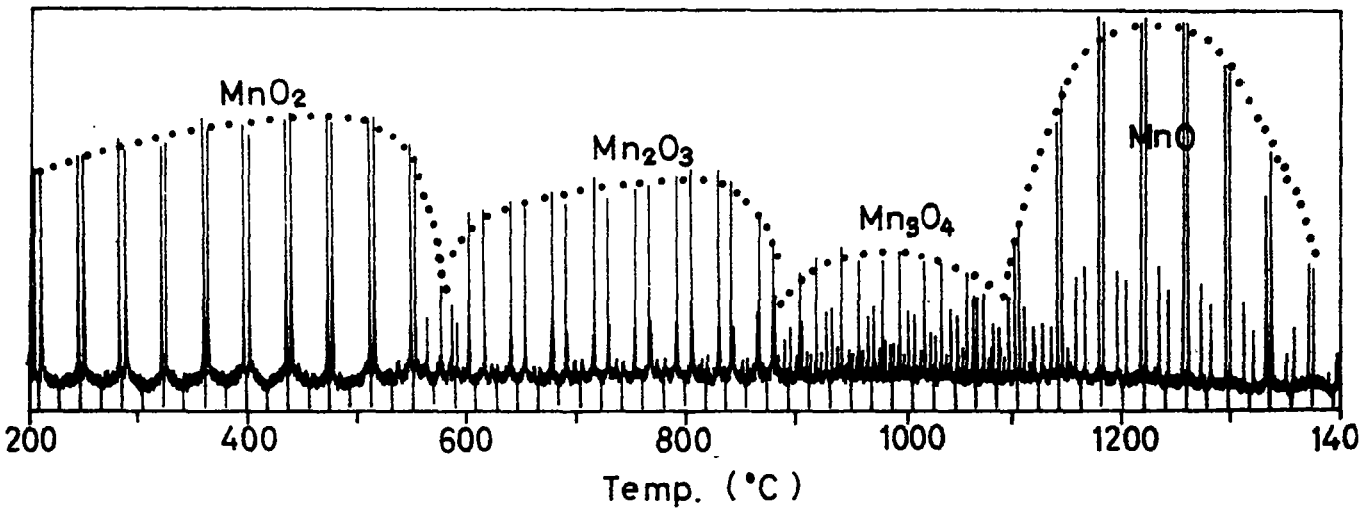


図5　白榴石の昇温X線回折図形

CuKα，昇温速度：10°C/min，低温型の(004)および(400)回折線が，加熱によって高温型の(400)回折線に移行する過程を連続的に追跡したもの．なおヒステリシスは認められなかった．



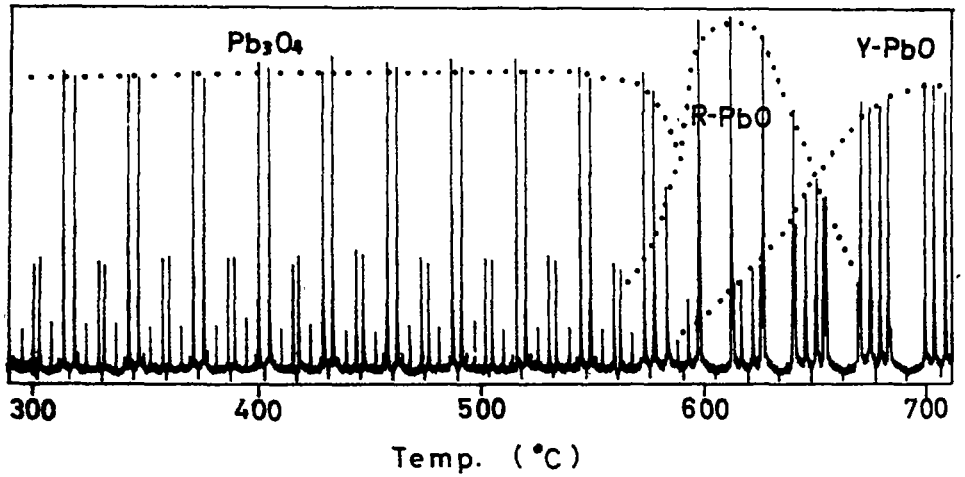


図 6　MnO_2 の昇温X線回折図形（上）
CuKα，昇温速度：5°C/min，
走査角度．2θ ＝ 28°～35°
空気中，MnO_2 は市販品を用いた．

図 7　Pb_3O_4 の昇温X線回折図形（下）
CuKα，昇温速度：5°C/min，
走査角度：2θ＝
空気中，R-PbO は赤色 PbO（正方晶系），
Y-PbO は黄色 PbO（斜方晶系）を示す．

5) 酸化・還元反応の研究

2種類以上の原子価をもつ金属元素を含有する酸化物や複合酸化物，例えばフェライト等の製造や研究においては，任意の酸素（水素）分圧の雰囲気中で加熱する際に生ずる酸化・還元反応に関する知識が極めて重要である．

$Co^{2+} \rightleftarrows Co^{3+}$ および $Cu^{+} \rightleftarrows Cu^{2+}$ の酸化・還元とその固相反応への影響とについては 2-3，3-2 および 3-4 で詳細に述べるが，ここでは MnO_2 および Pb_3O_4 の昇温X線回折図形を 図6，図7 に示す． 図7 から Pb_3O_4 は熱分解によりまず赤色 PbO を生じ，さらに高温では黄色 PbO に転移することが明らかである．

6) 熱分解反応の研究

金属塩類の熱分解を種々の雰囲気中で追跡することは，分解反応の機作を研究するうえで極めて重要なことである． 2-1 では NH_4VO_3 の熱分解反応を調べ，3種類の新しい中間化合物を単離し反応機構を明らかにした．

ここでは硫酸チタニルの熱分解の様子を高温X線回折計と熱天秤とで調べた結果を図8 に示す．

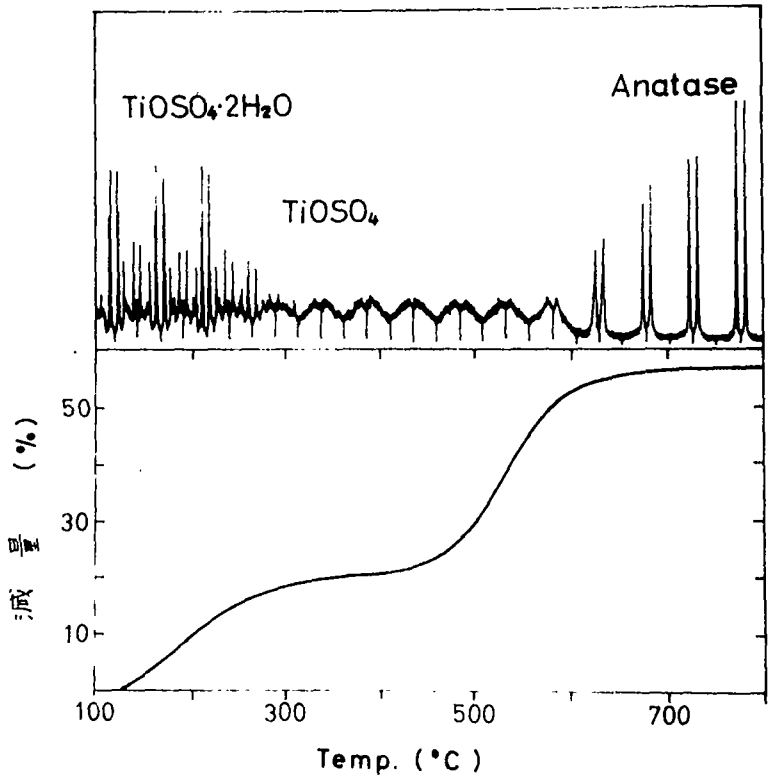


図 8　硫酸チタニルの熱分解

上は昇温X線回折図形（CuKα，昇温速度：5°C/min），
下は熱天秤による減量曲線（昇温速度：2°C/min）で
何れも空気中で加熱した．

7) 固相間反応の研究

原料粉末混合物について，昇温X線回折図形および各温度でのX線回折図形を記録し，電気炉と常温でのX線回折法とを用いる場合に比べ遥かに能率的に反応温度や生成物の状況を調べ，新しい化合物や未知相の研究を行うことができる．その詳細については 3-1～3-6 で述べるが，ここでは $MgO-TiO_2$ 系の反応について簡単に述べる．MgO と TiO_2 との粉末混合物の昇温X線回折図形（図 9 ）から，この反応系では混合比の如何に拘らず $MgTiO_3$ が生成し，次いで Mg_2TiO_4 を生じ，Mg_2TiO_4 はかなり高温でなければ生成しないことがわかる．

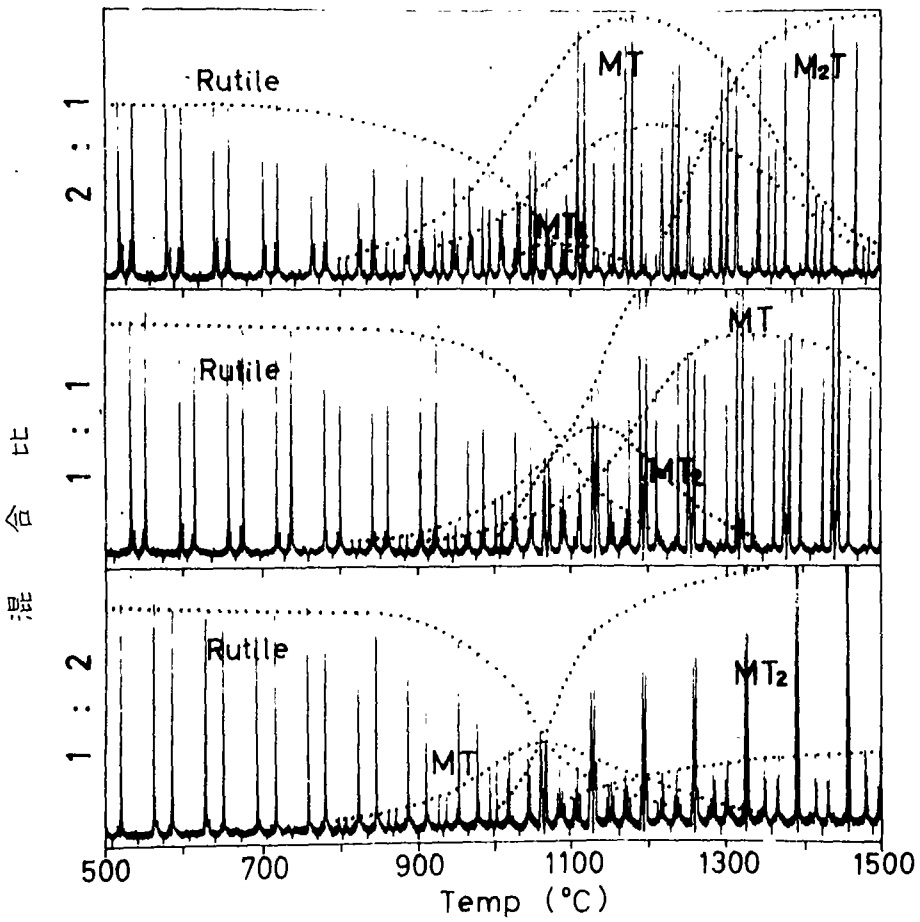


図 9　MgO と TiO_2 との粉末混合物の昇温X線回折図形

CuKα，昇温速度：5℃/min，走査角度：2θ = 32°～37.5°

MT，M_2T，MT_2 はそれぞれ $MgTiO_3$（イルメナイト型），Mg_2TiO_4 は（スピネル型），$MgTi_2O_5$（擬ブルッカイト型）をあらわす．走査角度範囲には MgO の回折線は含まれていない．

1-1-2 高温X線回折の問題点

高温度でのX線回折が重要であることは古くから認識されており，従来から相当数の装置が市販乃至は試作されていたにも拘らず殆んど活用されていないのは，これらの装置が以下の諸項目の何れかに欠陥をもっているためである．

従来性能的にも1200°～1300°C以上の温度で実用に耐える装置は殆んどなかったといってよいが，同時に装置の操作性の悪いことが利用されていない大きな理由である．以下てそのそれぞれについて簡単な考察を試みる．

試料の加熱

これまでの装置は何れも小型の電気炉に細い発熱線を使用しており，高い温度では過熱による損耗が甚しく長時間使用することができなかった．

X線回折計では，X線を照射・回折する例には熱源を設置し難く，また大型の電気炉を組込むことも困難であるから，相当広い面積の試料面を均一の高温度に保持することは非常に難しいことである．

温度の測定

温度は熱電対によって測定するのが普通であるが，従来の装置ては太い熱電対を使用するためこれを通しての熱損失により測温点の温度降下を生じ，試料や試料支持板からの不純物による熱電対の汚染・起電力の低下や，熱電対の高温度で保護絶縁物の絶縁低下を生ずるなど正しい温度を知ることができない場合が多かった．特に，試料を取換えた場合に常に再現性のある測定値が得られることが重要である．

回折強度

従来の装置では，試料を高温度に保持するのに多層の金属薄膜を使用しなければならなかったのでX線強度の減衰が著しく，結晶性の悪い試料や回折強度の弱い試料には使用できなかった．X線回折は本質的に効率の悪い測定方法であるから，変化の速い反応過程を追跡するにはX線強度の向上が何よりも重要である．

測角精度

装置の設計，工作の精度が優秀で，調整が良くなければ正確な回折角を知ることはできない．X線回折計ではデバイ－シェラー写真法と異なり入射X線に対し片側の回折図形を記録するだけであるからゴニオメーターの調整が極めて重要である．

試料面の位置がゴニオメーターの回転軸を通らない場合には，集中法の条件が満されないため回折線の分解能が悪くなり，回折強度が低下し，回折角の測定に誤差を生ずる．熱膨張の測には正確な回折角の測定が必要であるが，例えば試料面の位置がゴニオメーターの中心から0.2mmずれるだけで $2\theta = 50°$ における測角誤差は $\Delta 2\theta = 0.12°$ に達するから注意しなければならない．

従来の装置ではかかる調整が難かしく，また試料を取換える際や測定を行っている間中その位置を正確に保持できないものが多かった．

雰囲気の変化

種々の雰囲気中で高温X線回折を行うことは、熱分解反応や酸化・還元反応の研究など気相の関係する反応の研究に非常に有利である。　従来の装置は一般に構造が複雑で事故が多く、種々の気体を通じながら測定を行うことは困難で、また通常は細い白金線を発熱体として使用する関係上装置をH_2ガス中で使用することは無理であった（本装置では発熱体が大きいからH_2ガス中でも殆んど損耗しない）。

試料の加熱変化

一般に使用されている横型ゴニオメーターでは、試料面を鉛直にして取付けるため、加熱によって試料が焼結・剥落したり、融解・流失することが多かった。　この点試作した装置は非常に有利である。

また普通は粉末試料を試料支持板にかなりの厚さに詰め込んで使用しているが、これは焼結によって試料の剥落を生ずる大きな原因となる。　X線回折に有効な試料の厚さは通常 0.1mm 以下であるから*、試料をできるだけ薄く塗布して使用することが望ましい。　塗布量が少なければ試料板から容易に剥落することはない。熱分解反応や気相の関係する反応を研究する場合には試料を厚くすると表面と内部とで粉末粒子の雰囲気に差を生じ不都合が起こる（2-1 参照）。

高温では多くの物質が試料板表面に焼結して機械的に取除くことは殆んど不可能である。　したがって試料支持板や熱電対は容易に交換できる構造とし、試料を交換してもその位置が変化しない機構であることを要する。　従来の装置ではこれらの点に対する考慮は全く拂われていない。

X線回折図形を完全に理解するには、試料物質の物理化学的性状と装置についてのかなりの知識を必要とする。　X線回折図形を解釈するための基礎的事項を表 1 にまとめる。

---

* X線回折計では入射X線は試料のかなり内部にまで侵入し散乱・回折する。今試料表面の厚さ x の表面薄層から回折されるX線の強度が全回折強度の 99% であるような x の値は次式で与えられる。

$$x = \frac{23 \sin\theta}{\mu} \quad (mm)$$

ここで μ は質量吸収係数 $\frac{\mu}{\rho}$ と密度 ρ とから求められる。
通常使用される粉末粒子の大きさは μ のオーダーで、x の値に比べて小さいから、X線回折計では粉末粒子の表面部分と内部の構造を区別して測定することは難かしい。

表1　X線回折図形の形状とその原因

	回折図形の形状	原　　因
1	回折線が鮮鋭で，回折角度と相対強度が既存の数値と一致する．	試料の純度，結晶性がよく，装置の調整も良好である．
2	各回折線の指数と面間隔とから求めた格子定数の値が一致しない．	角度マークのずれなど装置の調整不良．指数配当の間違．K_β線や不純物回折線の誤認．
3	回折線の位置が移動していて，高角度の回折線程動きが著しい．	不純物の固溶に伴う結晶格子の膨脹・収縮．高温回折図形では結晶格子の熱膨脹による．
4	回折線の相対強度の再現性が悪い．	試料の粒子が粗大である．装置の安定度不良．
5	特定の回折線が特に強く（弱く）再現性がある．	試料結晶の生成に異方性がある．試料の配向が著しい．
6	回折線が弱い．	一次X線が弱い．計数記録條件が不適当．装置の調整不良．試料の結晶状態が悪い．試料に非晶質混入物が多い．
7	主成分以外の回折線がある	K_β線．規則格子線．不純物や変態または試料支持板などからの回折線．
8	回折線の巾が拡がっている．	装置光学系の分解能の不良．試料を構成する微結晶の粒径が小さい．
9	回折図形全体がぼやけている．	試料が非晶（無定形）状態である．
10	高角度の回折線の巾が拡がっている．	結晶格子が不完全で，格子不整や内部歪がある．
11	回折線が何れも分裂している．	単位格子が僅かに歪み対称度が低下している．組成（固溶度）の相異なる化合物の混入．
12	回折線のプロフィルが異常である．	光学系の分解能が悪い．装置の調整不良．試料が二次元層構造をもつ．試料の組成が不均質
13	回折図形の細かいふらつき（jitter）が多すぎる（少なすぎる）．	レートメータの時定数が小さい（大きい）．レコーダーの感度調節が不良．
14	バックグラウンドが高い．	試料からのケイ光X線．試料結晶の構造欠陥．装置調整の不良など．

1-2 高温X線回折計の構造と性能

1-2-1 装置の構成

試作した装置は縦型のゴニオメーターに取付けて，試料をPt-30%Rh板に塗布し数百アンペア以上の交流（50 ~）大電流を直接通じて加熱する．温度は発熱板にとりつけた熱電対で測定し，記録，制御する．装置は真空または各種のガスを通じながら0°～1600°Cの温度で連続使用でき，また任意の速度で昇温または降温させながら回折図形を記録することが可能である．装置は構造が簡単で直熱式であるから，従来のものに比べ加熱，冷却の速度が速く，回折強度が大で装置の操作が容易である．これは固相反応の研究に極めて有利で回折強度の弱い化合物の観測や，かなり速い反応の様子を追跡することが可能である．

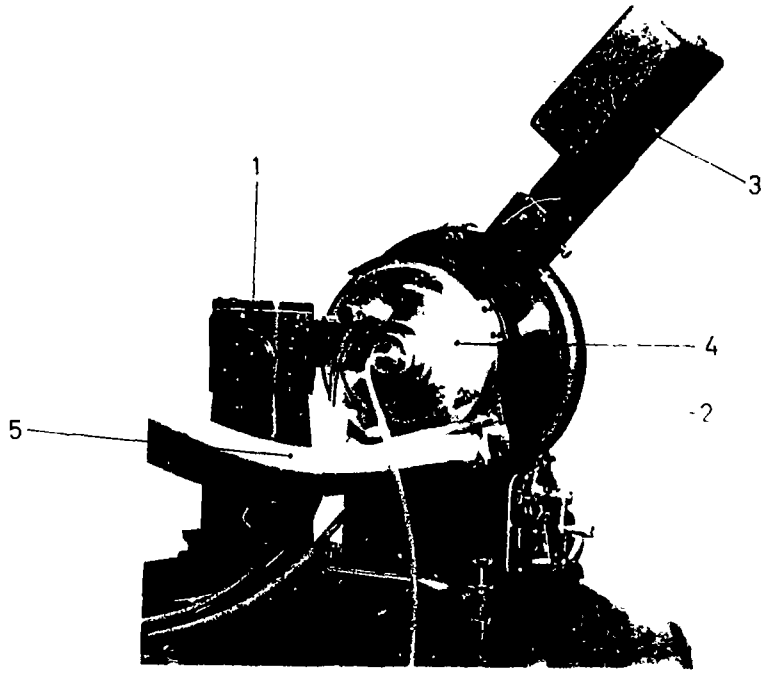


図 1　試料加熱装置の外観（1）

図は気体を流しながら使用中の装置の外観である．
1 X線管球，2 ゴニオメーター，3 計数管，4 試料加熱装置，
5 導線．

この装置はフィリップス社製X線回折計の縦型ゴニオメーターに取付けて使用するように設計したもので，図1，図2，にその使用状況を，図3に試料加熱装置の分解図を示す．試料加熱装置はゴニオメーターの標準試料台と容易に交換でき，取付け調整に必要な時間は30分程度である．

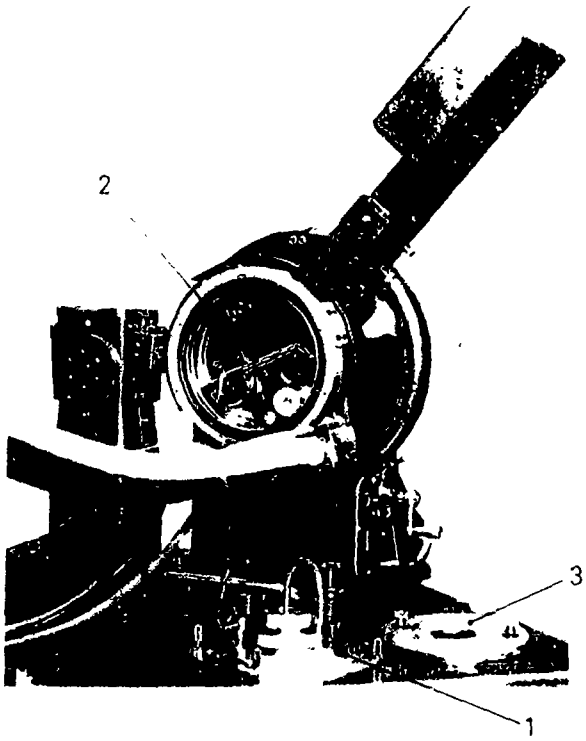


図 2　試料加熱装置の外観（2）
図は装置の蓋を取りはずしたところを示す．
1 外蓋，2 試料加熱板，3 内蓋．

図3で，試料加熱装置は耐蝕性軽合金製のケース1とその蓋2，対流熱を遮蔽するための内側ケース3とその蓋4，発熱板7を取付けて外部電源に接続するための電極5，6その他の部品から成る．入射X線が透過する外側ケースの窓11は真空に耐えるようにナイロン系の格子を設け，その上に7μのマイラー膜をはる．内側ケースの窓12は対流熱を遮蔽するためのもので0.03mmのアルミ箔を使用する*．

---

*　アルミ箔は時折張り換える必要がある．

銅の電極 5,6 は発熱板の熱膨脹を吸収する必要があるので，それぞれ上下2つの部分に分かれ，下部は何れもアラルダイトを用い本体外側ケースに絶縁して取付けてある．右側の電極 6 では，電極の上部は電極下部とスプリングによって接合されており，発熱板を取付けたまま発熱板の熱膨脹方向に摺動しうる．また左側の電極 5 では試料面がゴニオメーターの中心軸上を通るように，発熱板と直角の方向に調節し固定することができる．

極めて細い熱電対（後述）は中継タミナル 10 で 0.5mmφ の熱電対にハンダ付けし，ハーメチックシールを介して外に取出す．装置の冷却は電極と外側ケースに直接冷水を流して行う．その他装置の各接合部分は真空に耐えるよう O リングを使用している．

この装置では交流 50 ~ の大電流によって発熱板を加熱する関係上，導体の直流抵抗と誘導抵抗を極力小さくする必要がある．往復の導線（銅の細線を束ねたもの，断面積 450 mm²）は鉄製の器具から遠ざけ，銀メッキした電極部分はできるだけ大きな断面積とし，摺動面には導電性銀粉を使用する．

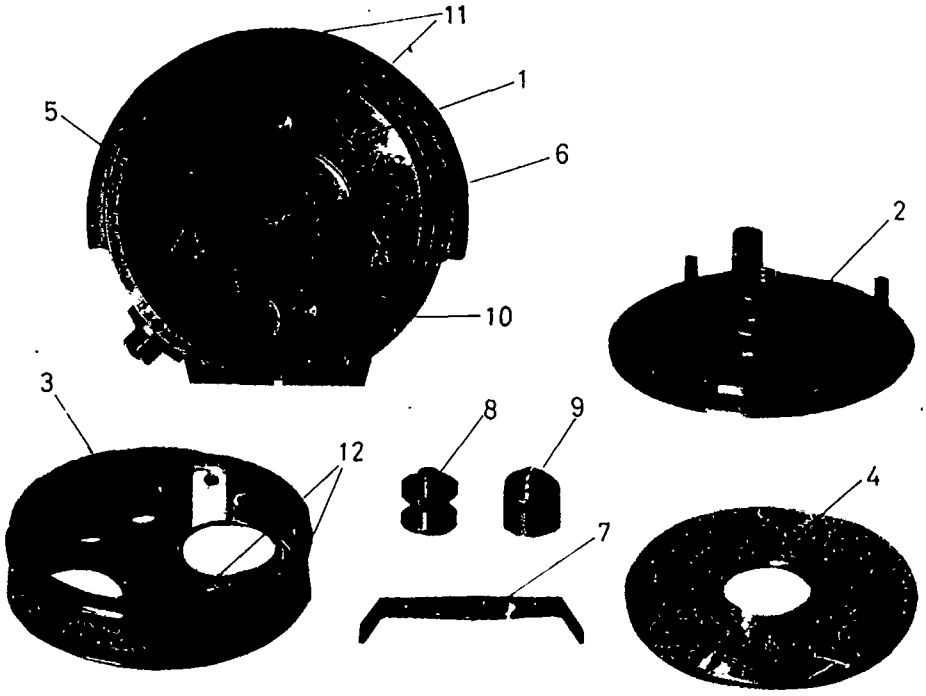


図 3　試料加熱装置の分解図

1 外側ケース，　2 外蓋，　3 内側ケース，　4 内蓋，
5,6 発熱板取付け電極，　7 発熱板，　8,9 内側ケース止ネジ，
10 熱電対中継タミナル，　11 気密用マイラー（7μ）窓，
12 熱遮蔽用アルミ箔（0.03mm）の窓．

装置は0°～1600°Cの任意の温度で連続使用できる他，自動平衡記録計*付のプログラム・コントローラーによって，任意の速度（20, 10, 5, 2.5, 1.25, 0.625, 0.313 °C/min）で上昇または降下させることができる（図4）．また装置内を真空にしたり，種々のガス（H_2，O_2，$CH_2=CH_2$その他）を通じながら加熱することも容易である．

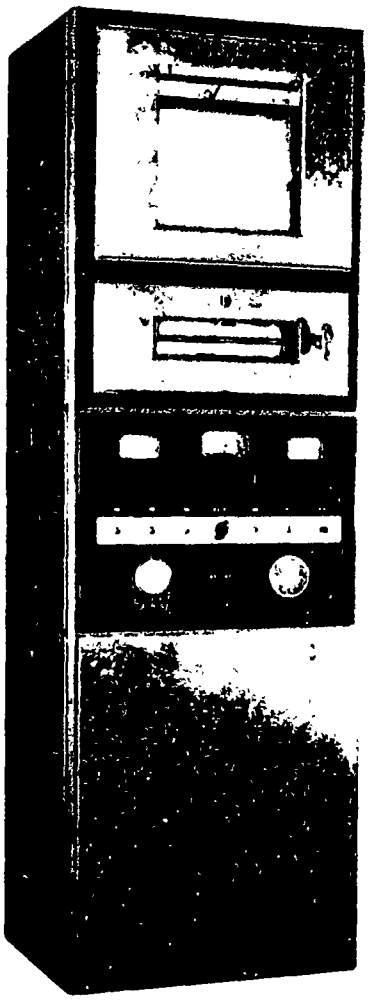


図4 高温X線回折計用制御装置の外観

1-2-2 発熱板の構造

発熱板は次の諸点に注意して設計した．1)試料の温度分布を小さくすること．2)温度の変動を少なくすること．3)試料表面の位置を正確に保持できること．4)機械的に丈夫で取扱いが容易なことなどである．X線回折計で必要な試料の面積はスリット巾と回折角によって異なり，Philipsの装置では10×20 mm^2の試料支持板を使用している．

---

* 熱電対からの誘導を防ぐための温度記録計の入力回路には充分の誘導防止フィルターを使用する必要がある．

この装置では粉末試料を発熱板表面に直接塗布して加熱するので*，発熱板は相当広い等温帯を必要とする．　また発熱板の熱容量が小さいと試料の塗布量や，雰囲気によって温度が異なり，反対に発熱板が厚くなると極めて太い導線を必要とする．

発熱板を支持する電極の間隔は 82mm とし，発熱板の材質，形状は導線の電流容量，発熱板の温度分布，対流の影響，材料の固有抵抗および板の機械的強度などを考慮して 図5 のように決めた．

本装置では発熱板に大電流を通じて加熱する関係上，試料の温度を一定に保持するのに最も問題になるのは各部分の接触抵抗である．　現在の発熱板では両端の部分には電気抵抗が小さくて，機械的に軟かく，化学的に安定な純金の板を金ろう付けし，この部分を電極に取付けるようにしてある．　また電極の摺動面には潤滑剤として導電性銀粉** を使用して極力接触抵抗の減少を計っている．

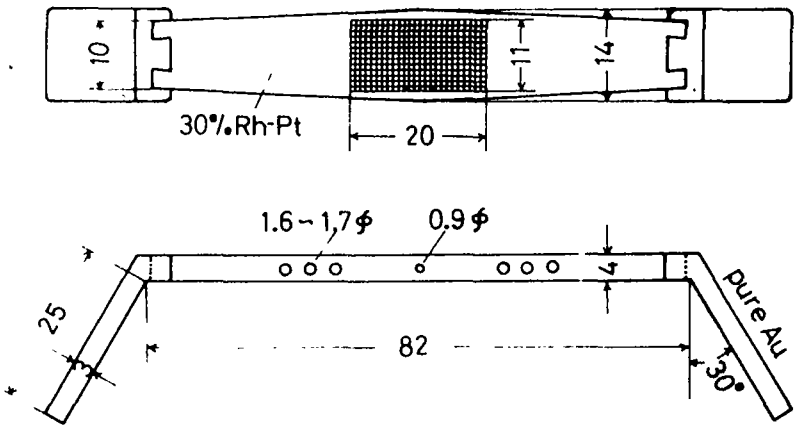


図 5　発熱板の構造

発熱板表面の試料を塗布する部分は 0.05mm の深さの溝を縦横に堀って試料の脱落を防ぐ．　熱電対は中央の小孔に挿入する．　右左の小孔は発熱板中央部の温度分布を均一にするためのもので試験法によって穿孔する．

---

*　近年 North American Philips 社から，本装置と同様に試料を白金板上に塗布して加熱する方式の装置が市販された（Model X-86N）が，具体的機構が全く異っており性能的にも本装置よりかなり劣っている．

**　福田金属箔粉工業KK，Ag(C)-B 導電性銀粉．

発熱板の温度分布は，形状，大きさ，材料の固有抵抗，温度，雰囲気などによって異なり，これを理論的に求めることは困難である．そこで本装置では試験法によって発熱板を加工し，試料を塗布する部分の温度の分布ができるだけ一様になるように努力した．これには K_2SO_4 粉末を発熱板に塗布し，その融点（1069°C）附近で加熱電流を精密に増加させながら発熱板上の試料の融解状況を肉眼で観察し温度の不均一が認められたならば発熱板の横の適当な位置に小孔を穿ける．このようにして図5の発熱板では中央部試料保持部分の温度分布をこの温度で±7°C以内に保持することができる．発熱板が薄いと対流によって発熱板に不規則な温度の変動を生じ，また回折角によって発熱板の傾斜がかわり等温帯が移動する．図5の発熱板ではこれらの影響は無視できる．

この装置は直熱式であるから，電気炉を用いる従来の装置にくらべ加熱，冷却の速度が極めて速い．常温から任意の平衡温度に到達するのに必要な時間は3～5分である．図6に加熱電流と温度との関係を示した．消費電力も従来の装置に比べ著しく少なく（図7），装置は発熱板の許す限りの高温度（1600°C）で連続使用することができる．さらにこの装置は縦型ゴニオメーターを利用しているので試料が剥落するおそれが少ない．これも実用上極めて有利である．

X線回折計では試料面がゴニオメーターの中心軸を通らない場合には集中法の條件が満されないため回折強度が低下し，また回折角の測定値に誤差を生ずる．* この装置では発熱板の構造が単純，堅ろうであるから試料板の位置を常に正確に保持することができ，またその位置の調節が容易であるから回折線の位置を正確に測定できる．これは熱膨張の測定の際に極めて有利である．

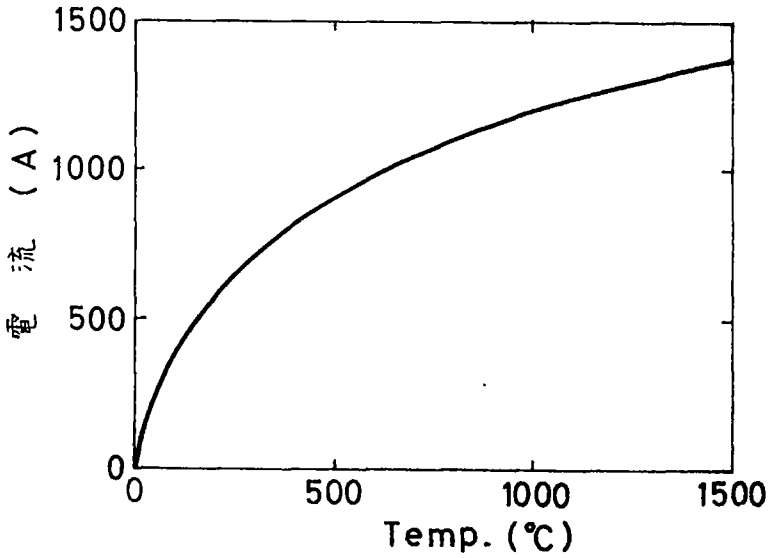


図6　加熱電流と温度との関係

---

*　試料面の位置がゴニオメーターの中心軸から 0.1mm ずれていると，$2\theta = 50°$ における回折角の測角誤差は 0.06° に達する．

本装置では試料は主に粉末を用い，高温で白金ロジウムと作用する物質* は避ける．粉末試料はスパチュラで薄く塗布して使用する．

この装置は消費電力が少なく，電気炉を用いる従来の装置にくらべ熱の遮蔽が簡単であるから，回折強度の減衰が遙かに少なく，通常のX線回折計による場合の70％程度（CuKα を使用する場合）の回折強度を与える．

多くの酸化物や複合酸化物試料を発熱板上で高温度に加熱すると，試料は白金ロジウム板上に焼付き，単なる洗滌等によっては取除けないのが普通である．本装置では試料加熱装置とは別に，焼結した附着試料を除去するための発熱板加熱装置（図 8 ）が用意されているから，洗滌すべき発熱板を取付けて加熱し，ほう砂塊を用いて試料をガラス状に融解する（市販のほう砂をそのまま用いると結晶水のため膨脹するから，加熱脱水して錠剤に成型して用いる）．冷却後濃ふっ化水素酸によってガラス質を溶解し水洗乾燥する（発熱板は純ふっ化水素酸に全く安全である．但し塩酸，硫酸，硝酸などは白金ロジウムと純金との接合部の金ろうを侵すから注意する必要がある．発熱板の洗滌には時として電解法が有効な場合がある）．

発熱板の寿命は非常に長く，通常数百回以上の使用に耐える．

なおこの装置では発熱板の回折図形が試料の回折図形と重なって現れる．図9は白金の回折図形である．

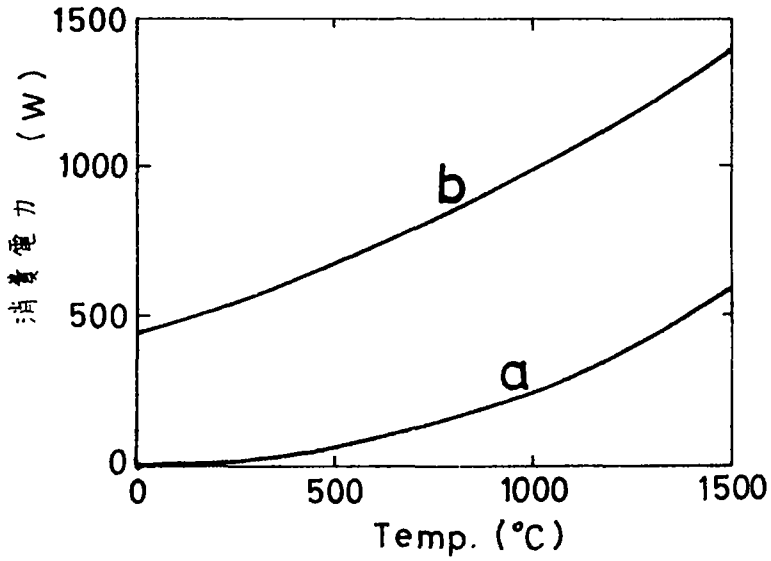


図 7　消費電力と温度との関係

a　発熱板の消費電力

b　電源の消費電力

---

*　多くの金属，P，Se，As，Te，などの元素と加熱することは危険である．

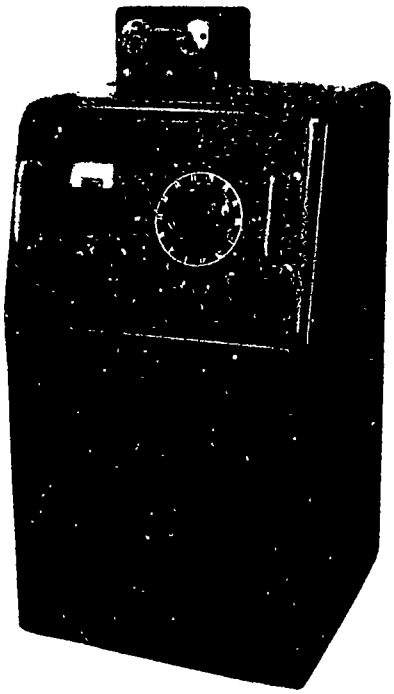


図 8　焼結・附着試料除去加熱装置

試料が焼結・附着している発熱板を取付けて加熱し，ほう砂塊を用いてガラス状に融解する．冷却後濃ふっ化水素酸によって溶解し水洗・乾燥する．

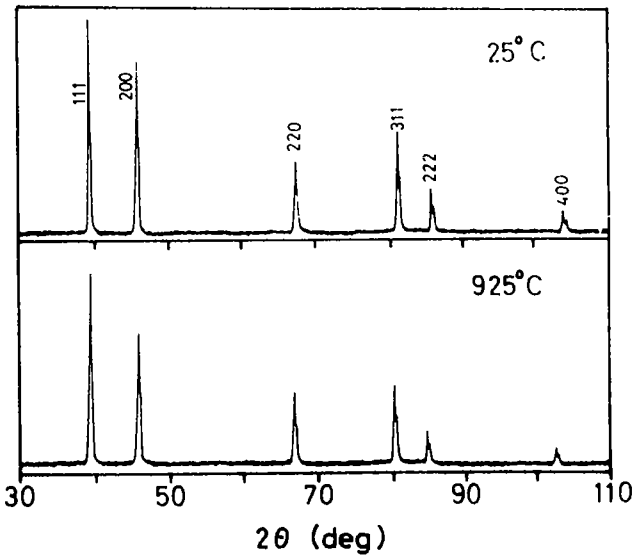


図 9　白金の回折図形

CuKα,

1-2-3 温度の測定

白金の格子定数と熱膨脹係数はすでに測定されており[4]（図10），回折線の位置を測定して温度を知ることができる．しかしながら発熱板に純白金を用いることは 1）加熱による白金の結晶生長が著しく，回折線の検出が困難になる． 2）硬度が小さく機械的，化学的強度が不充分であるなどの欠点があるので，現在では発熱板に白金－30％ロジウムを用い，回折線位置からの温度測定は補助的手段としてだけ用いている．

現在は温度の測定に 白金－13％ロジウム 白金熱電対を用いているが，低温度の実験には銅コンスタンタンも使用できる． さらに熱電対を使用すると発熱板の温度を電気的に制御し，連続記録できるという利点がある． 熱電対は熱伝導の点からはできるだけ細いものが望ましいが，取扱いの点から考えて現在は 0.15 mmφ のものにセラミックコーティングをほどこし，発熱板中腹の 0.8 mmφ の小孔に挿入して使用している*（図11）．

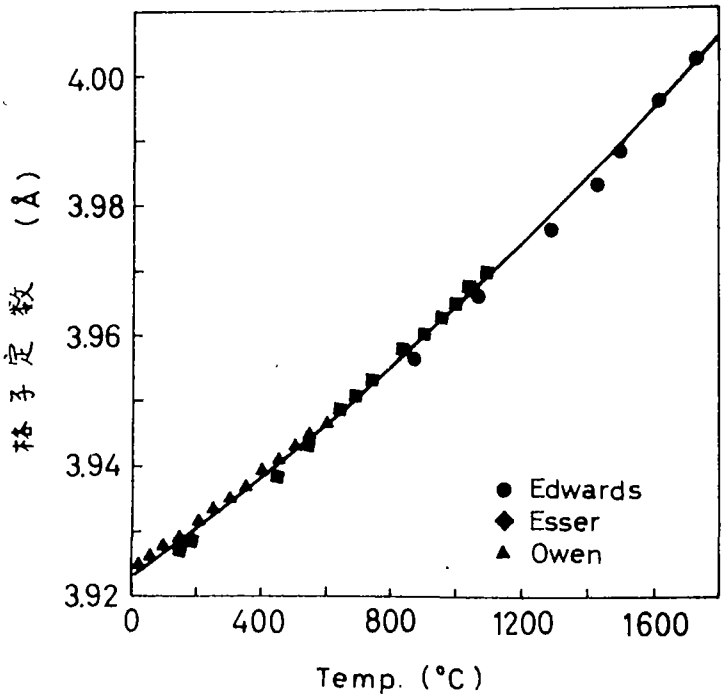


図10 白金の格子定数と温度との関係

---

* 熱電対を発熱板に直接取付けることは，発熱板の洗浄の際に不便であり，また発熱板からの不純物の混入により起電力が徐々に低下する．

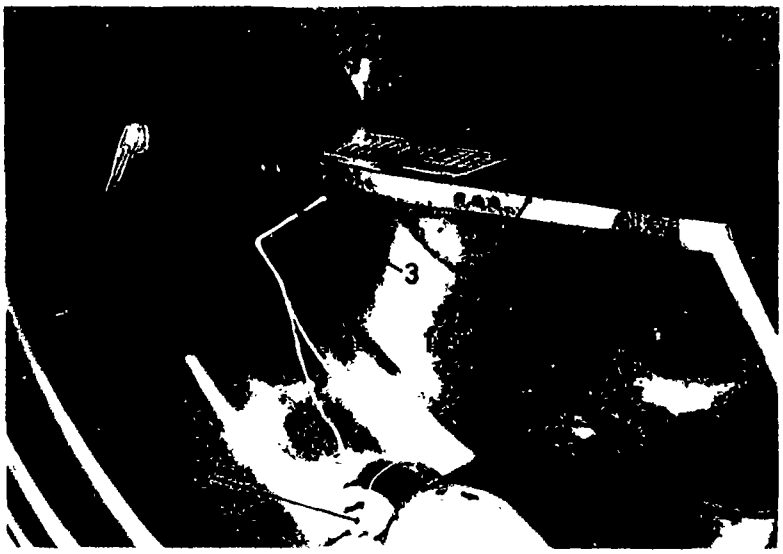


図 11　発熱板と熱電対との関係

発熱板 1 の表面に塗布した試料 2 の温度は 0.15 mm φ の 13% PR 熱電対で測定する．熱電対の先端部 3 はセラミックコーティングをほどこし，発熱板中央の小孔に挿入する．熱電対は中継ターミナル 4 で 0.5 mm φ の熱電対に半田付し，ハーメチックシールを介して起電力を外部に取出す．5,6 は左右の電極である．

熱電対の起電力は発熱板から 6 cm はなれた中継点で 0.5 mm φ の熱電対にハンダ付けし（熔接したものにくらべ実用上温度差は認められない），ハーメチックシールを介して装置外に取出している．熱電対のコーティングは極めて大切で，コーティングの材料が悪いと高温度で絶縁が劣化して起電力が低下し，また不純物によって熱電対が汚染されて起電力が徐々に低下する．ここでは次の方法によってほぼ満足できるものが得られた．まず白金線と白金ロジウム線とを小型のガスバーナー（市中ガス－酸素ガス使用）によって接合し，$Th(NO_3)_4$ 水溶液にひたして，バーナーで加熱して ThO_2（高温で白金属元素にもっとも安全である）を析出させる．ThO_2 の融点は 3000°C に近いがこの操作を 10 回程度操返すと均一でかなり丈夫な ThO_2 の薄層を付着させることができる．ついで $Ca(NO_3)_2$ との混合溶液（$CaO : Al_2O_3 = 3 : 5$，$3CaO \cdot 5Al_2O_3$ の融点は 1715°C である）にひたし，できるだけ高温度の炎（市中ガスに酸素ガスを混ぜて用いる）で瞬間的に加熱し反応焼結させる．

この操作を 10 回程度くりかえし，最後に一定の條件で焼鈍する．このようにして作成した熱電対は高温度で連続使用しても起電力は全く低下しない．熱電対は

機械的に破損するまで，通常数ヶ月の使用に耐える．

種々のガスを通じたり，真空にして使用する際には，それぞれの気体の熱伝導率が異なるから，発熱板に一定の電流を通じてもレコーダーは同一の指示を与えない．また塗布した試料と発熱板の温度とは如何なる場合にも同一であるとは云い難い*．そこでこれらの影響を綜合的に補正するため，融点既知[5]の標準試料（例えば $NaNO_3$：308°C，KNO_3：339°C，KCl：776°C，NaCl：800°C，K_2SO_4：1069°C など）を発熱板に塗布しその融解を観察して温度の補正を行った．その結果，実際の試料温度とレコーダーの指示温度との間には通常 5°～10°C の差があることがわかった．

試作した装置には次のような使用方式があり，任意の雰囲気中で 0～1600°C の温度で連続使用することができる．

1) 任意の温度で回折図形を記録する方式：

もっとも一般的な使用方法で，熱膨脹の測定，高温相の観察，固相反応の研究などに広く利用できる．

2) 温度を一定速度で上昇（降下）させながら，任意の角度範囲を振動し回折強度と温度との関係を記録する方式（昇温X線回折法）：

相転移，結晶生長，固相反応などを連続して観測するのに用いる．この際示差熱分析，熱分析などを併用することが望ましい．

3) 任意の温度で一定の角度範囲を振動させながら回折強度と時間との関係を記録する方式：

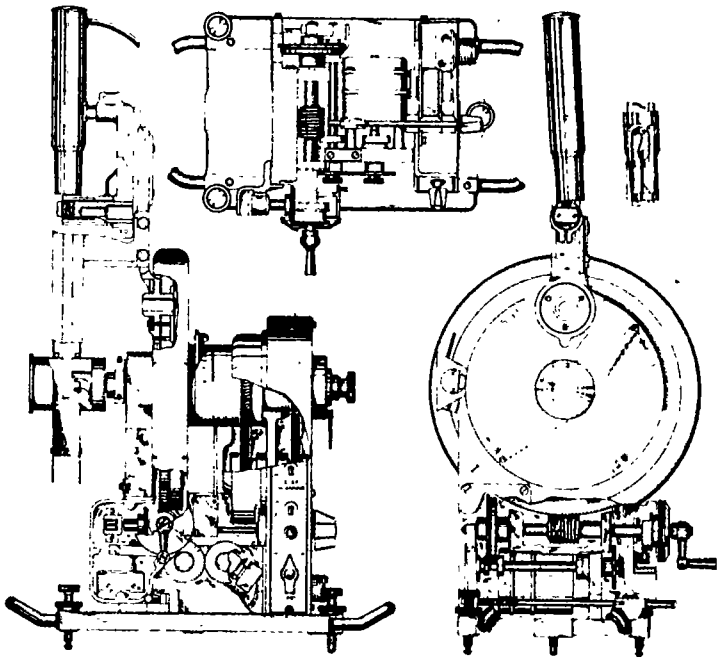
これは固相反応速度や結晶生長速度の測定などに用いられる．

4) 急熱急冷の利用：

本装置は加熱冷却の速度が速く，試料をとりかえることなく繰返し熱処理できるから，焼入，融解，晶出その他の研究に便利である．

---

* 厳密にはそれぞれの雰囲気に応じて温度の補正をする必要がある．また発熱板の温度分布も雰囲気によって異なるわけであるが殆んど無視できる．



Philips' Goniometer

X線回折装置の全自動化

新しい研究用機器の開発は新しい分野の研究の発展を約束する．従来のX線回折装置は熟練した勤勉なオペレーターを必要とした．当研究室では年間約2000試料(稼動時間約2500hr，60～80%が依頼試料である)を処理しており，自動化によって人手を省き，装置の効率を倍加させることが切実な問題である．計画中の装置は予め設定したプログラムに従って数十の試料を自動的に処理するもので，その他にも種々の特色を有する．また高温X線回折計には，各温度での回折図形を自動的に次々に記録するためのプログラム系を準備中である．

2 粉体の生成と構造変化

本編では各種の金属酸化物粉末の生成と，摩砕および熱処理によってそれに生ずる微構造の変化とについて述べる．

2-1 では，種々の雰囲気中でのメタバナジン酸アンモニウムの熱分解過程を精細に追跡して，分解過程で生成する3種類の中間化合物を発見し，単離したそれぞれの化合物の性状・構造を調べ熱分解の機作を明らかにした．従来の研究手段ではかかる複雑な分解反応の中間過程を分離して追跡することは殆んど不可能であった．

2-2 では金属酸化物の摩砕に伴う微構造の変化を，粒子形態，平均粒径，格子不整，無定形化，相転移，化学変化，表面活性などについて測定して新しい知見を得た．$TiCl_4$ から製造したアナターゼ型 TiO_2 は摩砕によってルチル型に相転移し，硫酸法で得たものも転移温度が著しく降下する．ルチル型 TiO_2 や ZnO などでは摩砕によって平均粒径の減少と格子不整の増大がおこる．摩砕試料の熱処理による格子不整の回復はかなり低温から徐々に進行するが，粒子の生長は $900°C$ 以上の高温度で著しい．CoO は空気中での摩砕で Co_3O_4 に酸化される．

2-3 では，加熱による金属酸化物の熱膨脹と酸化・還元特性について研究した．V_2O_5 は C 軸方向の熱膨脹が著しく，酸化触媒としての活性と対応している．Co_3O_4 は分解温度近くで異常な熱膨脹を示し，分解時には急激な体積収縮を生ずる．また原子価の異なる酸化物の存在する系では，それぞれの化合物の安定性が温度と雰囲気の酸素分圧によって著しく異なり，酸化・還元の速度も粉末の活性によって異なることをコバルト酸化物について実証した．

2-1 メタバナジン酸アンモニウムの熱分解[1]

金属塩類の熱分解に関しては非常に多くの研究があるが，熱分解の過程で二種類以上の気体を発生するような複雑な反応では，その素反応を知り反応の機構を解明することは従来の実験手段では非常に困難であった．メタバナジン酸アンモニウムは酸化触媒として工業的に重要なV_2O_5の原料で，空気中で加熱するとNH_3とH_2Oとが2：1の割合で離脱して五酸化バナジウムを生ずる．

$$2NH_4VO_3 = V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

しかしながらこの熱分解において$2NH_3$とH_2Oとが一時に放出されて直ちにV_2O_5を生ずるものか，中間化合物や異る分解過程が存在するものかについては決定的なことは明らかではない．それはNH_3とH_2Oの分圧をそれぞれ独立に制御することが実験的に極めて難しく，また従来の熱分析，示差熱分析，ガス分析，X線回折，平衡測定などの研究手段ではかかる反応の過程を精細に追跡し，分解反応の機作を明らかにすることが困難なためであって，従来報告されている断片的な報告にも相互に矛盾しているものがみうけられる．

NH_4VO_3の熱分解過程に関する既往の研究としては次のものがある．Dubois[2]は種々の分解條件下いくつかの中間化合物の生成することを認め，Duval[3]は中間化合物HVO_3を，Sesbes[4]は$2V_2O_5 \cdot NH_3 \cdot H_2O$の存在を主張した．Satava[5]は不活性気体中で400°Cで$(NH_4)_2O \cdot 2VO_2 \cdot 5V_2O_5$の生成することを，多羅間ら[6]は$(NH_4)_2O(V_2O_5)_3$の生成を述べ，未知のX線回折図形を示した．Trau[7]は125°～227°Cの間の加熱重量変化曲線に2つの変曲点が生ずるとしている．谷口ら[8]は通気式DTA，ガス分析，マイクロDTAなどを用い，200°～300°CでNH_3とH_2Oが2：1の割合で離脱してできる$(NH_4)_2O(V_2O_5)_3$を得た（この化合物は本章で報告する中間化合物Ⅲに相当する）．

従来報告されている中間化合物の化学式と重量減少率とを表4にまとめた．またNH_4VO_3の加熱重量変化と示差熱分析とに関する既往の測定結果を図1，表1，図2および表2に示す．

加熱重量減少曲線（図1）は測定者と使用した装置によって可成り異なるが，重量減少15%の附近にプラトーの認められるものが多く中間化合物の存在を暗示している．

示差熱分析（図2）の結果は装置と測定條件によって非常に異っている．使用する試料が少ない場合（図2-3）には吸熱ピークの温度が最も低く，しかもピークが分裂しており中間化合物を経て熱分解が進行していることを予想させる．用いる試料の量が多い場合には試料の内部の粉末粒子の表面におけるNH_3やH_2Oの分圧が雰囲気のそれとは非常に異るものとなり正確な熱分解曲線を与えないと考えられる．

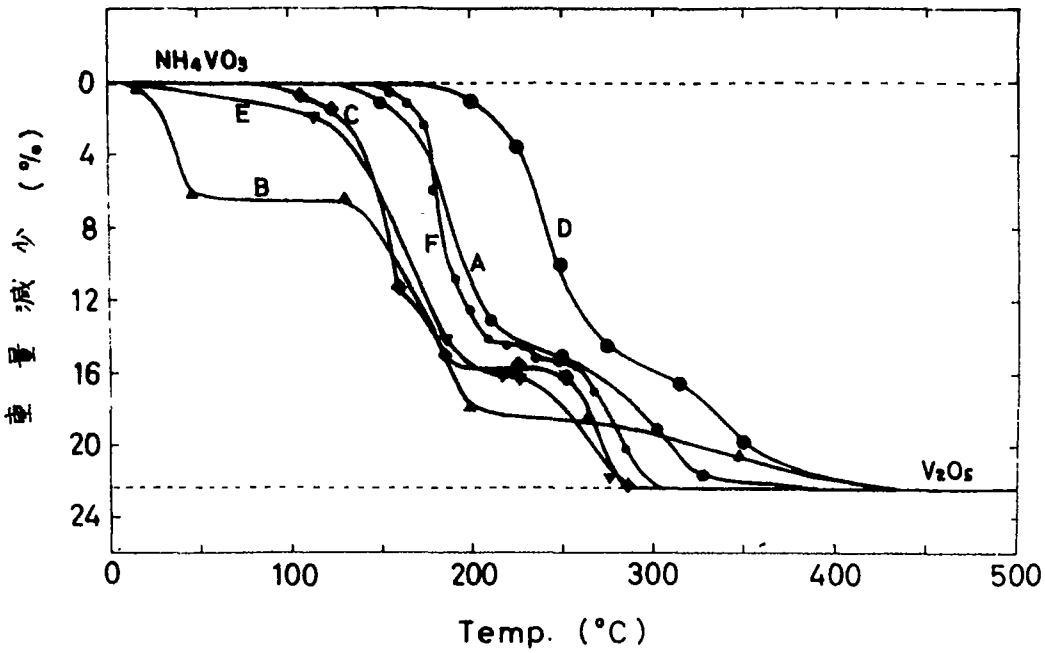


図1 NH_4VO_3 の加熱重量変化

それぞれの曲線の測定者と測定條件は表1に示した。

表1 NH_4VO_3 の加熱重量変化の測定條件

曲線	測定者	年代	熱天秤	試料採取量 (g)	昇温速度 (°C/min)	雰囲気
A	Dubois[2]	1938	Guichard型	2.16	4	空気中
B	Duval[3]	1949	Chevenard型	0.29		湿潤空気中
C	谷口	1961	東工試型	0.12	5	空気中
D	Ingraham[8] 谷口	1962	McBain型	0.62	3	乾燥空気 50 ml/min
E	Trau[7]	1962	Chevenard型	0.10	0.5～1	空気中
F	矢幡[15]	1964	McBain型	0.18	2	空気中

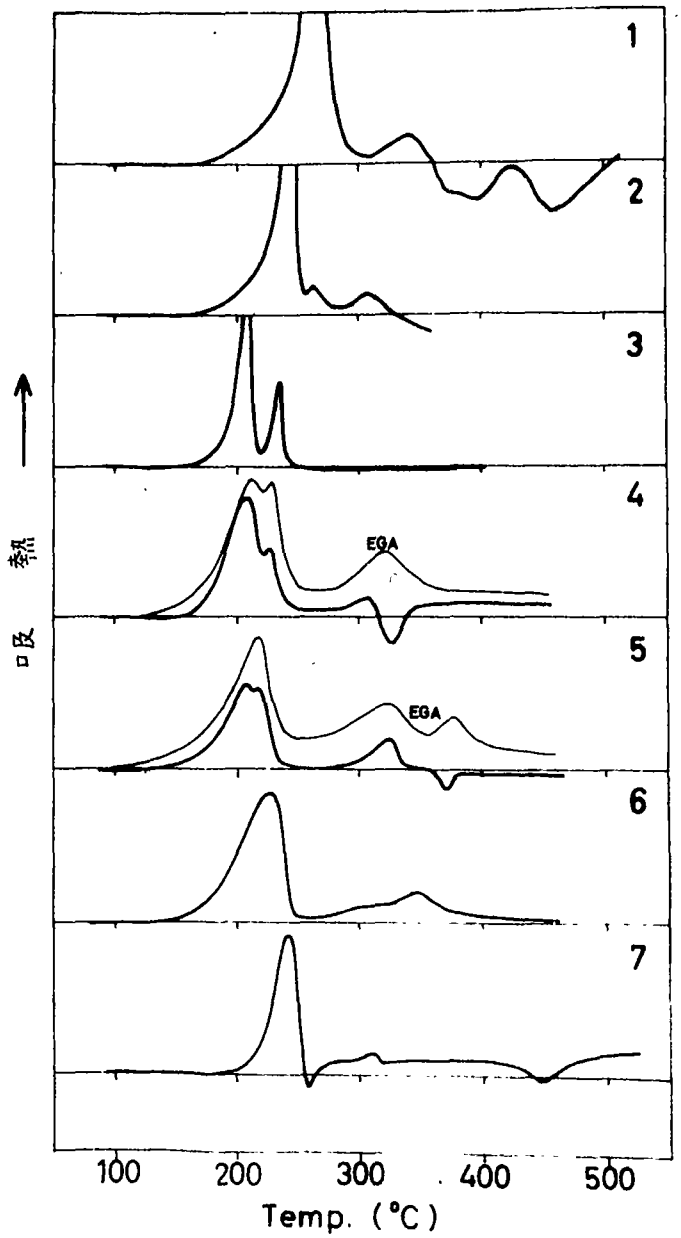


図 2　NH_4VO_3 の示差熱分析

各曲線の測定條件を表 2 に示す

表 2　NH_4VO_3 の示差熱分析の測定條件

曲線	測定者	装置	試料採取量 (mg)	昇温速度 (°C/min)	雰囲気
1	谷口[8] Ingraham	自作 D.T.A	300	12	空気中
2		理学電機製 D.T.A	300	10	空気中
3*		R.L.Stone Co.製 通気式 D.T.A. * マイクロセル使用 ** E.G.A: Effluent gas analysis	5	10	空気中
4**			70	3	O_2 20ml/min
5**			70	3	N_2 20ml/min
6			70	3	Pure H_2O 20ml/min
7			70	3	Pure NH_3 20ml/min

300°C 以上では生成した V_2O_5 の還元についても考慮する必要がある。V_2O_5 を水素還元する際の最終反応生成物はコランダム型の V_2O_3 で，V_2O_5 と V_2O_3 との間には VO_2，V_6O_{13}，V_3O_5，V_4O_7，V_5O_9，V_6O_{13}，V_7O_{13}，V_8O_{15} 等多数の化合物の存在[9)〜13)]が報告されているが不明確な点が極めて多い。

実験に使用したメタバナジン酸アンモンは和光純薬特級試薬で，試料の熱処理には記録調節計付カンタル線電気炉および振盪式真空加熱炉を用いた。

本章では，種々の雰囲気中での NH_4VO_3 の熱分解を高温X線回折計で追跡し分解過程で生成する3種類の中間化合物を見出し，その生成條件を明らかにし，単離した各中間化合物の性状と構造を調べた。

2-1-1 中間化合物の生成條件

種々の雰囲気中での NH_4VO_3 の昇温X線回折図形を図3に示す。

図から，NH_4VO_3 は熱分解によって直ちに V_2O_5 を生ずるものではなく中間にいくつかの化合物を経ていることが明らかであり，しかも雰囲気によって著しく異ることが認められる。

以下に述べる諸実験の結果，NH_4VO_3 から V_2O_5 への熱分解過程においては3種類の中間化合物Ⅰ，Ⅱ，およびⅢが生成し，これらはいずれも適当な條件を選べば純粋に単離でき，常温，空気中でそれぞれ特有のX線回折図形を与えることがわかった（図5）。現在までに確認した NH_4VO_3 から V_2O_5 への熱分解過程を図4にまとめる。

NH_4VO_3 の熱分解反応においては雰囲気と熱処理の微妙な変化が反応過程に著しい影響を与える。通風の極めてよい條件下 NH_4VO_3 の微粉末を加熱すると常に中間化合物Ⅰを経て V_2O_5 を生成する。したがってメノウ乳鉢で微粉砕した NH_4VO_3 を流動焙焼または真空中で攪拌しながら145°～160°Cに加熱すれば中間化合物Ⅰがえられる（図4-1）。高温X線回折計では試料粉末を発熱板上に薄く塗布して使用するので，何れの雰囲気中の熱分析過程でも常に中間化合物Ⅰが生成する（図3）。すなわち窒素，湿潤空気および水素ガス中*（は何れも中間化合物Ⅰを経て無定形バナジウム酸化物（図5参照）を生じ，約300°Cでは V_2O_5 の結晶化が起る（図3-1,2,3）。

水素ガス中で加熱する際の最終反応生成物はコランダム構造の V_2O_3 であるが，反応過程で常に別の新しい中間化合物 VO_x の生成・消滅が認められる。**

VO_x は V_2O_5 と V_2O_3 との中間の酸化物であると考えられ，NH_4VO_3 粉末を H_2 ガス中で420°Cに1時間加熱して得られる。*** VO_x は暗紫色の空気中で安定な粉末で，従来報告されている VO_2，V_6O_{13} その他の酸化物[9)～13)]が何れとも異なるX線回折図形を与えるが，これについては現在研究中である。

アンモニアガスを通じながら****加熱すると（図3-4），反応は極めて複雑でしかもアンモニアの濃度や流通速度によって反応の様相が著しく異なり昇温X線回折図形の再現性が悪い。しかしながら反応の過程で常に中間化合物Ⅰが生成し，多くの場合中間化合物Ⅱと VO_x とを生じさらに未確認のいくつかの化合物の回折線の生成と消滅とが認められる。

---

* 酸素，空気中でも同様である。

** H_2 ガスを N_2 ガスで希釈するとその H_2 分圧によって還元力が異なり昇温X線回折図形に差を生ずる。

*** 結晶性のよい V_2O_5 粉末を水素置換しても得られない。

**** ボンベからの N_2 ガスをアンモニア水を入れた洗浄瓶を通して供給した。

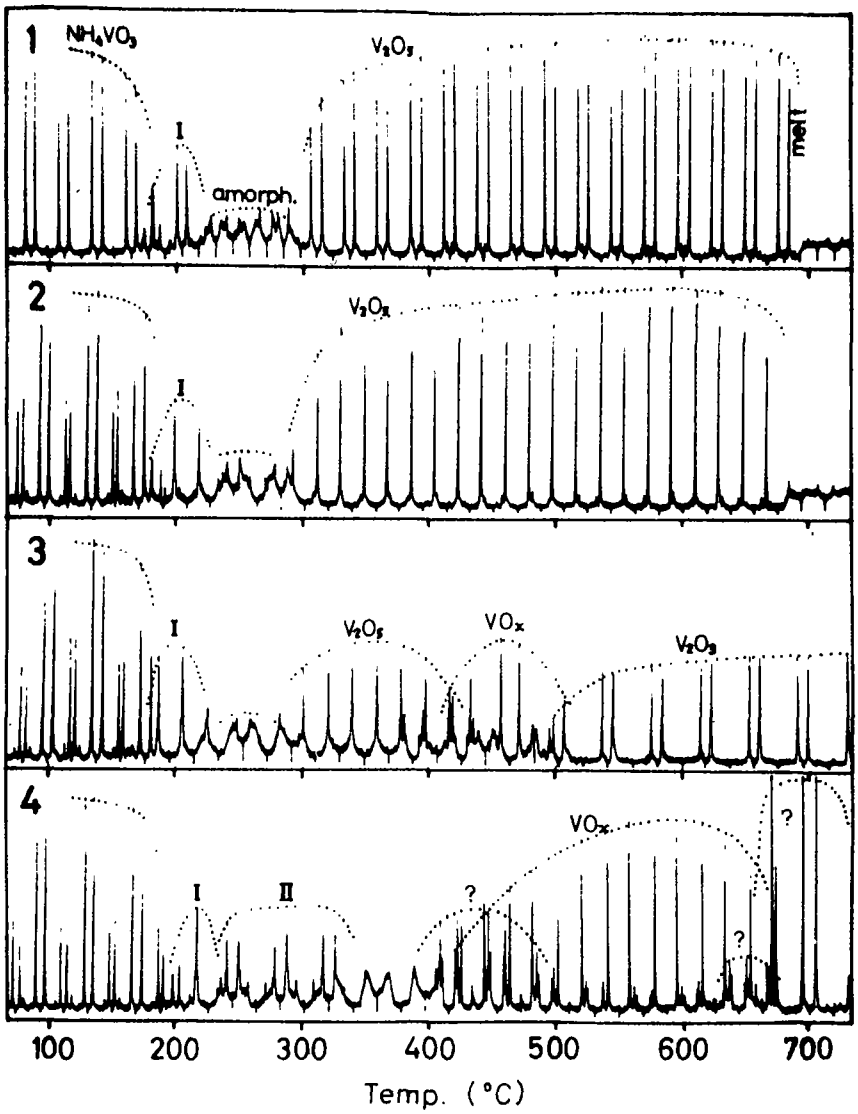


図 3　NH_4VO_3 の昇温X線回折図形

CuKα，昇温速度：5°C/min，それぞれの雰囲気（ガス流通速度は何れも 5 l/hr）と走査角度範囲を以下に示す．

1．N_2 ガス流通．　$2\theta = 23° \sim 29°$

2：湿潤空気流通．

3：H_2 ガス流通．

4：アンモニア含有 N_2 ガス流通の1例．

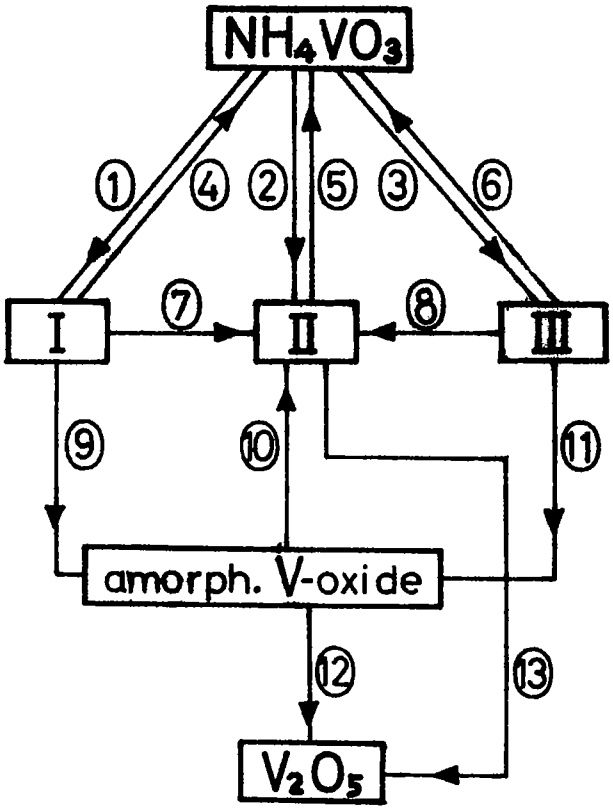


図 4　NH_4VO_3 の熱分解過程

図中の各過程はそれぞれ次の條件下進行する．

1 ：極めて通孔のよい條件下（または真空中で攪拌しながら）145°～160°C に加熱．

2 ：NH_4VO_3 粉末をルツボに入れ，かなり通孔のよい條件下 140°～220°C に加熱．

3 ：同じ試料を通孔の悪い條件下 170°～260°C に加熱．

4,5,6 ：アンモニア水を入れたデシケーター中に放置．

7 ：水を加えて煮沸．

8,10 ：極めて希いアンモニア水で煮沸．

9,11 ：水を加え放置後乾燥．

12 ：350°C 以上に加熱．

13 ：300°C 以上に加熱．

中間化合物 II と中間化合物 III とは NH_4VO_3 粉末をルツボに入れて電気炉で加熱して得られる。一般にかなり通孔のよい状況下比較的低温度（140°～220°C）に加熱すると中間化合物 II が得られ（図 4-2 ），通孔の悪い状況下比較的高温（170°～260°C）に加熱すれば中間化合物 III が得られる（図 4-3 ）。したがつてルツボに NH_4VO_3 粉末を入れて 200°C 前後に加熱するとルツボの上部表面には中間化合物 II を，内部には中間化合物 III を生ずることが多い。

それぞれの中間化合物の代表的製法を表 3 にまとめた。しかしながら各中間化合物をそれぞれ純粋に単離することは相当に難かしく，また後述するように得られる中間化合物の組成が雰囲気や熱処理などの條件の微妙な差によつてかなりの影響をうけることがある。

表 3　各中間化合物の代表的製造條件

中間化合物 I	NH_4VO_3 の微粉末を通孔の極めてよい條件下で（流動パイ焼または真空中で振盪する） 155°± 5°C に加熱する。
中間化合物 II	NH_4VO_3 の微粉末を磁製ボートに薄く配置し，相当量の気体を通じながら 180°± 5°C に加熱する。
中間化合物 III	ルツボに NH_4VO_3 の微粉末を相当多量に充塡し，蓋をして 210°～220°C に加熱する。表面の黄褐色層は中間化合物 II であるから除去する。

2-1-2 中間化合物の性状と構造

NH_4VO_3 から V_2O_5 への熱分解過程で単離された各化合物の X 線回折図形を図 5 に，X 線回折数値を表 5～7 に示す。

各中間化合物は空気中で加熱すれば何れも最終的には V_2O_5 を生ずる。各中間化合物の昇温 X 線回折図形を図 6 に示す。

図から，熱的には中間化合物 I がもつとも不安定で，中間化合物 II がもつとも安定であること，中間化合物 I と III とは熱分解後無定形状態を経て V_2O_5 の回折線を生ずるが，中間化合物 II では分解と同時に結晶性のよい V_2O_5 を

生ずることなどがわかる。

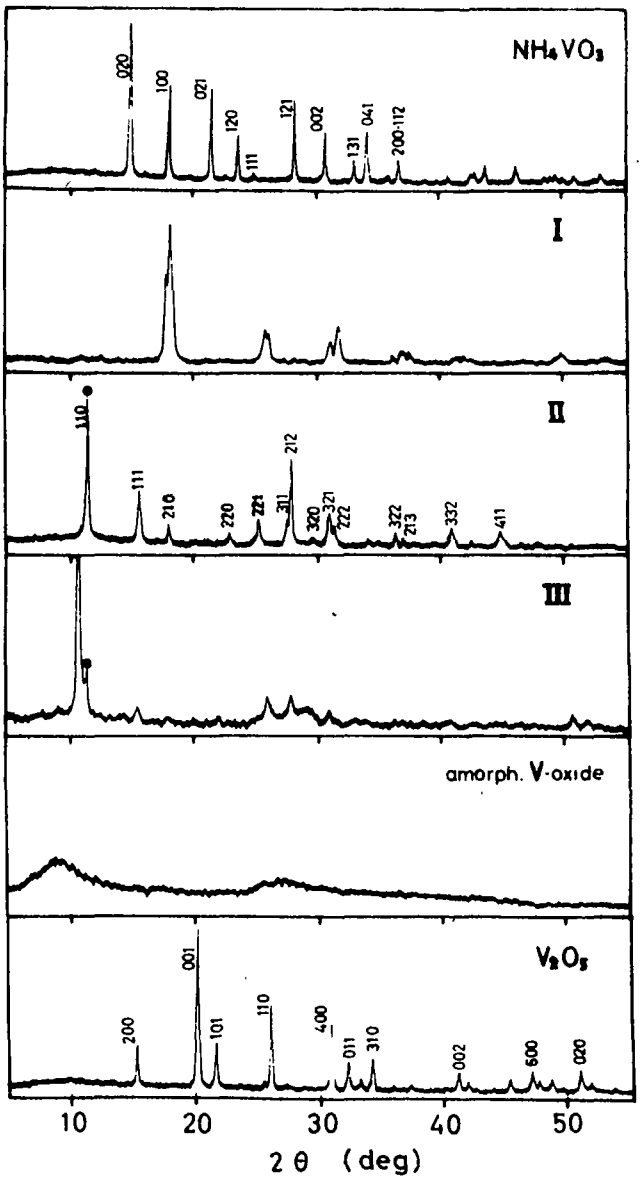


図 5　NH_4VO_3 と熱分解生成物のX線回折図形

CuKα，中間化合物 III には中間化合物 II が小量混入している。無定形酸化バナジウムは中間化合物 I を 230°C に加熱分解したものであるが，水溶液から沈澱させたバナジウムゾルを乾燥したものも同様の回折図形を与える。

● 印は中間化合物 II の最強線と考えられる。

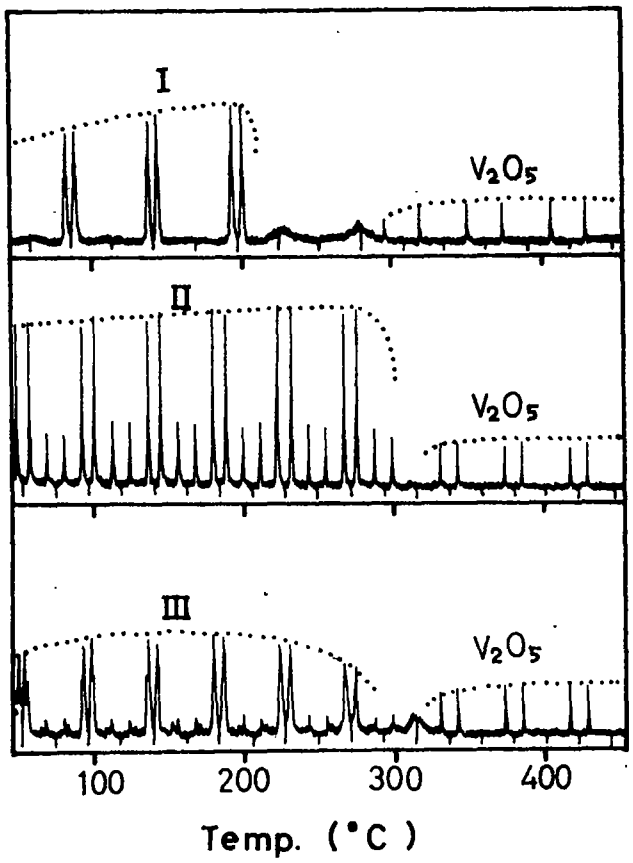


図 6　各中間化合物の昇温X線回折図形

CuKα，昇温速度：5°C/min，空気中，走査角度はそれぞれ次のように選択した．

中間化合物 I：　$2\theta = 10° \sim 19°$

中間化合物 II：　$2\theta = 10° \sim 17°$

中間化合物 III：　$2\theta = 10° \sim 17°$

表 4　従来報告されている中間化合物

分解生成物の化学式	文献	NH_4VO_3 に対する重量減少率 (%)	分解で離脱する $NH_3 : H_2O$ 比
$(NH_4)_2 \cdot O \cdot (V_2O_5)_3$	2,6,8	14.84	2 : 1
HVO_3	3	14.56	1 : 0
$NH_3 \cdot H_2O(V_2O_5)_2$	4	14.77	3 : 1
V_2O_5		22.1	2 : 1

得られた各中間化合物は組成差が僅少であり（各中間化合物の分子量の差は数%以内であると考えられる），製造條件などによってそれがかなり変動することが認められ，しかも得られた中間化合物が湿気，アンモニアガス等と反応しやすいことなどの点から，化学分析などによって各中間化合物の正確な組成を知ることは甚常に困難である．　従来報告されている中間化合物の化学式と NH_4VO_3 に対する重量変化率とを表4に示す．

中間化合物Ⅰは黄褐色の空気中では割合に安定な化合物であるが，アンモニア水には容易にとけ，またアンモニア水を入れたデシケーター中に放置すれば NH_4VO_3 にもどる．　また水を加え放置後乾燥したものは，空気中で230°Cに加熱して生ずる無定形酸化バナジウムと同一のX線回折図形を与える[14]．　中間化合物Ⅰに水を加え加熱すれば中間化合物Ⅱを生ずることから，中間化合物Ⅰは中間化合物Ⅱから H_2O の欠けた構造であると考えられる．

中間化合物Ⅰは正方（擬立方）晶系に属するとして一応は指数付けできるが検討の余地が多い（表5）．

表 5　中間化合物Ⅰの X 線回折数値

hkl	2θ (°)	d (Å)	I/I_1
101 ?	18.00	4.93	50
110 ?	18.40	4.82	100
	22.05	4.03	2
200 ?	26.05	3.43	47
112 ?	31.20	2.866	22
211 ?	31.95	2.801	44
	36.70	2.449	10
	37.20	2.416	20
	37.80	2.380	9
	40.50	2.226	7
	41.20	2.191	6
	48.60	1.873	5
	49.90	1.827	16
	52.60	1.740	4
	53.60	1.710	6
	56.00	1.642	6

$a_0 = 6.8$ Å
$c_0 = 7.1$ Å
Cu-Kα

中間化合物 II は正方晶系に属し（表 6 ），3 種の中間化合物中もっとも安定で，水と煮沸しても分解しない茶褐色の結晶性粉末である．　中間化合物 II は前述の方法で NH_4VO_3 粉末から得られるが，その他中間化合物 I を水を煮沸したり，中間化合物 III を大量の極めて希いアンモニア水と煮沸して得られる．* 他方造粒した V_2O_5 ゾルを水と煮沸後乾燥したものは無定形回折図形を示すが，極めて薄いアンモニア水と煮沸後乾燥すれば中間化合物 II が得られる．　しかしながら中間化合物 II および V_2O_5 ゾルは何れもアンモニア水に可溶で，またアンモニア水を入れたデシケーター中に放置すれば結晶性の NH_4VO_3 を生ずる．

これらのことから中間化合物 II は NH_4VO_3 と V_2O_5 との中間の組成をもち，水には安定でアンモニアに不安定な化合物であることがわかる．　中間化合物 II は中間化合物 I および III からつくることができるが，この逆の工程を行わせることはできない．　中間化合物 II を空気中で加熱すれば無定形状態を経ないで直ちに結晶性の V_2O_5 を生成する．

表 6　中間化合物 II の X 線回折数値

hkl	2θ (°)	d (Å)	I/I_1
110	11.30	7.83	100
111	15.45	5.74	40
210	17.85	4.97	8
220	22.70	3.91	5
221	25.10	3.55	17
311	27.45	3.24	15
212	27.70	3.22	60
320	29.40	3.04	3
321	30.80	2.90	28
222	31.20	2.866	9
322	36.15	2.485	5
213	36.70	2.449	3
332	40.80	2.211	13
114	44.75	2.024	14
	a_0 = 11.093 Å		
	c_0 = 8.430 Å		Cu-Kα

* アンモニア水の濃度が稍濃いと沈殿の部分的な溶解が起る．

中間化合物 III はさきに谷口らが報告した[8] 暗褐色の化合物で，NH_4VO_3 から NH_3 と H_2O とが 2：1 の割合で離脱してできる化合物であると考えられる。 中間化合物 III の X 線回折図形は中間化合物 II のそれと近似しており，しかも製造條件によって特長回折線の面間隔値に 8.0 ～ 8.6 Å 程度のバラツキがあり，そのうえ結晶性にもかなりの差が認められる。 中間化合物 III は非常に吸湿性で，空気中に放置すれば結晶性が悪くなると同時に特長回折線の d 値が増大し，遂には空気中で熱分析した場合と同様の無定形酸化バナジウムの回折図形を示すに至る（図 7 ）。 この際特長回折線のすぐ高角度側に生ずる弱い回折線（ d = 7.83 Å ）は湿気の影響を受けず，しかもこれは中間化合物 II の特長線の面間隔値と一致し，これらは試料が中間化合物 III と II との混合物であることを示しているが，現在までのところこの回折線を全く生じない試料は得られていない。

中間化合物 III は水を加え加熱しても無定形酸化バナジウムの回折線を与えるだけであるが（混在する中間化合物 II の特長線は変化しない），極めて薄いアモニア水と加熱すれば中間化合物 II をまずる。

さらに興味のあることに，高温 X 線回折計で中間化合物 III を加熱すると特長回折線の面間隔値が著しく収縮し，冷却すると数分程度で回復する（図 8 ）。

上記の諸事実から，中間化合物 III は中間化合物 II に比べアンモニアおよび水分の不足した構造をもつと考えられ，しかもその特長回折線の面間隔値は含水量によって著しく異るものと考えられる。

表 7　中間化合物 III の X 線回折数値

2θ (°)	d (Å)	I/I_1
10.7	8.3	100
11.3	7.83	***
15.4	5.76	10
25.9	3.44	25
27.8	3.21	25
29.0	3.08	15
30.9	2.89	15
50.6	1.804	10
51.9	1.762	5

* 代表的試料についての X 線回折数値を示す。製造條件によって最強線 d 値は 8.0 ～ 8.6 Å 程度のバラツキが認められる。 Cu Kα .

*** は中間化合物 II の最強線と考えられる。

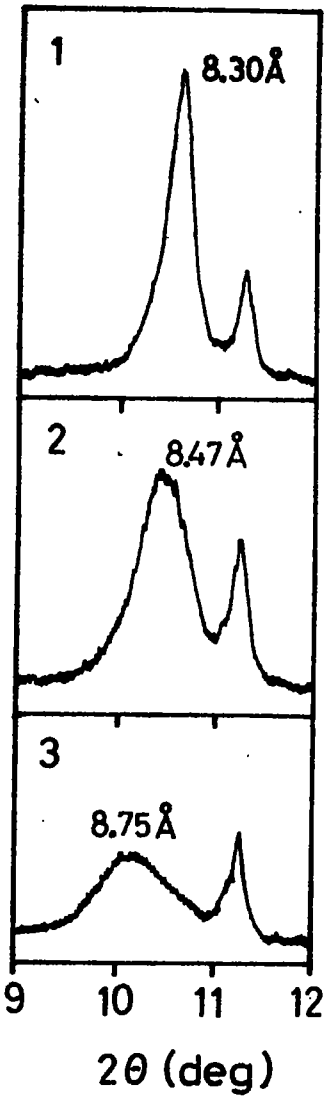
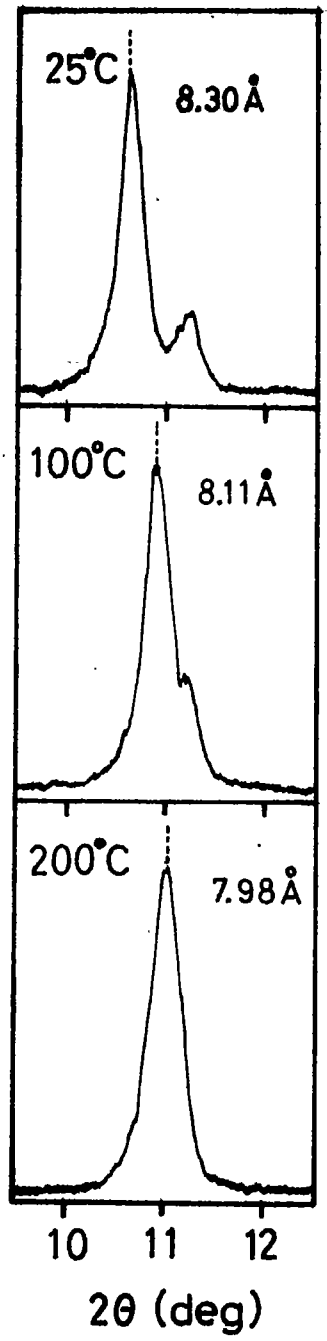
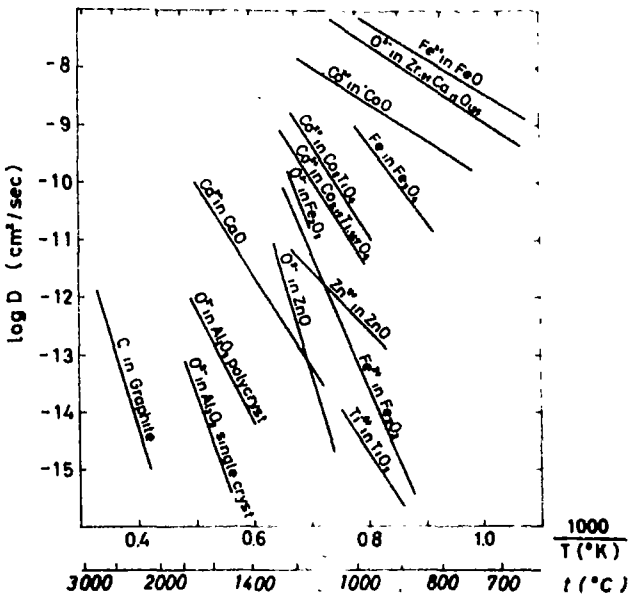


図 7　中間化合物 Ⅲ の吸湿変化(上)
CuKα，代表的試料(特長回折線の面間隔値，d=8.30 Å)を空気中に放置した際の回折図形の変化を示す．時間の経過と共に回折線はブロードとなり面間隔が増大し遂には無定形酸化バナジウムの回折図形となる．強度の変化しない回折線(d=7.83 Å)は中間化合物 Ⅱ のものである．

図 8　加熱による中間化合物 Ⅲ の特長回折線の移動(下)
CuKα，代表的試料について高温X線回折計で測定した．





W. D. Kingery et al.

2-2 摩砕による金属酸化物の構造変化[1)]

機械的摩砕による固態物質の微構造の変化に関しては，粘土鉱物や黒鉛など2次元構造をとる物質についての多くの研究[2)]がある．

しかしながら3次元構造をもつ一般の無機化合物に関する研究は少なく，炭酸カルシウムの構造変化 γ-Fe_2O_3 の相転移黄色PbOから赤色PbOへの相転移などが行われている[3~5)]．ここでは粉末固相反応の原料となる数種の金属酸化物について，機械的摩砕に伴う構造と諸物性の変化を主として粒子形態，平均粒径，粉末粒子の内部歪（格子不整），無定形化，相転移および化学変化，表面活性などについて測定しいくつかの新しい知見を得た．表1は摩砕によって生ずる粉末の構造変化についてまとめたものである．

表1 摩砕による粉末の微構造の変化

変化の現象	X線回折図形の変化	利用したその他の測定手段
平均粒径の減少	回折線巾の拡大	電子顕微鏡
粒子の格子不整（内部歪）の増大	回折線巾の角度依存性の増加	
微結晶の配向，特定結晶面の乱れ	特定回折線の強度変化	
粒子の形態変化	直接には検出不能	電子顕微鏡
非晶質（無定形）化，結晶化度の低下	積分強度の低下，バックグラウンドの増加	
粒子の表面構造の変化	殆んど測定不能	BET吸着法
相転移および化学組成の変化	回折図形の変化	
不純物の混入	相当量の結晶性物質の混入以外は検出不能	蛍光X線分析法

摩砕には石川式カキマゼ擂潰機AGA型を用いた．粉末の摩砕効果に影響する因子としては，装置の構造形式，試料の種類および採取量，摩砕時間，摩砕時の雰囲気，添加剤などが考えられる．図1はルチル型 TiO_2 について，試料の量，乳鉢の種類等を変えて，それぞれ48時間摩砕してその効果を比較したものである．図から TiO_2 には焼結アルミナ乳鉢を用い，乾式で摩砕するのが効果を明らかにするために有利であることがわかる．そこでルチル型 TiO_2 の摩砕には3.0gの試料を用い焼結アルミナ乳鉢で乾式摩砕し，定時間毎に0.3g程度を採取して試料とした．その他試料については3.0～10.0gの間の適当な量を用い一定條件で実験を行った．なおルチル型 TiO_2 の96時間摩砕試料について蛍光X線分析法で調べた結果では，乳鉢からの酸化アルミニウム

の混入は TiO_2 の 1 % 以下であった。

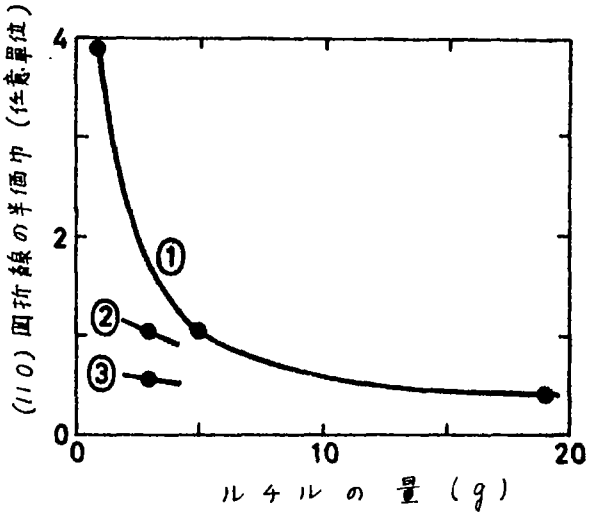


図 1　試料（ルチル）の摩砕効果

ルチルの量，乳鉢の種類等をかえて，それぞれ 48 時間摩砕したものについての結果を示した。①：焼結アルミナ乳鉢使用，乾式摩砕，②：メノウ乳鉢使用，乾式摩砕，③：焼結アルミナ乳鉢使用，湿式摩砕。

また機械的に摩砕した粉末が溶解性その他の物性の点で通常の粉末と比べ著しく異なっており，また化学的にも活性であることは当然予想されることである。機械的摩砕によって固相反応が促進される事例については 3-1，3-2，3-5，等で述べる。

2-2-1　アナターゼ型酸化チタン（IV）の摩砕

酸化チタン（IV）には高温安定型のルチル型，低温安定型のアナターゼ型および天然だけに産出するブルッカイト型とが存在する。ルチル型酸化チタンは優秀な白色顔料として大量に使用されており，工業的には硫酸法によってまずアナターゼ型酸化チタンとしこれを高温に加熱してルチル型を得ている。アナターゼ型からルチル型への相転移はいわゆる再編型の転移で一般には高温度で長時間加熱する必要があり，またアナターゼ型酸化チタンの製造條件によって転移温度が著しく異ることが知られている。ここでは機械的摩砕によってアナターゼ型酸化チタンが相転移を起すことを見出し，その他の粉末特性にも変化を生ずることを述べる。

試料Aは硫酸法アナターゼ型 TiO_2 で市販品（石原産業KK製）を用いた。試料Bは $TiCl_4$ の溶液加水分解で製造したアナターゼ型 TiO_2 で，$TiCl_4$ 500g を水 2ℓ に溶解後 80°C 以上で加水分解したものを，650°C で 1 時間加熱して結晶生長させた。試料Cは B に 5 mol% の ZnO を混合したものである。

摩砕による結晶性と分散性の変化

一般に，試料粉末の粒径が減少するにつれ，回折線の幅が拡大する。また試料中の無定形部分の増加とともに，回折線の強度の低下と，バックグラウンドの増大が認められる。図 2 で，各試料とも摩砕前は結晶性が良好であるが，摩砕の経過とともに，アナターゼ型 TiO_2 の特徴回折線（$2\theta = 25.5°$）の強度が低下し，バックグラウンドが増大する。試料 A は 96 時間の摩砕によってほとんど無定型化するが，試料 B では無定形化と同時にルチル相への転移がおこり，96 時間摩砕した試料では 30 % 以上のルチル相をふくむ。しかるに，試料 C は摩砕効果が著しくはあらわれず，ルチル相も認められず，これは試料を加熱した場合とは全く反対の現象である（図 5 参照）。なお，アナターゼ型 TiO_2 では高角度の回折線強度が弱いため，粒子の格子不整を求めるのは実験的に困難である。

また図 3 は摩砕前後における試料 B の電子顕微鏡写真であるが，摩砕の前後で形態，粒径にはさほどの変化が認められず，分散性だけがよくなっている。

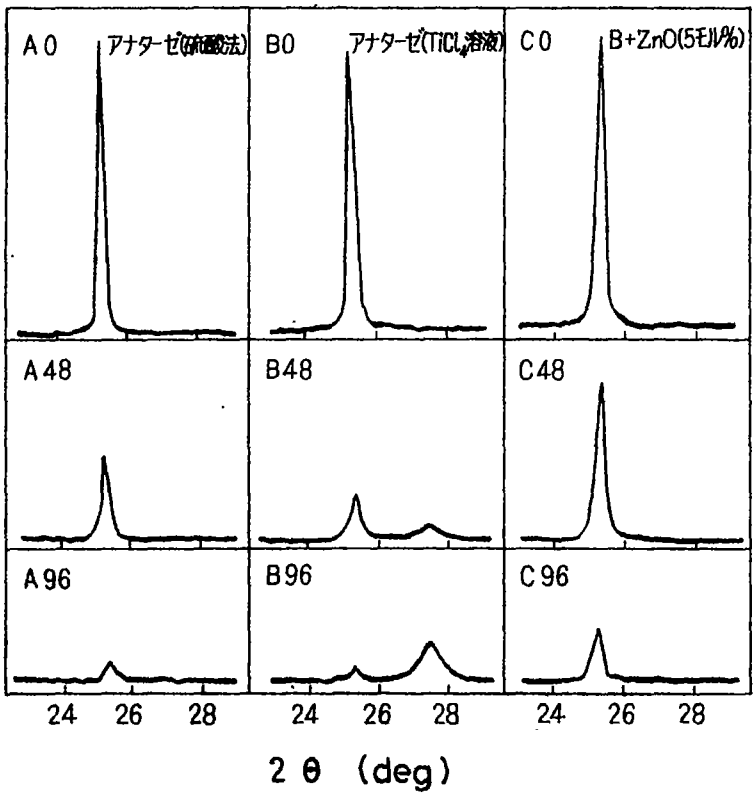
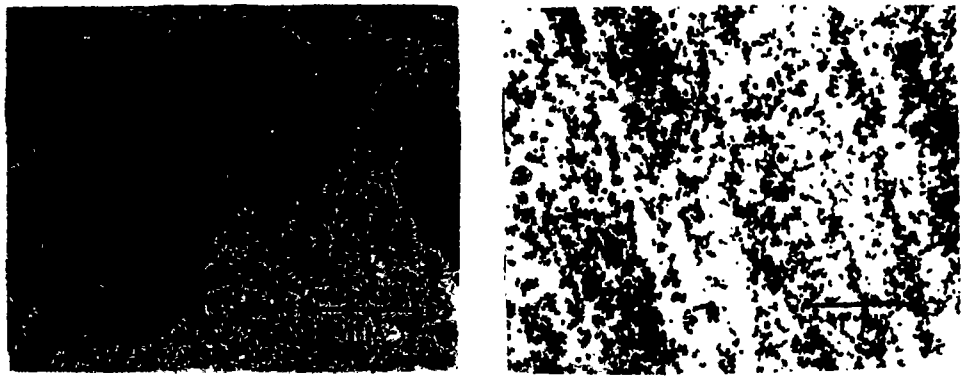


図 2 アナターゼ型 TiO_2 の摩砕による回折図形の変化

A, B, C はそれぞれ試料 A, B および C を使用し，添字は摩砕時間を示す。

アナターゼの最強回折線は $2\theta = 25.5°$ に，ルチルのは 27.5° にあらわれる。CuKα



B 0　　B 96

図 3　アナターゼ型 TiO_2 の摩砕前後の電子顕微鏡写真

いずれも試料 B についての写真で，96 時間摩砕したものは摩砕前にくらべ，粒径，形状には大差がないが分散性が向上している。

摩砕による結晶化度の変化と相転移

機械的摩砕によって，各試料の X 線回折図形は図 2 に示す変化を生じた。ここでは，これらの試料中の結晶性部分と無定形部分との定量をつぎの方法によって行なった*（図 4）。本報ではほとんど同一成分の物質の結晶化の状況を比較するのであるから，便宜的につぎの方法で結晶性部分（ルチルとアナターゼ）と無定形部分の定量を行った。すなわち，この際アナターゼおよびルチルの結晶部分の量の比率は，同じ条件で測定した純アナターゼおよび純ルチルの最強回折線（CuKα 線に対してそれぞれ $2\theta = 25.5°$ および $27.5°$）の積分強度比で示した。また，無定形部分の量の比率は，上記の方法で測定したアナターゼと，ルチルの量を 100% から差引いた値をとった。ただし試料 C については，ZnO の存在を無視した。摩砕の経過とともにバックグラウンドが高くなっており，この変化を測定して無定形部分の増加量を求めることもできるわけであるが，測定精度は上記の方法に比べかなり劣ると考えられる。

---

* 有機高分子物質については，無定形部分を基準として，それが結晶性部分へ転化することを基として，結晶化度を求めることが知られており[6]，回折線の強度と補正したバックグラウンドの強さの比から求めたこの値が，機械的および物理化学的性質と関連があることがわかっている。この方法は，ゴムやガラスのように完全な無定形試の得られない場合には不適当である。また結晶性部分を基準として結晶化度を求めることは，同一物質の完全な結晶性試料が得られない場合には適当でない。

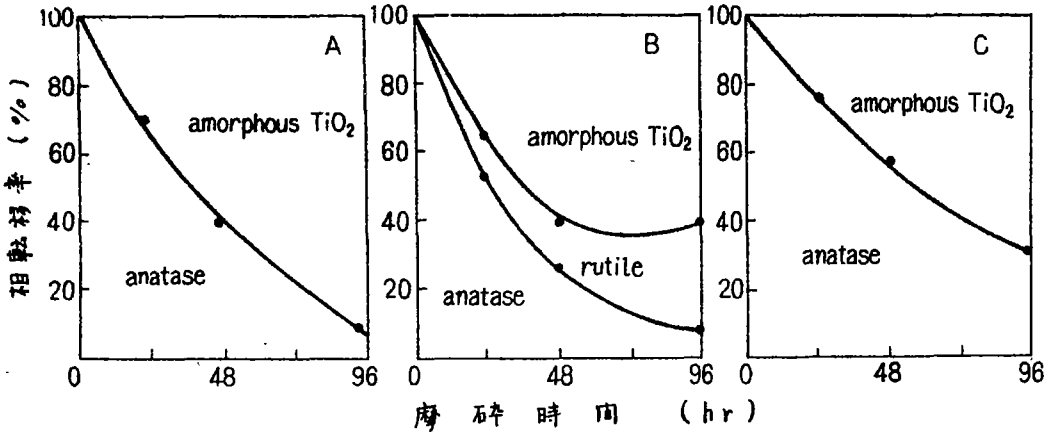


図 4　摩砕時間とアナターゼ型 TiO_2 の相転移との関係

A, B, C はそれぞれ前記のものに対応する

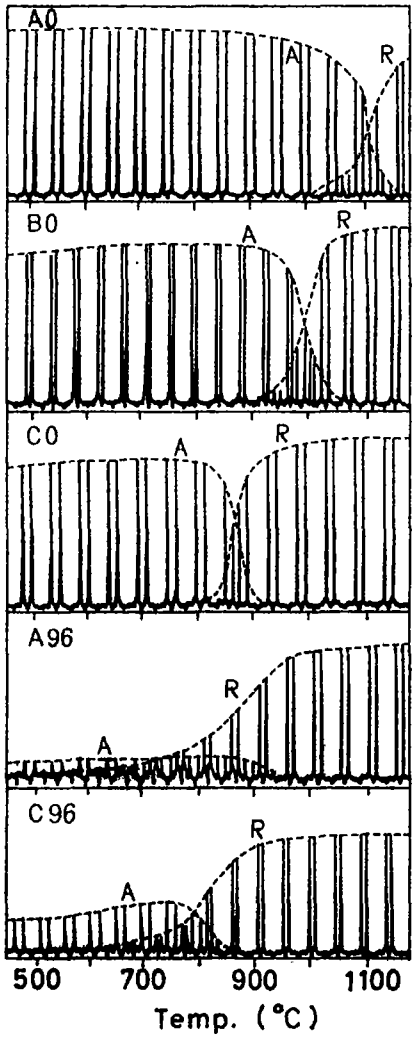


図 5　アナターゼ型 TiO_2 の昇温 X線回折図形

A, B, C はそれぞれ試料名を，添字は摩砕時間を示す。また図中の A，R はアナターゼおよびルチルをあらわす。

CuKα，走査角度；$2\theta = 24.5° \sim 28°$；昇温速度：10°C/min

摩砕による転移点の変化

摩砕前後の各試料について，高温X線回折計を用いて加熱による構造変化をしらべた結果を図5に示す。図からつぎのことがわかる。$TiCl_4$からつくったアナターゼは，硫酸法アナターゼにくらべはるかに低温度の焼成でルチル化することが知られているが，摩砕工程だけで，$TiCl_4$からのアナターゼがルチルに転移し，硫酸法アナターゼは無定形化するということは注目に値する。鉱化剤としてZnOを添加したものは，純粋のものにくらべ転移点が著しく降下していること，摩砕試料はこれよりもさらに低温で転移することなどの経過が明らかである。加熱時に鉱化剤として有効なZnOが，摩砕時に反対の効果をあらわすのは，おそらくZnOが潤滑剤として働くためであると思われる。アナターゼ型TiO_2の回折線の半価幅が摩砕の進行とは関係なく，ほとんど一定であり，この点後述のルチル型の場合と異なっているが，これは準安定構造のアナターゼ型が摩砕によって比較的容易に無定形，またはルチル型に移行することを示している。

2-2-2 ルチル型酸化チタン(Ⅳ)の摩砕

ルチル型酸化チタンはアナターゼ型酸化チタンと同様正方晶系に属し，Ti^{4+}イオンは6配位，O^{2-}イオンは3配位をとる3次元構造の安定な化合物である。ここでは強力な機械的摩砕によって，ルチル型酸化チタン粉末粒子に生ずる微構造の変化について述べる。

使用したルチル型酸化チタンは石原産業KKの高純度TiO_2である。

摩砕によるX線図形と形態の変化

図7は摩砕の度合とルチル型TiO_2のX線回折図形の変化の状況を示したもので，摩砕の経過とともに，高角度の回折線の幅の拡大が目立ち，粒子の格子不整が増大することを示している。電子顕微鏡写真（図8）では，ルチルは摩砕の前後で粒子の見かけの大きさにはほとんど差が認められず，BET吸着法で測定した比表面積はR0で6.5 m^2/g，R48では8.9 m^2/gであった。

摩砕による粒径と格子不整の変化

X線回折線の半価幅およびその角度依存性を測定して，摩砕過程における結晶粉末の粒径の減少と，格子不整の増加の様子を知ることができる。*

---

* 回折線の半価幅の測定値から，結晶の格子不整を微結晶の大きさと分離して求めることは，金属関係では古くから知られていたが[7]，X線回折計で回折線のプロフィルを正確に測定できるようになったので，他の分野でも利用されるようになった[8]。

微結晶の大きさDと回折線の半価幅βとの間には次の関係が知られている。

$$\beta = \frac{K\lambda}{D\cos\theta} \quad \text{-------} (1)$$

ここでK：定数，λ：使用したX線の波長，θ：回折角である。

他方組織の成分濃度が局部的に不均一であるとか，結晶内に歪をもっている材料では格子定数の値が一定でないために回折線の幅が拡大する。この効果は Bragg の式から導かれる次式で示される。

$$\Delta\theta = -\frac{\Delta d}{d}\cdot\frac{\sin\theta}{\cos\theta} \qquad \cdots\cdots (2)$$

(2) 式は回折線の面間隔の変動すなわち結晶の内部歪 $\Delta d/d$ に対する回折線位置の微小変化 $\Delta\theta$ の関係をあらわしている。そこでこの格子不整によって生ずる回折線の半価幅の増大 β' とおき

$$\beta' = k\Delta\theta \qquad \cdots\cdots (3)$$

とすれば，実測した回折線の半価幅 B と，同じ角度における良好な結晶についての半価幅 B_0 と，微結晶の粒径および粒子の格子不整に基く半価幅 β および β' の間には次の関係が成立する。

$$\beta + \beta' = \sqrt{B^2 - B_0^2} \qquad \cdots\cdots (4)$$

そこで各回折線の実測値から得た $(\beta+\beta')\cos\theta$ （縦軸）の値を $\sin\theta$ （横軸）に対して点綴し，この値が $\sin\theta$ と共に増加するなら結晶は格子不整をもっていると見なされ，その傾斜が格子不整に，$\sin\theta = 0$ における切片の値が粒径に対応する（図6）。

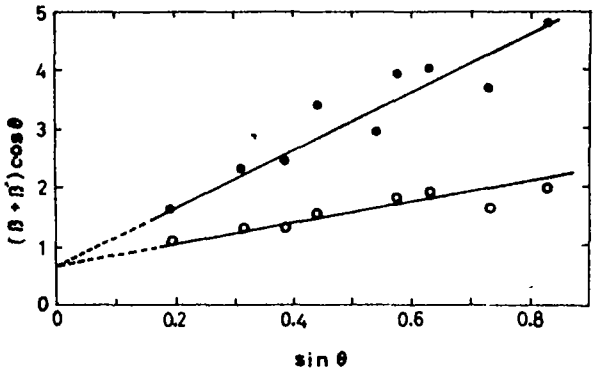


図 6　$(\beta+\beta)\cos\theta \sim \sin\theta$ 点綴の例

しかし，β および β' の測定にかなりの実験誤差を伴うから，回折図形の記録条件の選定には相当の注意を必要とする。ここでは CuKα を用い各試料について scanning speed 1/4°min，chart speed 4/3 cm/min の條件で $2\theta = 20 \sim 150°$ の範囲を走査し，それぞれ各 10 本の主要回折線について半価幅を測定した。この際 Kα1，Kα2 2重線は Rachinger の方法で分離した。[9] なお B_0 は同じ条件で測定した結晶性のよい Si の図形から求めた。以上の議論は結晶内の化学結合が方向性のある結晶にはそのまま適用することは出来ない。またフーリエ級数を用いて正確なラインプロフィルを知る方法[10]があるが計算が繁雑である。

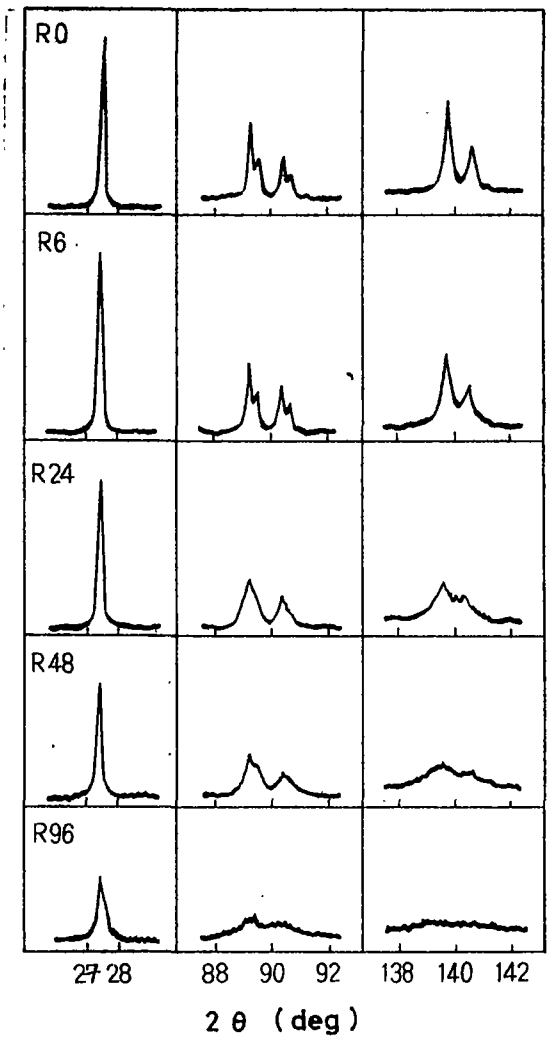


図 7　ルチル型 TiO_2 の摩砕による X線回折図形の変化

R はルチル型 TiO_2 を，添字は摩砕時間を示す．Cu Kα 使用．

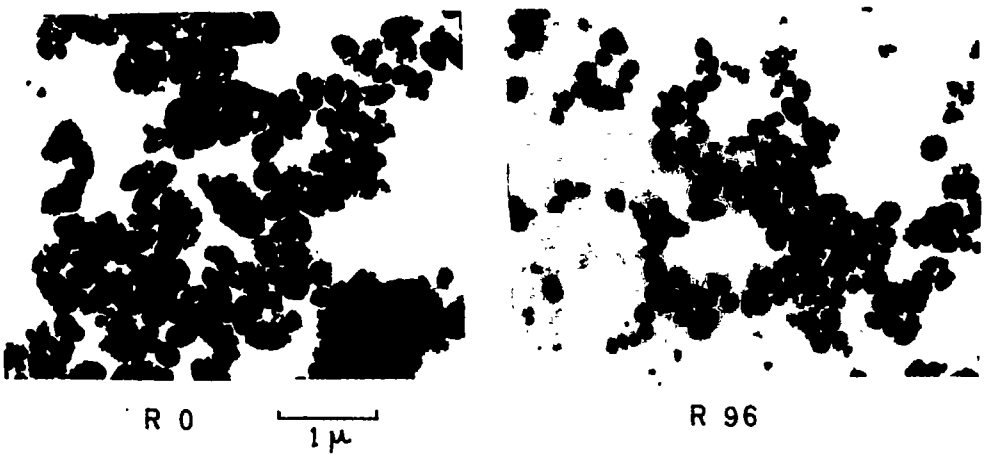


図 8　ルチル型 TiO_2 の摩砕前後の電子顕微鏡写真

記号，添字は前記のものに準ずる．

摩砕過程で生ずる粒径と格子不整の変化をルチル型 TiO_2 および ZnO 粉末について調べた結果を図 9 に示す．

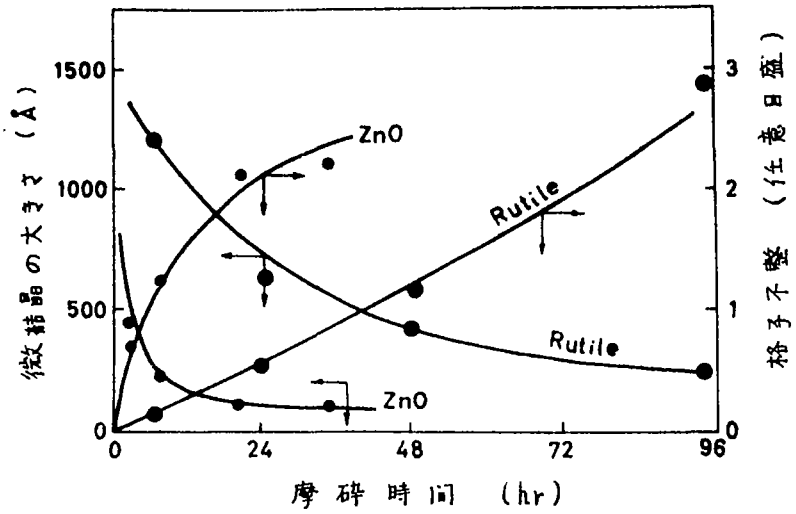


図 9　摩砕過程におけるルチル型 TiO_2 および ZnO 粉末の粒径と格子不整の変化

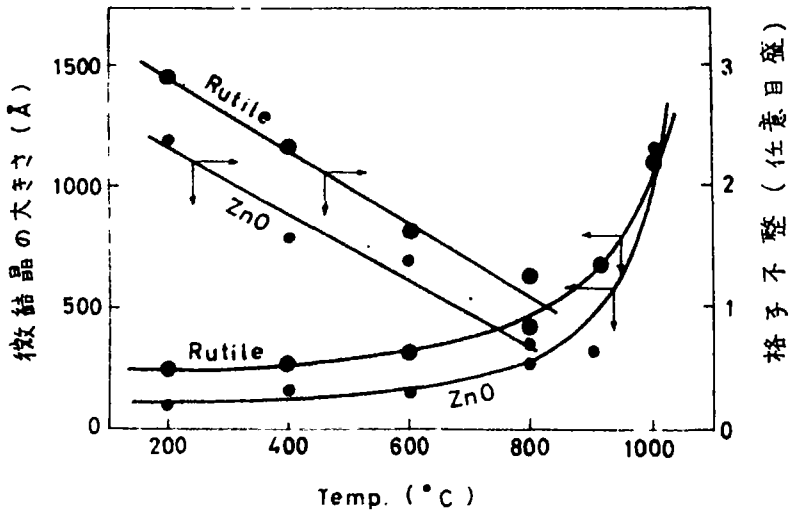


図 10　熱処理によるルチル型 TiO_2 および ZnO 粉末の粉子成長と格子不整の回復

摩砕試料の熱処理による粒子生長と格子不整の回復

図10は96時間摩砕したルチル型 TiO_2 および36時間摩砕した ZnO を，電気炉で200°Cおきにそれぞれ1時間熱処理したものの，微結晶の大きさと，格子不整をX線回折図形から求めた結果である。ここで格子不整の回復はかなり低温から徐々に進行すること，および粒子の生長は900°C以上の高温で著しいことなどが明らかである。

格子不整の回復と粒径の増大が平行関係にないことは，前者が bulk 中だけでのイオンまたは原子の移動に基くと考えられるのに反し，後者は粉末粒子相互の拡散，焼結を必要とするためであると思われる。

2-2-3 酸化亜鉛の摩砕

酸化亜鉛は六方晶系のウルツ鉱型の化合物で，Zn^{2+} イオンおよび O^{2-} イオンは何れも4配位をとる。ZnO は割合に硬度が小さく，TiO_2 に比べて摩砕による変化を受け易いと考えられる。

試料としては和光純薬KK特級試薬を用い，TiO_2 と同様の手法で求めた ZnO の形態と構造の変化を図11，12および図9に示す。これらの図から，ZnO でもルチル型 TiO_2 の場合とほぼ同様の傾向が認められるが，電子顕微鏡的には摩砕によって粒子が著しく細かくなっていることがわかる。

また図10は36時間摩砕した ZnO を電気炉で200°Cおきに1時間ずつ熱処理したものの結果であるが，ルチル型 TiO_2 の場合と同様の傾向が認められる。

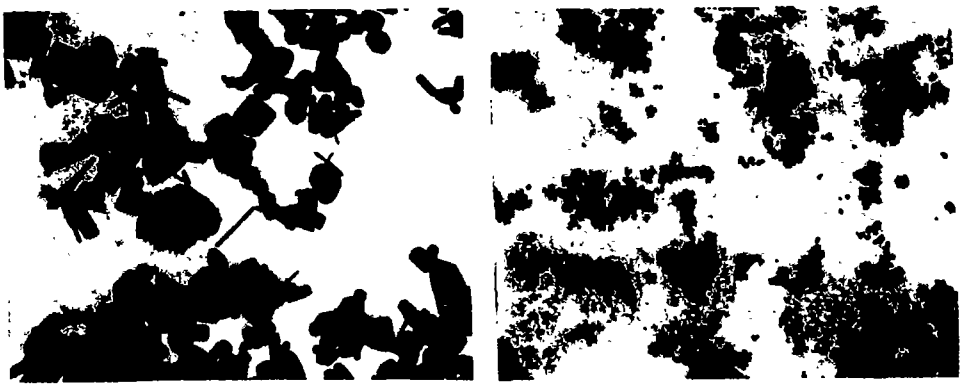


図 11　ZnO の摩砕前後の電子顕微鏡写真

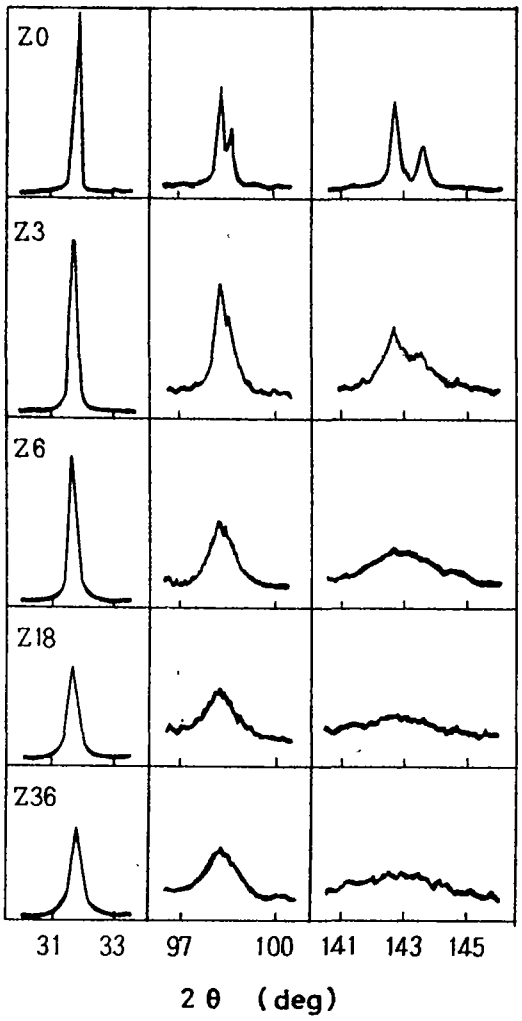


図 12 ZnO の摩砕による X線回折図形の変化

Z は ZnO を，添字は摩砕時間を示す．CuKα 線使用．図7 と共に，摩砕時間が増加するに従い高角度の回折線の幅の拡大が著しい．

2-2-4 酸化コバルト（II）の摩砕

コバルトの酸化物には，コバルトの塩類と空気中で熱分解して得られるマグネタイト構造の Co_3O_4 と Co_3O_4 を 900°～1000°C に加熱してできる岩塩構造の CoO とがある．ここでは CoO を空気中で摩砕した際に生ずる粉末の構造変化を調べた．

試料は関東化学 KK 特級シュウ酸コバルト（II）を酸化雰囲気の電気炉で 550°C に1時間バイ焼して Co_3O_4 とし，さらに 1000°C で1時間加熱して CoO としたものを用いた．

摩砕による形態と構造の変化

ルチル型 TiO_2 や ZnO の場合と同様の手法で求めた酸化コバルトの構造変化を図13，図14および図15に示す．これらの図からいきのことがわかる．空気中での摩砕によって CoO はかなりの部分が Co_3O_4 に酸化され，一部分は無定型化する．しかしながら TiO_2 と混合摩砕すると Co_3O_4 を生成せず非晶質化が著しい．X線的に測定した平均粒径と格子不整は混合摩砕した CoO と単独摩砕したものとの間で大差はなく，24時間以上摩砕しても変化がない．電子顕微鏡でみると，摩砕前の CoO の粒径は 1～5 μ であるが，24時間の摩砕によって 0.05 μ 程度と著しく細かくなる．

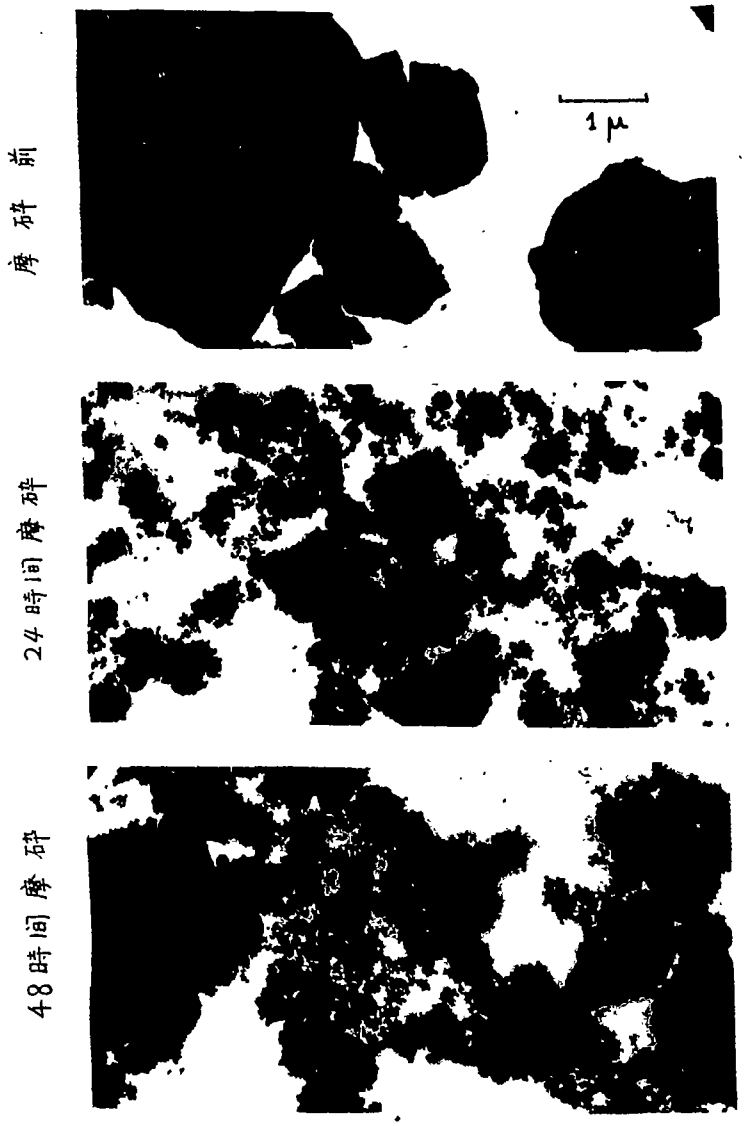


図 13　摩砕に伴う酸化コバルト（II）の形態変化

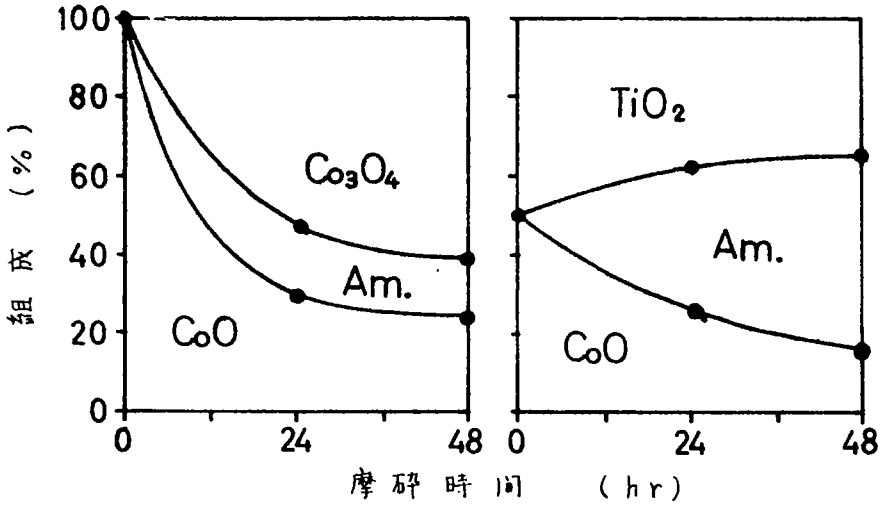


図14　摩砕による CoO の酸化と非晶質化，

空気中，左は CoO だけを摩砕した場合，右は CoO と TiO_2 との等，モル混合物を摩砕した場合，Am は非晶質をあらわす．

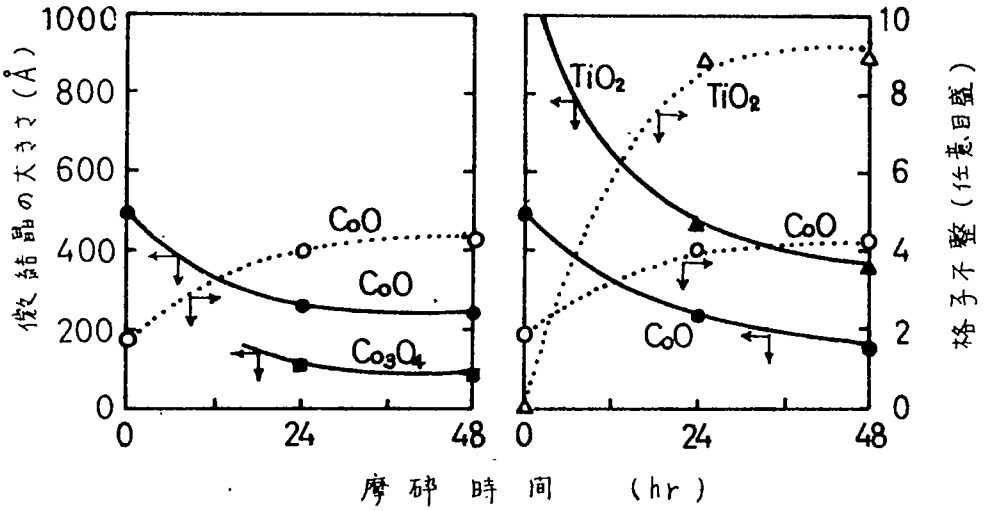
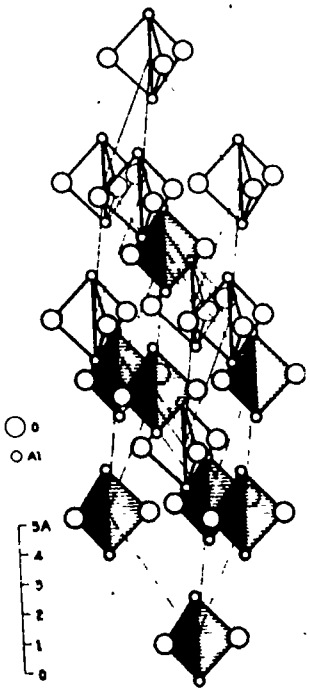


図15　摩砕による粒径と格子不整の変化

左右の図はそれぞれ図14のそれに対応する．



Corundum

2-3 加熱による金属酸化物の構造変化

金属酸化物粉末を加熱すると熱膨脹，融解，蒸発，昇華，粒子生長，格子不整の回復，焼結，相転移などの物理的変化や酸化・還元などの化学的熱変化を生ずる．ここではバナジウム酸化物，コバルト酸化物およびジルコニアについて加熱に伴う微構造の変化を測定して新しい知見を得た．

高温X線回折計によればデイラトメーターなど他の手段による場合のようにマクロな物体の熱膨脹を測定するものではなく，多結晶質の試料について各結晶軸方向の格子定数の温度変化を正確に測定することができる．ここでは工業触媒として重要な V_2O_5 や耐熱材料として使用されているジルコニアの異方性熱膨脹を測定し，また Co_3O_4 の加熱・熱分解に伴う異常熱膨脹・収縮を研究した．

また原子価の異なるいくつかの酸化物が存在する金属酸化物では，それぞれの化合物の安定性が温度と雰囲気の酸素分圧とによって著しく異なり，さらにそれらの化合物の酸化・還元の速度も試料粉末の活性によって非常に差があることが多い．かかる現象は Fe^{2+} と Fe^{3+} イオンとの関係するフェライトの製造工程などで常に問題となる重要なことがらであるが，ここではコバルト酸化物について粉末の製造履歴と酸化・還元特性との関連をしらべた．

2-3-1 バナジウム酸化物の熱膨脹[1)]

ここでは高温X線回折計で V_2O_5 および V_2O_3 の各軸方向の熱膨脹を測定した．

格子定数の温度変化の精密な測定には，高温X線回折装置の設計・工作とその調整が優秀であることと，測定すべき回折線と測定記録の条件の選択が適当であることが必要である．面間隔の測定精度を向上させるには，なるべく大きい回折角を選んで測定することが望ましいが*，一般に高角度では回折強度が弱く，結晶性が悪い場合にはピークの位置を判定できず，また複雑な化合物では指数を配当することが困難であるから，測定できる範囲で高角度の適当な回折線を選択する必要がある．

---

* Braggの式 $2d\sin\theta = n\lambda$ から得られる次式から明らかなように d の微少変化に対して θ の変化を大きくするには 2θ が $180°$ に近い回折線を選択するのが有利である．

$$\frac{\Delta\theta}{\Delta d} = -\frac{1}{d}\tan\theta$$

V_2O_5 の結晶構造は単結晶について解析されており，斜方晶系，D_{2h}^{13} - P_{mmm} に属し，$a_0 = 11.519$ Å，$b_0 = 4.373$ Å，$c_0 = 3.564$ Å，Z = 2 で[2]，c 軸方向の V－O 結合が他の方向の結合に比べて弱く，へき開性を示すことが知られている。

図 1 および 図 2 の結果は V_2O_5 の結晶構造から予期されるものであって，加熱に伴う c 軸方向の結合力の著しい低下が V_2O_5 の酸化触媒としての活性に対応していると考えられる。

また V_2O_3 はコランダム構造の化合物（$a_0 = 4.952$ Å，$c_0 = 14.002$ Å[3]）で，V_2O_5 と同様の手法で測定した格子定数の温度変化を図 3 に示す。

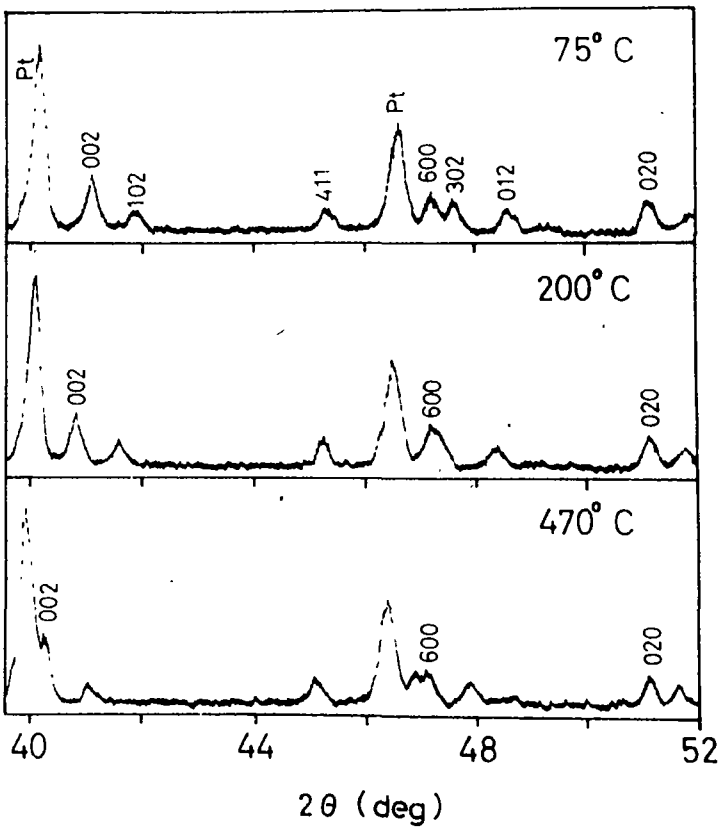


図 1　各温度における V_2O_5 の X 線回折図形
CuKα

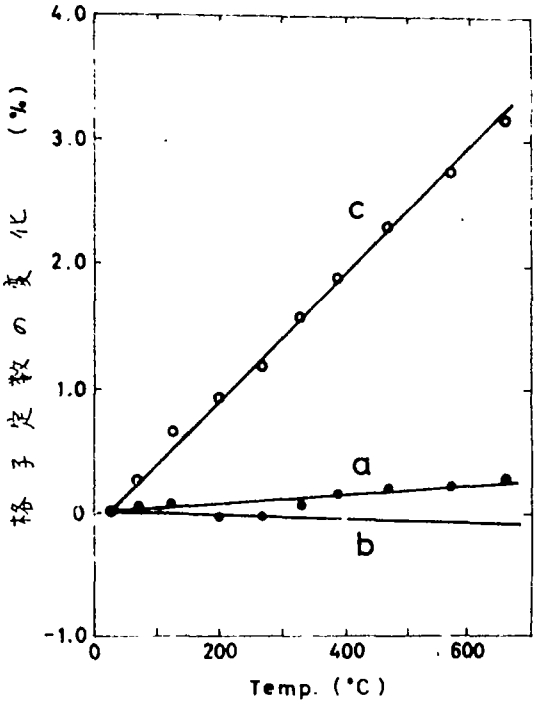
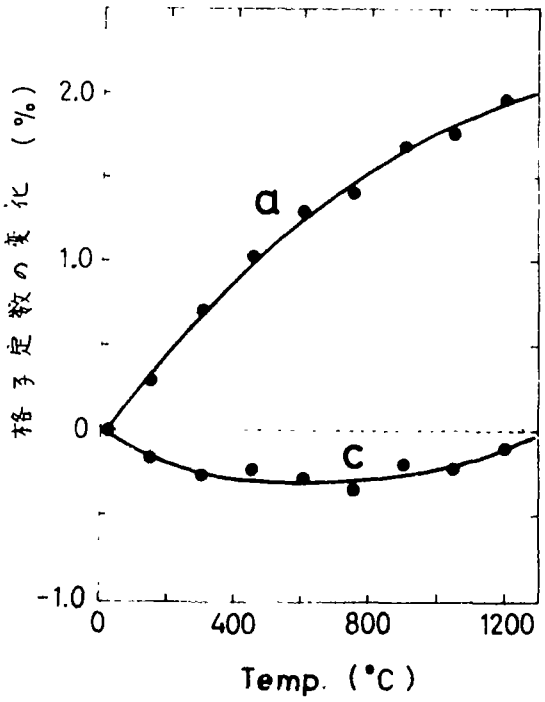


図 2 V_2O_5 の熱膨脹

(002), (600) および (020) 回折線の移動から求めた。

図 3 V_2O_3 の熱膨脹

(110) および (014) 回折線の移動から求めた。測定は水素ガス中で行った。



2-3-2 酸化コバルトの加熱変化[4)]

コバルト，鉄，マンガン，鉛，ハナジウム，銅などにみられる種々の酸化物のそれぞれの安定性は温度と酸素分圧とによって著しい差があり，一般には温度の上昇とともに低級の酸化物が安定になる。図4はコバルトおよびマンガンの酸化物の平衡酸素分圧を示したもの[5)]，これからみても高温程低級の酸化物が安定であることがわかる。

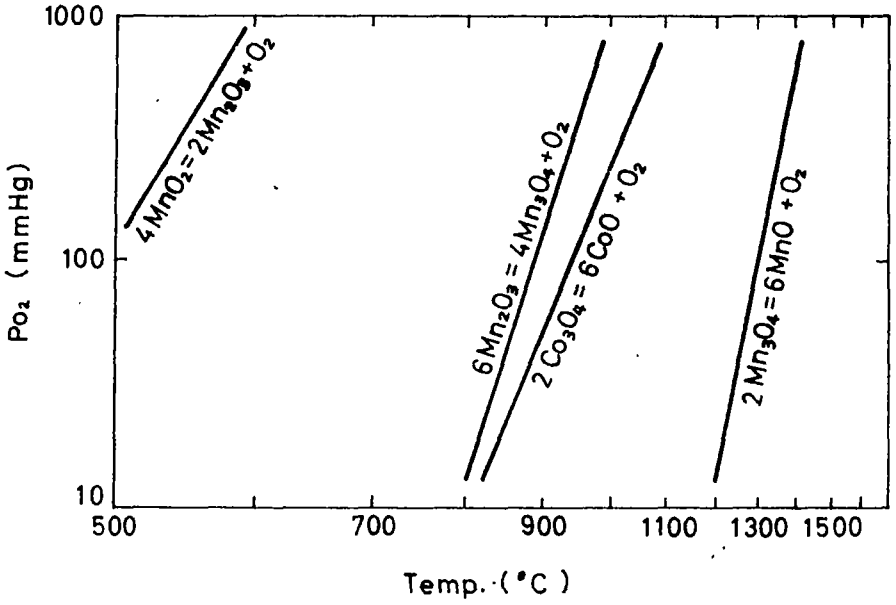


図4　酸化コバルトと酸化マンガンの平衡酸素分圧[5)]

しかしながら常温で安定に存在する低級の酸化物が，空気中で加熱すると比較的低温度で一旦高級の酸化物になり，さらに高温度では熱分解して再び低級の酸化物を生ずる場合が多い。空気中で低級酸化物を加熱する際における酸化では粉末の製造履歴や充填度などに影響され，高温度で熱分解して得た粉末は空気中などで製造されたものに比べ遥かに安定である。

かかる事実は或温度で熱力学的に不安定な化合物でも，その温度での酸化および還元の反応速度がおそい場合には見かけ上安定に存在しうることのあることを示している。比較的低温度でのこれら酸化物の酸化還元については系統的な研究はあまりなされていない。

使用した試料は関東化学特級試薬シュウ酸コバルト(II)を酸化雰囲気の電気炉で550°で1時間ハイ焼して得たCo_3O_4，およびこれをさらに1000°Cで1時間加熱して得たCoOである。CoOとCo_3O_4の加熱に伴う酸化還元

の状況をX線的に調べた結果を図5に示す。

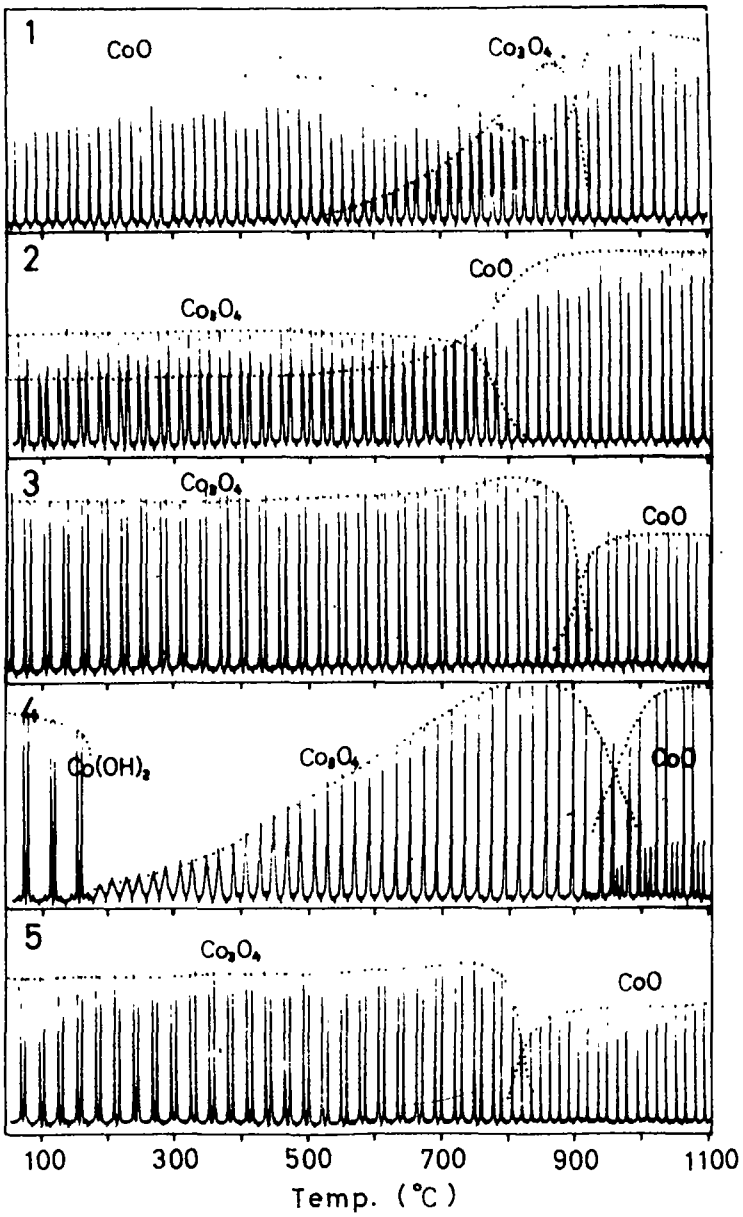


図5　酸化コバルトの昇温X線回折図形

CoKα，昇温速度：5°C/min

1　：　CoO（結晶性良好），空気中.

2　：　CoO と Co_3O_4 との混合物，N_2 ガス中.

3　：　Co_3O_4，空気中.

4　：　$Co(OH)_2$，空気中.

5　：　Co_3O_4 に 5 wt% の Li_2O を添加，空気中.

1は前述のCoOを空気中で，2はCoOとCo_3O_4との混合物を高純度窒素中で，3はCo_3O_4を空気中で，4は$Co(OH)_2$*を空気中で，5はCo_3O_4に5 wt%のLi_2Oを添加して空気中で加熱した際のX線回折図形の変化を示したものである．

図からつぎのことがわかる．1) CoOを空気中で加熱すると一旦Co_3O_4に酸化されるがこれは試料によって著しい差が認められる．高温度（1000°C以上）で焼成したCoOは粒子が大きく（2-2図13），不活性であるが，活性なCoOでは遥かに低温度でCo_3O_4への酸化がおこり，4では約200°Cで$Co(OH)_2$が分解し，生成したCoOは直ちに酸化されてCoOの回折線は現れない．2) 空気中でのCo_3O_4の分解温度は1，3，4ともほぼ一致しており，酸素分圧の少ない2ではこれよりも約100°C低い．3) Li_2Oの添加によってこの分解温度は低下する（ただしCoOとTiO_2との混合物ではLi_2Oの添加によって$CoTiO_3$の生成が促進されるが，Co_3O_4の熱分解は促進されない（3-2図8）．4) CoOを空気中で摩砕すると酸化されてCo_3O_4を生ずる（2-2図14）．

これらの事実は900°C以上の温度ではCoOが安定型で，それ以下ではCo_3O_4が安定型であり，また活性なCoOほどより低温度でCo_3O_4へ酸化され易いことを示している．

同様の現象が酸化銅（3-4参照），酸化鉛その他の酸化物に認められる．

コバルトII塩類を空気中で熱分解すると，分解で生じた活性なCoOは直ちに酸化されてCo_3O_4となるが，分解の様相はその陰イオンによってかなり異なり，塩化物と硫酸塩とは分解温度と生成酸化物の結晶生長速度の点で著しい特色をもっている．図6にコバルトII塩類の昇温X線回折図形を示す．**

図からつぎのことがわかる．1) 300°～800°CでCo_3O_4が生成し，この温度領域でCoOの回折線は認められない（空気中では熱分解で生ずる活性なCoOが直ちに酸化されるためであると考えられる．$Co(OH)_2$でも同様の現象がみられる（図5-4）．2) 硫酸塩は極めて安定で，800°CではじめてCo_3O_4になる．3) 各塩類の熱分解で生ずるCo_3O_4は何れも温度の上昇とともに結晶性が向上する．塩化物ではCo_3O_4の生成温度は他の塩類と大差ないがその生長速度は著しく速い．4) 900°～1000°C以上ではCo_3O_4は分解してCoOを生成するがその分解温度には大差がない．

---

* 酸素の供給を断った状況で$Co(NO_3)$の水溶液にアンモニア水を加えるとまず青色の沈澱$CoO \cdot H_2O$を生じ，これを加熱するとくすんだバラ色の沈澱として得られる．$Co(OH)_2$はCdI_2型の層状構造をとる．

** 昇温速度と走査角度範囲との関係で，図形には熱分解に伴ってまるすべての化合物の回折線があらわれるとは限らない．ここではCo_3O_4の生成状況に注目されたい．

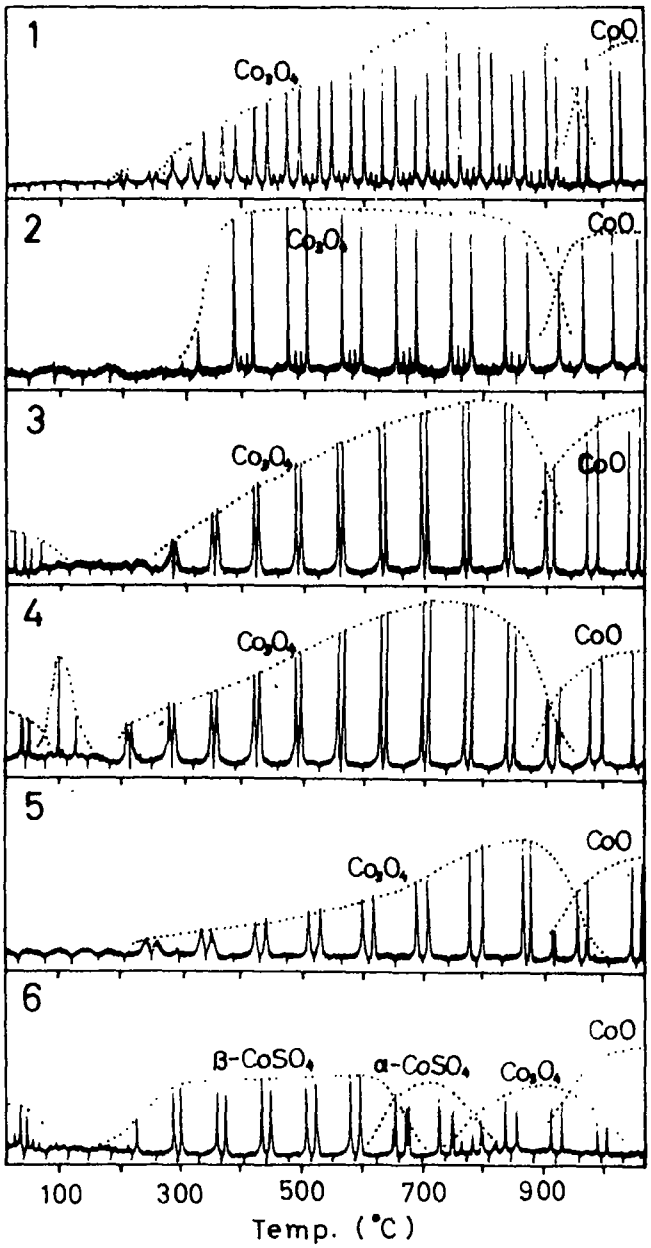


図 6　コバルト（II）塩類の昇温 X 線回折図形

CoKα，昇温速度：10° c/min，空気中

1：シュウ酸コバルト，$CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$

2：塩化コバルト，$CoCl_2 \cdot 6H_2O$

3：酢酸コバルト，$Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$

4：硝酸コバルト，$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

5：塩基性炭酸コバルト，$Co_5(CO_3)_2(OH)_6$

6：硫酸コバルト，$CoSO_4 \cdot 7H_2O$

CoO は食塩型，Co_3O_4 は Fe_3O_4 と同じ欠陥スピネル構造をとる．図 7 と図 8 は CoO と Co_3O_4 の格子定数の温度変化を高温X線回折計で測定したものであり，図 9 は Co_3O_4 を空気中で加熱した際に生ずる比容積の変化を図 7 および図 8 から算出したものである．図 8，図 9 から，Co_3O_4 が分解温度附近で著しく格子膨脹し，また熱分解に伴ってかなりの体積収縮を生ずることがわかる．かかる事実と固相反応性との関連については 3-2-3 で述べる．

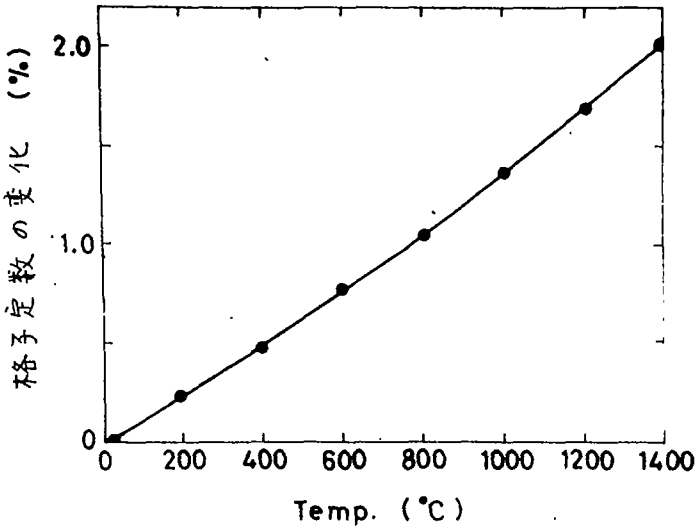
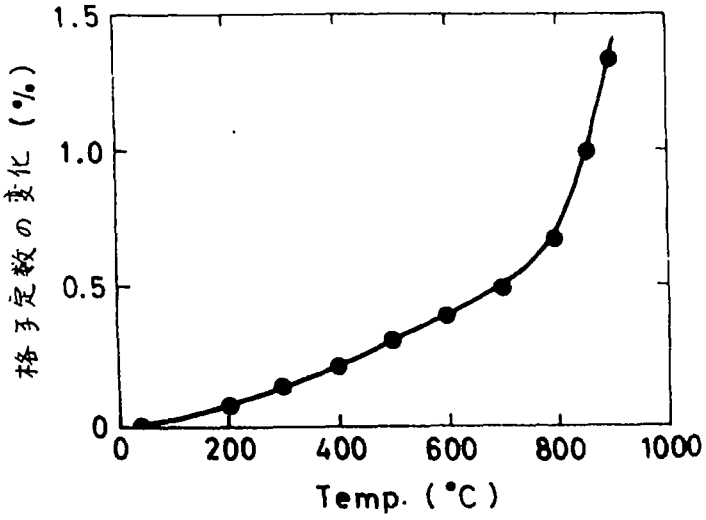


図 7　CoO の熱膨脹
(311) 回折線の移動から求めた．1000°C 以下の測定は窒素気流中で行った．
$a_{25°} = 4.26$ Å

図 8　Co_3O_4 の熱膨脹
(440) 回折線の移動から求めた．空気中．
$a_{25°} = 8.09$ Å



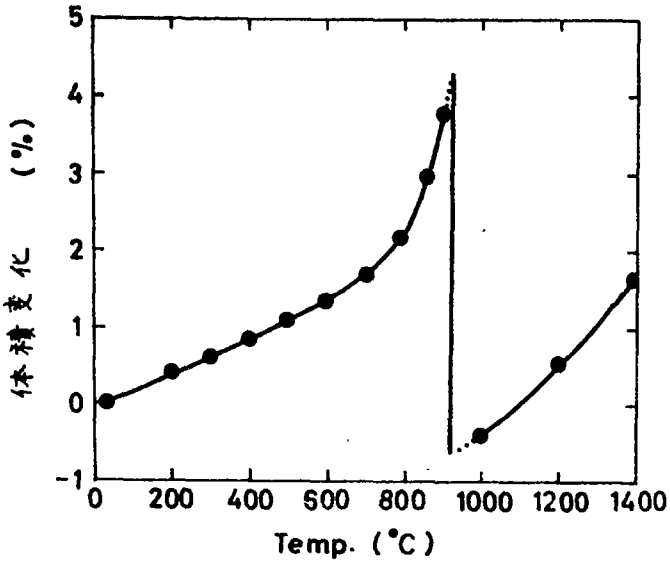


図 9　Co_3O_4 の加熱に伴う体積変化，空気中．

2-3-3 酸化ジルコニウムの熱膨脹[6]

ジルコニアは融点が高く（約2800°C），高温での蒸気圧が低く，熱伝導率が極めて小さく，高温で電気伝導性があり，耐蝕性に優れているなどの点から耐火材料や酸化物発熱体などとして工業的にも重要である．

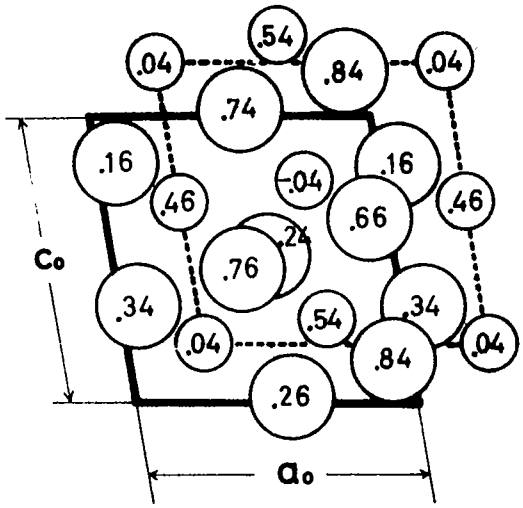
しかしながら純粋なZrO_2は低温型（単斜晶系）と高温型（正方晶系）の変態があり 1000°～1200°C で可逆的に相転移し（ヒステリシスが認められる）この際数%に及ぶ膨脹・収縮を生ずる．工業材料としてはかかる異常体積変化は好ましくないから，Y_2O_3やCaOなどを固溶させた立方晶系のいわゆる安定化ジルコニア（図10-3）として使用されている（3-5 参照）．

低温型ジルコニアは単結晶（baddeleyite）について結晶解析が行われかなり歪んだホタル石構造の単斜晶系に属する化合物（C_{2h}^{5}-P2 $a_0 = 5.1454$ Å，$b_0 = 5.2075$ Å，$c_0 = 5.3107$ Å，$\beta = 99°14'$ [7]；$a_0 = 5.15$ Å，$b_0 = 5.20$ Å，$c_0 = 5.31$ Å，$\beta = 99°28'$ [8]；$a_0 = 5.143$ Å，$b_0 = 5.204$ Å，$c_0 = 5.311$ Å，$\beta = 99°15'$ [9]）であることが知られている（図10-1）．

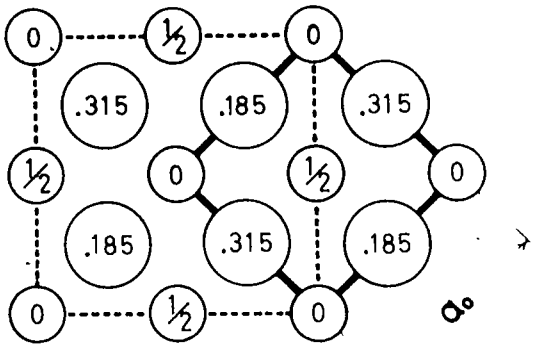
高温型ジルコニアは高温X線回折計を用いて1250°Cで構造解析が行われ，稍歪んだホタル石構造をとっていることが明らかにされた[10]（D_{4h}^{15}-$P4_2/nmc$，$a_0 = 3.64$ Å，$c_0 = 5.27$ Å，1250°C，図10-2）．

ジルコニアの熱膨脹に関しては膨脹計によって測定された多くの結果が報告されているが，単斜型および正方型ジルコニアの各結晶軸方向の熱膨脹を独立に測定し

1



2



3

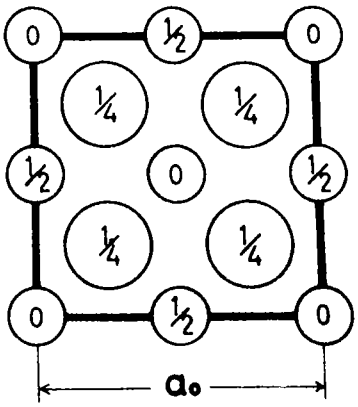


図 10

ジルコニアの構造

1：低温型ジルコニア[7]
（単斜晶系）

2：高温型ジルコニア[10]
（正方晶系）

3：安定型ジルコニア
（立方晶系）

小丸はジルコニウム，大丸は酸素原子を示す。

点線で示した枠から，低温型および高温型ジルコニアがホタル石型から精歪んだ構造をとっていることが明らかである。

安定化ジルコニアの構造は3-5参照のこと。

たものはない。　ここでは高温X線回折計で測定した格子定数の温度変化について述べる。

使用した試料は新日本金属KK製高純度ジルコニアで，JACO発光分析装置による検出不純物としては Ca：0.02，Si,Hf：0.03；Al，Fe：0.003；Mg，Cu，Th，Ag，Ti，Pb，B＜0.001 % が検出された。

各温度でのジルコニアのX線回折図形を図11 および 図12 に，高温X線回折計で測定した格子定数の温度変化を表1 および図13 に示す。　この際低温型ジルコニアでは（111），（200），（020）および（002）回折線，高温型ジルコニアでは（200）および（112）回折線の移動から求めた。

また図14 は表1 の値から算出した ZrO_2 の体積変化を示したもので，デイラトメーターで測定した従来の値と略一致する。

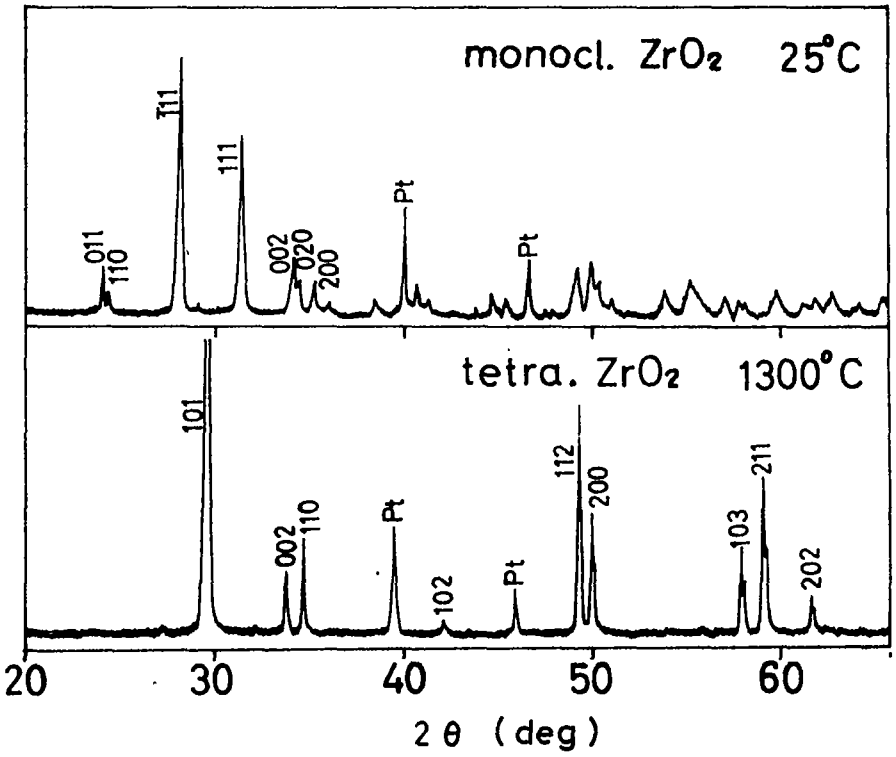


図 11　低温型および高温型ジルコニアのX線回折図形
CuKα

表 1　ジルコニアの格子定数の温度変化

	Monoclinic				Tetragonal	
Temp. (°C)	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	β (°,')	$\sqrt{2}\,a_0$ (Å)	c_0 (Å)
25	5.142	5.202	5.312	99°00.7'		
200	5.149	5.205	5.325	99°02.4'		
400	5.158	5.202	5.338	99°01.6'		
600	5.164	5.209	5.348	98°55.0'		
800	5.168	5.209	5.355	98°47.6'		
1000	5.180	5.209	5.375	98°43.2'		
1030					5.135	5.263
1100	5.188	5.209	5.380	98°39.1'		
1150	5.188	5.209	5.386	98°37.2'	5.141	5.265
1200	5.198	5.209	5.391	98°37.4'		
1270					5.147	5.276
1400					5.155	5.285
1550					5.162	5.294

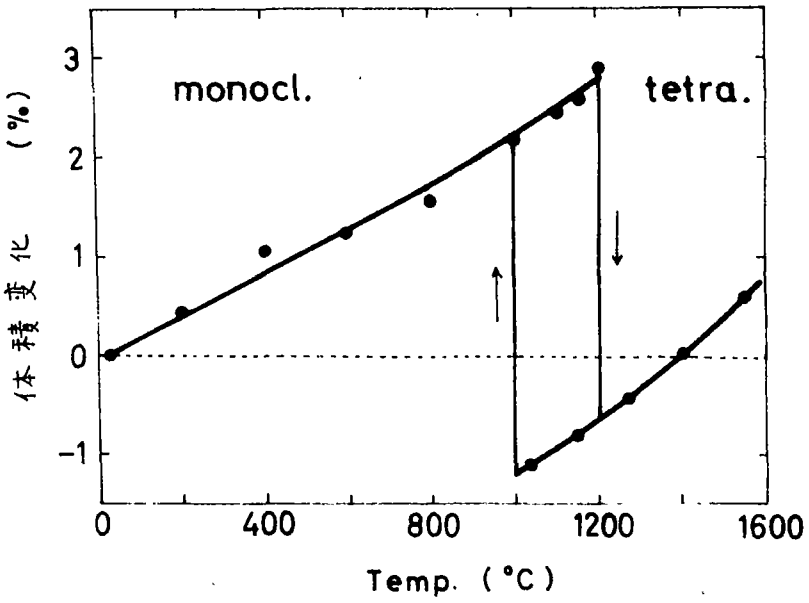


図 14　加熱・冷却に伴うジルコニアの体積変化
表1の値から算出した単位胞の体積変化を示した。
相転移に際しヒステリシスが認められる。

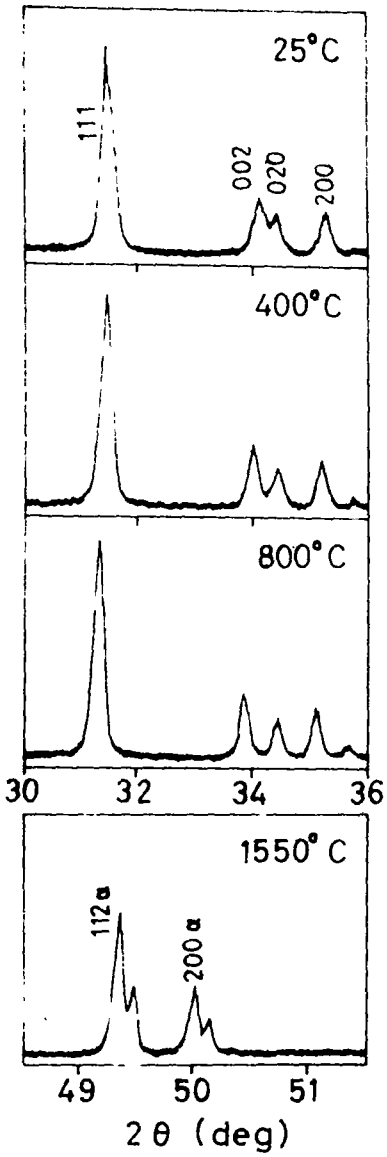


図12　各温度での
シルコニアのX線回折図形
CuKα.

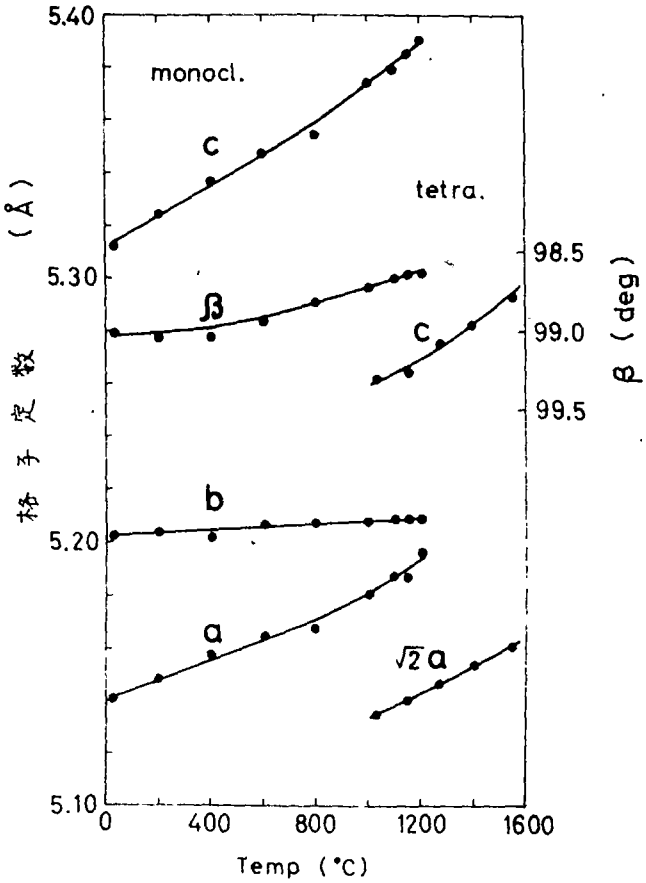


図 13　シルコニアの格子定数の温度変化
低温型シルコニアでは(111),(200),(020)および(002)回折線、高温型シルコニアでは(200)および(112)回折線の移動から求めた。

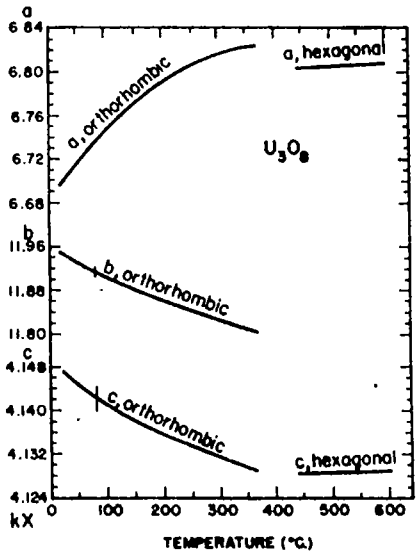


Fig 221 Lattice spacings of the α-U_3O_8 and trigonal "U_3O_8" phases as a function of temperature. After SIROTL (1955). For further comments see text.

C2/c. The atom positions and parameters were determined from examination of single crystals (TUNELL *et al.*, 1955).

3 金属酸化物の固相反応

本編では主として TiO_2 を含む金属酸化物相互の反応について述べた。採りあげた反応系は原料酸化物の物性、生成する複合酸化物の構造と性質、反応の機作などの点でそれぞれ次の特色を有する。

3-1 TiO_2 - ZnO 系の反応

低温度でだけ安定な欠陥スピネル型化合物、イルメナイト型化合物 $ZnTiO_3$ および高温型スピネル化合物 Zn_2TiO_4 の相互の関係、反応体の分散と反応機作との関係などを詳細に調べた。

3-2 TiO_2 - CoO 系の反応

CoO の酸化・置換と固相反応との関係、3種類の複合酸化物 $CoTiO_3$, Co_2TiO_4 および $CoTi_2O_5$ 相互の関係を調べ反応機作を明らかにした。

3-3 TiO_2 - Y_2O_3 系の反応

新たに合成した低温型（$Y_2Ti_2O_7$）と高温型（$Y_xTi_{1-x}O_{2-\frac{x}{2}}\square_{\frac{x}{2}}$, $x=0.62\sim0.76$）の2種類の複合酸化物の構造を解析した。

3-4 TiO_2 - CuO 系の反応

製造條件が非常にデリケートな新複合酸化物 Cu_3TiO_5 の合成と、その性状を研究した。

3-5 ZrO_2 - CaO 系の反応

原料の混合方式と固相反応性との関連、ならびに生成する固溶体（安定化ジルコニア）と $CaZrO_3$ との相関関係について研究した。

3-6 固相反応の機作の検討

反応に影響を与える諸種の要因を綜合的に検討して種々の反応に共通する機作を明らかにし、併せて新化合物の合成や新しい材料の開発と、反応を促進するための種々の手法について考察した。

3-1 TiO_2-ZnO 系の反応[1)]

TiO_2 と ZnO との固相反応について，三種類の複合酸化物相互の関係を明らかにした．

ZnO は六方晶系のウルツ鉱型の構造をもち，構造敏感な化合物で，高温度では相当に蒸気圧が高く（3-2 図11 参照），1100°C，24時間の加熱で 0.03～0.12 wt%，1300°C，24時間の加熱で 0.51 ～ 1.22 wt% の減量を生ずると報告されている[2)]．

チタニウムと亜鉛との複合酸化物としては Zn_2TiO_4，$ZnTiO_3$ および $Zn_2Ti_3O_8$ が報告されており，複合酸化物自体についてはかなり研究されているが反応の機作等に関する報告は行われていない．

オルソチタン酸亜鉛 Zn_2TiO_4 はその製造が容易であるため多くの研究がある．その生成については Taylor[2)] ら[3,4,11,12)] の電気，磁気的性質については Powles[14)] ら[3)] の物理化学的性質および結晶構造については Bartoram[13)] ら[3~6,9)] の報告があり，逆スピネル構造をとっているといわれている．

メタチタン酸亜鉛 $ZnTiO_3$ については Vul[9)] ら[7,8,11~13)] の報告がある．Mc Cord ら[5)] は γ チタン酸（H_2TiF_6 水溶液から過剰のアンモニア水で沈澱させて得たチタニアゾル）に ZnO を 1:1 のモル比に混合し，乾燥後 800°C に加熱して $ZnTiO_3$ を生ずると述べている．最近 Bartram ら[13)] はルチル型の水和酸化チタン（unneutralized rutile type hydrous titanium oxide）と ZnO との等モル混合物を 850°C で 20時間加熱して純度 90～95 % の $ZnTiO_3$ を得た．また Dulin ら[12)] は ZnO と TiO_2 との等モル混合物から水熱合成法（たとえば 918°C，5000 lb/in²，2hr）で純粋な $ZnTiO_3$ を得たと報告している．$ZnTiO_3$ はイルメナイト型の結晶構造をとる．

$Zn_2Ti_3O_8$ は最近 Bartram ら[13)] によって報告された化合物で，格子欠陥を多く含むスピネル構造を有し，8つの Zn^{2+} イオンが tetrahedral position を占め，12の Ti^{4+} イオンが 16 の Octahedral position に均一に分布しており $Zn_2Ti_3O_8$（a_0 = 8.405 Å）よりも僅かに小さい格子定数（a_0 = 8.395 Å）を有する．$Zn_2Ti_3O_8$ は硫酸チタニル溶液からアンモニア水で沈澱させた中性（pH = 7.0）の水和酸化チタンスラリーに等量の ZnO 水和スラリーを加え機械的に撹拌し乾燥後 700°～900°C に加熱して得られ，900° 以上では分解して Zn_2TiO_4 と TiO_2 になると報告されている．

$$Zn_2Ti_3O_8 = Zn_2TiO_4 + 2TiO_2 \quad \cdots\cdots(1)$$

TiO_2-ZnO 系の平衡状態図は Cole[4)]，Mc Cord[5)] および Dulin[12)] によって与えられている（図12 ～ 図14）．

そのほか TiO_2 と硫酸亜鉛および硫酸カリウムを加熱することによって $3ZnO \cdot 2TiO_2$，$4ZnO \cdot 5TiO_2$，$ZnO \cdot 3TiO_2$ などが生成するとの報告[15)] があるが疑わしい．

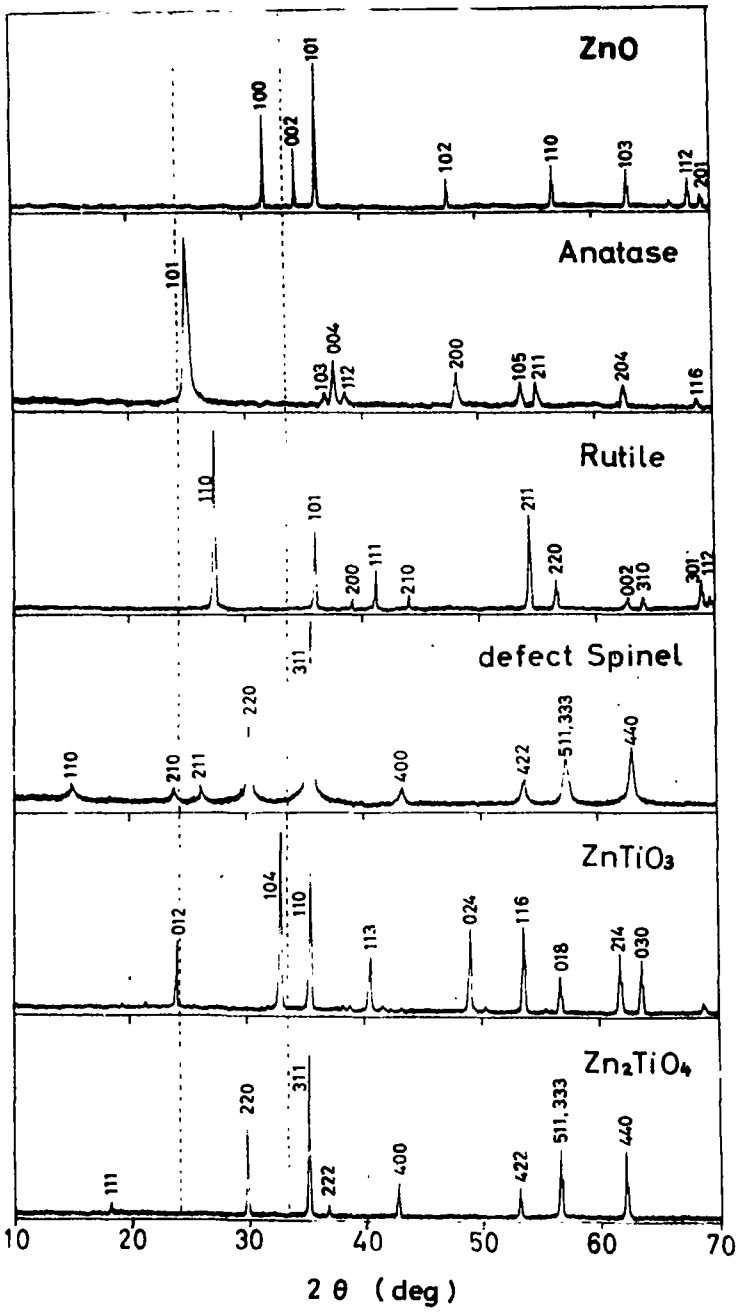


図1 原料と反応生成物のX線回折図形，CuKα

3-1-1 粉末混合物の反応

注記のない場合には原料としては TiO_2 は石原産業KKのルチル型高純度 TiO_2 を、ZnO は和光純薬KKの特級試薬を用いた。原料粉末の混合はメノウ乳鉢で手動で30分ずつ行った。

原料と反応生成物とのX線回折図形を図1に示す。X線の角度範囲に考慮すべきすべての化合物の特徴回折線が含まれているから、高温X線回折計でこの角度範囲を往復走査して各成分の変化を連続的に追跡できる。代表的粉末混合物（ルチル：ZnO = 1:2，モル比）を空気中ならびに真空中で、毎分10°C の昇温速度で加熱した際の各特長回折線の変化を高温X線回折計で記録した結果を図2に示す。

ここで反応の最終生成物は Zn_2TiO_4 であるが、反応の途中でイルメナイト型の $ZnTiO_3$ を生ずる。また真空中で加熱すると、生成した Zn_2TiO_4 が高温では分解して ZnO が揮発しルチル型 TiO_2 を残す。ZnO はこのように真空中ではかり蒸気圧が高いが、空気中では割合に安定で1300°C，24時間の加熱で 0.51～1.22 wt% の減量を生ずると報告されているが、ZnO 粉末と TiO_2 粉末とを混合

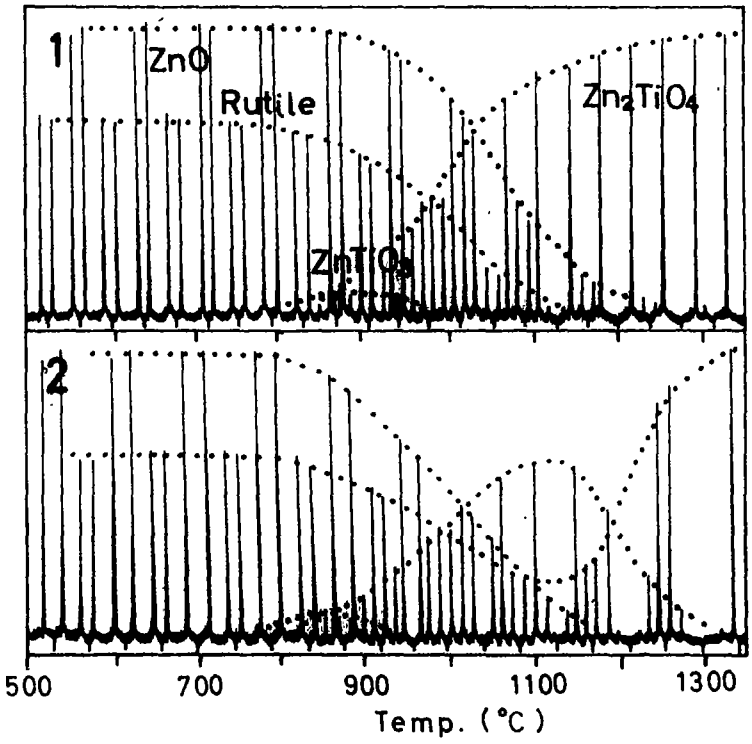


図2　ルチル型 TiO_2-ZnO 粉末混合物の昇温X線回折図形
TiO_2：ZnO = 2:1，CuKα，昇温速度：10°C/min，1：空気中，
2：真空中，

として加熱する際には減量はこれより著しく少ない。これは ZnO と TiO_2 との固相反応が進行するからであると考えられる。

反応体の混合比と反応温度との関係

このように粉末混合物を加熱する際には主として Zn_2TiO_4 が生成・消滅が認められる。原料の混合比をかえた際の各成分の消長を、昇温X線回折図形から求めた結果を図3に示す。

図から、TiO_2 と ZnO と混合物を加熱すると混合比に関係なく常に $ZnTiO_3$ の生成・消滅がみられ、$ZnTiO_3$ の生成・消滅の温度および Zn_2TiO_4 の生成開始温度は混合比に無関係であるが、反応の完結（Zn_2TiO_4 の生成完了）温度には著しい差が認められる。すなわち ZnO 過剰の領域ではルチルの回折線の消滅がおそく、TiO_2 過剰の領域では ZnO の消滅する温度が低い。その理由については3-1-4で検討する。

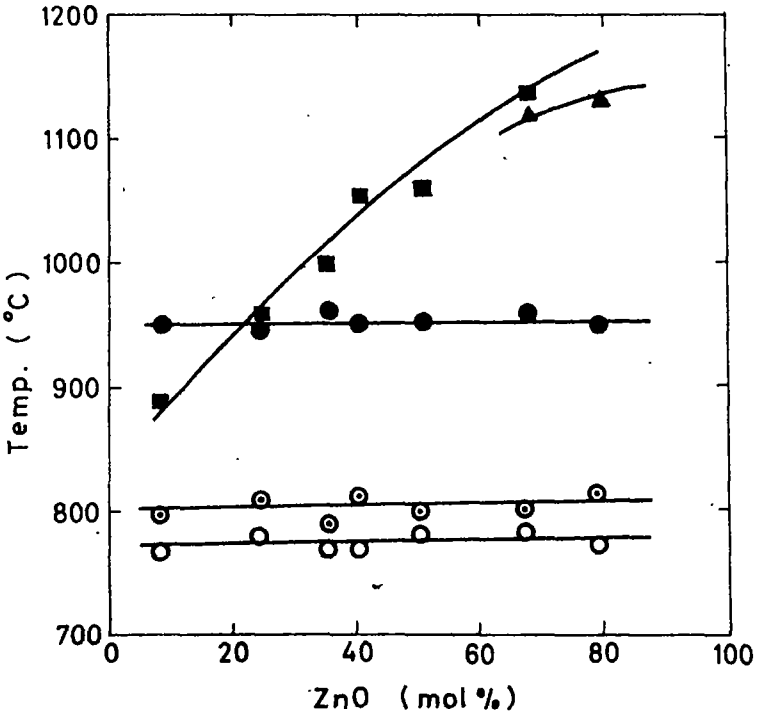


図3　反応体粉末の混合比と反応温度との関係

○：$ZnTiO_3$ の生成開始

⊙　Zn_2TiO_4 の生成開始

●　$ZnTiO_3$ の消滅

■：ZnO の消滅

▲：Rutile の消滅

摩砕による固相反応性の向上

一般に固相反応は，原料粉末の製造履歴や混合度に影響されることが多い．種々の方法で製造したTiO_2およびZnO粉末の組合せについて反応温度を検べた結果以下の事実が認められた．1)原料の履歴にかかわらず加熱過程で常に$ZnTiO_3$の生成・消滅がみられる．2)TiO_2粉末の製造履歴と$ZnTiO_3$の生成(開始温度)との間に関連があり，活性なTiO_2粉末程反応温度が低い．3)ZnOの製造履歴は反応温度に殆んど影響を与えない．4)混合度および成型圧力(粒子の接触)は反応温度に殆んど影響しない．

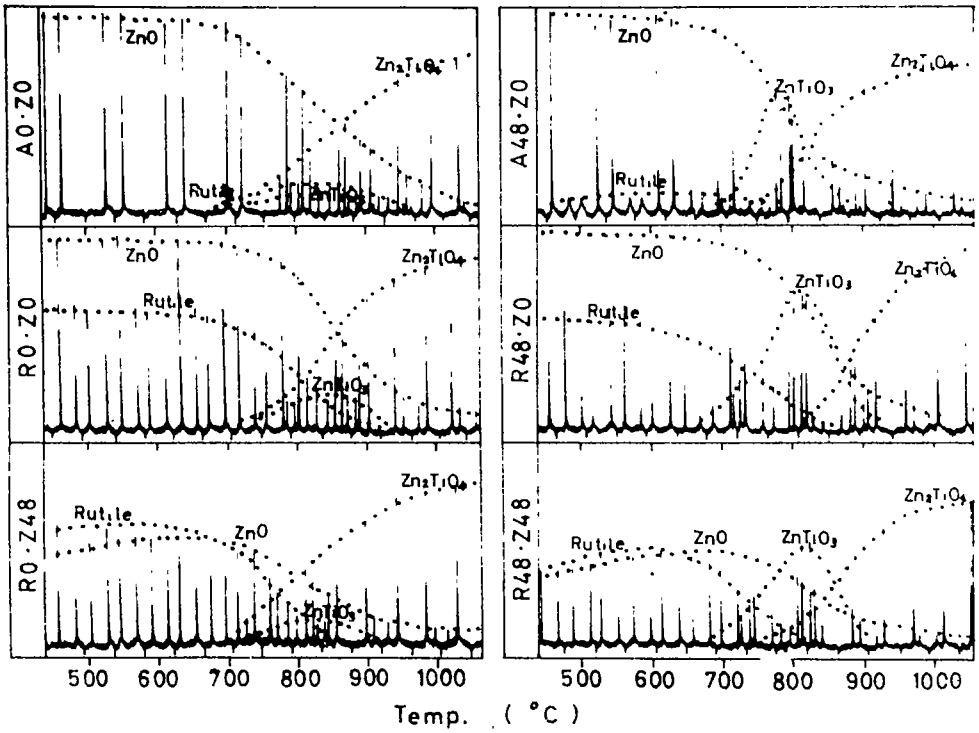


図 4　摩砕による固相反応性の向上

CuKα，走査角度 26.5°～33°，昇温速度 10°C/min．
A，R，Zはそれぞれアナターゼ，ルチルおよびZnOを，添字は摩砕時間を示し，各原料は摩砕後乳本で30分ずつ混合した．ZTおよびZ₂TはZnTiO₃およびZn_2TiO_4を示す．

これらの事実は TiO_2 の粉末活性と固相反応性との間に相関関係のあることを示すものであるが，次に機械的摩砕による粉末の活性化と固相反応性との関係をしらべた。摩砕した粉末が構造に欠陥を多く含み，化学的にも活性であることは当然予想されるところで，ここではアナターゼ型 TiO_2，ルチル型 TiO_2 および ZnO それぞれ 4gr を，48時間ずつ摩砕したものについて昇温X線回折図形を求め固相反応性の変化をしらべた結果を図4に示す。

図から，1) TiO_2 を摩砕した場合にだけ $ZnTiO_3$ が大量に生成し，ZnO の摩砕は固相反応に殆んど影響を与えない。 2) Zn_2TiO_4 の反応は摩砕によって殆んど影響されないことがわかる。図には載せていないが，AO・Z48 は RO・Z48 と類似の結果を与え，またルチルと ZnO と混合摩砕したもの (RZ)48 も R48・Z48 とほぼ同様の結果を与える。

かかる諸事実はイルメナイト型の $ZnTiO_3$ がスピネル型の Zn_2TiO_4 と比べて低温安定型の化合物であることを意味している。

3-1-2 $ZnTiO_3$ の合成とその熱分解

イルメナイト型の化合物 $ZnTiO_3$ の生成については McCord[5]，Bartram[13] および Dulin[12] らの報告がある。TiO_2 と ZnO との粉末混合物を加熱する場合には，活性な TiO_2 粉末を用い比較的低温度に保持しても常に Zn_2TiO_4 が副生し $ZnTiO_3$ だけを得ることは難かしい。Bartram[13] は共ゲル法で混合した試料を 850°C に加熱して純粋に近い $ZnTiO_3$ を得た。また Dulin[12] は水熱合成法で純粋な $ZnTiO_3$ を得ている。

ここでは純粋な $ZnTiO_3$ の新しい合成法を紹介する。これは TiO_2 粉末を $ZnCl_2$ (mp 283°C, bp 732°C) と混合して融解し，沸点以下の比較的低温度で長時間加熱するもので，Zn_2TiO_4 は副成しない。

すなわち白金ルツボに無水の $ZnCl_2$ と TiO_2 粉末（$TiCl_4$ の加水分解で得た未焼成アナターゼ型 TiO_2 を用いた）を 10：1 位の比率に混ぜ，蓋をして 600～700°C に加熱し，時々かきまぜて $ZnCl_2$ を追加し 24～48時間保持する。X線回折計で試料中に酸化チタンの回折線が認められなくなれば反応が完結したわけであるから，放冷後多量の希酢酸で過剰の $ZnCl_2$ を溶解し，残留物を洗浄乾燥する。生成物はX線回折計ではやや結晶性の悪い $ZnTiO_3$ の回折図形を与え，またおそらくは酸素欠陥によると思われる薄い着色を有する。ついでこの粉末を電気炉で空気の存在下 600～700°C で1時間程度加熱処理すれば純白色の結晶性粉末の $ZnTiO_3$ がえられる。なお融解 $ZnCl_2$ 中でアナターゼ型 TiO_2 を加熱すると，かなり急速にルチル型に転移し反応の後半期にはほとんどルチル化している。また融解 $ZnCl_2$ と TiO_2 の反応で $ZnTiO_3$ の生成に必要な酸素は空気中から適当に供給されるものと考えられる。

えられた$ZnTiO_3$は純白色の結晶性粉末で，菱面体のイルメナイト構造をとる．表1はそのX線回折数値をDulin[12]，Bartram[13]らのデータと比較したものである．分光分析（JACO）による検出不純物としては，Mg：0.05%，Fe，Sn，Si，Pb，As，Al，Au，Ni，Pb：0.01～0.001%，Cr，Mn，Co，Ca，Cu，Ag：0.001～0.0001%がある．図5に格子定数の温度変化を示す．

表1　$ZnTiO_3$のX線回折数値

hkl	測定値 d (Å)	測定値 I/I_1	Bartram d (Å)	Bartram I/I_1	Dulin d (Å)	Dulin I/I_1
003	4.63	1	4.67	1		
101	4.19	2	4.21	3		
012	3.71	20	3.73	22	3.722	22
104	2.728	100	2.736	100	2.732	100
110	2.538	55	2.546	64	2.541	73
015	2.354	1	2.359	2		
006			2.326	1		
113	2.226	19	2.231	22	2.230	19
021	2.168	2	2.175	3		
202	2.096	1	2.099	1		
024	1.857	28	1.862	38	1.861	28
107	1.810	1	1.815			
205	1.724	1	1.729	40	1.715	23
116	1.712	28	1.715			
211	1.649	1	1.653	2		
018	1.618	8	1.621	16	1.620	9
214	1.499	22	1.502	32	1.497	22
030	1.465	19	1.467	29	1.467	21
125			1.429	1		
208	1.364	3	1.366	5		
1·0·10	1.327	6	1.329	12		
119	1.321	2	1.323			
220	1.2690	4	1.271	7		
306	1.2394	1	1.240	1		
223	1.2246	1	1.225	1		
0·1·11			1.217	1		
128	1.2014	4	1.203	7		
0·2·10	1.1760	3	1.178	5		
134	1.1506	6	1.152	9		
226	1.1136	4	1.115	6		
2·1·10	1.0670	4				
1·1·12	1.0549	1				
404	1.0478	2				
318	0.99860	3				
229	0.98130	1				
0·1·14	0.96990	3				
324	0.96860	5				
140	0.95918	3				
048	0.92935	1				
1·3·10	0.91712	3				
2·0·14	0.90605	2				
146	0.88638	4				
328	0.87256	1				
4·0·10	0.86245	2				
2·1·14	0.85320	4				
330	0.84596	2				
	a_0 = 5.076 Å c_0 = 13.920 Å		a_0 = 5.077 Å c_0 = 13.92 Å			

純粋なイルメナイト型の$ZnTiO_3$は950°Cでも長時間安定であるが 970°C以上では次式に従って2つの固相に分解する（図6-1）.

$$2ZnTiO_3 = Zn_2TiO_4 + TiO_2 \text{（ルチル型）} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

この反応では酸素分圧の影響は認められない（図6-2）. しかしながら$ZnTiO_3$に等モルのZnOを混合して加熱すると反応は780°Cから進行し（図6-3）, これはTiO_2とZnOとの混合物を加熱した際のZn_2TiO_4の生成温度にほぼ一致する.

$$ZnTiO_3 + ZnO = Zn_2TiO_4 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (3)$$

また$ZnTiO_3$に少量のZn_2TiO_4を混合する場合にも多少反応温度の低下が認められる（図6-4）.

このように$ZnTiO_3$の分解はかなり複雑な現象であるが, 純粋の$ZnTiO_3$を高温X線回折計で次の各温度に保持して（970, 1000, 1025°C ± 5°C）, 特徴回折線(104)の強度の経時変化を自動記録して分解速度を求めた結果ではこの分解反応が形式的

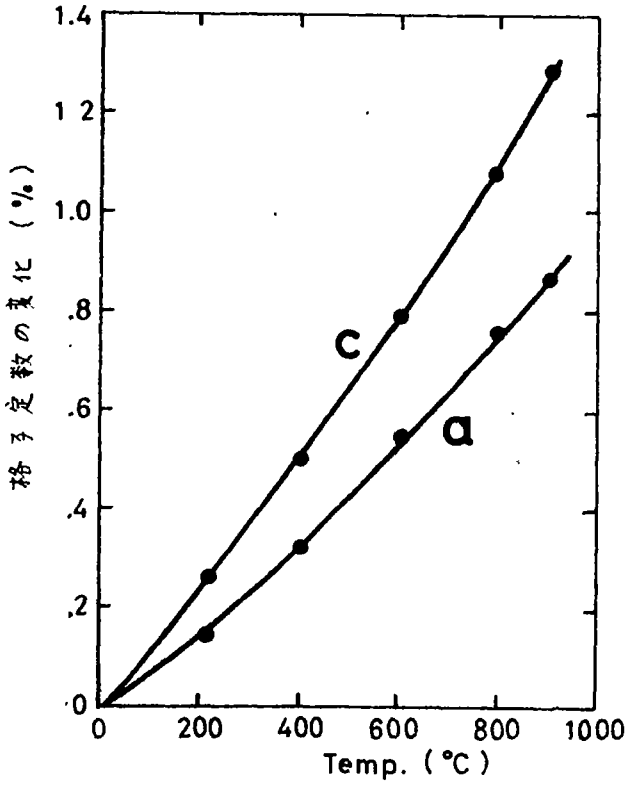


図5 $ZnTiO_3$の熱膨脹
（030）および（1·0·10）回折線の移動から求めた.

には２次式（$dx/dt = k(a-x)^2$）に従うことが認められた。なお等モルのZnOを混合した際の反応にはこの実験式は適用できない。

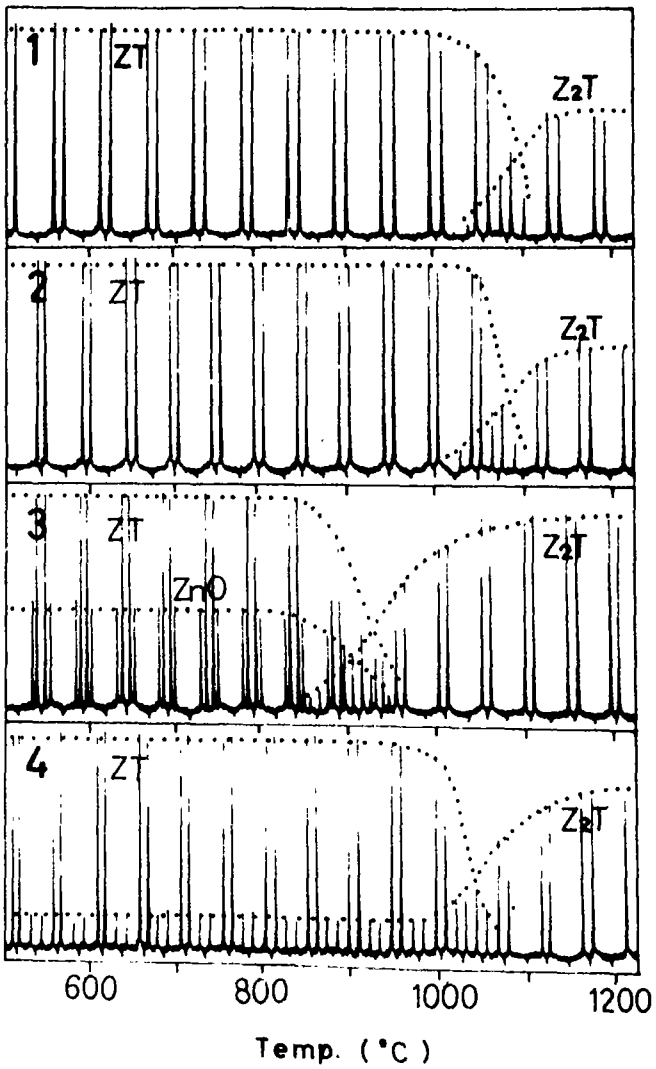


図 6　イルメナイト型 $ZnTiO_3$ の熱分解

CuKα，昇温速度：10°C/min，走査角度：2θ＝29°～33°，走査角度の関係でルチルの回折線は現れていない。

1　純 $ZnTiO_3$ を空気中で加熱。

2　純 $ZnTiO_3$ を窒素ガス雰囲気で加熱。

3　$ZnTiO_3$ と ZnO との等モル混合物を空気中で加熱。

4　$ZnTiO_3$ に 20% の Zn_2TiO_4 を加え空気中で加熱。

3-1-3 低温型欠陥スピネル化合物の合成とその熱分解

以上の研究によってスピネル型のZn_2TiO_4とイルメナイト型の$ZnTiO_3$との関係が略明らかとなった。本節ではより低温安定型の化合物である欠陥スピネル化合物について述べる。この欠陥スピネル化合物は，粉末混合物や摩砕試料の加熱によっては得られず，ZnOとTiO_2とをより均密に混合してイルメナイト型化合物の場合よりもさらに低い温度で加熱する際に生成する化合物である。Bartramらは共ゲル法によって均密に混合した試料を700°～900°Cに加熱して$Zn_2Ti_3O_8$の組成を有する欠陥スピネル型の新化合物が得られることを報告しており*，その際使用する水和酸化チタンゾルが中性でない場合にはイルメナイト型の$ZnTiO_3$を生成すると述べている。

そこで共沈法および共ゲル法によって均密に混合していると考えられる多数の試料について高温X線回折計で調べた結果，従来行われている共沈法ではそれぞれの成分の沈殿するpHの値に差がある場合にはミクロ的に均一に混合することが非常に難しいことがわかった。すなわち共沈法または共ゲル法で製造した試料では一般には昇温X線回折図形の再現性が悪く，時には著しく反応性が向上することもあるが，時としては加熱によってまずZnOおよびアナターゼ型TiO_2の回折線が別々に現われ，$ZnTiO_3$およびZn_2TiO_4の生成温度が粉末混合物の場合と大差がない場合もある。Bartram[13]の方法の追試を行っても欠陥スピネル型化合物は仲々得られない。

ここでは新しい方式の共沈法によってこの欠陥スピネル化合物を製造しその熱分解を調べた。従来行われている共沈法では，それぞれの成分の沈澱するpHの値に大きな差がある場合には，沈澱を生ずる際のpH條件が局部的に均一であるとは云い難く，ミクロ的には各成分が僅かな時間的ずれをもって別々に沈殿しているものと考えられる。Ti^{4+}イオンとZn^{2+}イオンの沈殿pHはそれぞれ0.5～2.5　7.5～8.5と大きな差があり，さらに亜鉛はpH＝10.5以上で錯イオン$Zn(NH_3)_4^{2+}$として溶解する（沈殿剤としてはアンモニア水以外のアルカリはNa等が混入するので使用しなかった）から，Ti^{4+}とZn^{2+}イオンとをミクロ的に均一に共沈させることは非常に難しいことである。

森川，白崎ら[16]はミキサーを用いる"均密共沈法"を考案した。これは二種類の溶液を比重差を利用して層状に配置（中間層をおく）した後一挙に攪拌混合するもので，通常は極めて短時間内に一旦透明な混合溶液を経て沈殿が生成する。

---

* 生成する低温型欠陥スピネル化合物の組成が$Zn_2Ti_{1.3}O_8$であるとするには疑問の点があるので，ここではこの化学式は採用しない。

ここでは新たに考案した"急速共沈法"によって低温型複合酸化物を得た。この方式では，沈殿するpHのそれぞれ異なる2種類以上のイオンを含む混合液を微細な霧として，激しく撹拌しつつある大量の沈殿剤中に噴霧し，ミクロ的にできるだけ同一の條件下瞬間的に共沈させようとするもので，沈殿剤としては差支えなければ緩衝溶液の使用が望ましい。かかる方式によれば，従来の方法に比べ遙かに均一の組成の沈殿が連続的に得られるから，実験室で少量の試料を得る場合にも，工業的に大量の沈殿を製造する場合にも応用でき，低温度での燒成を必要とする低温安定型の化合物の合成や新しい触媒の開発に利用できると考えられる。

使用した装置の概要を図7に示す。沈殿剤溶液（pH＝11.0のアンモニア水を使用*）を容器Aから反応容器（ミキサー）Bに連続的に供給しながら，Ti^{4+}イオンとZn^{2+}イオンとの混合溶液をノズルEから噴霧・反応させる。Zn^{2+}イオンとしては硝酸亜鉛を，Ti^{4+}イオンとしては蓚酸チタニル・アンモニウム複塩 Titanyl ammonium oxalate $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot TiOC_2O_4 \cdot H_2O$ **を用いた。

なお，Zn^{2+}イオンと$C_2O_4^{2-}$イオンとが反応して不溶性のシュウ酸亜鉛を沈殿するが，数°C以下の低温度に保持すれば沈殿は数分間以内には生じないから，ここではそれぞれの溶液を使用直前に混合して噴霧した。得られた沈殿は水洗，乾燥する。

上記の方法によれば非常に確実に低温型欠陥スピネル化合物が得られる。種々の混合比の連続共沈物の昇温X線回折図形を図8に示した。またそれぞれの試料を種々の温度に各々2時間ずつ加熱したもののX線回折図形を図9～図11に示す。

図8および図9から，ZnとTiとの混合比が2：1のときにはZnOおよびTiO_2の回折線を生ずることなく低温度の加熱によって直ちにスピネル化合物を生成し，イルメナイト型の$ZnTiO_3$は全く生成しない。またこのスピネル化合物は生成の当初から高温型のスピネル化合物Zn_2TiO_4で，低温型の欠陥スピネル化合物

---

* アンモニア水の初濃度はpH＝11.0，反応後のpH＝9.5になるよう調節した。欠陥スピネル型化合物の合成にはこのpH値の選定が重要であるが，反応の瞬間には局部的にpH値がかなり低下していると考えられる。このことはアンモニア水の代りに緩衝溶液（$Na_2B_4O_7$と$NaOH$との混合溶液）を用いるとpH値のかなり低い場合でも充分な共沈が行われることからも明らかであるが，緩衝溶液を使用すると昇温X線回折図形に他の化合物の副成が認められるので使用しないこととした。

** これは水に可溶な安定な化合物で The Merck Index, 7th Ed.（1960）に記載されているが製造方は述べられていない。ここでは次の方法で合成した。$TiCl_4$の水溶液をアンモニア水で中和しCl^-イオンがなくなるまで水洗する。これを過剰の濃シュウ酸溶液に加熱溶解し，計算量より稍多いアンモニア水を添加し，過剰のシュウ酸を分別結晶法で除去する。この溶液をテフロンビーカー中で130°C位に保持濃縮して無色透明な単結晶（数cmにも達する）が得られる。

東京工業大学 215467

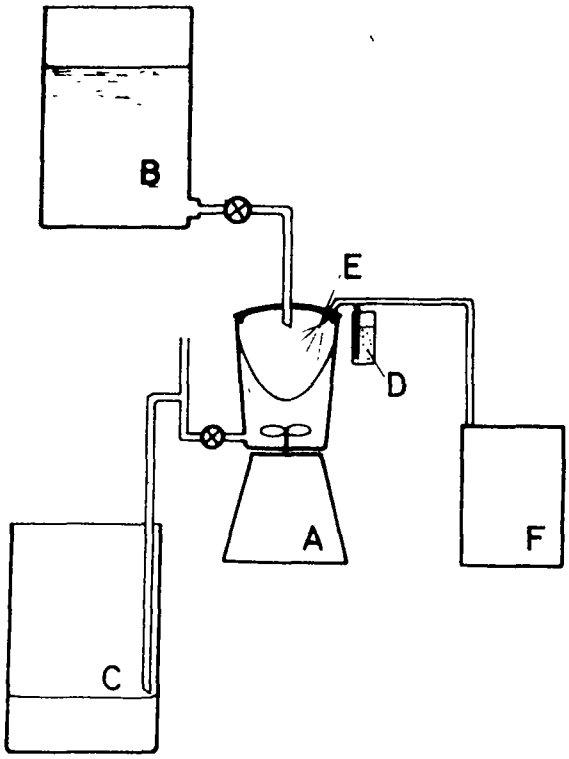


図7 急速共沈装置の構成

A ミキサー
B 沈殿剤溶液
C 反応終了液
D 噴霧用混合
E 噴霧器ノズル
F コンプレッサー

とは異なる回折図形を示す（図1参照）。なお共沈條件が悪かったり，共ゲル法などで混合したものを加熱すると，多くの場合まずイルメナイト化合物が生成する。

混合比が1:1の場合には昇温X線回折図形では最初に欠陥スピネル化合物が生成し，稍おくれてイルメナイト型の$ZnTiO_3$が生じ，さらに高温では高温型スピネル化合物Zn_2TiO_4とルチル型TiO_2とに分解する。図10によれば，500°Cに加熱したものは結晶性の悪いスピネル型の回折図形を示し，600°Cに加熱したものは稍結晶性は悪いが完全な欠陥スピネル化合物の回折図形を示しており，さらに800°Cに加熱したものでは結晶性のよい低温型欠陥スピネル化合物の回折線とこれに接近して高温型スピネルの弱い回折線の混入が認められる。これを900°Cに加熱したものでは大部分がイルメナイト型に変化し少量のZn_2TiO_4とルチル型TiO_2の混入が認められる（Bartram[13]は低温型スピネル化合物は900°C以上で直ちにZn_2TiO_4に分解すると述べている）。さらに1000°Cに加熱したものは高温型のスピネル化合物Zn_2TiO_4とルチル型TiO_2とに分解している。なお共沈條件が不適当であったり，共ゲル法等で混合したものの場合には，低温型スピネル化合物を生成せずまずイルメナイト化合物の生成が起る。

混合比が1:2の場合には欠陥スピネル化合物は生成せず，イルメナイト型の$ZnTiO_4$とルチル型およびアナターゼ型のTiO_2がほぼ同時に生成を開始し，高

温度では $ZnTiO_3$ は分解して Zn_2TiO_4 とルチル型 TiO_2 とを生ずる。

また混合比が 2：3 の場合には混合比が 1：1 と 1：2 との略々中間の様相を示し，低温型スピネル化合物は混合比が 1：1 の場合に比べ遥かに生成し難く欠陥スピネル化合物だけは得らず，常にイルメナイト型の $ZnTiO_3$ が副生する。

表 2 に高温型スピネル化合物 Zn_2TiO_4 と低温型欠陥スピネル化合物* とのX線回折数値を示したが何れの測定値も Bartram[13] の測定値と略々一致する。

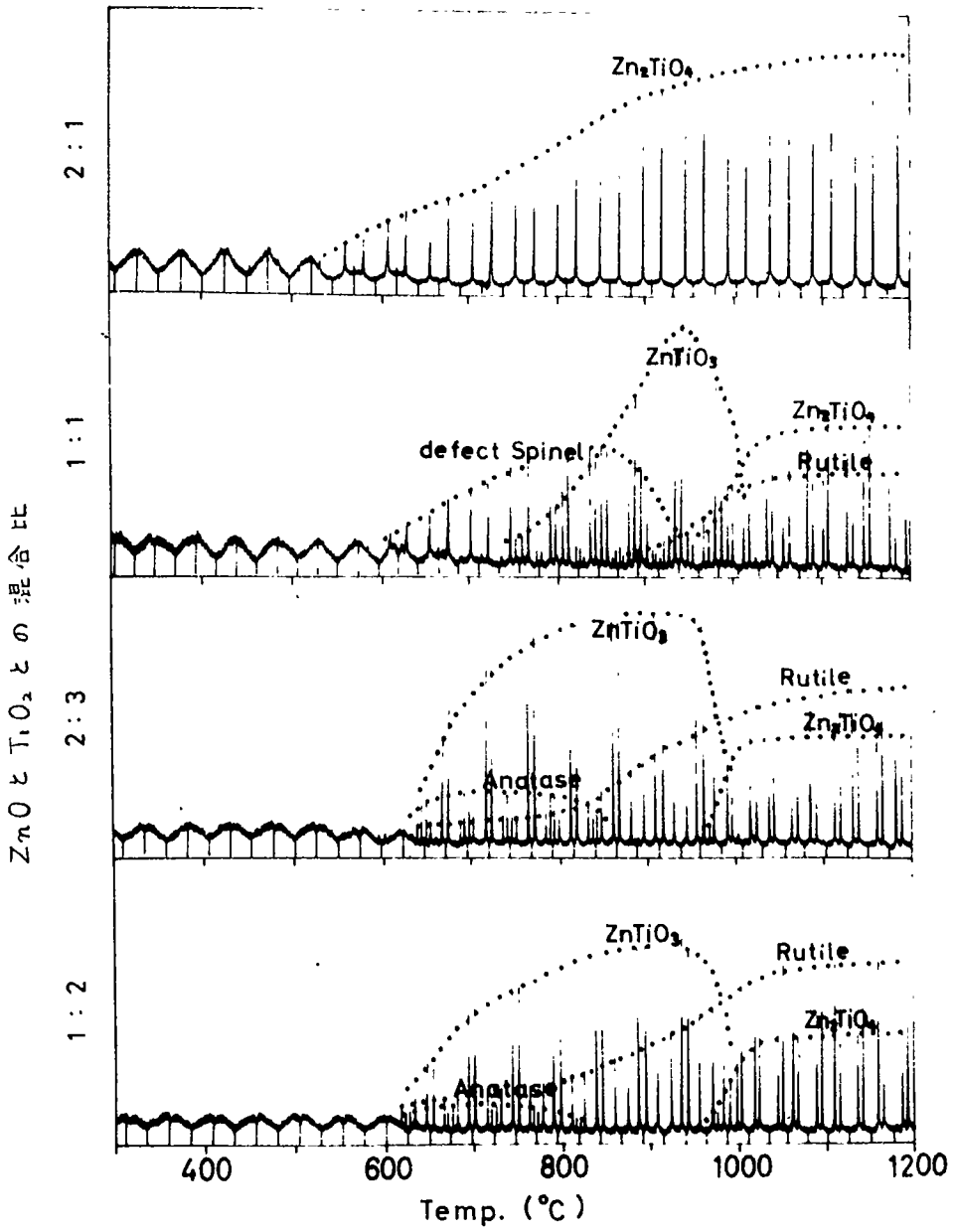


図 8 代表的な急速共沈物の昇温X線回折図形

CuKα，昇温速度：5°C/min，走査角度：2θ＝

表 2　低温型および高温型スピネル化合物のX線回折数値*

hkl	Spinel Zn_2TiO_4				defect Spinel $Zn_{2-x}TiO_{4-x}$			
	2θ (°)	d (Å)	I/I_1	a_0(Å)	2θ (°)	d (Å)	I/I_1	a_0(Å)
110					14.9	5.39	7	
111	18.1	4.89	4.5	8.47	18.2	4.88	1	
210					23.7	3.76	9	
211					26.0	3.43	7	
220	29.8	3.00	40.6	8.47	30.0	2.97	47	
300, 221					31.8	2.81	2	
310					33.7	2.66	2	
311	35.1	2.55	100.0	8.470	35.4	2.53	100	
222	36.7	2.44	5.3	8.466	36.9	2.43	2	
320					38.7	2.33	1	
321					40.4	2.23	2	
400	42.7	2.12	17.0	8.464	43.1	2.10	8	
411, 330					45.9	1.976	1	
331					47.2	1.926	2	
420					48.9	1.860	2	
421					49.7	1.833	3	
422	52.9	1.728	14.0	8.465	53.4	1.714	15	8.398
500, 430					54.6	1.680	1	8.401
511, 333	56.4	1.629	35.0	8.465	56.9	1.616	28	8.399
520, 432					59.2	1.559	2	8.394
521					60.3	1.533	3	8.398
440	62.0	1.497	34.1	8.469	62.5	1.485	29	8.399
620	70.3	1.339	5.1	8.467	70.9	1.327	5	8.399
533	73.3	1.291	9.8	8.465	74.0	1.281	6	8.397
444	78.2	1.222	1.7	8.465	78.9	1.212	1	8.397
711, 551	81.1	1.185	0.5	8.463				
642	85.9	1.131	5.4	8.464	86.7	1.122	4	8.399
731, 553	88.7	1.102	14.5	8.464	89.6	1.093	8	8.397
800	93.5	1.058	4.2	8.462	94.4	1.050	2	8.396
660, 822	101.1	0.9974	3.5	8.463	102.2	0.9899	1	8.399
751, 555	104.1	0.9771	10.1	8.462	105.2	0.9695	5	8.396
662	105.0	0.9707	2.4	8.462				
840	109.0	0.9461	2.2	8.462				
911, 753	111.9	0.9290	0.3	8.461				
664	117.3	0.9020	1.9	8.461				
931	120.6	0.8869	8.8	8.460	122.1	0.8803	4	8.398
844	126.2	0.8637	15.6	8.462	128.0	0.8569	8	8.396
10·20, 862	136.4	0.8296	5.9	8.460	138.7	0.8230	2	8.395
951, 773	140.7	0.8179	14.8	8.460	143.1	0.8120	6	8.399
10·22, 666	144.2	0.8141	3.6	8.460				

* $x = 1.0$．低温型欠陥スピネル化合物が H_2O などのスタビライザーによって安定化されている可能性がある．

これらの結果を綜合すれば，混合比が正規のスピネル化合物 Zn_2TiO_4 の組成に近い場合程低温度でスピネル化合物が得られやすいように思われる．すなわち Zn と Ti との混合比 2:1 では最初から高温型のスピネル化合物が生成しイルメナイト型の $ZnTiO_3$ は全く生成しない．混合比 1:1 のものでは低温度では欠陥スピネル化合物が生成するが，稍高温度では一旦イルメナイト型の $ZnTiO_3$ に変化し，さらに高温度では高温型のスピネル化合物 Zn_2TiO_4 を生成する．混合比 1:2 の場合には低温度でもはや欠陥スピネルを生成せず直ちにイルメナイト型の $ZnTiO_3$ を生成している．これらの事実は Zn と Ti との混合比が正規のスピネル化合物の組成比と可成り異っている場合でも，欠陥スピネル化合物の形でかなり安定な化合物が生成し得ることを示している．したがって欠陥スピネル化合物の

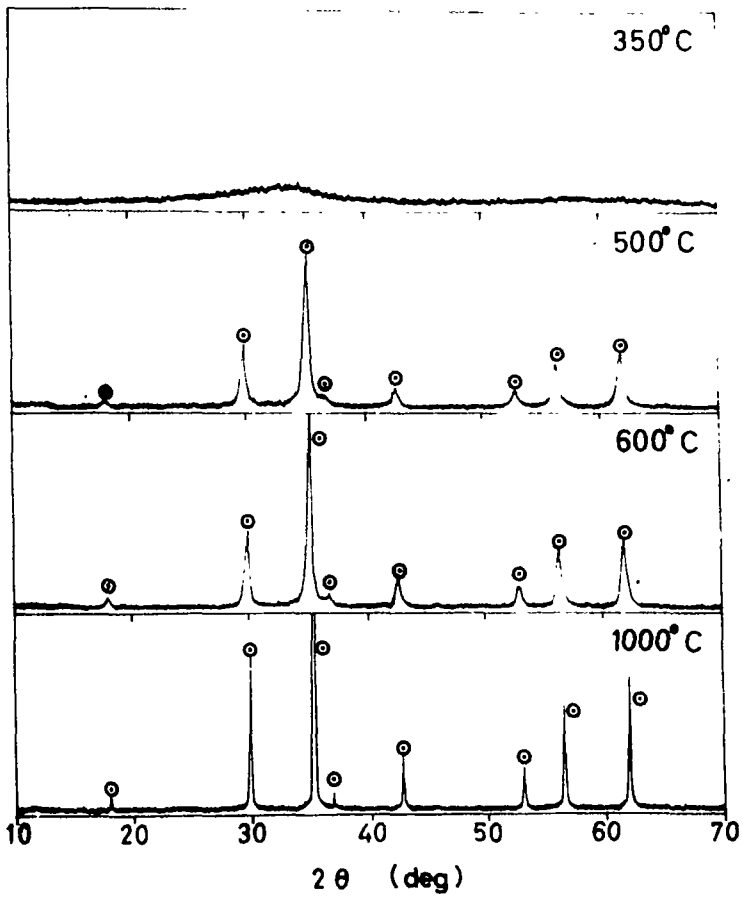
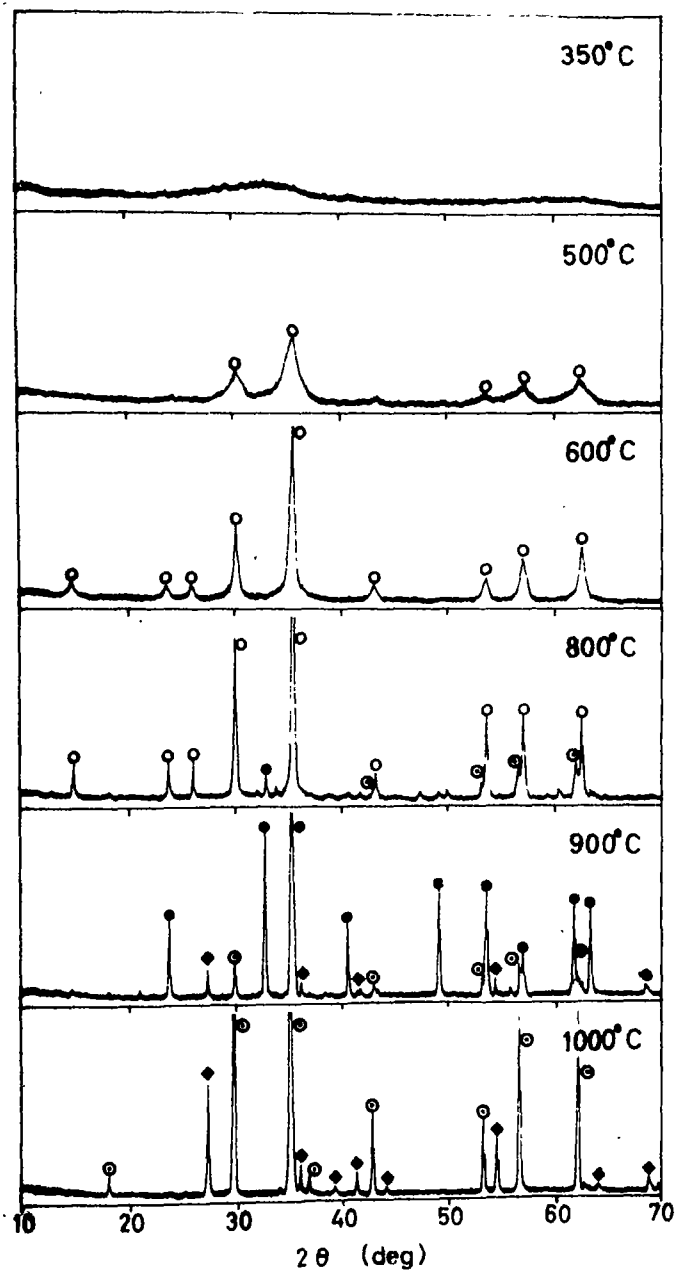


図 9　急速共沈物の熱処理に伴う回折図形の変化 (1)

混合比：Zn：Ti ＝ 2.0：1.0，CuKα，回折図形はそれぞれの温度で2時間ずつ熱処理した後常温で記録した．

⊙印は高温型スピネル化合物の回折線を示す．



例 10　急速共沈物の熱処理に伴う回折図形の変化（2）

混合比：Zn：Ti ＝ 1.0 ： 1.0

CuKα，回折図形はそれぞれの温度で2時間ずつ熱処理した後常温で記録した。

○印は低温型スピネル化合物，●印はイルメナイト型の $ZnTiO_3$，⊙印は高温型スピネル化合物 Zn_2TiO_4，◆印はルチル型 TiO_2 の回折線を示す。

化学式としては次式が適当であると考えられる。

$$Zn_{2-x}Ti\ O_{4-x}\ ,\quad x \fallingdotseq 0 \sim 1.5 \qquad \cdots\cdots\cdots (4)$$

欠陥スピネル化合物の化学式として Bartram は $Zn_2Ti_3O_8$ を考えたが，むしろ (4) 式で示される固溶体で，その組成が正規のスピネル化合物に近い程安定な構造であるとするのが妥当であると考えられる。

混合比が 1:2 の場合には 500°C の加熱で中温型の $ZnTiO_3$ が生成しているが，混合比が 1:1 の場合には 500°～800°C では低温型スピネル化合物が安定に存在し 900°C の加熱ではじめて $ZnTiO_3$ に変化する際の活性化エネルギーが，無

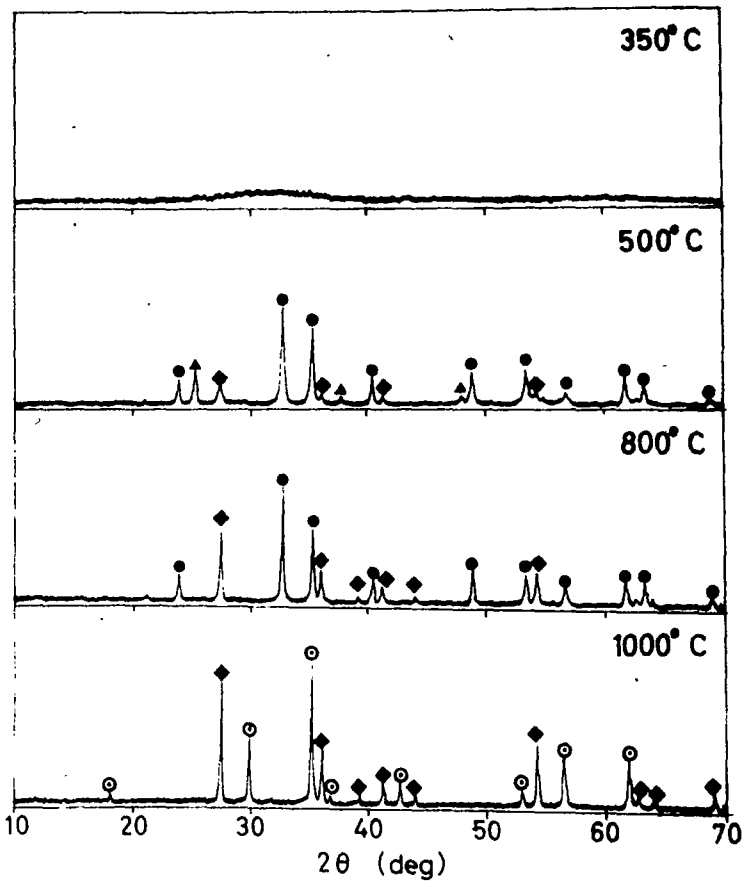


図 11　急速共沈物の熱処理に伴う回折図形の変化(3)

混合比：Zn：Ti ＝ 1.0：2.0

CuKα，回折図形はそれぞれの温度で 2 時間ずつ熱処理した後常温で記録した。

● 印はイルメナイト型の $ZnTiO_3$，◎ 印は高温型スピネル化合物 Zn_2TiO_4

◆ 印はルチル型 TiO_2，▲ 印はアナターゼ型 TiO_2 の回折線を示す。

定常状態で $ZnTiO_3$ を生成する場合のそれに比べて大きいからであると考えられる。

他方 $ZnO-TiO_2$ 系の平衡状態図はすでに Cole[4], Mc Cord[5] および Dulin[12] らによって与えられているが，これらの平衡状態図は相互にかなり矛盾しており，この系の反応の研究が非常に難しいことを示している。Cole らの平衡状態図（図 12）では $ZnTiO_3$ は存在せず，ZnO 過剰例では Zn_2TiO_4 も生成しないなど，不審の個所が多々見うけられる。Mc Cord らの平衡状態図（図 13）は出発物質の違いによって 2 種類のものが与えられており，TiO_2 としてアナターゼ型のものを用いた際には $ZnTiO_3$ は安定相として存在しないが，ルタン酸を用いた場合には低温度で六方晶系の $xZnTiO_3 \cdot yTiO_2$ と立方晶系の $xZn_2TiO_4 \cdot yTiO_2$ との存在を認めている。Dulin らは主としてより高温度での平衡状態の研究を行っている（図 14）。これらの平衡状態図は何れも真理の一面をとらえているように思われるが疑わしい点が非常に多い。

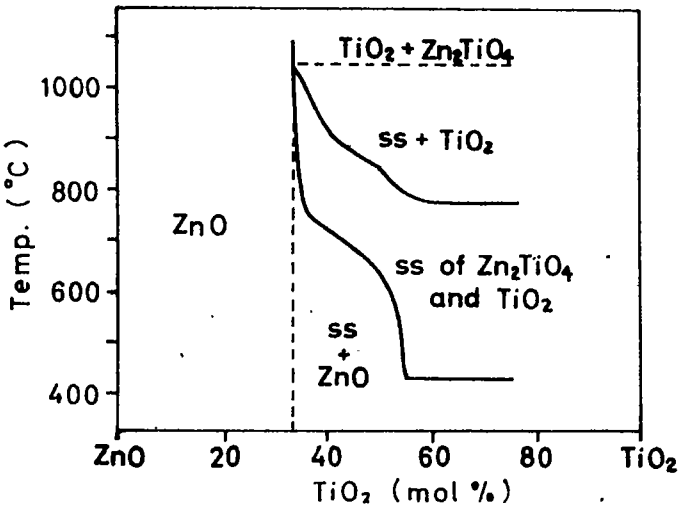


図 12　$ZnO-TiO_2$ 系平衡状態図（Cole and Nelson）

3-1-4 反応機作の検討

以上の実験事実をまとめると次の通りである。

TiO_2 と ZnO との粉末混合物を加熱すると，1) 原料の履歴，混合比に拘らず加熱過程で $ZnTiO_3$ の生成・消滅がみられる。2) $ZnTiO_3$ は高温では分解して Zn_2TiO_4 を生ずる。3) 摩砕した TiO_2 や，水和酸化チタン等活性な TiO_2 の使用は $ZnTiO_3$ の生成を著しく促進するが，Zn_2TiO_4 の生成には影響を与えない。5) 原料混合比をかえ加熱した際に，TiO_2 過剰の領域では ZnO の回折線の消滅がはやく，ZnO 過剰の領域では反応の完結がおそい。6) 沸点以下の融解 $ZnCl_2$

中で TiO_2 粉末を加熱すると $ZnTiO_3$ だけが得られる.

共沈法, 共ゲル法によればより低温安定型の欠陥スピネル化合物がえられるがこの場合, 7) 混合比が Zn : Ti = 2 : 1 では初めから高温型スピネル化合物 Zn_2TiO_4 が得られる. 8) 混合比 1 : 1 では加熱により最初に欠陥スピネル型化合物を生成し (この際小量の高温型スピネル化合物を副成する), 900°C 以上ではこれが $ZnTiO_3$ に変化し, より高温では Zn_2TiO_4 とルタルとに分解する. 9) 混合比 1 : 2 では欠陥スピネルを生成し難く, 最初に生成するのは $ZnTiO_3$ である. 10) ZnO は高温では蒸気圧がかなり高い (3-2 図 11).

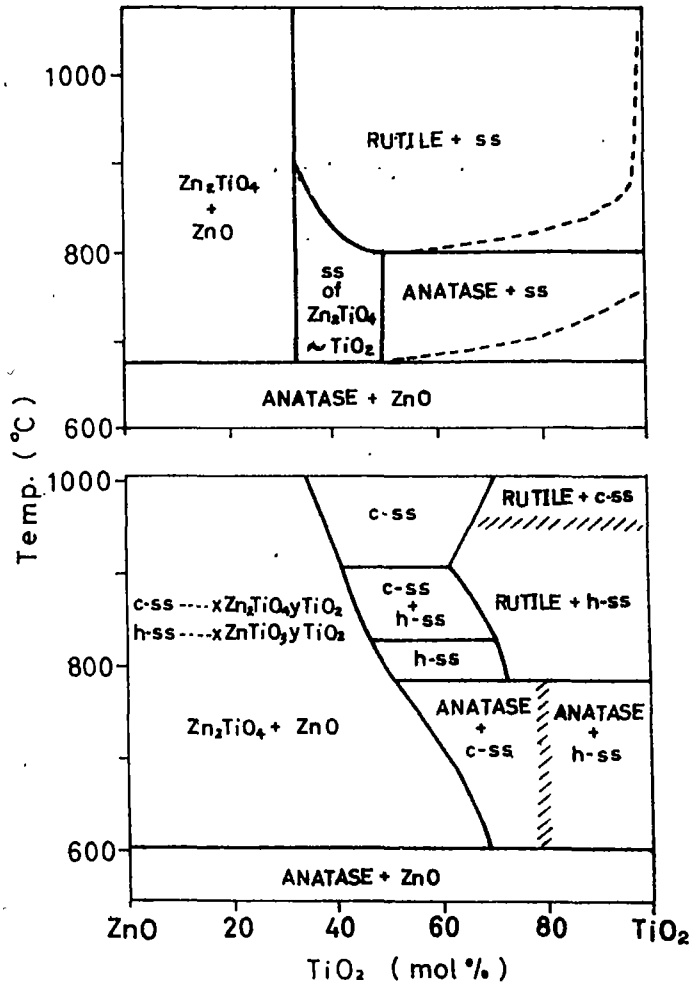


図 13 ZnO - TiO_2 系平衡状態図 (McCord and Saunders)
上は TiO_2 原料としてアナターゼ型 TiO_2 を使用した場合,
下はチタン酸を使用した場合である.

TiO_2 と ZnO との固相反応では，各温度におけるそれぞれの化合物の熱力学的な安定度ばかりでなく，TiO_2 と ZnO との相互の分散度，各イオンの拡散速度および各生成化合物の生長速度などによって反応の状況が著しく影響をうける．

これまでに述べた諸実験事実からこの系の固相反応の機作はほぼ次のようなものであると考えられる．

粉末混合物を加熱する際には反応開始温度がかなり高く，反応生成物は原料混合比に拘らず Zn_2TiO_4 であるが反応の初期には常に少量の $ZnTiO_3$ を生成することが認められる．ここで 3) 4) 10) の諸事実を綜合すれば粉末混合物の反応では，粉末粒子相互の接触点を通しての拡散ばかりではなく TiO_2 粒子表面への ZnO の気相表面拡散が重要な役割を演じていると考えられ，反応の初期段階ですでに TiO_2 粉末粒子の表面は ZnO で覆われ，反応の律速過程が TiO_2 粒子に対する Zn^{2+} イオンの拡散にあると仮定すれば 5) の事実も無理なく理解することができる．

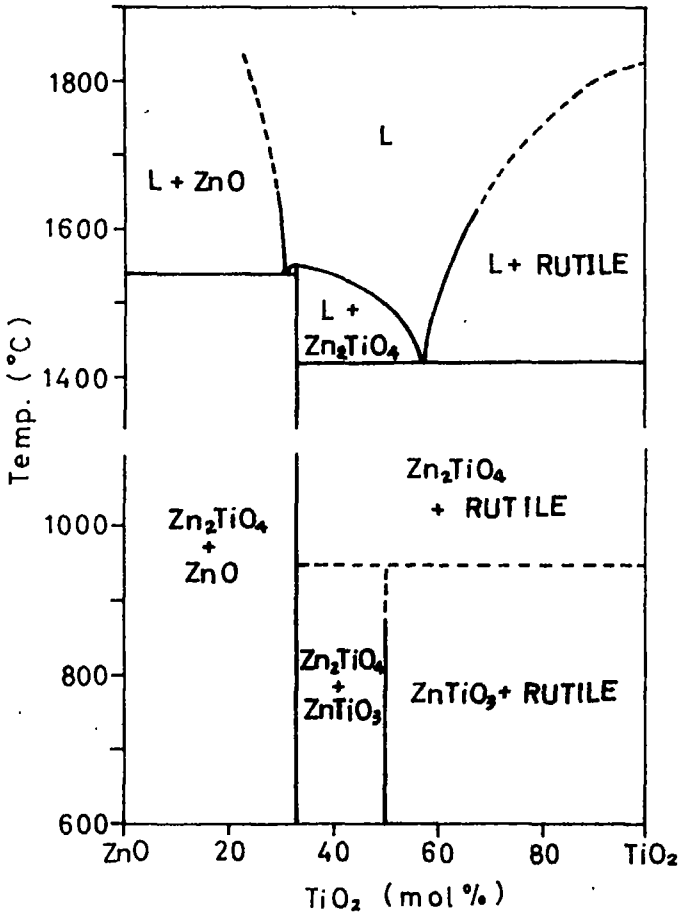


図 14　ZnO-TiO_2 系平衡状態図 (Dulin and Rase)

粉末混合物の場合に比べ原料の相互分散度が精向上していると考えられる試料（粉末混合物の摩砕試料や，共ゲル混合物など）を加熱すると粉末混合物に比べ低温度から大量の$ZnTiO_3$が生成する．　これは低温度ではイルメナイト型の$ZnTiO_3$がスピネル型の$ZnTiO_4$に比べて熱力学的に安定であることを示しており，このことはTiO_2を融解した$ZnCl_2$中で600°～700°Cに加熱すると$ZnTiO_3$だけが得られることからも肯けることである．　一旦生成した$ZnTiO_3$は高温度ではスピネル型の方が安定であるため次式に従って分解する．

$$2ZnTiO_3 = Zn_2TiO_4 + TiO_2\text{（ルチル型）} \quad \cdots\cdots\cdots(5)$$

ミクロ的に非常に均密に混合した試料を加熱する際には，原料の混合比が正規のスピネルの組成である場合には低温度からスピネル化合物だけが生成し，原料混合比がこの組成から可成りずれている場合でも欠陥スピネル（$Zn_{2-x}TiO_{4-x}$）の形でこの化合物がえられる．　これはスピネル化合物の安定度がその組成によって異なり欠陥度が増すにつれて不安定になることを示している．　しかしながら混合比が1：1の場合，一旦生成した欠陥スピネル化合物が加熱によってイルメナイト型に変化し，また混合比が正規のスピネル化合物に等しい場合にはイルメナイト化合物を生成し難いことなどから，低温度ではスピネル型の化合物の方が熱力学的に安定であるとすることには無理があり，むしろかかる低温度ではスピネル型化合物の結晶生長がイルメナイト型化合物に比べて大きいと考えるのが妥当であろう．

3-2 TiO_2-CoO 系の反応[1]

TiO_2 と CoO との固相反応について反応体と生成物との熱的諸性質と固相反応との関連をしらべ，反応の機作を明らかにした．

原料酸化物とそれらの複合酸化物とに関する従来の研究は次の通りである．コバルト酸化物にはコバルト塩類を空気中で熱分解して得られるマグネタイト型の Co_3O_4 と Co_3O_4 を 900°～1000°C に加熱してできる岩塩構造の CoO とがあり，その他 Co_2O_3 および CoO_2 が報告されてはいるが容易には得られない[2]．

CoO と TiO_2 とから生成する複合酸化物としてはモル比 1:1（$CoTiO_3$），2:1（Co_2TiO_4）および 1:2（$CoTi_2O_5$）が知られている．$CoTiO_3$[3] は暗緑色のイルメナイト構造（a_0=5.49 Å，α=54°42′）の化合物で，炭酸コバルトとチタン酸との等量混合物を 1230°C に加熱してつくられる．

Co_2TiO_4[4] は暗緑黒色の逆スピネル構造（a_0=8.42～8.43 Å）の化合物で，酸化物の混合物を 960°～1230° に加熱するか，硝酸コバルト（II）2部とチタン酸1部との混合物を 900°C に加熱して得られる．

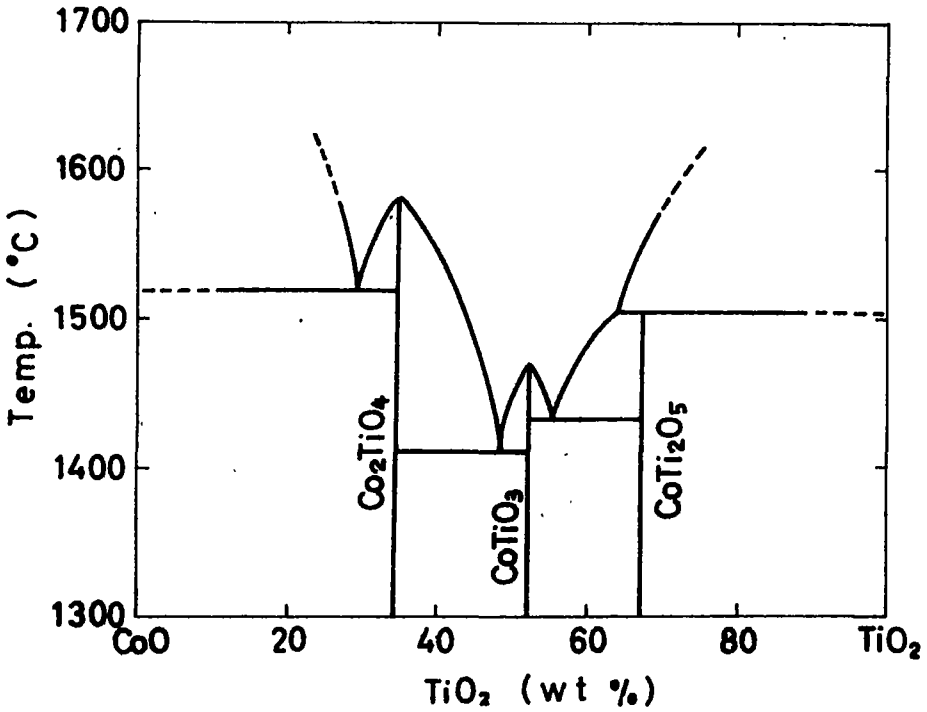


図 1　TiO_2-CoO 系の平衡状態図（Stimple）

$CoTi_2O_5$[5] は $MgTi_2O_5$, Fe_2TiO_5 などと同様の擬ブルッカイト構造（斜方晶系, $a_0=3.773$ Å, $b_0=9.79$ Å, $c_0=10.07$ Å）で $CoCO_3$ と TiO_2 との混合物を1450°Cに加熱して得られる.

その他低級酸化物として Co_2Ti_4O[6] が知られており, この系の平衡状態図も与えられている[5]（図1）.

CoO と TiO_2 との反応機作の研究として, 最近 H. Schmalzried は放射性同位元素を用いて Co_2TiO_4 中での Co^{2+} イオンおよび O^{2-} イオンの拡散速度を測定し（$D_{Co^{2+}}=10^{-8}$ cm²/sec, 1400°C ; $D_{O^{2-}}\fallingdotseq 10^{-13}$ cm²/sec, 1250°C）, また錠剤白金目印法による研究を行った[7]. その結果白金目印は空気中で加熱した際には CoO と反応生成物層（Co_2TiO_4）との境界面に存在するが, 窒素ガス中で加熱した際には反応生成物層の中間に存在することが認められた.

かかる事実から Schmalzried は雰囲気によって反応の機作が異なり, 窒素中では反応のカチオン相互の拡散に支配されるのに反し, 空気中での反応では気相を通じての酸素の移動が著しく行われると考えている. しかしながらこの報告では $CoTiO_3$ や $CoTi_2O_5$ 等の生成に関しては殆んど考慮されていない.

3-2-1 反応体と反応生成物

原料粉末としては注記のない場合はそれぞれ次のものを用いた.

Co_3O_4：関東化学KK特級シュウ酸コバルト（II）を酸化雰囲気の電気炉で550°Cに1時間バイ焼したもの.

CoO：上記 Co_3O_4 を電気炉で1000°Cに1時間加熱したもの.

ルチル型 TiO_2：米国 National Lead Co. 製高純度ルチル型 TiO_2.

$CoTiO_3$（略号CT）, Co_2TiO_4（略号C_2T）および $CoTi_2O_5$（略号CT_2）：上記の CoO と TiO_2 とのそれぞれの比の混合物を電気炉で1100°C, 1200°Cおよび1300°Cに2時間加熱し粉砕後同温度で6時間再加熱したものである.

なおアナターゼ型 TiO_2 は反応の解析を複雑にするので使用しなかった.

図2にこれら原料と生成物とのX線回折図形を示す*.

---

* 図1で $2\theta=36°\sim43°$ の範囲を走査すれば, 41°附近で $CoTiO_3$ と Co_2TiO_4 との回折線が区別し難い他はすべての化合物を判別できる.
また $2\theta=31°\sim39°$ の範囲の走査では CoO 以外のすべての化合物を区別できる.
以下の実験では目的に応じて適当な角度範囲を選択した.

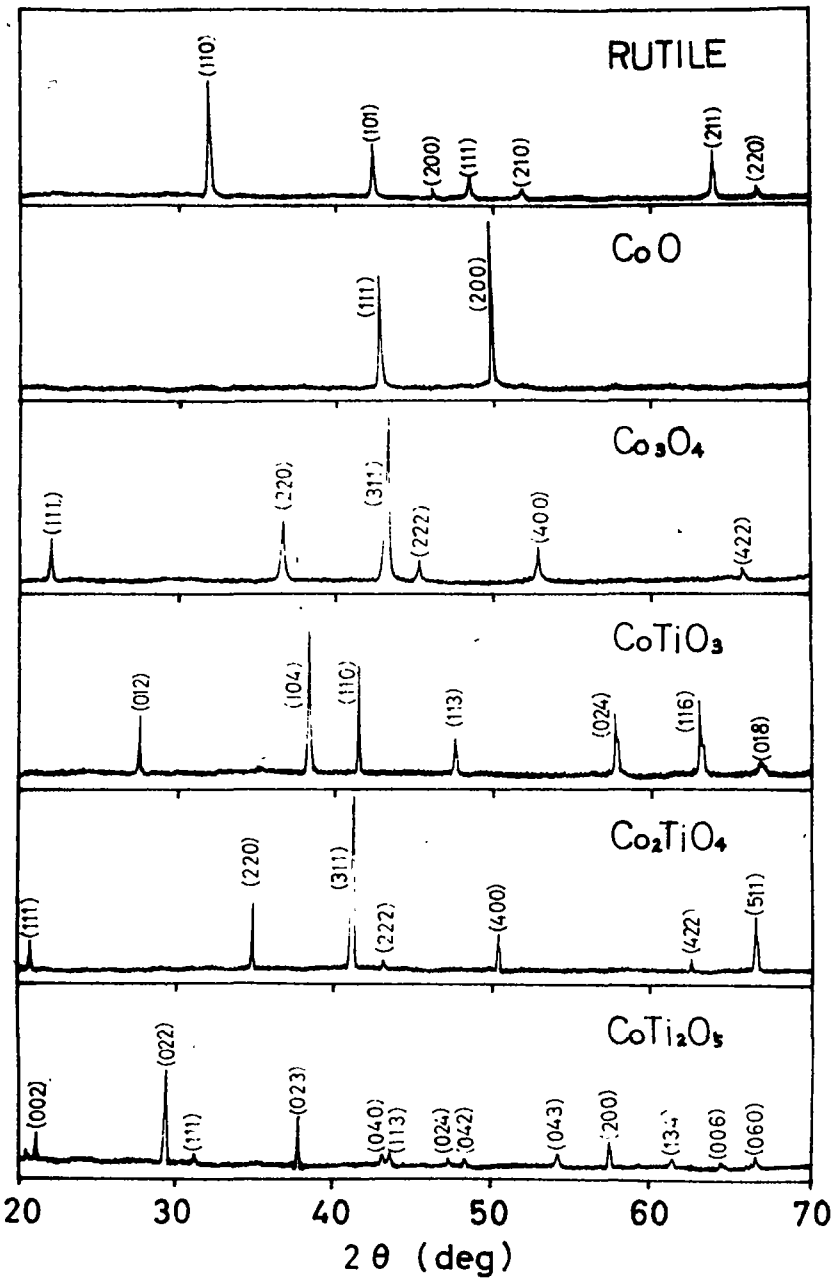


図 2　反応体と反応生成物のX線回折図形，　CoKα

表 1　$CoTiO_3$ の X線回折数値

測定値			ASTM 1-1040	
hkl	d (A)	I/I₁	d (Å)	I/I₁
012	3.71	43	3.70	40
			3.07	2
104	2.73	100	2.72	100
110	2.53	68	2.53	70
113	2.223	28	2.22	30
			2.16	1
			2.08	2
			1.91	2
024	1.855	36	1.85	50
116	1.711	47	1.71	60
			1.64	4
018	1.620	9	1.61	12
214	1.497	28	1.49	50
030	1.462	28	1.46	50
			1.42	1
			1.39	1
			1.36	3
10·10	1.326	9	1.32	22
220	1.267	9	1.26	12
306	1.237	3	1.23	4
128	1.200	4	1.19	9
02·10	1.175	6	1.17	8
134	1.148	9	1.15	12
226	1.111	9	1.11	10
21·10	1.066	9	1.06	10
404	1.046	4	1.04	4
318	0.9991	5		
324	0.9661	12		
140	0.9573	9		
a_0 = 5.07 Å c_0 = 13.97 Å a_0 / c_0 = 2.76 Z = 6 Dx = 5.048 Co-Kα			a_0 = 5.04 Å c_0 = 14.02 Å Mo-Kα	

表 2　Co_2TiO_4 の X線回折数値

測定値			ASTM 2-1393	
hkl	d (Å)	I/I₁	d (Å)	I/I₁
111	4.87	11		
220	2.99	40	2.99	50
311	2.55	100	2.55	80
222	2.435	6	2.43	40
400	2.109	28	2.10	40
422	1.724	11	1.72	40
511	1.625	30	1.627	80
440	1.493	30	1.492	100
620	1.335	5	1.335	30
533	1.288	8	1.287	30
622	1.273	4	1.273	40
444	1.218	2	1.217	50
			1.182	40
642	1.1280	5	1.127	50
731	1.0998	15	1.100	80
800	1.0554	8	1.056	60
822	0.9952	4	0.997	40
751	0.9751	12		
662	0.9686	4		
a_0 = 8.444 Å Z = 8 Dx = 5.05 Co-Kα			a_0 = 8.42 Å Fe-Kα	

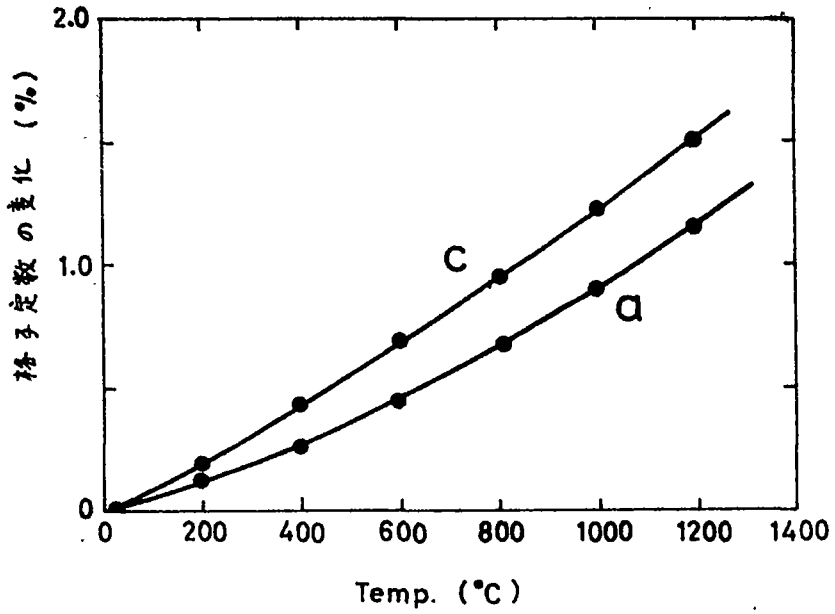


図 3　$CoTiO_3$ の熱膨脹

(1·0·10) および (030) 回折線の移動から求めた.

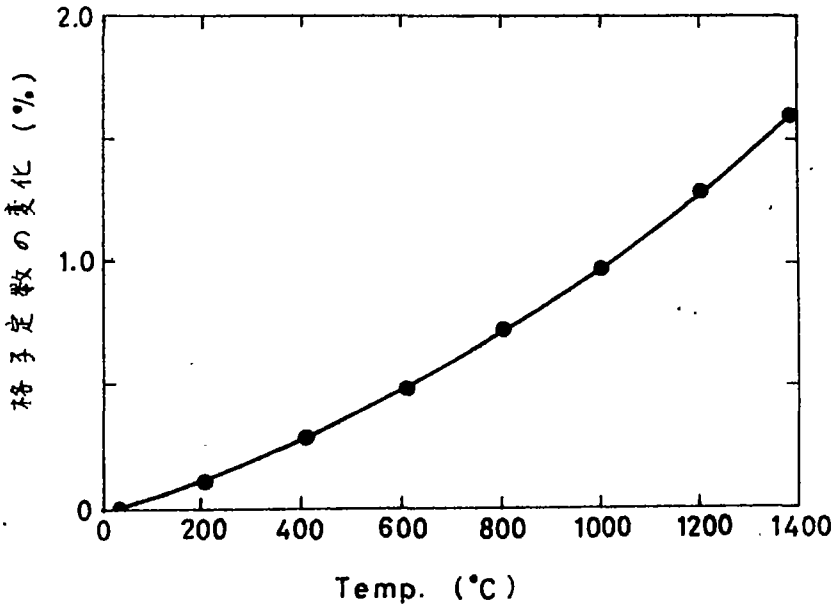


図 4　Co_2TiO_4 の熱膨脹

(731) 回折線の移動から求めた.

$CoTiO_3$ はイルメナイト型，Co_2TiO_4 はスピネル型の構造をとる．表1と表2とはこれらのX線回折数値を既往のデーター[2)3)]と比較したものである．JACO分光分析装置でしらべた $CoTiO_3$ 中の不純物は次の通りである．
Ca：0.08，Al：0.05，Mn：0.04，Fe,Si：0.03，Ni：0.02，Cu,Mg：0.01，Cr：0.002，Ag,Sn：0.001 % 以下
また図3と図4とは高温X線回折計で求めた格子定数の温度変化である．

3-2-2 反応体の混合比と反応温度との関係

CoOと TiO_2 との粉末混合物を空気中で加熱した際の代表的なX線回折図形の変化を図5に示す．図からつぎのことがわかる．最終生成物は，混合比1:1ではイルメナイト型の $CoTiO_3$，2:1および1:2では Co_2TiO_4（スピネル型）および $CoTi_2O_5$（擬ブルッカイト構造）で，この両者は何れも $CoTiO_3$ の生成開始後生成しはじめることがわかる．また混合比に関係なく500°C位からCoOの Co_3O_4 への酸化がおこり，さらに950°C附近でこれが分解するが，この分解温度と $CoTiO_3$ の生成開始温度との間に関連があるように思われる．

CoOと TiO_2 との混合比をかえて，昇温X線回折法（昇温速度：5 °C/min）によって両成分と反応生成物との特徴回折線の出現と消滅の状況を記録した結果を図6に示す*．図からつぎのことがわかる．

1) Co_3O_4 の分解温度は混合比に関係しない．
2) $CoTiO_3$ の生成開始温度と Co_3O_4 の分解開始温度とがよく一致している．
3) この系の最終反応生成物は原料の混合比に対応してそれぞれ $CoTiO_3$，Co_2TiO_4 および $CoTi_2O_5$ である
4) Co_2TiO_4 および $CoTi_2O_5$ は何れも中間で $CoTiO_3$ の生成と消滅の過程を経て生成する．
5) CoO > TiO_2（モル比）の領域では，$CoTiO_3$ の生成終了温度，Co_2TiO_4 の生成開始および終了温度が混合比によってかなり異なり混合比が1:1に近ずくにつれ高くなる
6) CoO < TiO_2（モル比）の領域では $CoTiO_3$ の生成終了温度が高く，しかもこれと $CoTi_2O_5$ の生成開始温度とが近接している．
7) $CoTiO_3$ と Co_2TiO_4 の生成終了温度が混合比1:1に近ずくにつれ高くなっている．

2)の理由としては，Co_3O_4 が分解温度附近で著しい体積膨脹を示し，また熱分解を生じた活性なCoOが $CoTiO_3$ の生成を促進するためであると考えられる（2-3図9参照）．このことは雰囲気の酸素分圧を下げ Co_3O_4 の分解温度を低下させると $CoTiO_3$ の生成温度も同時に下降すること（図8）からも支持される．7)については3-2-6で検討する

---

* 何れも各温度での平衡値ではない．

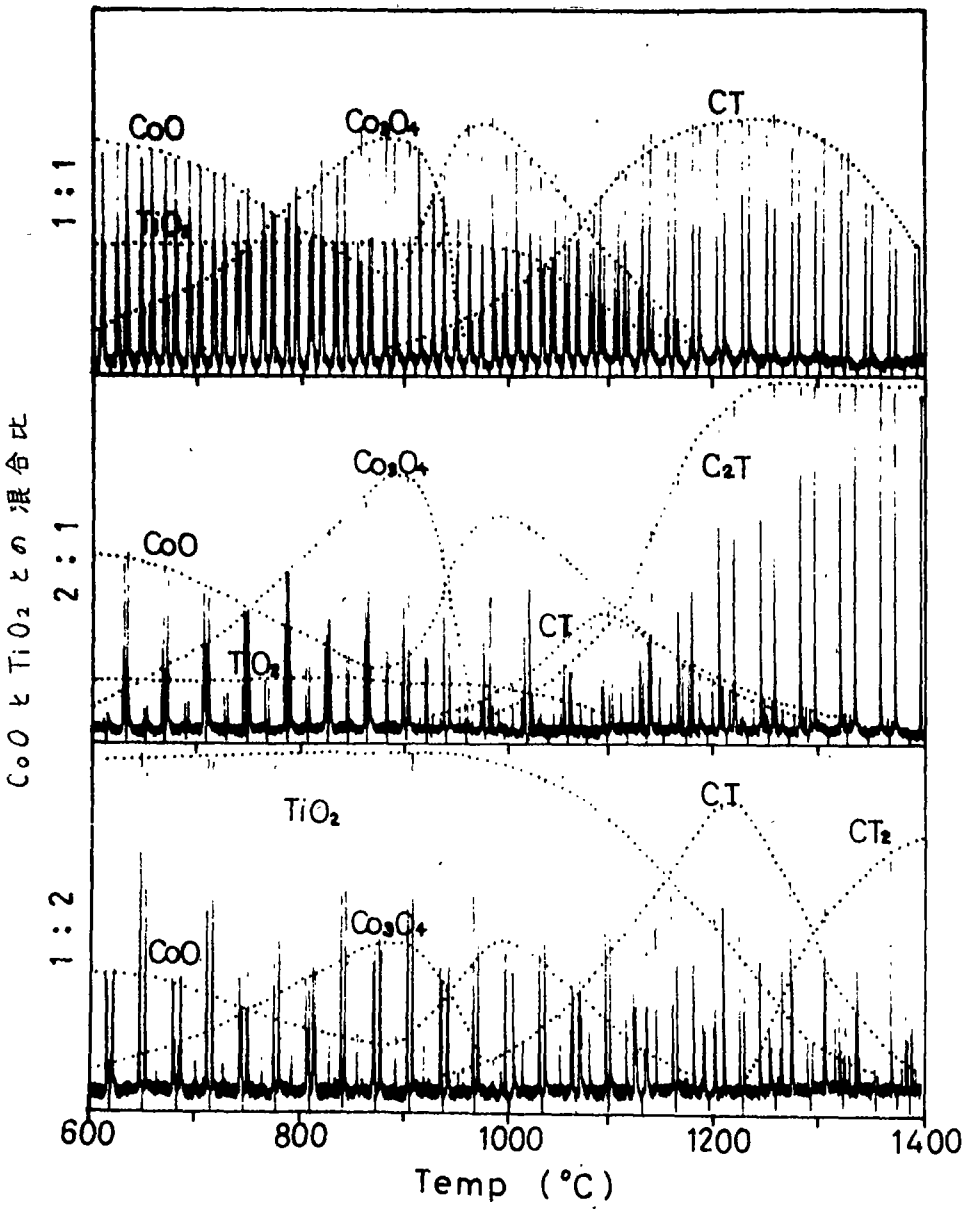


図 5 代表的原料混合物の昇温X線回折図形

CoKα，昇温速度：5 °C/min，空気中，走査速度は試料の混合比によって選択した。

1 : 1 …… 39° ~ 43° (2θ)

2 : 1 …… 36° ~ 43° (2θ)

1 : 2 …… 31° ~ 43° (2θ)

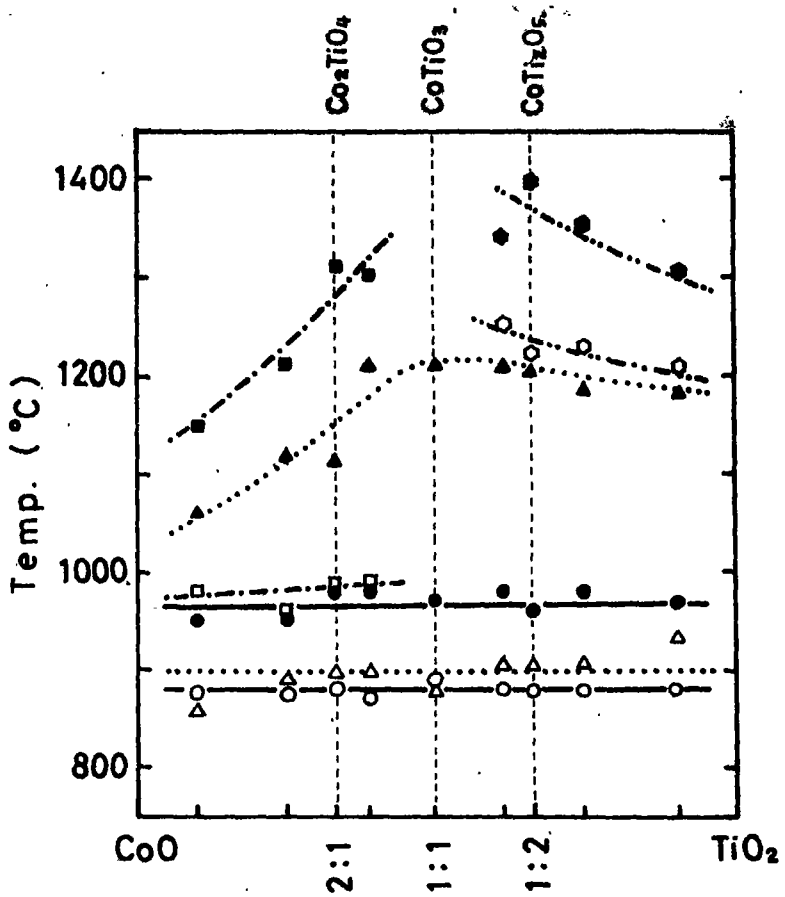


図 6　反応体の混合比と反応温度との関係

図の反応開始および終了温度は昇温X線回折図形（昇温速度：5°C/min）からそれぞれ次表で求めた。　図7以下も同様の手法で求めたものである。

記号	記号の意味	測定方法
○	Co_3O_4 の分解開始温度	CoO 回折線の出現
●	〃 終了温度	Co_3O_4 回折線の消滅
△	$CoTiO_3$ の生成開始温度	$CoTiO_3$ 回折線の出現
▲	〃 終了温度	TiO_2 回折線の消滅（CoO > TiO_2） CoO 回折線の消滅（CoO < TiO_2）
□	Co_2TiO_4 の生成開始温度	Co_2TiO_4 回折線の出現
■	〃 終了温度	Co_2TiO_4 回折線強度が最大平衡値となる温度
⬡	$CoTi_2O_5$ の生成開始温度	$CoTi_2O_5$ 回折線の出現
⬢	〃 終了温度	$CoTi_2O_5$ 回折線強度が最大平衡値となる温度

3-2-3 摩砕による反応性の増大

機械的摩砕によって TiO_2 および CoO 粉末に生ずる構造変化については 2-2 で述べた。ここでは摩砕による固相反応性の変化について述べる。それぞれの原料成分を単独または混合摩砕したものについて、高温X線回折計で求めた反応温度域を図7に示す。図からつぎのことがわかる。1) Co_3O_4 の分解温度は摩砕によって影響されない。2) CoO を摩砕すると $CoTiO_3$ の生成温度は 200°C 位低下する。3) TiO_2 の摩砕は CoO の場合相反応に大きな影響を与えない。4) 混合摩砕は $CoTiO_3$ の生成温度を著しく低下させる。5) $CoTi_2O_6$ の生成温度は摩砕の影響をうけない。

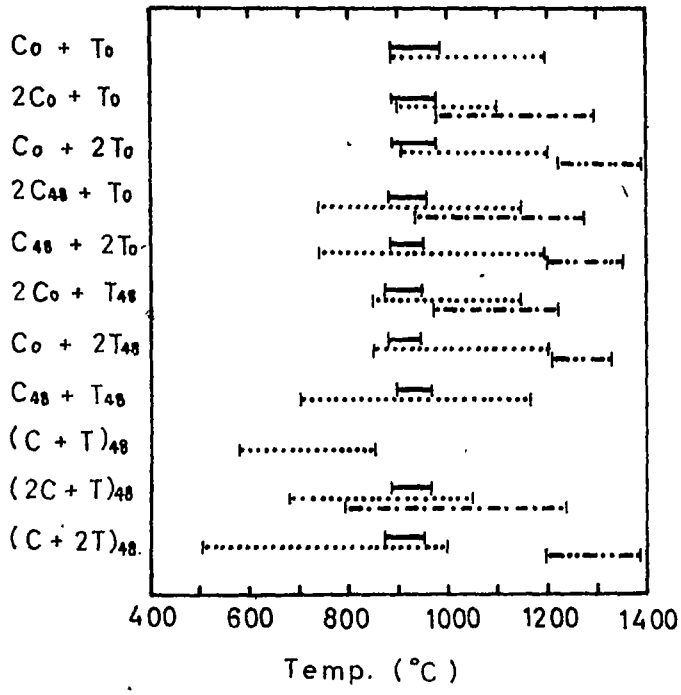


図7 摩砕による固相反応性の増大

図中 C,T はそれぞれ CoO, TiO_2 を，添字は摩砕時間を，括弧は混合摩砕を示す。その他の記号は次の意味をもっている。

- ├──┤ Co_3O_4 の熱分解温度域
- ├·····┤ $CoTiO_3$ の生成温度域
- ├─·─·─┤ Co_2TiO_4 の生成
- ├···─···┤ $CoTi_2O_6$ の生成温度

ここで5)の結果は、この反応がかなり高温であるため低温度での触媒特性を喪失するためであると考えられる。

1) 2) 3)の結果は3-2-7に述べる反応の機作や、$ZnO-TiO_2$系反応の結果と一見矛盾しているように思われる。しかしながらこれはZnOの場合には高温度での蒸気圧が著しく高く(図11)、摩砕で生じた微細な欠陥部分にもZnOが気相乃至表面拡散によって侵入できるためTiO_2を摩砕した場合にだけ反応性の向上が認められるのに反し、CoOの場合にはかかる過程はもはや重要な役割をもたず、反応にはCoOとTiO_2とのより均質な混合・接触が必要なためであると考えられる。

なお電子顕微鏡によると、摩砕によってTiO_2粒子は粒径が殆んど変化しないが(2-2 図7)CoOでは著しく細かくなっている(2-2 図13)という事実、および各種コバルト塩類を種々の温度で熱分解して得たCo_3O_4およびCoOと種々の触媒をもつTiO_2とを組合せて反応をしらべた結果著しい差異が認められないという事実なども、粉末自身の活性よりも相互の分散度が問題であるとする上記の考えを支持している。

3-2-4 酸素分圧と添加物の影響

固相反応は水蒸気、酸素分圧、その他の雰囲気や種々の微量添加物の影響をうけることが多い。ここでは酸素分圧とLi_2O添加の効果についてしらべた。Co_3O_4、$Co_3O_4+3TiO_2$および$CoO+TiO_2$の3種の試料について、空気中と窒素中とでの反応温度を比較すると(図8)、窒素中ではCo_3O_4の分解温度が低下し同時に$CoTiO_3$の生成も促進されるが、$CoO+TiO_2$ではCo_3O_4を生じないため$CoTiO_3$の生成温度は著しく高い。

図8と同じ試料についてLi_2O添加の影響をしらべると(図9)、Co_3O_4では分解温度が100°C程度低下するが、$Co_3O_4+3TiO_2$と$CoO+TiO_2$ではLi_2Oの添加でCo_3O_4の分解温度は低下せず$CoTiO_3$の生成温度が著しく低下する。これはLi_2Oがコバルト酸化物よりもTiO_2を活性化するためで、Li_2OとTiO_2との混合物が640°~760°CでLi_2TiO_3を生ずる(昇温X線回折図形から求めた)ことから考えて妥当な結果であろう*。

---

* 添加物としてZnOも試みたがかかる作用は認められなかった。

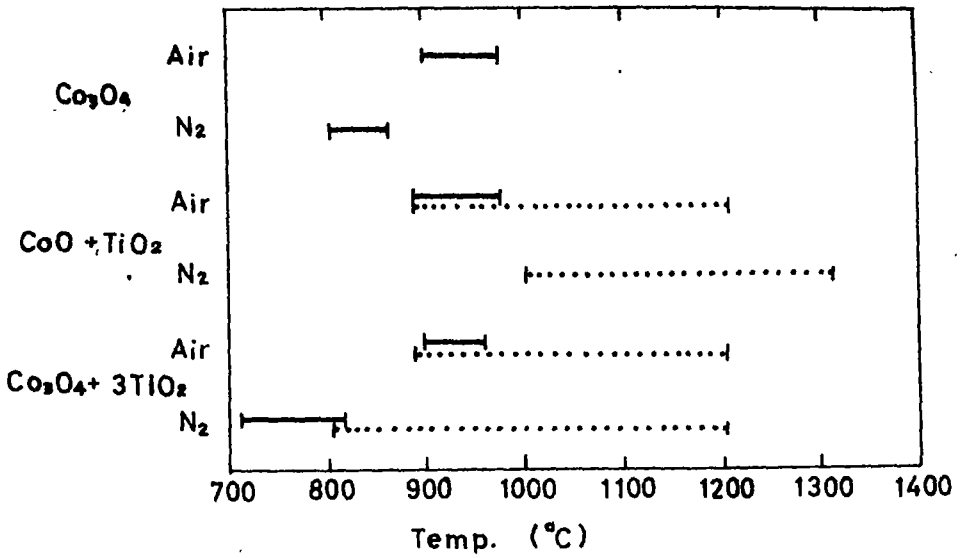


図 8 酸素分圧と反応温度との関係

Air 印は空気中、N_2印は窒素中での反応温度をあらわす。
他の記号は図7に準ずる。N_2ガス流量は 5ℓ/hr である。

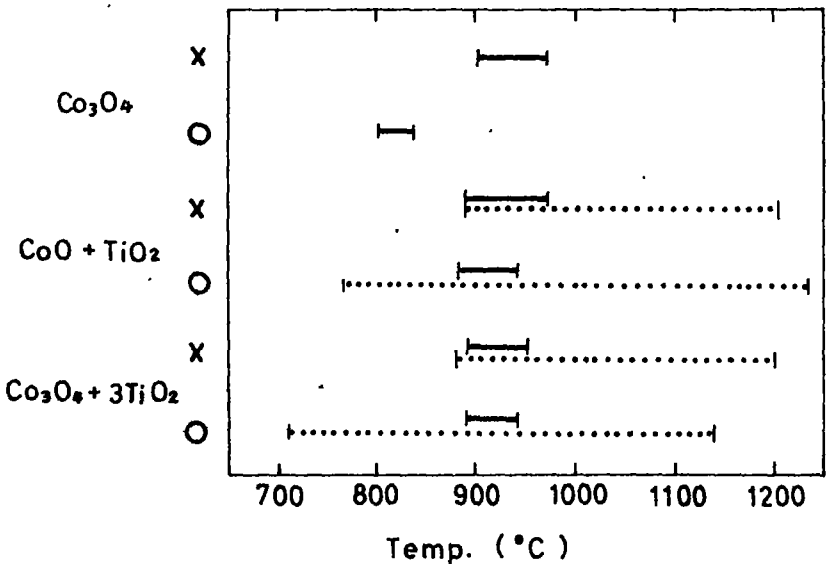


図 9 反応温度に及ぼす Li_2O 添加の影響

O 印は試料に 3wt% の Li_2O を添加、X 印は添加せず、
他の記号は図7に準ずる。

3-2-5 反応体と反応生成物との反応

図5，図6など* の実験事実から，Co_2TiO_4 および $CoTi_2O_5$ は何れも中間化物として $CoTiO_3$ を経て，すなわち(1)式と(2)式または(1)式と(3)式の過程を経て生成すると考えるのが妥当であろう．

$$CoO + TiO_2 = CoTiO_3 \quad \cdots\cdots\cdots (1)$$

$$CoTiO_3 + CoO = Co_2TiO_4 \quad \cdots\cdots\cdots (2)$$

$$CoTiO_3 + TiO_2 = CoTi_2O_5 \quad \cdots\cdots\cdots (3)$$

また(2)，(3)式にはそれぞれ次の逆反応過程が考えられる．

$$Co_2TiO_4 + TiO_2 = 2CoTiO_3 \quad \cdots\cdots\cdots (4)$$

$$CoTi_2O_5 + CoO = 2CoTiO_3 \quad \cdots\cdots\cdots (5)$$

ここではさきに調製した試料（3-2-1）を上式の組合せで高温X線回折計によってそれぞれの反応温度をしらべた（図10）．図から次のことがわかる．

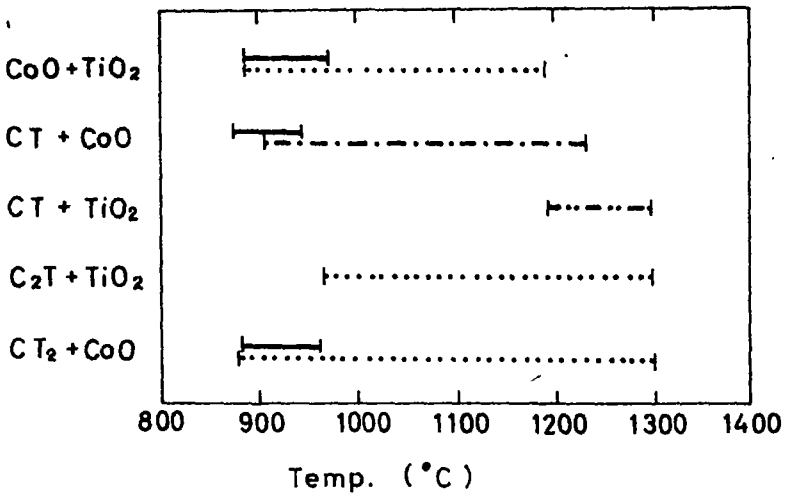
1)(1)式の反応では890°Cから $CoTiO_3$ が生成する．2)(2)式の反応で，Co_2TiO_4 は900°Cから生成するが，その逆反応はそれよりも稍高い温度域（950°C以上）で進行する，(4)式．3) $CoTi_2O_5$ の生成開始温度は1190°Cであるが，(3)式，その逆反応は著しく低温度（880°C）から開始する，(5)式．

3-2-6 反応の機作

以上報告した実験事実のうち，CoOと TiO_2 との固相反応の機作を理解するうえで直接関係すると思われるものをまとめると次の通りである．1) $CoTiO_3$ の生成開始温度は CoO と TiO_2 との混合比に無関係であるが，Co_3O_4 の熱分解温度と関連がある．2) Co_2TiO_4 および $CoTi_2O_5$ の生成過程で常に $CoTiO_3$ の生成が認められる．3) $CoO > TiO_2$（モル比）の混合物では，$CoTiO_3$ の反応開始よりも僅かに高い温度から Co_2TiO_4 が生成しはじめる．4)(4)式の反応温度は(2)式の反応温度よりも稍高温である．5) $CoO < TiO_2$（モル比）では $CoTiO_3$ の反応終了温度が著しく高く，しかもこれと $CoTi_2O_5$ の生成開始温度とが近接している．

---

* CoO：TiO_2 ≠ 1:1（モル比）の混合物を高温X線回折計によって急速に温度上昇させた際にも，窒素ガス雰囲気中で加熱した際にも常に $CoTiO_3$ の回折線の生成，消滅の過程が認められる．



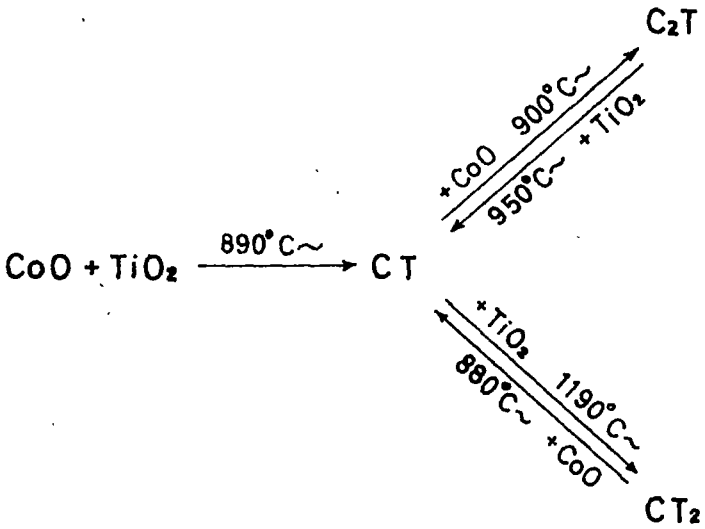


図 10　反応体と反応生成物相互の反応温度

上　は化合物相互の反応温度域を

下　はそれぞれの反応開始温度を示したものである.

6)(5)式の反応は(3)式の反応にくらべ著しく低温で進行する。 7) $CoTiO_3$ と Co_2TiO_4 の生成完了温度は混合比が 1:1 に近ずくにつれて高くなる。 8)電子顕微鏡的には、使用した原料 CoO 粒子（1～5μ程度）は TiO_2 粒子（0.2μ程度）に比べて著しく粗大である。 9) CoO は摩砕によって著しく細粒化し、特に TiO_2 との混合摩砕物の反応温度は非常に低い。 10) CoO の蒸気圧は ZnO に比べれば小さいが TiO_2 に比べればかなり大きい（図10）。 11) 放射性同位元素を用いた実験によれば、O^{-2} イオンの格子内拡散度は力チオンのそれに比べ著しく小さい（4-1 図4）。 12) 錠剤白金目印法で検べると（空気中）*、TiO_2 側にだけ錠剤内部にまでコバルトが侵入しており CoO 側には力チオンの拡散は認められない。

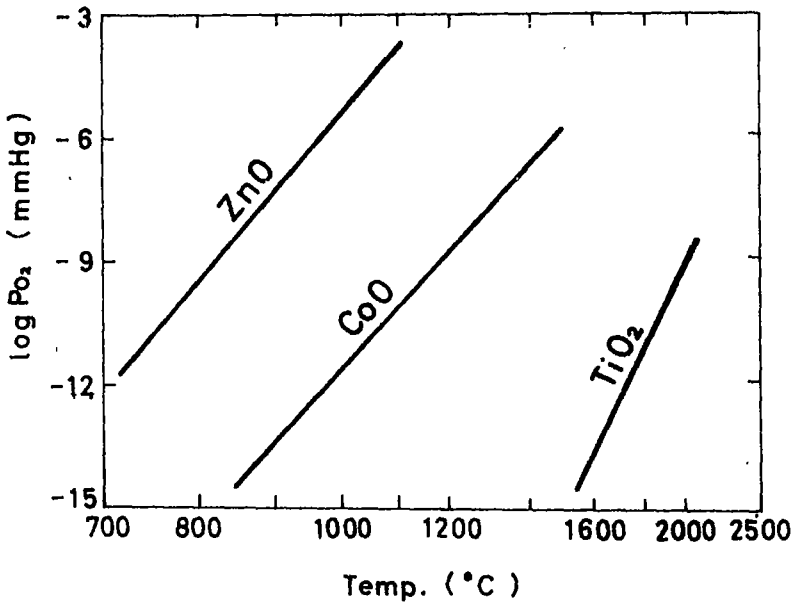


図11 CoO, TiO_2 および ZnO の蒸気圧

---

* 久保，水渡，中川，早川，"物体" 370頁(1962) 九善参照。
ここでは直径 20mmφ の CoO および TiO_2 錠剤を予備焼結した後，表面をみがいて白金目印をつけて重ね合せて空気中で 1400°C で 24時間熱処理した。表面反応層をX線回折計で検べると $CoTiO_3$, $CoTi_2O_5$ および Co_2TiO_4 が混在していることが認められた。窒素中での実験は行っていない。

これらの実験事実を綜合すると、反応体粉末混合物を加熱する際に起る反応の機作はほぼ図12のようなものではないかと考えられる。すなわち反応はTiO_2粒子とCoO粒子との接触ないしはCoOの蒸発・凝縮を経ておこる拡散によって開始され、まもなくTiO_2粒子表面には薄い$CoTiO_3$層が生成する。ここで反応生成物層を通してイオンが拡散が行われるものとすれば*、反応の後期にはTiO_2粒子の断面はCoOとTiO_2との混合比に対応してそれぞれ異ったものとなる。すなわち$CoO > TiO_2$（モル比）の領域では(1)式の反応が完結しないうちに$CoTiO_3$層の外側では(2)式に従ってCo_2TiO_4の生成が開始される。他方$CoO < TiO_2$（モル比）なる領域では$CoTiO_3$層の内側に$CoTi_2O_5$が生成したとしても、$CoTiO_3$層を拡散してくるCo^{2+}イオンのある限り(5)式に従って容易に$CoTiO_3$に転化されるため$CoTiO_3$の生成完了（CoOの消失）温度と$CoTi_2O_5$の生成開始温度とが一致するものであろう（図6）。また7）の理由はCoOとTiO_2との

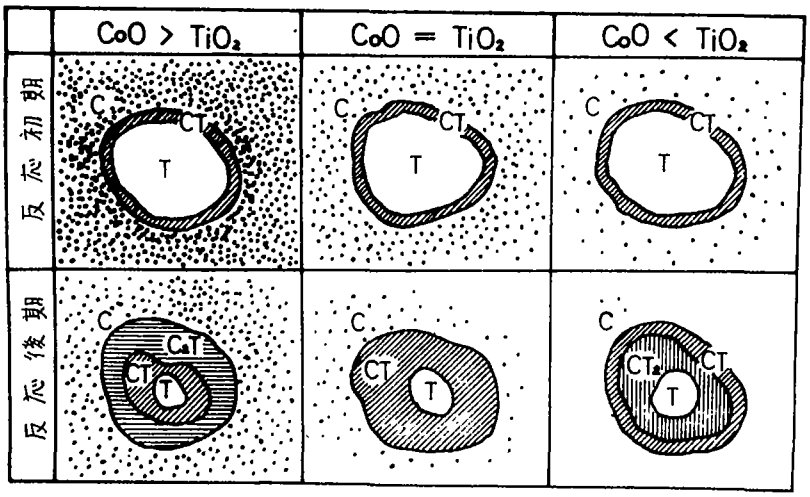


図 12　TiO_2－CoO系固相反応の反応機作の模型図

図は反応の進行に伴うTiO_2粒子の推定断面図の変化を示したものである。

---

*　放射性同位元素を用いて測定したCo_2TiO_4中での各イオンの拡散定数の値を固相反応に無修件に適用するわけにはいかない。CoOとTiO_2との固相反応で、Co^{2+}イオンとTi^{4+}イオンの拡散速度に差がある場合には反応生成層の両端ではそれぞれ荷電の過不足を生じ、イオンの拡散速度の低下や、気相を通しての酸素の移動なども考慮する必要があると考えられる。

混合比が等しい場合に反応後期における反応生成物層両端間のイオンの濃度勾配が最小となり反応の完結がおくれるものであろう.

この系の反応の促進には，微細な粉末原料を用い，粒子相互の均密な相互分散をはかることがもっとも必要であり，混合摩砕は反応温度を著しく低下させる．また $CoTiO_3$ を製造する際にコバルト原料として Co_3O_4 を用い酸素分圧の低い状態で焼成すれば，Co_3O_4 の熱分解に伴う活性を利用して低温度で $CoTiO_3$ が得られる．また Li_2O の添加も反応の促進に有効である．他方生成温度の高い $CoTi_2O_5$ では反応体粉末の履歴は反応温度に大きな影響を与えない．

3-3 TiO_2-Y_2O_3系の反応[1)]

従来，チタンとイットリウムとの間に複合酸化物が存在することは報告されていない．ここでは新たに合成した2種類の複合酸化物の構造と生成反応とについて報告する．

イットリウムの酸化物としてはY_2O_3があり，立方晶系のMn_2O_3型の構造をとる[2)]（図6）．Y_2O_3は融点2410°Cでそれ自身優秀な耐熱材料であるが高価であって，工業的には安定化ジルコニアの固溶成分などとして使用されている程度である．

原料として使用したY_2O_3はJohnson-Mathey & Co製"Specpure"で，TiO_2はNational Lead Co製高純度ルチル型酸化チタンである．加熱炉としてはシリコニット電気炉およびZAT炉（日本碍子KKジルコニア抵抗炉）を使用した．

3-3-1 複合酸化物の生成反応

TiO_2とY_2O_3との粉末混合物を空気中で加熱すると，混合比の如何に拘らず1000°C以上の温度で低温型の複合酸化物（Y_2O_3：TiO_2＝1.0：2.0）が生成し，Y_2O_3の多い領域ではさらに高い温度（1400°C以上）に加熱すると蛍石型の高温型複合酸化物を生ずる．得られる化合物は何れも常温で安定な白色の焼結体である．

原料および生成物のX線回折図形を図1に，代表的な昇温X線回折図形を図2に示す．なお空気，酸素，窒素および水素ガス中での昇温X線回折図形には大差は認められない．

低温型複合酸化物はY_2O_3とTiO_2との混合比の全域で生成するが，完全な低温型複合酸化物はY_2O_3とTiO_2とを2.0：1.0のモル比に混合して錠剤に成型しシリコニット炉で1400°C以上の温度に長時間加熱して得られる．原料混合比が2：1以外の場合にはY_2O_3またはTiO_2との混合物が得られ，その際生成する複合酸化物の格子定数には差が認められない．したがって低温型複合酸化物はY_2O_3およびTiO_2をほとんど固溶しないと考えられる．ここでは粉末混合物の錠剤を1550°Cに8時間焼成したものを低温型複合酸化物の試料とした．共沈法を利用すれば*Y_2O_3およびTiO_2の回折線を生ずることなく著しく低温度の焼成でこの化合物が得られる（図2）．

---

* Y_2O_3を塩酸に溶解したものと$TiCl_4$水溶液との混液からアンモニア水で中和沈殿させた．

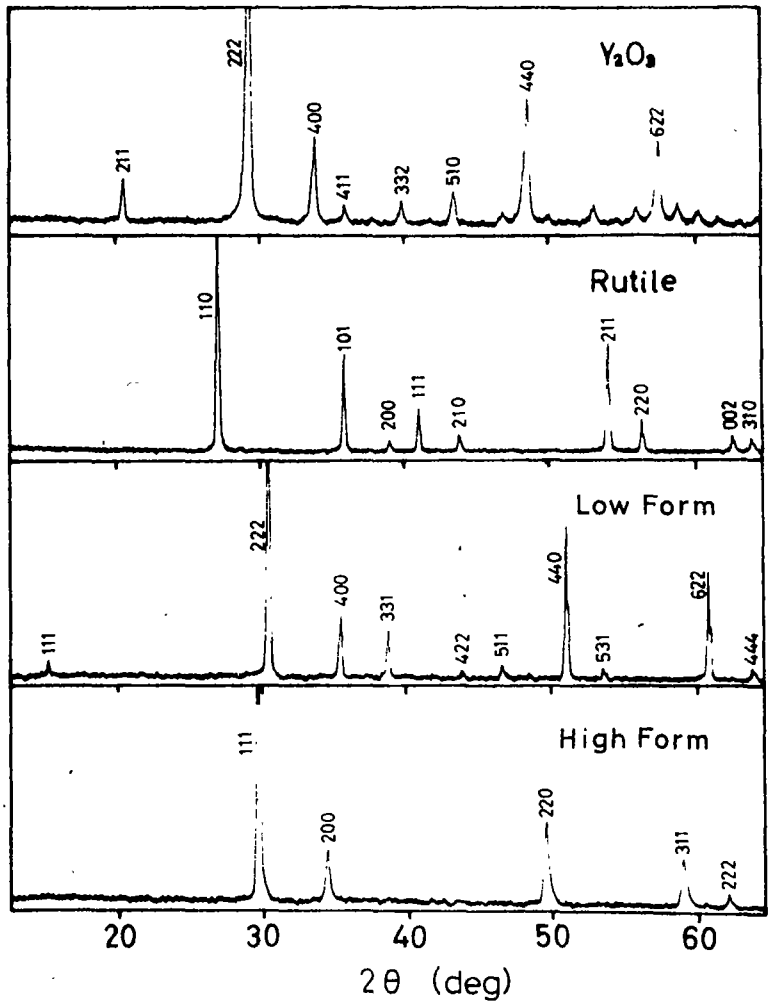


図 1　反応体と生成複合酸化物のX線回折図形

CuKα，低温型複合酸化物は $Y_2Ti_2O_7$，高温型複合酸化物は $Y_xTi_{1-x}O_{2-\frac{x}{2}}\square_{\frac{x}{2}}$，$x \fallingdotseq 0.62 \sim 0.76$ なる組成をもつ。

高温型複合酸化物は Y_2O_3：TiO_2 ＝0.8～1.6（モル比）の範囲で単一相として得られ，この範囲外の領域では TiO_2 または Y_2O_3 との混合物が得られる（図7参照）。高温型複合酸化物の生成反応は1400°C以上の温度で開始するが反応の完結にはふつう1700°C以上の温度を必要とする。ここでは成型した反応体粉末混合物をXAT炉で1750°Cに5時間加熱した後徐冷した。しかしながら Y_2O_3：TiO_2 比の小さい領域では生成物の結晶性が悪く反応の完結にはさらに高温度に加

熱する必要がある。 またタンマン炉を用いCO還元雰囲気で加熱すると錠剤はボロボロに崩壊しこの化合物は得られない。 これは炭化反応などが進行するためであると考えられる。

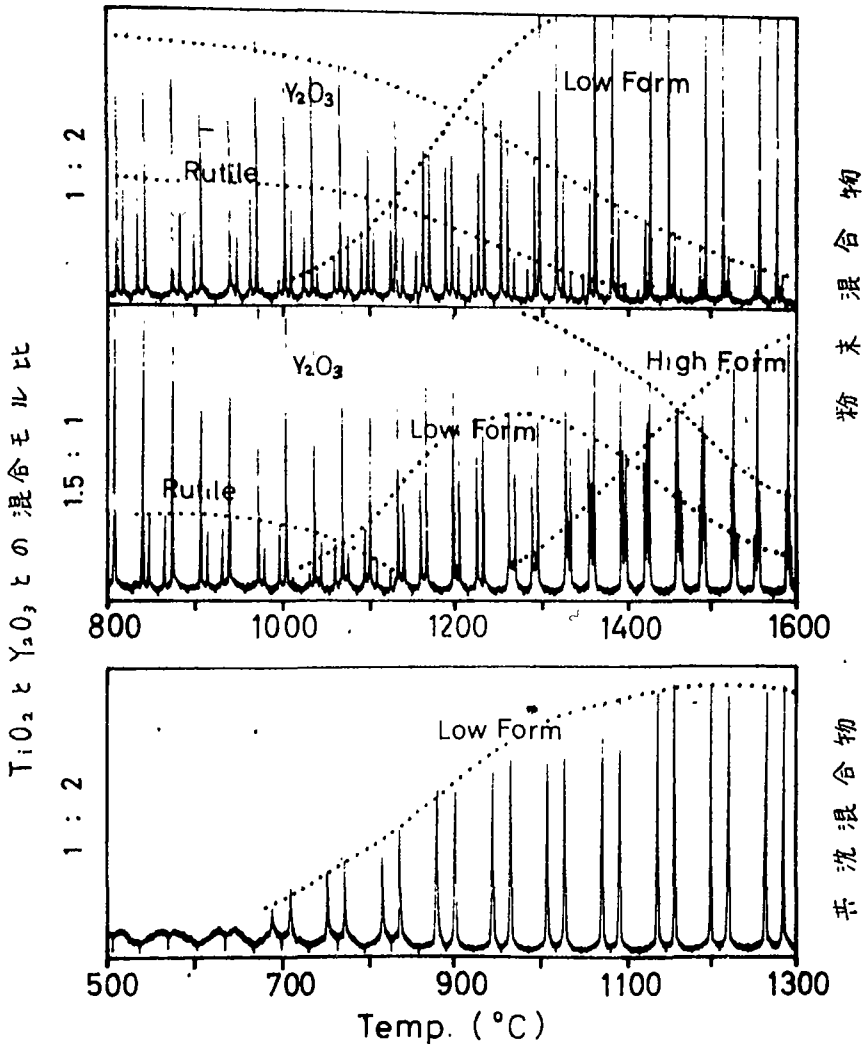


図 2　代表的な昇温X線回折図形

CuKα，空気中，昇温速度：5°C/min，走査角度：26° ～32 °2θ，1，2は粉末混合物，3は共沈法による。尚酸素，窒素は水素中での昇温X線回折図形は空気中での図形と大差が認められない。

3-3-2 低温型複合酸化物の構造

得られた低温型複合酸化物は純白色の焼結体で，その粉末X線回折数値を表1に示す．

各回折線にはそれぞれ完全な指数配当ができ，回折線の消滅および相対強度の状況などから，この化合物は立方晶系の As_4O_6 型に近い結晶構造をもっていると推定された．

As_4O_6（空間群 O_h^7-$Fd3m$，$a_0=11.06$ Å，$Z=8$）は As_2O_3 の低温安定相で，ダイヤモンド格子の炭素原子の代りに As_4O_6 群が置換した構造で[3] Sb_4O_6 も同じ構造をとる．図3にこの関係を示す．

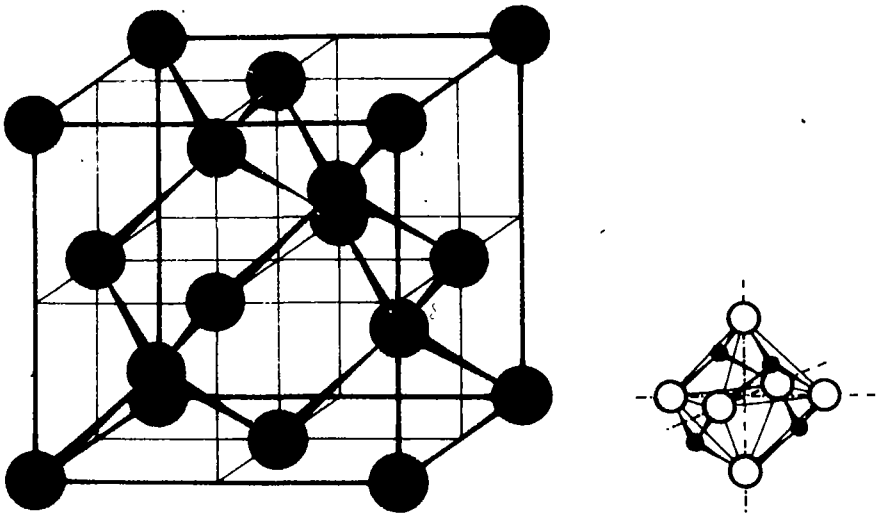


図3　As_4O_6 構造の単位格子

As_4O_6 は立方晶系のダイヤモンド格子（図左）の各格子点に As_4O_6 原子団（図右で，黒丸は As，白丸は O 原子を示す）が置換した構造である．As_4O_6 は空間群 O_h^7-$Fd3m$，$a_0=11.06$ Å，$Z=8$ である．

As_4O_6 の結晶では，As^{3+} イオンは同価点 32e を，O^{2-} イオンは同価点 48f を占めている（表2参照）．しかしながらこの複合酸化物には2種類の金属元素が含まれ，しかも Tl に対して +4 および +3 の原子価が考えられるから，単位格子内の各同価点に対するそれぞれのイオンの配置を考える際に問題がある．

表 1 低温型複合酸化物のX線回折数値

hkl	2θ (°)	d (Å)	I/I_1	a_0 (Å)
111	15.21	5.81	5.6	10.07
220			0	
311	29.33	3.043	2.0	10.09
222	30.66	2.914	100.0	10.093
400	35.56	2.523	19.7	10.091
331	38.82	2.318	13.7	10.103
422	43.92	2.060	1.0	10.091
511, 333	46.75	1.942	5.1	10.089
440	51.16	1.784	44.8	10.091
531	53.68	1.706	2.4	10.093
442			0	
620			0	
533			0	
622	60.84	1.521	33.8	10.090
444	63.86	1.457	6.5	10.091
711, 551	66.07	1.413	1.0	10.090
642			0	
731, 553	71.80	1.314	0.8	10.090
800	75.28	1.261	6.3	10.090
733	77.33	1.233	1.6	10.093
644			0	
822, 660	80.75	1.189	0.3	10.091
751, 555	82.76	1.165	0.9	10.091
662	83.44	1.157	11.1	10.090
840	86.12	1.128	8.5	10.090
911, 753	88.13	1.108	1.2	10.091
842			0	
664			0	
931	93.45	1.058	0.3	10.092
844	96.82	1.030	8.6	10.091
933, 771, 755	98.84	1.014	1.3	10.091
10·20, 862			0	
951, 773	104.29	0.9756	1.1	10.091
10·22, 666	105.00	0.9709	10.4	10.090
953	109.89	0.9409	0.1	10.090
864			0	
10·42			0	
11·11, 775			0	
880	119.45	0.8919	3.6	10.091
11·31, 971, 955	121.75	0.8817	1.4	10.092
10·44, 882			0	
10·60, 866	125.78	0.8653	0.1	10.091
11·33, 973			0	
10·62	129.16	0.8528	17.1	10.091
12·00, 884	132.90	0.8402	9.7	10.091
11·51, 777	134.58	0.8323	0.1	10.091
12·22, 10·64	140.46	0.8185	0.1	10.091
11·53, 975	143.72	0.8105	0.6	10.091
12·40	149.81	0.7978	11.2	10.091

CuKα

Y_2O_3 : TiO_2 = 1.00 : 2.01

Ti が +3 価のイオンとして存在すれば化学式は $Y_2Ti_2O_6$ となり表2の"構造モデル III"が考えられる。ここで Y^{3+} イオンと Ti^{3+} イオンとは同価点 32e に統計的に均一に分布しているものとする。

Ti が +4 価、Y が +3 価、酸素が −2 価の原子価をもち正負の荷電は釣合っているものとすれば、稍異なる2種類の構造モデル I および II が考えられる。

表 2　低温型複合酸化物の構造モデルと As_4O_6 構造との対比

	低温型複合酸化物	As_4O_6
晶　系	立方晶系	
空間群	O_h^7-Fd3m	
可能な反射	hkl : h + k , k + l = 2n 0kl : k + l = 4n	
Z	4	
格子定数 (Å)	10.091	11.0745
Dobs	4.6	

同価点 Origin at $\bar{4}3m$ $(0,0,0;\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},0;\ \frac{1}{2},0,\frac{1}{2};\ 0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})+$		同価点をしめる原子			
		低温型複合酸化物の構造モデル			As_4O_6
		I	II	III	
32e	$u,u,u;\ \frac{1}{4}-u,\frac{1}{4}-u,\frac{1}{4}-u;$ $u,\bar{u},\bar{u};\ \frac{1}{4}-u,\frac{1}{4}+u,\frac{1}{4}+u;$ $\bar{u},u,\bar{u};\ \frac{1}{4}+u,\frac{1}{4}-u,\frac{1}{4}+u;$ $\bar{u},\bar{u},u;\ \frac{1}{4}+u,\frac{1}{4}+u,\frac{1}{4}-u.$	$16(Y^{3+}Ti^{4+})$	$8(Y^{3+}_{1.71}\cdot Ti^{4+}_{1.71}\square_{0.58})$	$16(Y^{3+}Ti^{3+})$	$32\ As^{3+}$
48f	$v,0,0;\ \bar{v},0,0;\ \frac{1}{4}+v,\frac{1}{4},\frac{1}{4};\ \frac{1}{4}-v,\frac{1}{4},\frac{1}{4};$ $0,v,0;\ 0,\bar{v},0;\ \frac{1}{4},\frac{1}{4}+v,\frac{1}{4};\ \frac{1}{4},\frac{1}{4}-v,\frac{1}{4};$ $0,0,v;\ 0,0,\bar{v};\ \frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}+v;\ \frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}-v.$	$48\ O^{2-}$			$48\ O^{2-}$
8b	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2};\ \frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}.$	$8\ O^{2-}$	—	—	—
化学式		$Y_2Ti_2O_7$	$Y_{1.71}Ti_{1.71}\cdot\square_{0.58}O_6$	$Y_2Ti_2O_6$	As_4O_6
パラメーター	u	0.875	0.875		0.895
	v	0.205	0.205		0.21
原子間距離 (Å)	(Me-Me)	3.57			3.28
	$(Me-O)_1$	1.96			2.77
	$(Me-O)_2$	2.18			2.01
	$(Me-O)_3$	2.47			
Dx		4.99	4.27	4.78	

"構造モデル I"では同価点 8b に対するアニオンの侵入を考慮しており(侵入型モデル)，"構造モデル II"では その代りにカチオンの欠陥を考えている(欠陥型モデル)。 また何れのモデルにおいてもカチオン(Y^{3+}, Ti^{4+}イオン，欠陥型モデルではカチオン欠陥も)は同価点 32e に統計的に均一に分布しているものとする。

各"構造モデル"の間の構造の違いは僅かであるから，密度や結晶の構造因子の計算値と測定値とを比較して何れのモデルが適当であるかを決めることはかなり困難な問題である*。

密度の比較は，使用した試料が少量であるため得られた Dobs の値が不正確で現在のところ断定的なことは云えないが欠陥型モデルについての計算値よりはかなり大きく，侵入型モデルなどの方が妥当であると示している。

また Ti が 3 価イオンとして存在することは，この化合物を酸素ガス中などで高温にまで加熱しても回折図形や色相(純白色)が全く変化しないことなどから不適当であると考えられる。

ここでは"構造モデル I"および"構造モデル II"について，仮定した構造に基いて計算した結晶の構造因子 Fc と実測強度から求めた構造因子の値 Fo とを比較した結果を表 3 および図 4 に示す。 ここでカチオンおよびアニオンの位置のパラメーター u および v の値は試誤法によって決定したものである。 結晶の構造因子の計算の実際に関しては後述する。

計算の結果は，計算値と実測値とは間にはほぼ満足すべき一致がみられる。侵入型モデルと欠陥型モデルに対する構造因子の間には予想された通り大きな差は認められず，信頼度は略々同等であると考えられる。 パラメーター u および v の値の選定には若干検討の余地があるが，表 3 に示したパラメーターを用いて作成した"構造モデル I"に対する単位格子の投影図を図 5 に示す。

図から，仮定した結晶構造のモデルが幾何学的にも全く無理のないものであり，密度の比較からみても，結晶化学的に考えてもカチオンの欠陥を考える"構造モデル II"よりも同価点 8b への酸素の侵入を仮定した"構造モデル I"の方が実際の構造をよくあらわしているものと考えられる。 表 4 にこの低温型複合酸化物の構造と As_4O_6 の構造を総括する。

得られた結果を As_4O_6 の結晶構造と比較すると，As_4O_6 では As_4O_6 群内の As−O 結合(原子間距離：2.01 Å)が As_4O_6 群相互間の As−O の結合(原子間距離：2.77 Å)に比べて著しく短かく，分子格子としての性格が強いが，$Y_2Ti_2O_7$ では分子格子の性格は殆んど失われている。

表 3　低温型複合酸化物の構造因子*

	構造モデルⅠ		構造モデルⅡ			構造モデルⅠ		構造モデルⅡ	
hkl	Fo	Fc	Fo	Fc	hkl	Fo	Fc	Fo	Fc
111	82.2	−31.9	82.2	−89.6	933	81.1	−30.3	67.1	−22.4
200	0	21.5	0	89.6	771	116.5	−43.4	95.0	−37.3
311	56.4	51.5	56.4	16.2	755	31.4	11.8	72.9	25.3
222	722.5	−741.8	722.4	−721.3	10·20	0	−45.6	0	−35.6
400	436.2	443.5	436.2	438.1	862	0	−24.3	0	−43.6
331	200.0	−102.4	200.0	−82.4	951	42.5	26.3	67.6	41.1
422	62.5	−56.5	62.5	−106.2	773	98.9	−61.6	95.6	−58.1
511	105.5	51.9	114.5	87.1	10·22	353.9	−344.6	353.9	−335.2
333	216.3	−136.7	166.6	−126.9	666	353.9	−344.6	353.9	−335.2
440	699.6	752.7	699.6	719.9	953	31.9	5.6	31.9	17.0
531	85.5	7.4	85.5	25.7	864	0	0	0	0
442	0	0	0	0	10·42	0	26.3	0	55.2
620	0	44.5	0	18.1	11·11	0	0.5	0	−10.5
533	0	39.3	0	22.5	775	0	23.7	0	16.9
622	521.5	−539.5	521.5	−524.7	880	313.3	316.3	313.3	294.8
444	418.8	432.5	418.8	434.9	11·31	0	0	26.9	9.4
711	43.1	−29.7	15.6	14.2	971	35.7	−9.6	4.1	−1.4
551	88.0	−60.6	97.4	−88.3	955	126.0	−33.8	135.3	−47.8
642	0	−9.5	0	15.1	10·44	0	0	0	0
731	66.1	58.6	58.3	48.8	882	0	0	0	0
553	25.4	−22.3	51.4	−43.1	10·60	15.5	59.1	15.5	54.1
800	559.7	535.1	559.7	534.3	866	0.7	−2.6	0.3	10.0
733	144.6	82.6	144.6	77.6	11·33	0	−32.3	0	−27.6
644	0	0	0	0	973	0	25.5	0	−19.9
822	54.6	69.2	61.4	100.0	10·62	311.3	−290.6	311.3	−282.7
660	52.5	−66.4	33.2	53.8	12·00	249.8	250.5	244.6	250.6
751	11.9	4.0	22.0	−10.3	884	291.5	292.0	294.6	297.7
555	191.5	64.4	186.5	87.9	11·51	7.5	11.4	11.5	21.7
662	403.9	−423.5	403.9	−411.9	777	33.3	50.3	25.7	48.4
840	361.2	367.8	361.2	370.3	12·22	7.9	−45.9	10.0	−64.1
911	48.4	−15.1	106.2	−30.9	10·64	7.3	−42.6	5.6	−36.2
753	92.0	−28.7	64.0	−18.8	11·53	46.6	4.4	15.8	−3.5
842	0	0	0	0	975	20.9	−2.0	45.5	−10.7
664	0	38.3	0	25.0	12·40	264.4	283.7	264.4	267.4
931	45.2	9.2	45.2	−2.3					
844	376.8	392.1	376.8	367.5	R	0.21		0.21	

* 重複する反射に対する F_o の値は F_c の割合いに分割した．

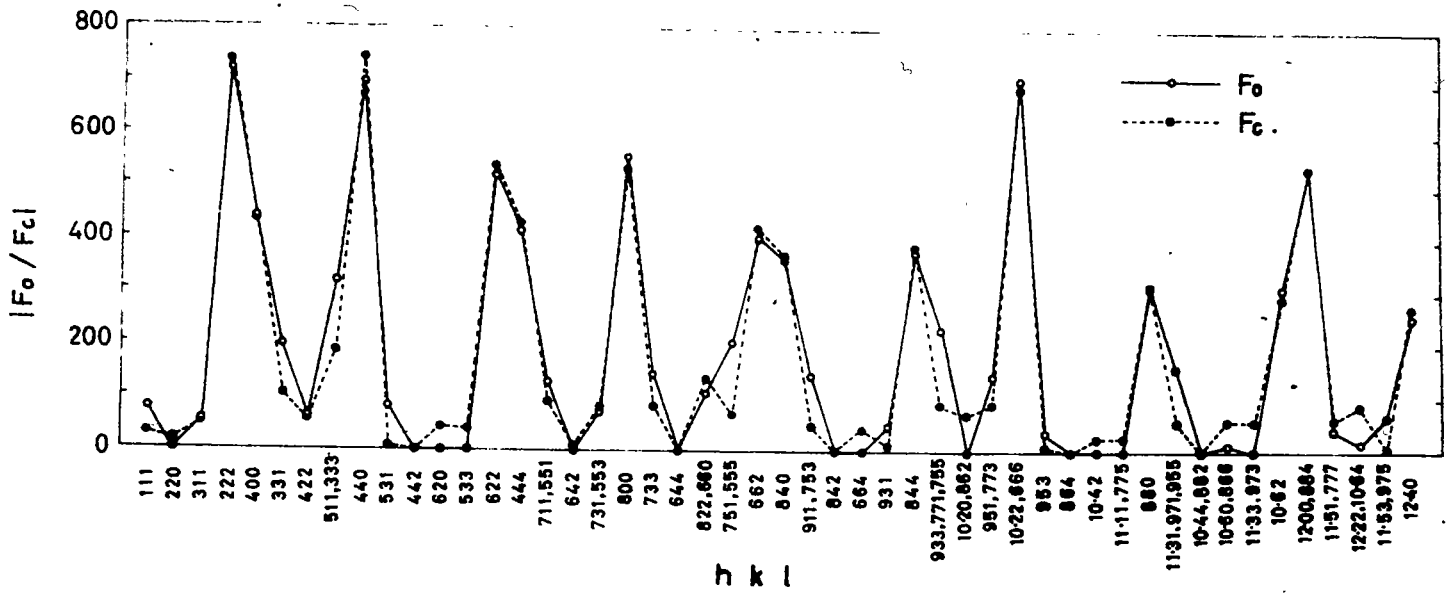
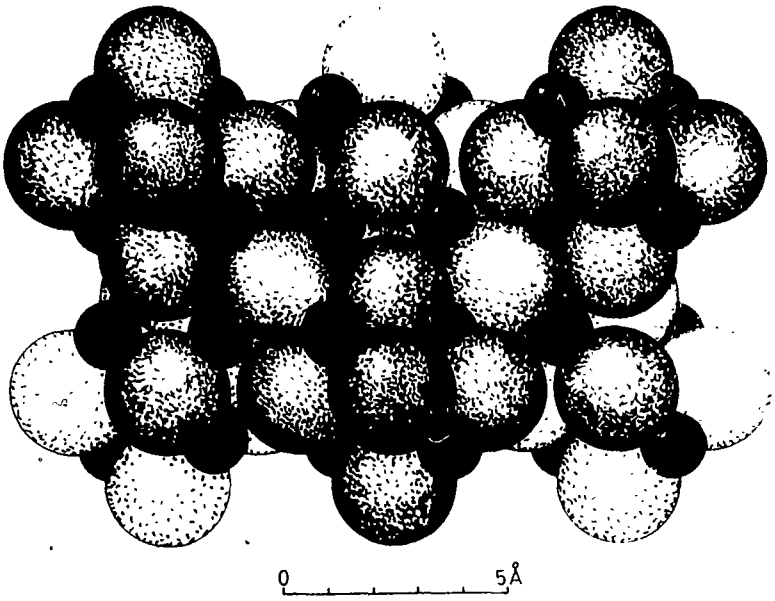


図 4　低温型複合酸化物の構造因子

侵入型モデル Y_2TiO_7 に対する構造因子の計算値 Fc と実測値 Fo との比較を示す.



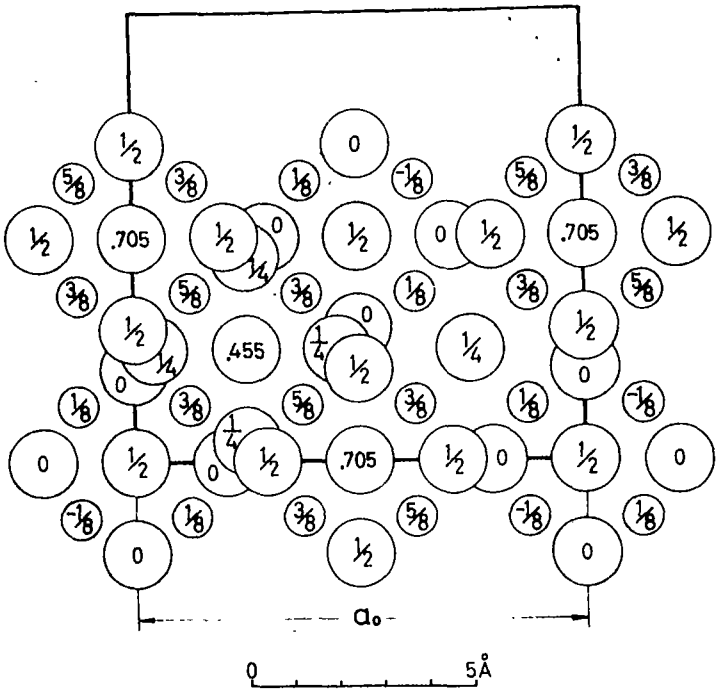


図 5　低温型複合酸化物の単位格子の投影図

"構造モデル I"に対する投影図を示す。大きい球は酸素，小さい球はカチオンをあらわす。欠陥型"構造モデル II"では＊印の酸素原子が欠けカチオンの $\frac{1}{7}$ の統計的欠陥を生ずる。

3-3-3 高温型複合酸化物の構造

高温型複合酸化物はホタル石型の構造を有し，Y_2O_3：TiO_2 = 0.8 ～ 1.6（モル比）の範囲でX線的に単一相の化合物として得られる。他方 Y_2O_3 は Mn_2O_3 などと同様立方晶系の歪んだホタル石構造の化合物である（図 6 ）。すなわち CaF_2 型構造の Ca を Y に，F の $\frac{3}{4}$ を O に置換し残りの $\frac{1}{4}$ が欠けており，対称の関係から単位格子の稜の長さはホタル石型構造の 2 倍となっている。[4] したがって Y_2O_3 のX線回折図形は高温型複合酸化物のそれとよく似ており（図 1 ），ただ高温型複合酸化物には存在しない規則格子線が現われる。高温型複合酸化物の格子定数はその組成によって異なり Y_2O_3 の割合が多い程大きい（図 7 ）。代表的化合物 Y：Ti = 3.2 : 1.0（原子比）のX線回折数値を表 5 に示す。

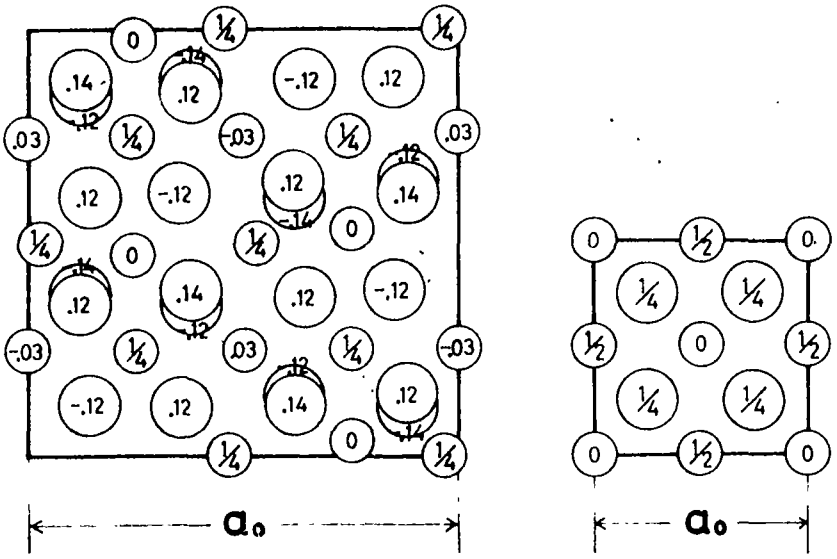


図 6　Y_2O_3 とホタル石型構造との比較

Y_2O_3 は立方晶系の歪んだホタル石構造の化合物で，単位格子の稜の長さはホタル石構造の 2 倍となっている。大丸は酸素，小丸はカチオンを示す。

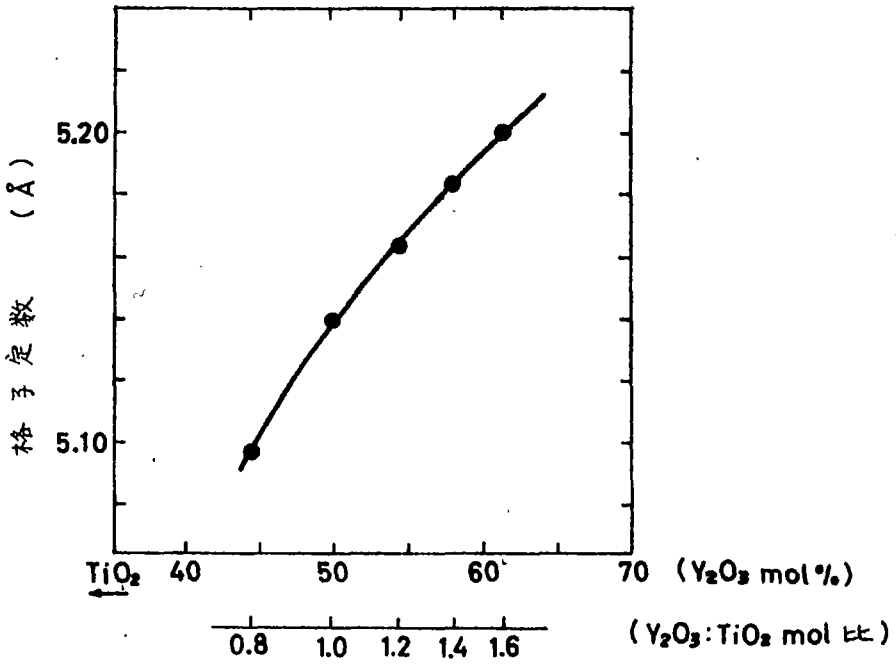


図7　高温型複合酸化物の組成と格子定数との関係

このように高温型複合酸化物が Y_2O_3 と類似の結晶構造をもち，Y_2O_3：TiO_2 比の広い範囲で固溶体を形成し，また図7で曲線を Y_2O_3 へ外挿した際の格子定数の値（5.3 Å）が Y_2O_3 の格子定数（10.603 Å[2]）の正確に 1/2 であることなどから両者が連続の固溶体を形成しうるのではないかとの疑問が持たれる．しかしながら Y_2O_3：TiO_2 比が2および4の混合物を1850°Cに加熱しても，X線図形は1750°Cに加熱したものと全く等しく Y_2O_3 との混合物の回折図形を与える．また Y_2O_3 と TiO_2 との粉末混合物の昇温X線回折図形では，常に Y_2O_3 の回折線とは別に高温型複合酸化物の回折線が現れることなどから考えて，高温型複合酸化物は Y_2O_3 とは別個の化合物で連続固溶体を形成しないとするのが妥当であると考えられる．

ここでは Y_2O_3：TiO_2＝16：1.0（モル比）の試料について，表4に示した構造モデルに基いて結晶の構造因子を計算し，粉末X線回折図形から求めた実測値と比較した（表5，図8）．

この置換型化合物の構造モデルは 3-5-2 で述べるカルシウムによる安定化ジルコニアの構造と非常に類似しており，単位格子内の同価点 4a には Y^{3+} イオンと Ti^{4+} イオンとが統計的に均一に分布しており，同価点 8c には O^{2-} イオンと正負の荷電が全体として釣合うために必要な酸素の欠陥とが統計的に均一に分布している点に興味がもたれる．

表 4　高温型複合酸化物の結晶構造モデル

晶　系	立方晶系，ホタル石構造
空間群	O_h^5-Fm3m
可能な反射	hkl：h+k, k+l, (l+h) = 2n hhl：(l+h=2n); 0kl：(k,l=2n;
Z	4
一般式	$Y^{3+}_{x}\ Ti^{4+}_{1-x}\ O^{2-}_{2-\frac{x}{2}}\ \square_{\frac{x}{2}}$ ここで $x \fallingdotseq 0.62 \sim 0.76$，□は欠陥をあらわす

同価点 Origin at centre (m3m) (0,0,0; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$; $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$; $0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$)+		同価点を占める原子
4a, 0,0,0.		$4\ (Y^{3+}_{x}\ Ti^{4+}_{1-x})$
4b, $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$.		――――
8c, $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}$.		$4\ (O^{2-}_{2-\frac{x}{2}}\ \square_{\frac{x}{2}})$
解析した化合物	組　成	$Y^{3+}_{0.76}\ Ti^{4+}_{0.24}\ O^{2-}_{1.62}\ \square_{0.38}$
	格子定数	5.200 Å
	Dx	4.96
	Dobs	4.9

表 5 および図 8 の結果は表4に示した高温型複合酸化物に対する構造モデルが妥当なものであることを示しており，この化合物に対する一般化学式としては次式が適当している

$$Y^{3+}_{x}\ Ti^{4+}_{1-x}\ O^{2-}_{2-\frac{x}{2}}\ \square_{\frac{x}{2}}$$

ここで $x \fallingdotseq 0.62 \sim 0.76$，□は欠陥をあらわす．

なお酸素欠陥を考慮するこの構造モデルの代りに，同価点 4b (表 4°) へのカチオンの侵入を仮定した構造モデルも考えられるが，構造因子の計算および Dx と Dobs との比較の結果は測定値と計算値の間に全く相関関係が認められずかかる構造モデルが不適当であることを示している．

表 5 高温型複合酸化物の X 線回折数値と構造因子

hkl	2θ (°)	d (Å)	I/I_1	Fo	Fc
111	29.7	3.01	100	97.6	102.1
200	34.4	2.60	18.6	57.0	52.0
220	49.5	1.827	42.2	90.9	97.1
311	58.8	1.570	26.7	62.4	62.8
222	61.8	1.502	4.6	47.3	42.0
400	72.7	1.301	2.8	50.5	60.4
331	80.4	1.194	5.3	38.0	41.6
420	83.0	1.164	3.4	32.1	30.3
422	93.1	1.062	5.3	40.9	40.6
511,333	100.7	1.002	4.2	64.4	57.4
440	113.9	0.919	0.9	22.8	27.8
531	122.4	0.879	3.9	22.6	20.1
600,442	125.5	0.866	2.1	39.8	30.4
620	139.2	0.822	1.4	15.5	19.7
a_0 = 5.200 Å				R = 0.095	

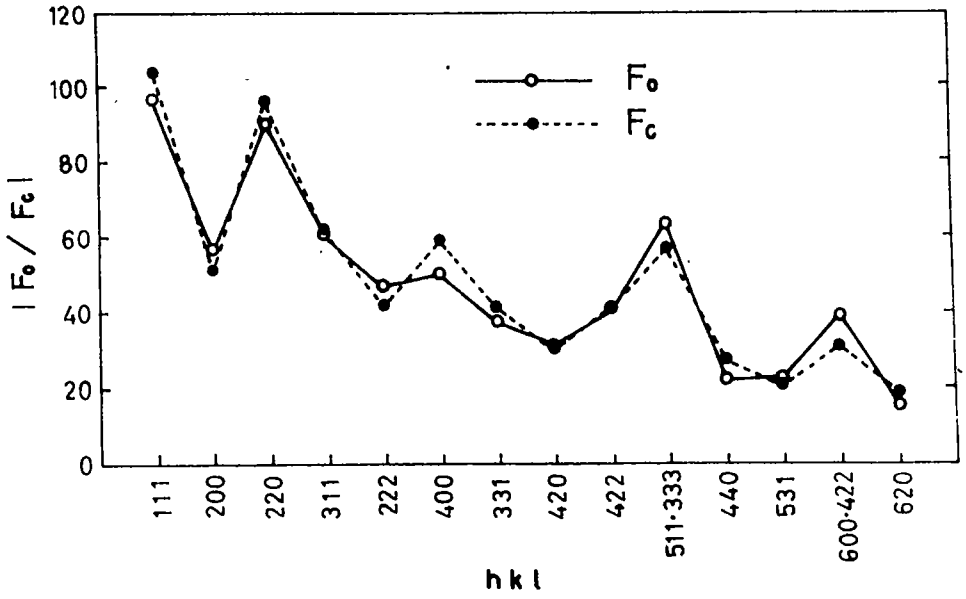


図 8 高温型複合酸化物の構造因子

$$F_{cal} = f_{YTi} A_e + f_O A_f + f_O' A_b \qquad \cdots\cdots (5)$$

ここで f_{YTi}：それぞれの回折線に対する Y^{3+} と Ti^{4+} との平均の原子散乱因子，f_O：各回折線に対する酸素の原子散乱因子，A_e，A_f，A_b：各非対称単位に対する幾何構造因子（表8における A の値は192の一般価点に対するものである点に注意する必要がある）である．

空間群 O_h^7 - $Fd3m$ における同価点の座標と幾何構造因子とを表6～表8に示す．表6では原点を対称の中心に選んでいないので $B \neq 0$ であり，実際に計算を行う際には原点を表7のように移動して表8を用いて A の値を計算するのが便利である．

(5)式で，同価点 32e および 48f にはそれぞれ位置の自由度がある．未知化合物の構造解析にあたっては，一般式 (6)式（空間群 O_h^7 - $Fd3m$ に対しては

表 6. 空間群 O_h^7 - $Fd3m$ における同価点（1）

$Fd3m$ O_h^7 No. 227 $F\,4_1/d\,\bar{3}\,2/m$ $m\,3\,m$ **Cubic**

Origin at $\bar{4}3m$, at $\frac{1}{8},\frac{1}{8},\frac{1}{8}$ from centre ($\bar{3}m$) (compare next page for alternative origin)

Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry			Co-ordinates of equivalent positions (0,0,0; 0,½,½; ½,0,½; ½,½,0)+	Conditions limiting possible reflections
192	l	1	x,y,z; z,x,y; y,z,x; x,z,y; y,x,z; z,y,x; $x,\bar{y},\bar{z}$; $z,\bar{x},\bar{y}$; $y,\bar{z},\bar{x}$; $x,\bar{z},\bar{y}$; $y,\bar{x},\bar{z}$; $z,\bar{y},\bar{x}$; $\bar{x},y,\bar{z}$; $\bar{z},x,\bar{y}$; $\bar{y},z,\bar{x}$; $\bar{x},z,\bar{y}$; $\bar{y},x,\bar{z}$; $\bar{z},y,\bar{x}$; $\bar{x},\bar{y},z$; $\bar{z},\bar{x},y$; $\bar{y},\bar{z},x$; $\bar{x},\bar{z},y$; $\bar{y},\bar{x},z$; $\bar{z},\bar{y},x$; $\frac{1}{4}-x,\frac{1}{4}-y,\frac{1}{4}-z$; $\frac{1}{4}-z,\frac{1}{4}-x,\frac{1}{4}-y$; $\frac{1}{4}-y,\frac{1}{4}-z,\frac{1}{4}-x$; $\frac{1}{4}-x,\frac{1}{4}+y,\frac{1}{4}+z$; $\frac{1}{4}-z,\frac{1}{4}+x,\frac{1}{4}+y$; $\frac{1}{4}-y,\frac{1}{4}+z,\frac{1}{4}+x$; $\frac{1}{4}+x,\frac{1}{4}-y,\frac{1}{4}+z$; $\frac{1}{4}+z,\frac{1}{4}-x,\frac{1}{4}+y$; $\frac{1}{4}+y,\frac{1}{4}-z,\frac{1}{4}+x$; $\frac{1}{4}+x,\frac{1}{4}+y,\frac{1}{4}-z$; $\frac{1}{4}+z,\frac{1}{4}+x,\frac{1}{4}-y$; $\frac{1}{4}+y,\frac{1}{4}+z,\frac{1}{4}-x$; $\frac{1}{4}-x,\frac{1}{4}-z,\frac{1}{4}-y$; $\frac{1}{4}-y,\frac{1}{4}-x,\frac{1}{4}-z$; $\frac{1}{4}-z,\frac{1}{4}-y,\frac{1}{4}-x$; $\frac{1}{4}-x,\frac{1}{4}+z,\frac{1}{4}+y$; $\frac{1}{4}-y,\frac{1}{4}+x,\frac{1}{4}+z$; $\frac{1}{4}-z,\frac{1}{4}+y,\frac{1}{4}+x$; $\frac{1}{4}+x,\frac{1}{4}-z,\frac{1}{4}+y$; $\frac{1}{4}+y,\frac{1}{4}-x,\frac{1}{4}+z$; $\frac{1}{4}+z,\frac{1}{4}-y,\frac{1}{4}+x$; $\frac{1}{4}+x,\frac{1}{4}+z,\frac{1}{4}-y$; $\frac{1}{4}+y,\frac{1}{4}+x,\frac{1}{4}-z$; $\frac{1}{4}+z,\frac{1}{4}+y,\frac{1}{4}-x$.	General: hkl: $h+k,k+l,(l+h)=2n$ hhl: $(l+h=2n)$; C $0kl$: $(k,l=2n)$; $k+l=4n$ C
48	f	mm	$x,0,0$; $\bar{x},0,0$; $\frac{1}{4}+x,\frac{1}{4},\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}-x,\frac{1}{4},\frac{1}{4}$; $0,x,0$; $0,\bar{x},0$; $\frac{1}{4},\frac{1}{4}+x,\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4},\frac{1}{4}-x,\frac{1}{4}$; $0,0,x$; $0,0,\bar{x}$; $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}+x$; $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}-x$.	hkl: $h+k+l=2n+1$ or $4n$
32	e	$3m$	x,x,x; $\frac{1}{4}-x,\frac{1}{4}-x,\frac{1}{4}-x$; $x,\bar{x},\bar{x}$; $\frac{1}{4}-x,\frac{1}{4}+x,\frac{1}{4}+x$; $\bar{x},x,\bar{x}$; $\frac{1}{4}+x,\frac{1}{4}-x,\frac{1}{4}+x$; $\bar{x},\bar{x},x$; $\frac{1}{4}+x,\frac{1}{4}+x,\frac{1}{4}-x$.	no extra conditions
16	d	$\bar{3}m$	$\frac{5}{8},\frac{5}{8},\frac{5}{8}$; $\frac{5}{8},\frac{7}{8},\frac{7}{8}$; $\frac{7}{8},\frac{5}{8},\frac{7}{8}$; $\frac{7}{8},\frac{7}{8},\frac{5}{8}$.	hkl: $h-2n+1$, $k-2n+1$, $l-2n+1$; $4n+2$ or $4n+2$, $4n+2$ or $4n$, $4n$
16	c	$\bar{3}m$	$\frac{1}{8},\frac{1}{8},\frac{1}{8}$; $\frac{1}{8},\frac{3}{8},\frac{3}{8}$; $\frac{3}{8},\frac{1}{8},\frac{3}{8}$; $\frac{3}{8},\frac{3}{8},\frac{1}{8}$.	
8	b	$\bar{4}3m$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; $\frac{3}{2},\frac{3}{2},\frac{3}{2}$.	hkl: $h+k+l=2n+1$ or $4n$
8	a	$\bar{4}3m$	$0,0,0$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$.	

表 9) を用いて結晶内部の各座標点における電子密度 ρ_{xyz} を計算しその等高線図の軸上点の空標値から各原子の位置のパラメーターの値を求めるのがもっとも一般的な方法である。

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_{-\infty}^{\infty} h \sum_{-\infty}^{\infty} k \sum_{-\infty}^{\infty} l \cdot F_{hkl} \cos 2\pi \left(h\frac{x}{a} + k\frac{y}{b} + l\frac{z}{c} \right) \quad \cdots\cdots(6)$$

ここで V：単位格子の体積である。

しかしながら低温型複合酸化物の場合には単結晶試料が得られないため回折図形で面の重複するものが多く、計算に利用できる反射の数が少なく鮮明な電子密度の投影図は得られない。そこで 3-3-2 ではカチオンおよびアニオンの位置のパラメーターの値を少しずつ変えて構造因子と計算し実測値との比較から最も妥当な値を求めた。

表 7 空間群 $O_h^7 - Fd3m$ における同価点 (2)

Cubic $m3m$ $F4_1/d\bar{3}2/m$ No. 227 $Fd3m$ O_h^7

Origin at centre ($\bar{3}m$), at $\frac{1}{8},\frac{1}{8},\frac{1}{8}$ from $\bar{4}3m$ (compare previous page for alternative origin)

Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry			Co-ordinates of equivalent positions (0,0,0; 0,½,½; ½,0,½; ½,½,0)+	Conditions limiting possible reflections
				General:
192	i	1	x,y,z; $x,\frac{1}{4},y,\frac{1}{4},z$; $\frac{1}{4},x,\frac{1}{4},-z$; $\frac{1}{4},x,\frac{1}{4},y,z$; z,x,y; $z,\frac{1}{4},x,\frac{1}{4},y$; $\frac{1}{4},z,\frac{1}{4},-x$; $\frac{1}{4},z,\frac{1}{4},x,y$; y,z,x; $y,\frac{1}{4},z,\frac{1}{4},x$; $\frac{1}{4},y,\frac{1}{4},-z$; $\frac{1}{4},y,\frac{1}{4},z,x$; x,z,y; $x,\frac{1}{4},z,\frac{1}{4},y$; $\frac{1}{4},x,\frac{1}{4},-y$; $\frac{1}{4},x,\frac{1}{4},z,y$; y,x,z; $y,\frac{1}{4},x,\frac{1}{4},z$; $\frac{1}{4},y,\frac{1}{4},-x$; $\frac{1}{4},y,\frac{1}{4},x,z$; z,y,x; $z,\frac{1}{4},y,\frac{1}{4},x$; $\frac{1}{4},z,\frac{1}{4},-y$; $\frac{1}{4},z,\frac{1}{4},y,x$; $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$; $\bar{x},\frac{1}{4}+y,\frac{1}{4}+z$; $\frac{1}{4}+x,\bar{y},\frac{1}{4}+z$; $\frac{1}{4}+x,\frac{1}{4}+y,\bar{z}$; $\bar{z},\bar{x},\bar{y}$; $\bar{z},\frac{1}{4}+x,\frac{1}{4}+y$; $\frac{1}{4}+z,\bar{x},\frac{1}{4}+y$; $\frac{1}{4}+z,\frac{1}{4}+x,\bar{y}$; $\bar{y},\bar{z},\bar{x}$; $\bar{y},\frac{1}{4}+z,\frac{1}{4}+x$; $\frac{1}{4}+y,\bar{z},\frac{1}{4}+x$; $\frac{1}{4}+y,\frac{1}{4}+z,\bar{x}$; $\bar{x},\bar{z},\bar{y}$; $\bar{x},\frac{1}{4}+z,\frac{1}{4}+y$; $\frac{1}{4}+x,\bar{z},\frac{1}{4}+y$; $\frac{1}{4}+x,\frac{1}{4}+z,\bar{y}$; $\bar{y},\bar{x},\bar{z}$; $\bar{y},\frac{1}{4}+x,\frac{1}{4}+z$; $\frac{1}{4}+y,\bar{x},\frac{1}{4}+z$; $\frac{1}{4}+y,\frac{1}{4}+x,\bar{z}$; $\bar{z},\bar{y},\bar{x}$; $\bar{z},\frac{1}{4}+y,\frac{1}{4}+x$; $\frac{1}{4}+z,\bar{y},\frac{1}{4}+x$; $\frac{1}{4}+z,\frac{1}{4}+y,\bar{x}$.	hkl: $h+k, k+l, (l+h)$ $2n$ hhl: $(l+h=2n)$; C $0kl$: $(k,l$ $2n)$; $k+l=4n$ C
48	f	mm	$x,\frac{1}{8},\frac{1}{8}$; $\bar{x},\frac{3}{8},\frac{3}{8}$; $\frac{1}{4}$ $x,\frac{1}{8},\frac{1}{8}$; $\frac{3}{4}+x,\frac{3}{8},\frac{3}{8}$; $\frac{1}{8},x,\frac{1}{8}$; $\frac{3}{8},\bar{x},\frac{3}{8}$; $\frac{1}{8},\frac{1}{4}$ $x,\frac{1}{8}$; $\frac{3}{8},\frac{3}{4}+x,\frac{3}{8}$; $\frac{1}{8},\frac{1}{8},x$; $\frac{3}{8},\frac{3}{8},\bar{x}$; $\frac{1}{8},\frac{1}{8},\frac{1}{4}-x$; $\frac{3}{8},\frac{3}{8},\frac{3}{4}+x$.	hkl: $h+k+l=2n+1$ or $4n$
32	e	$3m$	x,x,x; $x,\frac{1}{4}-x,\frac{1}{4}-x$; $\frac{1}{4}-x,x,\frac{1}{4}$ x; $\frac{1}{4}-x,\frac{1}{4}-x,x$; $\bar{x},\bar{x},\bar{x}$; $\bar{x},\frac{3}{4}+x,\frac{3}{4}+x$; $\frac{3}{4}+x,\bar{x},\frac{3}{4}+x$; $\frac{3}{4}+x,\frac{3}{4}+x,\bar{x}$.	no extra conditions
16	d	$3m$	$\frac{1}{8},\frac{1}{8},\frac{1}{8}$; $\frac{1}{8},\frac{3}{8},\frac{3}{8}$; $\frac{3}{8},\frac{1}{8},\frac{3}{8}$; $\frac{3}{8},\frac{3}{8},\frac{1}{8}$.	hkl: h $2n+1$; k $2n+1$; l $2n+1$
16	c	$\bar{3}m$	0,0,0; 0,½,½; ½,0,½; ½,½,0.	$4n+2$ or $4n+2$ or $4n-2$ / $4n$ or $4n$ or $4n$
8	b	$\bar{4}3m$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$.	hkl: $h+k+l=2n+1$ or $4n$
8	a	$\bar{4}3m$	$\frac{1}{8},\frac{1}{8},\frac{1}{8}$; $\frac{7}{8},\frac{7}{8},\frac{7}{8}$.	

表 8　空間群 O_h^7 - $Fd3m$ に対する幾何構造因子

No. 227　　$Fd3m$　O_h^7

Origin at centre at $\bar{3}m$.　(0,0,0;　0,$\frac{1}{2}$,$\frac{1}{2}$;　$\frac{1}{2}$,0,$\frac{1}{2}$;　$\frac{1}{2}$,$\frac{1}{2}$,0) ±

x,y,x;	$x,\frac{1}{2}-y,\frac{1}{2}-z$;	$\frac{1}{2}-x,y,\frac{1}{2}$	z;	$\frac{1}{2}$	$x,\frac{1}{2}-y,z$;	y,x,z;	$y,\frac{1}{2}$	$x,\frac{1}{2}$	z,	$\frac{1}{2}$	$y,x,\frac{1}{2}$	z;
y,z,x;	$y,\frac{1}{2}-z,\frac{1}{2}-x$;	$\frac{1}{2}-y,z,\frac{1}{2}$	x;	$\frac{1}{2}$	$y,\frac{1}{2}-z,x$;	z,y,x;	$z,\frac{1}{2}$	$y,\frac{1}{2}-x$;	$\frac{1}{2}$	$z,y,\frac{1}{2}$	x;	$\frac{1}{2}$
z,x,y;	$z,\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}$	y;	$\frac{1}{2}-z,x,\frac{1}{2}-y$;	$\frac{1}{2}$	$z,\frac{1}{2}$	x,y;	x,z,y;	$x,\frac{1}{2}-z,\frac{1}{2}-y$;	$\frac{1}{2}$	$x,z,\frac{1}{2}-y$;	$\frac{1}{2}$	$x,\frac{1}{2}$

$A=8\cos^2 2\pi\frac{h+k}{4}\cos^2 2\pi\frac{k+l}{4}G$, where

$$
\begin{aligned}
G=&\cos 2\pi(hx+ky+lz)+\cos 2\pi\left(hx+ky-lz-\frac{h+k}{4}\right)+\cos 2\pi\left(hx-ky+lz-\frac{l+h}{4}\right)+\cos 2\pi\left(-hx+ky+lz-\frac{k+l}{4}\right)+\\
&\cos 2\pi(hy+kz+lx)+\cos 2\pi\left(hy+kz-lx-\frac{h+k}{4}\right)+\cos 2\pi\left(hy-kz+lx-\frac{l+h}{4}\right)+\cos 2\pi\left(-hy+kz+lx-\frac{k+l}{4}\right)+\\
&\cos 2\pi(hz+kx+ly)+\cos 2\pi\left(hz+kx-ly-\frac{h+k}{4}\right)+\cos 2\pi\left(hz-kx+ly-\frac{l+h}{4}\right)+\cos 2\pi\left(-hz+kx+ly-\frac{k+l}{4}\right)+\\
&\cos 2\pi(hy+kx+lz)+\cos 2\pi\left(hy+kx-lz-\frac{h+k}{4}\right)+\cos 2\pi\left(hy-kx+lz-\frac{l+h}{4}\right)+\cos 2\pi\left(-hy+kx+lz-\frac{k+l}{4}\right)+\\
&\cos 2\pi(hz+ky+lx)+\cos 2\pi\left(hz+ky-lx-\frac{h+k}{4}\right)+\cos 2\pi\left(hz-ky+lx-\frac{l+h}{4}\right)+\cos 2\pi\left(-hz+ky+lx-\frac{k+l}{4}\right)+\\
&\cos 2\pi(hx+kz+ly)+\cos 2\pi\left(hx+kz-ly-\frac{h+k}{4}\right)+\cos 2\pi\left(hx-kz+ly-\frac{l+h}{4}\right)+\cos 2\pi\left(-hx+kz+ly-\frac{k+l}{4}\right)
\end{aligned}
$$

$B=0$

表 9

$$
\begin{aligned}
\rho(XYZ)=&\frac{8}{V_c}\Bigg\{\sum_0^\infty\sum_0^\infty\sum_0^{\infty,\,h+k=4n,\,k+l=4n,\,l+h=4n}F(hkl)\cos 2\pi hX\cos 2\pi kY\cos 2\pi lZ\quad\sum_0^\infty\sum_0^\infty\sum_0^{\infty,\,h+k=4n,\,k+l=4n+2,\,l+h=4n+2}F(hkl)\sin 2\pi hX\sin 2\pi kY\cos 2\pi lZ\\
&\sum_0^\infty\sum_0^\infty\sum_0^{\infty,\,h+k=4n+2,\,k+l=4n,\,l+h=4n+2}F(hkl)\cos 2\pi hX\sin 2\pi kY\sin 2\pi lZ\quad\sum_0^\infty\sum_0^\infty\sum_0^{\infty,\,h+k=4n+2,\,k+l=4n+2,\,l+h=4n}F(hkl)\sin 2\pi hX\cos 2\pi kY\sin 2\pi lZ\Bigg\}+\\
&\frac{4}{V_c}\Bigg\{\sum_0^\infty\sum_0^\infty\sum_0^{\infty,\,h+k=4n,\,k+l=4n,\,l+h=4n+2}F(hkl)[\cos 2\pi(hX+kY)\cos 2\pi lZ+\sin 2\pi(hX-kY)\sin 2\pi lZ]+\\
&\sum_0^\infty\sum_0^\infty\sum_0^{\infty,\,h+k=4n,\,k+l=4n+2,\,l+h=4n}F(hkl)[\cos 2\pi(hX+kY)\cos 2\pi lZ-\sin 2\pi(hX-kY)\sin 2\pi lZ]+\\
&\sum_0^\infty\sum_0^\infty\sum_0^{\infty,\,h+k=4n+2,\,k+l=4n,\,l+h=4n}F(hkl)[\cos 2\pi(hX-kY)\cos 2\pi lZ-\sin 2\pi(hX+kY)\sin 2\pi lZ]+\\
&\sum_0^\infty\sum_0^\infty\sum_0^{\infty,\,h+k=4n+2,\,k+l=4n+2,\,l+h=4n+2}F(hkl)[\cos 2\pi(hX-kY)\cos 2\pi lZ+\sin 2\pi(hX+kY)\sin 2\pi lZ]\Bigg\}
\end{aligned}
$$

Fobs（絶対値）と Fcal との値を比較する際に，回折角が大きくなるにつれて Fobs/Fcal の値が小さくなる傾向がある．これは結晶を構成する各原子の熱振動の影響によるもので，各原子の熱振動が等方的であると仮定すれば Fobs には (7) 式で示される温度の補正を必要とする．

$$k\frac{F_{obs}}{F_{cal}}=e^{-B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2}\qquad\cdots\cdots\cdots\cdots(7)$$

ここで　B：温度因子，　k：スケール因子である．

図 9 に構造モデル I に対する温度の補正を示す．図のそれぞれの点を結ぶ線の傾斜から B，切片から k の値を求め，(8)(9) 式によって温度の補正を行う．

$$F_o = k\ F_{obs} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (8)$$

$$F_c = F_{cal}\ e^{-B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (9)$$

ここで F_o, F_c は温度の補正を行った構造因子をあらわす.
表3，図4，表5，図8 に示した構造因子は何れもこの補正を行ってある.

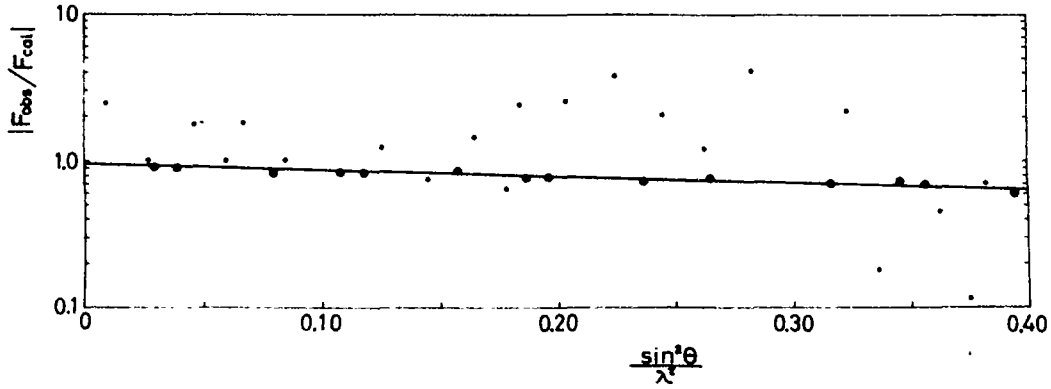
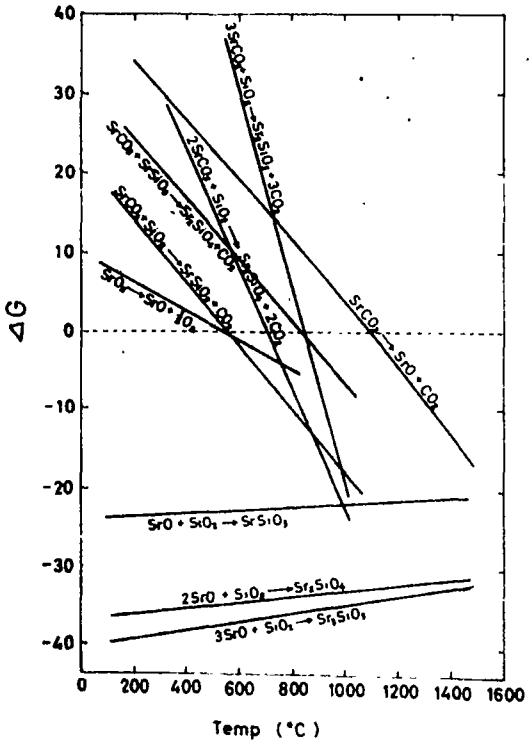


図 9　温度の補正（低温型複合酸化物構造モデル I）
図中，大きな黒点は強い回折線を，小さい点は弱い回折線を示す.

F_o と F_c との一致の度合いは (10)式で示される信頼度因子 R の値で比較されるが，一般に $R < 0.25$ であればその構造は略妥当であるとみなされる.

$$R = \frac{\sum \| F_o| - |F_c \|}{\sum |F_o|} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (10)$$



V. B. Glushkova (1957)

3-4 TiO_2-CuO 系の反応[1]

従来チタニウムと銅との間には，低級酸化物（Cu_2Ti_4O [2]）以外の複合酸化物は報告されていない．ここでは新しく合成した略々 $3CuO \cdot TiO_2$ なる組成の複合酸化物について述べる．

この化合物の製造には非常に繊細な注意が必要であって実験は極めて難しい．かかる化合物は他の反応系でもかなり存在すると考えられるが高温X線回折計によらなければその発見・合成は殆んど不可能である．この複合酸化物は新しい組成のサーミスター材料として有望であると考えられる．

銅の酸化物としては，単斜晶系に属する黒色の酸化第二銅（CuO）と，立方晶系に属する赤色の酸化第一銅（Cu_2O）とが知られている．CuO は高温では Cu_2O に解離し，その解離圧は 1026°C で空気中の O_2 分圧（153mmHg）に等しい．また Cu_2O の融点は 1235°C である．なお TiO_2 は空気中乃至真空中で 1200°C に加熱しても低級酸化物を生ずることはない．

原料としては和光純薬KK特級試薬の CuO と Cu_2O，Natinal Lead Co. 製高純度ルチル型酸化チタンおよび $TiCl_4$ 水溶液をアンモニア水で加水分解して得た活性な酸化チタン粉末（無定形回折図形を与える）を使用した．

加熱炉には記録調節計付のカンタル線電気炉を用い，また試料による容器の腐蝕が著しいからすべて白金器具を使用する．

3-4-1 複合酸化物の生成反応

CuO は高温では解離して Cu_2O になる．低温度では CuO が安定で Cu_2O は準安定型であるが，Cu_2O の CuO への酸化速度は粉末の性状によって差が認められる．CuO と製造履歴の異なる Cu_2O との混合物の昇温X線回折図形を図1に示す．

図から CuO を 1050°C で熱分解して得た Cu_2O が活性な Cu_2O に比べ遥かに酸化し難いことがわかる．すなわち CuO と湿式操作で得た* 活性な Cu_2O との粉末混合物を空気中で加熱すると（図1-1），Cu_2O は 200°～300°C の低温度で酸化され，生成した CuO は 600°～900°C の範囲で結晶生長が起こり，1020°C 以上で急激に熱分解して再び Cu_2O となり，1200°C で融解する．

CuO を 1050°C で焼成して得た Cu_2O と CuO との粉末混合物では（図1-2），低温度では Cu_2O が酸化することなく，むしろ 100°～700°C の温度で Cu_2O の結晶生長が起こり，700°～900°C ではじめて CuO へ酸化しそれ以上の温度では前者と同様の経過をたどる．これはさきに述べたコバルト酸化物の酸化・還元特性（2-3）と全く同様の現象である．

---

* $Cu(NO_3)_2$ 水溶液をアンモニア水で中和し，N_2 気流中で 300°C に加熱した．

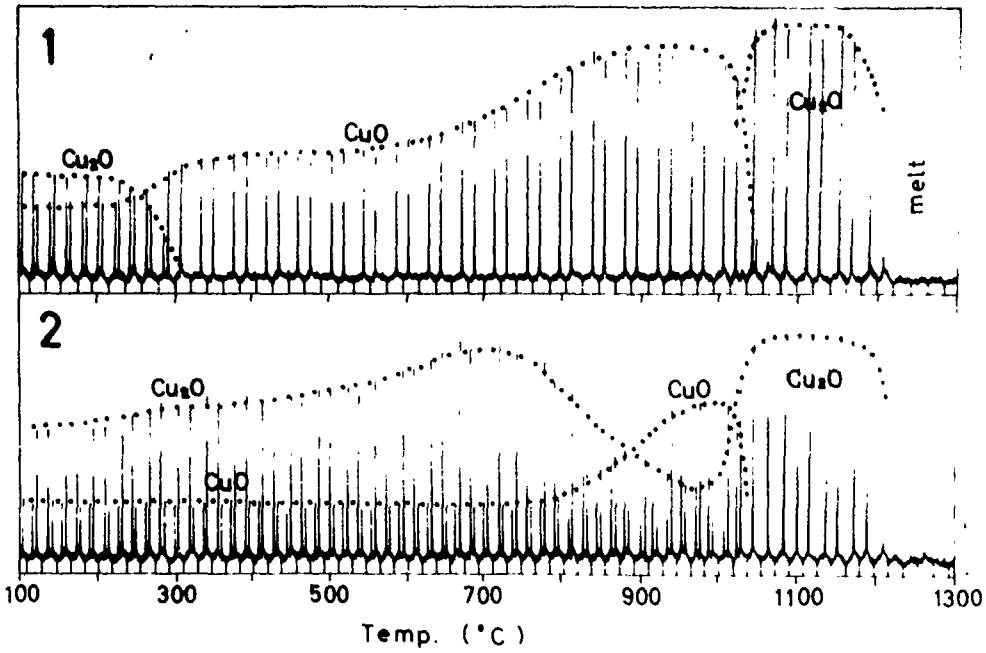


図 1　酸化銅の昇温X線回折図形

CuKα，昇温速度 10°C/min，空気中，1は CuO と市販の Cu_2O との粉末混合物，2は CuO を 1050°C で焼成して得た Cu_2O と CuO との混合物の昇温X線回折図形である．

TiO_2 と CuO との粉末混合物を白金ルツボに入れて，空気中で 1000°～1100°C に加熱すると，TiO_2 と CuO との混合比に無関係にほぼ Cu_2TiO_5 なる組成の複合酸化物が得られる．

図 2 に反応体と反応生成物とのX線回折図形を示す．

複合酸化物の製造には，反応体粉末混合物の錠剤を磁製ルツボで 950°C に加熱焼結後*，白金ルツボに入れて加熱反応させる．反応の初期には CuO の熱分解温度以下に保持して Cu_2O の生成を防ぎながら反応を行わせるが，複合酸化物が生成するにつれて反応物は半融状態となるから次第に温度を上昇して反応を完結させる．

---

*　反応に先立って 950°C 以上で著しく焼結・収縮する．

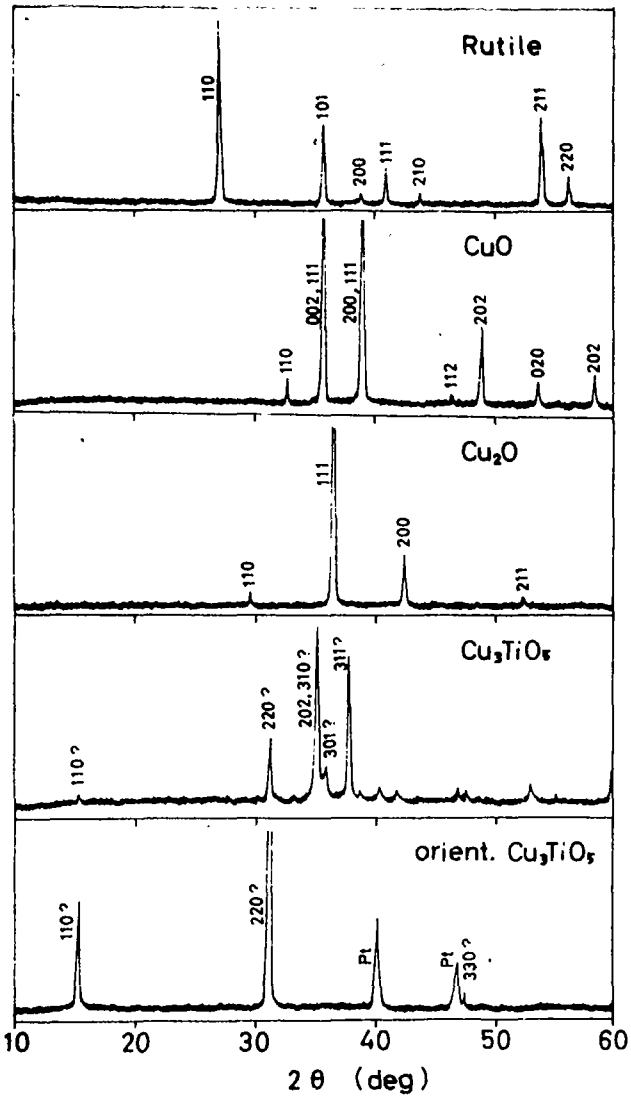


図 2　反応体と反応生成物とのX線回折図形

CuKα，Orient. Cu_3TiO_5 は高温X線回折計の試料加熱板上で融解・凝固し，配向した状態をあらわす．

複合酸化物の生成反応は高温度程速かに進行し，一旦半融状に生成した複合酸化物は 1150°C でも安定である．

TiO_2 と Cu_2O との複合酸化物は得られない．あらかじめ製造しておいた複合酸化物を高温X線回折計によって空気中で 1000°C に加熱し，容器内を真空にするか窒素ガスを導入すると複合酸化物は直ちに Cu_2O とルチル型の TiO_2 とに分解する．しかもその温度で空気を導入すれば再び結合して Cu_3TiO_5 の回折図形を与える．

高温X線回折計では試料層が薄く試料と雰囲気との接触が極めて良いが，ルツボの中で粉末混合物を加熱する際にはルツボの内部で一旦分解・生成した Cu_2O は再び酸化され難い．　したがって複合酸化物の合成にあたって，反応の初期には CuO の分解温度（空気中で 1026°C）以上に過熱することを極力防止する必要がある*．

生成した複合酸化物は 700°～900°C の温度範囲に長時間保持すると CuO とルチル型 TiO_2 とに分解するから，複合酸化物を純粋に合成するにはこの温度範囲を急冷する必要がある（1°C/min の速度で冷却すると 10～50% が分解する）．

原料 TiO_2 として粒子の細かい活性な粉末を使用することは反応を促進させるうえで有利である．

複合酸化物は熔融状態で腐蝕性が著しいから反応容器としては白金器具以外は使用できない．　白金器具さえも長時間の加熱によって表面が若干侵される**．

複合酸化物は熔融状態から凝固する際に白金と極めて強固に接着する．　複合酸化物は白金と非常に親和性があるらしく熔融状態（1100°C 附近）で界面張力が低下し白金容器の壁を伝って内容物が外部に流出する場合が多いから注意を必要とする**．

また熔融した複合酸化物を白金ルツボに入れたまま冷却すると，冷却時の体積変化でルツボが破損することが多い．

3-4-2 複合酸化物の性状

得られた複合酸化物は黒褐色の岩石状結晶で，$CuO : TiO = 2.7 \sim 3.0$（モル比）の範囲で略単一相としてのX線回折図形を示し，これ以外の領域ではルチル型 TiO_2 または CuO，Cu_2O との混合物が得られる．　この化合物のX線回折数値を表1に示す．

複合酸化物を高温X線回折計の発熱板上で熔融し，これを冷却・凝固させると常に $d = 2.57$ Å の結晶面に配向する（図2参照）．

複合酸化物の誘電率の温度変化を図3に示す．　誘電率は割合に小さく，150°C 以上での誘電率の増大は電導度が増大するためであると考えられる．

---

* $CuO : TiO_2 > 4 : 1$ なる領域では特に Cu_2O が生成し易い．

** CuO が局部的に還元されて微量の金属銅を生成するためではないかと考えられる．

表 1　$Cu_3Ti_2O_5$ の X 線回折数値

hkl	2θ (°)	d (Å)	I/I₁
110 ?	15.4	5.7	1
220 ?	31.2	2.87	26
202, 310 ?	35.0	2.56	100
301 ?	35.6	2.52	11
	36.5	2.46	2
311 ?	37.6	2.39	88
	38.7	2.32	4
	40.1	2.25	4
	41.6	2.17	6
	46.8	1.94	5
	47.6	1.91	3
	52.9	1.73	12
	55.1	1.66	1
	59.8	1.546	19
	60.9	1.519	32
	65.0	1.433	3
	67.3	1.391	7
	70.0	1.343	11
	72.2	1.308	4
	73.8	1.282	7
	90.5	1.084	3
	95.3	1.042	4
	103.7	0.9797	4
Tetragonal ?	a_0 = 8.1 Å ?		
Cu-Kα	c_0 = 6.6 Å ?		

同様にこの化合物の電気抵抗の温度変化を 図 4 に示す。電気抵抗の温度変化は非常に大きく、B係数* の値は 7000 に達する。また白金に対する接着性が極めてよいことから、この化合物がサーミスターの新しい材料として使用できる可能性がある。

---

* 半導体の電気抵抗と温度との間には次に示す関係がある。

$$R = R_0 e^{B(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0})} \quad \cdots\cdots (1)$$

ここで　R_0 : 周囲温度 T_0 (°K) における電気抵抗

R : 周囲温度 T (°K) における電気抵抗

B : 常数 (°K) である。

そして電気抵抗の温度係数 α は次式で定義される。

$$\alpha = \frac{1}{R}\frac{dR}{dT} = -\frac{B}{T^2} \quad \cdots\cdots (2)$$

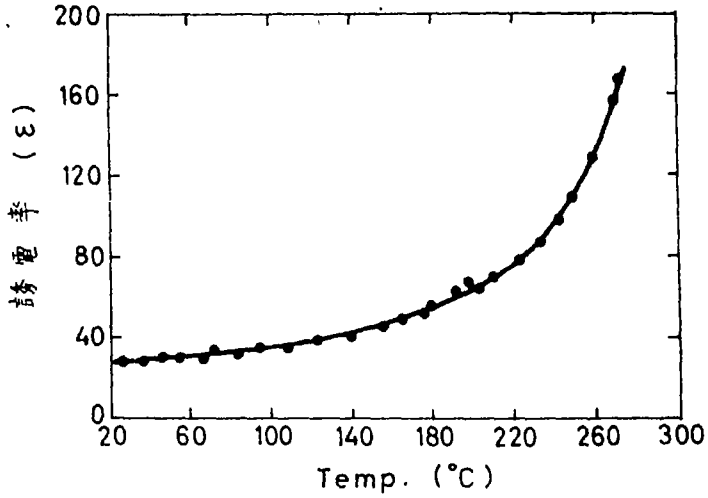


図 3　誘電率の温度変化

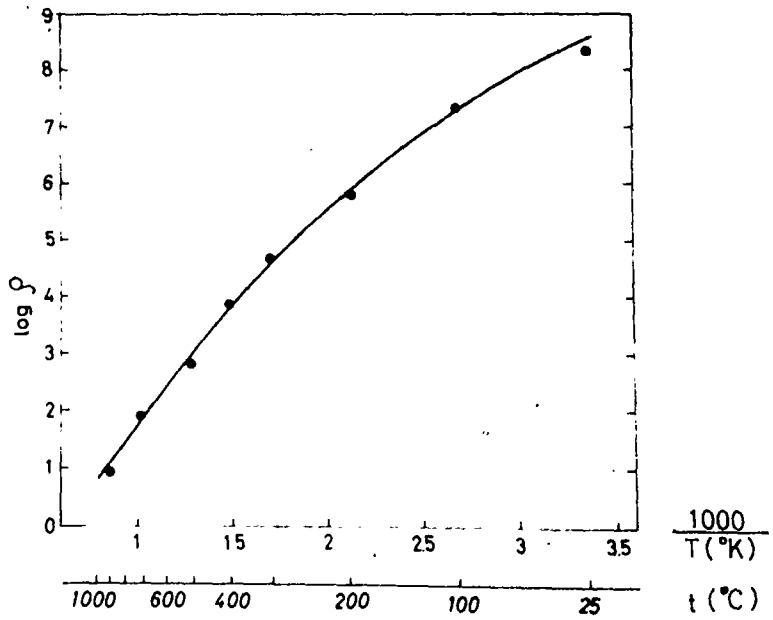


図 4　電気抵抗の温度変化

高温X線回折計，マイクロDTA，電気抵抗の温度変化および冷却温度曲線などから求めた TiO_2-CuO系の平衡状態図を図5に示す．

図の細部については検討の余地が多々あるが図から次のことがわかる．

1) 複合酸化物は原料混合物を略々950°C以上に加熱しなければ生成しない．
2) 一旦生成した複合酸化物も900°～700°Cの温度領域に保持すれば TiO_2 と CuO とに分解する
3) 生成した複合酸化物を700°C以下に急冷すれば以後は事実上安定に存在し得る．これは複合酸化物が低温度では熱力学的に不安定な化合物であるにも拘らず，準安定状態として存在し得るものであろう．

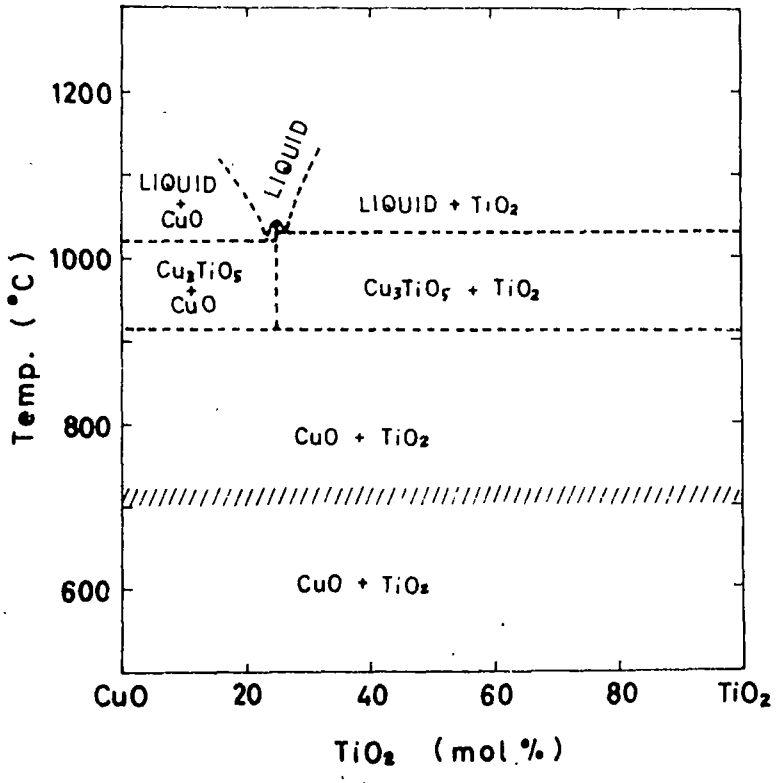


図5 TiO_2-CuO系の平衡状態図

Compound	System, Structure Type and Powder File Data	Space Group	Lattice Constants in Absolute Å				Mol / Unit Cell
			a	b	c	Axial Angles	
Cu_2O	Hexagonal 3.43 2.91 3.16 100 100 25	D_{6h}^4-$P6_3/mmc$	4.256		18.99		3
Cu_2O	Hexagonal 3.80 7.62 2.68 100 60 60	D_{6h}^4-$P6_3/mmc$	8.78		7.52		2
$CuFe_2O_4$	2.49 1.40 2.60 100 100 50	D_{4h}^{19}-$I4_1/amd$	*4.60	3.417	5.118	$\beta = 99° 29'$	4
CuO	Monoclinic (B26) 2.523 2.323 2.530 100 96 49	C_{2h}^6-$C2/c$	*4.[illegible]				2
Cu_2O	Cubic, Cu_2O (C3) 2.47 2.14 1.51 100 37 27	O_h^4-$Pm3m$	11.44				16
Cu_2Ti_2O	Cubic 2.19 0.777 1.34 100 100 80	O_h^7-$Fd3m$	11.84				16
Cu_2Ti_2O	Cubic	O_h^7-$Fd3m$	10.667				16
Dy_2O_3	Cubic, Mn_2O_3 (D5a) 3.07 1.88 1.61 100 60 55	T_h^7-$Ia3$	10.348				16
Er_2O_3	Cubic 3.05 1.86 2.64 100 44 40	T_h^6-$Pa3$	*10.864				8
Eu_2O_3	Cubic, Mn_2O_3 (D5a)	T_h^7-$Ia3$	[illegible]				16
$FeLa_2O_3$	Cubic						

3-5 ZrO_2-CaO 系の反応

ジルコニアは融点が高く，熱伝導率が極めて小さく，耐蝕性に優れており，また高温で電気伝導性があるなどの点から耐火材料や酸化物発熱体として工業的に重要である．純粋なジルコニアには低温型と高温型の変態があり，1000°C～1200°C で可逆的に相転移し，この際数% に及ぶ体積変化を生ずる（2-3-3 参照）．工業材料としてはかかる異常体積変化は好ましくないから，種々の安定化剤を固溶させて立方晶系のいわゆる安定化ジルコニア[2)～9)]として使用されており安定化剤としては CaO，MgO，Y_2O_3 および金属イオン[10)]などが使用されている．

ZrO_2-CaO 系の平衡状態図については詳細な研究があり（図1）[8)]，CaO を 15～27% 固溶するいわゆる安定化ジルコニアは立方晶系のホタル石型構造をとる（2-3-1 参照）．

ZrO_2 と CaO との間には斜方晶系の化合物 $CaZrO_3$ があり耐火物として使用されている[11)]．$CaZrO_3$ は ZrO_2 および安定化ジルコニアとの間に固溶体を形成しない．

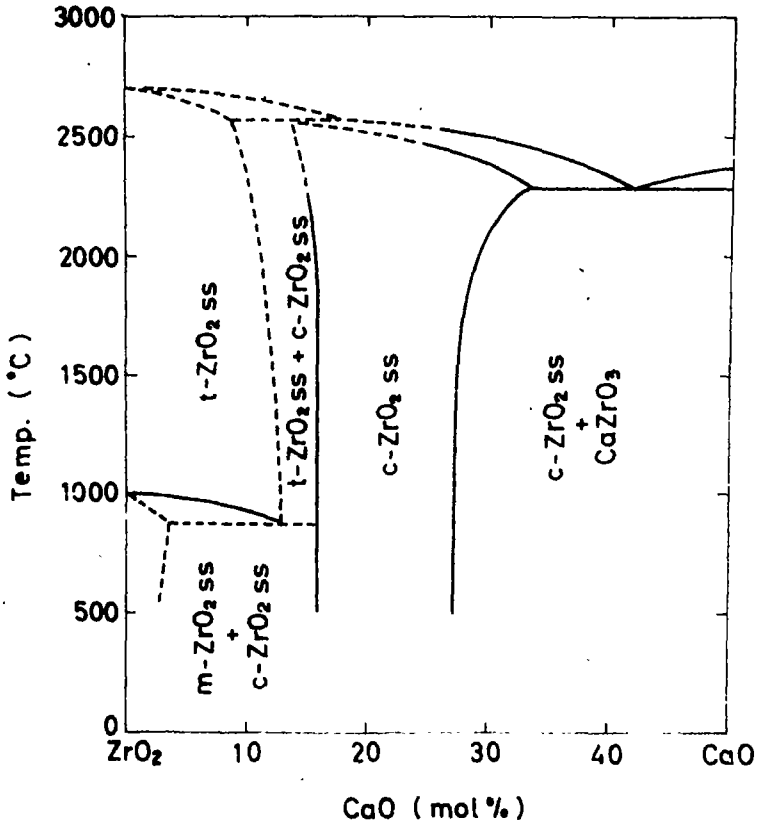


図1　ZrO_2-CaO 系平衡状態図（Duwez et al.）

ZrO_2 と CaO との固相反応に関する研究は割合に少ない。ZrO_2 と各種金属酸化物との反応性に関して，Roth[12] は ZrO_2 と2価の金属イオンの酸化物との反応では，金属イオンが小さい場合には固溶体を形成して化合物を生成せず，イオンが大きい場合にはペロブスカイト型の化合物を生じ，中位の大きさの Ca^{2+} イオンでは両者を生成すると述べている。浜野ら[13]は両成分を錠剤に成型して重ね合せ 1960°C に加熱し断面の顕微鏡ならびにX線的観察を行い反応機作を検討した。

3-5-1 試料と実験方法

ジルコニアは 2-3-1 で使用したものを，$ZrOCl_2$，$CaCO_3$（沈降性炭酸カルシウム）および $Ca(NO_3)_2$ は和光純薬特級試薬を用いた。CaO は空気中では不安定であるから，固相反応の原料としては炭酸カルシウムまたは蓚酸カルシウムを使用した。試料の焼成にはシコニット電気炉およびメAT炉を用いた。

ジルコニウムとカルシウムの両成分の混合には次の各方法を利用した。

1) 粉末混合：ZrO_2 粉末と $CaCO_3$ 粉末計約 1gr をメノウ乳鉢で15分間混合する。
2) 摩砕混合：ZrO_2 粉末と $CaCO_3$ 粉末計 3.0gr を石川式擂潰機 AGA型（アルミナ乳鉢）で 96 hr 摩砕する（2-2 参照）。
3) 共ゲル混合：$ZrOCl_2$ 溶液からアンモニア水で沈殿させた $Zr(OH)_4$ ゲルと，$Ca(NO_3)_2$ 溶液に $H_2C_2O_4$ 溶液を加えて生じた沈殿を湿潤状態で混合する。
4) 共沈混合：図2の装置を用い，$Ca(NO_3)_2$ と $ZrOCl_2$ との混液に沈殿剤（$NH_4OH + H_2C_2O_4$）を急速に混合する。

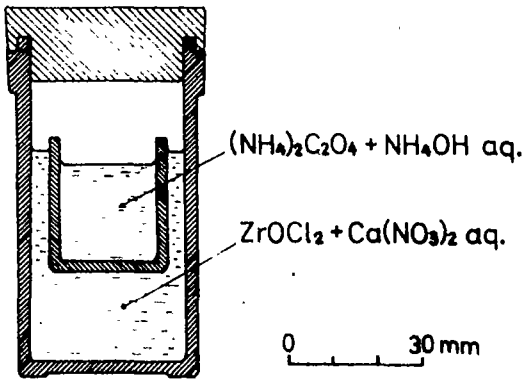


図 2　共沈混合容器

市販のプラスチック瓶の中に同じくプラスチック製の容器を入れ，これを市販のジグゾーを改造した振動装置に取付けて 2000 回/分 の速度で振盪混合する。

表 1　安定化ジルコニアの構造

組　成	Zr : Ca = 4.0 : 1.0
晶　系	立方晶系，ホタル石構造
空　間　群	O_h^5 - $Fm3m$
Z	4
格　子　定　数	a_0 = 5.139 Å
Dx	5.37
Dobs	

同価点，Origin at centre (000; $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$; $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$)	同価点を占める原子
4a，0,0,0	$4(Zr^{4+}_{0.80}\ Ca^{2+}_{0.20})$
8c $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}$	$4(O^{2-}_{1.80}\ \square_{0.20})$

表 2　安定化ジルコニアのX線回折数値と結晶の構造因子
Fc は 表1 の構造モデルに対する計算値である．

hkl	d (Å)	I/I_1	Fo	Fc
111	2.97	100	97.4	104.3
200	2.57	24.7	65.6	61.0
220	1.817	45.4	94.5	100.1
311	1.549	28.1	63.9	65.7
222	1.484	5.4	51.2	44.2
400	1.284	4.0	60.2	61.4
331	1.187	7.0	43.5	44.2
420	1.148	4.2	34.3	32.5
422	1.049	5.5	41.2	43.8
511,333	0.9889	4.1	61.2	62.8
440	0.9084	2.0	33.0	31.3
531	0.8684	3.7	27.7	22.4
600,442	0.8562	2.3	40.4	34.8
620	0.8123	2.2	18.2	23.2
a_0 = 5.139 Å			R = 0.066	

前述のようにカルシウムによる安定化ジルコニアは $CaO = 15 \sim 27$ mol% の範囲で単一相として存在し立方晶系のホタル石型のX線回折図形を与える。 Zr が +4 価，Ca が +2 価，O が −2 価 の原子価をもち正負の荷電が釣合っているものとすれば，安定化ジルコニアの構造には酸素の欠陥を考えるか，カチオンの侵入を考慮する必要がある。

種々の構造モデルについて結晶の構造因子を計算し実測値と比較した結果(表1，表2) 安定化ジルコニアは酸素欠陥をもつ置換型固溶体であると考えるのが妥当である。 この結論は従来の報告 とも一致し，高温型 Y−Ti 複合酸化物の構造と非常によく似ていることに興味がもたれる (3−3 参照)。

3-5-2 ZrO_2 と CaO との固相反応

ここでは主として試料の混合方式による反応性の相違をしらべた。 CaO は空気中では不安定であるから固相反応の原料としては $CaCO_3$ (沈降性炭酸カルシウム) を用い，共沈法および共ゲル法では溶解度の点から蓚酸塩として沈澱させることとした。

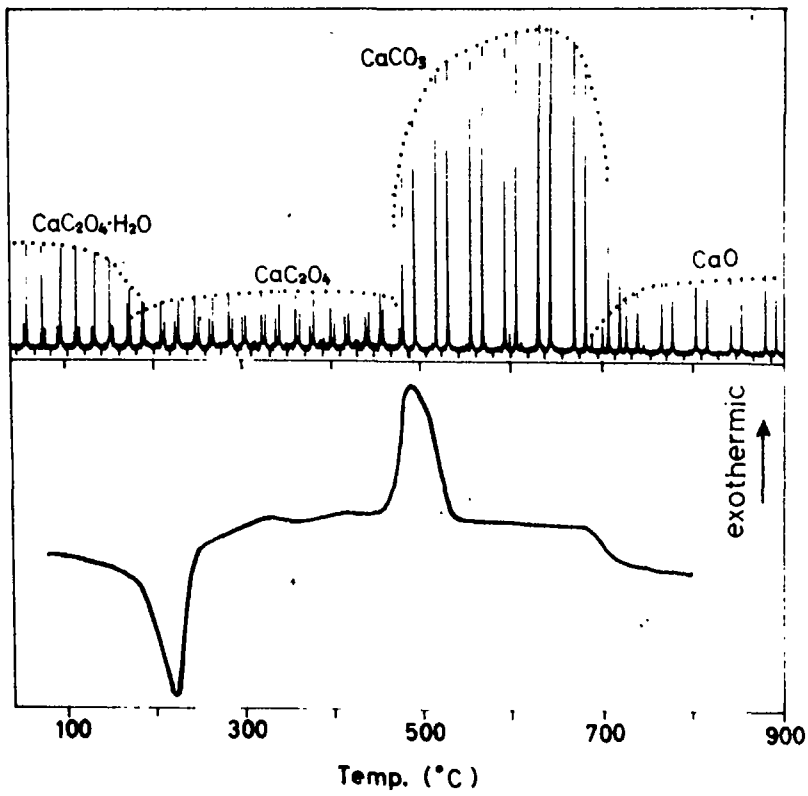


図 3 蓚酸カルシウムの熱分解

上は昇温X線回折図形で，CuKα，昇温速度 5°C/min，走査角度 空気中，下はDTA曲線昇温速度 10°C/min，(理学電機製装置による) である。

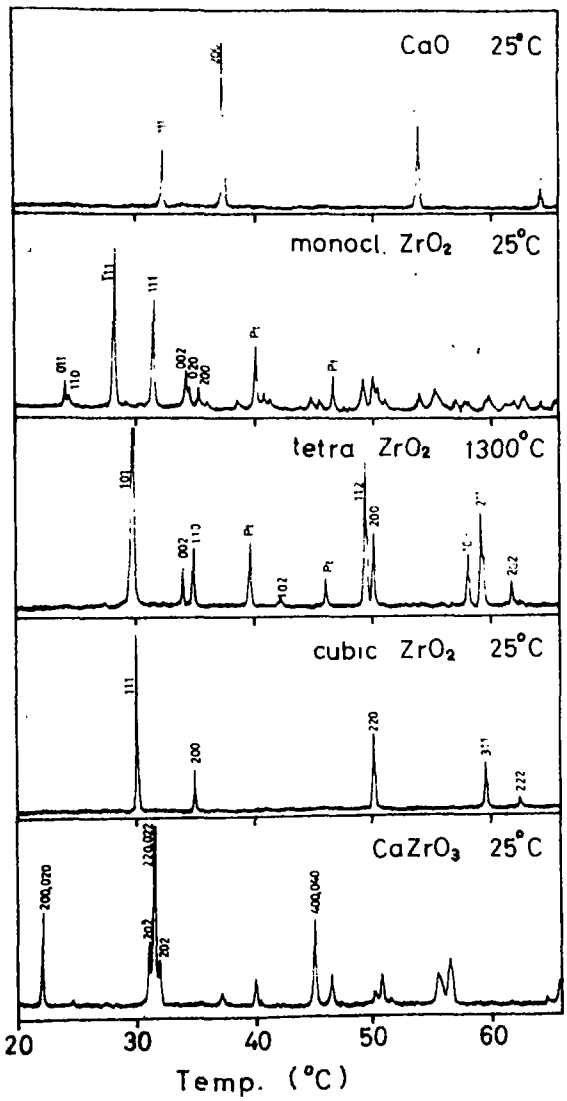


図 4　反応体と反応生成物のX線回折図形

蓚酸カルシウムの熱分解を高温X線回折計とDTAとで検べた結果を図3に示す．図から，蓚酸カルシウムは脱水後炭酸カルシウムを経て CaO に分解することが明らかになり，昇温X線回折とDTAの結果とがよく一致している．

この系の反応に関係する各化合物のX線回折図形を図4に示す．また試料の混合方式に基く反応温度の相違を，$ZrO_2 : CaO = 4.0 : 1.0$ および $1.0 : 1.0$（モル比）の混合物について高温X線回折計で検べた結果を図5に示す．

図からつぎのことがわかる．1）試料の混合方式が反応に著しく影響し，摩砕，共沈など混合度の向上とともに反応温度が低下する．図から，固相反応性は粉末混合，摩砕混合，共ゲル，共沈の順序で向上していると認められる．特に共沈法

によれば CaO やジルコニアの回折線を生ずることなく低温度の焼成で安定化ジルコニアが得られる。 2) 安定化ジルコニアは $CaZrO_3$ よりも低温度から生成する。 これは粉末混合物では顕著ではないが，混合度の向上するにつれて著しい差を生ずる。 共沈法によれば，混合比が 4：1 の場合に $CaZrO_3$ を全く生じないが，混合比 1：1 の場合には最終生成物が $CaZrO_3$ であるにも拘らずまずはじめに Cubic ZrO_2 を生成する*。

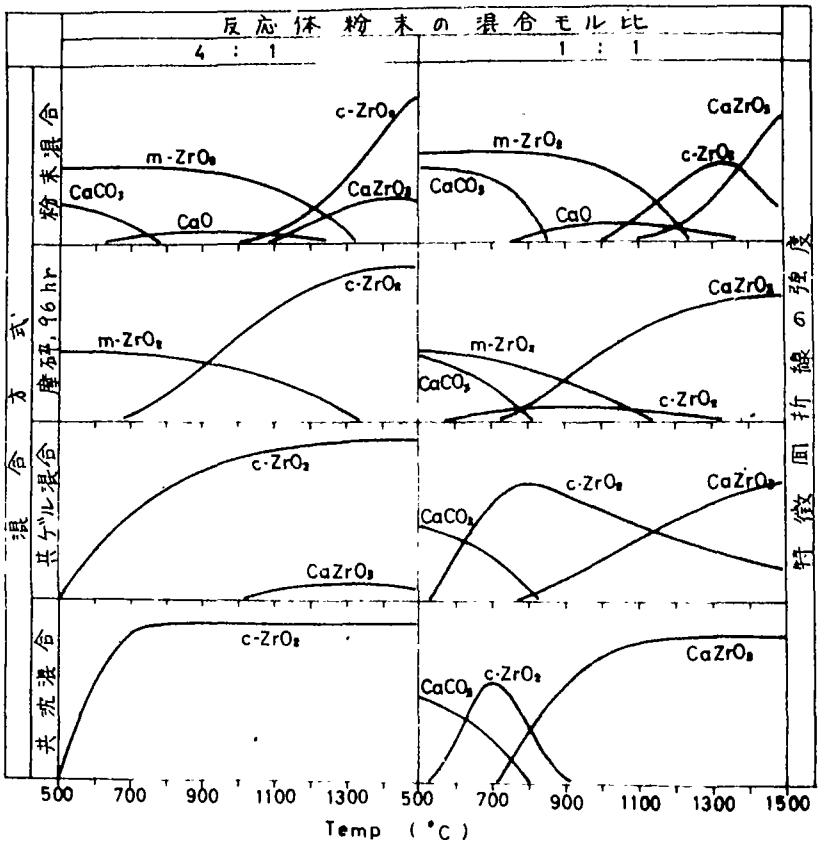


図 5 混合方式による固相反応性の差

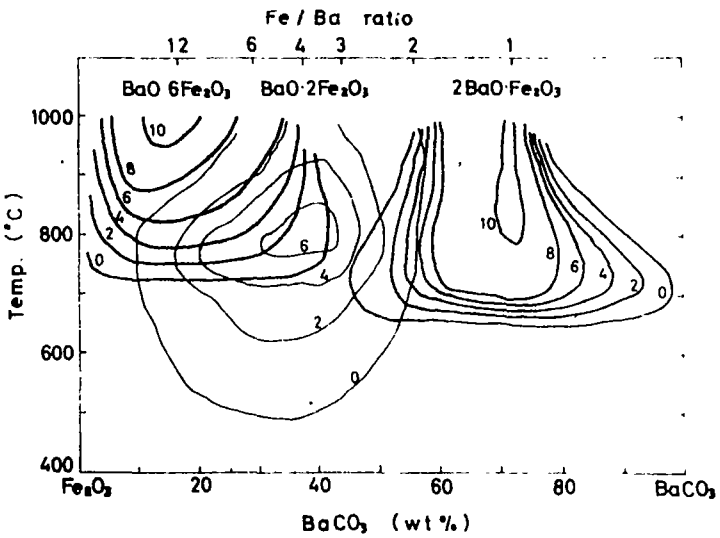
何れも昇温X線回折図形（昇温速度：5°C/min，空気中）を簡略化したもので図中 CC は $CaCO_3$ を，CZ は $CaZrO_3$ を，m-ZrO_2 および c-ZrO_2 は単斜および立方ジルコニアを表す。

---

* 図5 の昇温X線回折図形で，立方ジルコニアと正方ジルコニアの回折線は技術的に判別し難いので，粉末混合物の昇温X線回折図形では C-ZrO_2 と表示したものに正方ジルコニアの混入も考えられる。しかし共ゲル共沈などの場合には単斜ジルコニアを生成せず恐らくは直ちに立方ジルコニアを生成するものと考えられる。

混合度の向上と共に反応温度が低下する事実は，イオン相互の拡散距離が短縮される為であると考えられ，特に共沈などの手段で均密に混合された試料では無定形状態から直ちに立方ジルコニアの回折線を生じしかもその結晶生長は著しく急速である．

また安定化ジルコニアが $CaZrO_3$ に比べて常に低温度で生成することは，安定化ジルコニアが酸素欠陥をもちこの格子欠陥を媒介とする O^{2-} イオンの拡散が割合に容易であり（4-1 図5）しかも CaO の固溶量にかなりの許容度があることによると考えられる．



M. Erchak (1946)

3-6 固相反応の機作の検討[1)]

固相反応を利用するすべての工業にとって，目的とする化合物を経済的に純粋に製造することは非常に望ましいことである．　固相反応は典型的な不均一系の反応で，反応速度が著しくおそく，各化合物の本来の安定性ばかりでなく粉体の関与する様々の物性が生成化合物や反応温度に大きな影響を与える．　未知の反応系では，その間に何種類の如何なる組成・構造の化合物が存在し，如何なる温度條件の下で生成するかについて予測することができない．　また反応の際に組成の異なる種々の化合物を副生することが多く，目的とする化合物と同じ組成の原料混合物を加熱しても直ちにその化合物が得られるとは限らない．　したがって副生する反応を抑制し目的とする化合物を純粋に合成するには，反応の機作とそれぞれの化合物の生成する温度・條件に関する充分の知識を必要とする．

従来は，固相反応の研究には電気炉で焼成した試料について常温で化学分析やX線回折によって反応生成物を調べなければならなかったので，種々の反応系について粉末の活性，混合方式，混合比，熱処理の條件などのすべてをパラメーターとして研究を行うには莫大な労力を必要としたため，反応機作を解明するための系統的かつ詳細な研究は殆んど行われていない．

固相反応は使用する反応体の化合形態，粉末活性，相互の分散度，添加物，熱処理の條件などによって生成する化合物と反応の生起温度が著しく影響をうける場合が多い．　なお固相反応の生起温度とは，観測し得る速さで反応が進行する温度を云い，実用的に意義のある値である．

本章では，これまでに行った研究に基いて反応に影響を与えるこれらの要因と問題点とを綜合的に検討して固相反応の機作を説明するいくつかの新しい経験的規則性を述べ，併せて新しい材料の開発や新化合物の合成と反応を促進するための種々の手法についても考察を行う．　なお本章で述べることがらのうちには，公知の事実や，従来から暗黙のうちに認められている規則性などもかなり含まれてはいるが，何れも反応の機作を明らかにするうえで有用なものばかりである．

3-6-1 熱力学的数値と固相反応との関係

○一般の反応系では，反応体相互の間に何種類の，如何なる組成・構造の化合物や固溶体が存在し，如何なる温度・條件の下で生成するかについては予測することができず，僅かに近似する反応系などから類推が行われる程度である．

金属酸化物相互の反応で生成する複合酸化物の種類は極めて多いが，最も頻繁にあらわれるのは スピネル構造，イルメナイト構造 および ペロブスカイト構造の化合物である．

○平衡状態図からは，その系で存在する化合物の種類，各化合物の融点や転移温度などを知ることができるが，各化合物の生成する温度やそれぞれの化合物の生成する順序などに関係する知見は得られない．

金属酸化物相互の平衡状態図は多くの化合物系について報告されているが[2]，詳細に検討すると間違っている点や問題となる箇所が非常に多く，現実に生成する化合物が見落されている場合がかなりあるので，新しい化合物や未知の相を発見できる可能性も少くはない．特に，低温度側では測定実験が困難であるから与えられている平衡状態図が疑わしい場合が多く，高温で安定に存在する化合物が低温度ですべて安定であるとは限らない．

○熱力学は現実に生起する反応を直ちに説明することはできないが，各温度におけるそれぞれの化合物の本来の安定度に関する知見を与える．

熱的測定によって得られる ΔH や ΔS の値はかなり不正確で，それから計算する平衡温度はしばしば大きな誤差を含んでいる．他方合成実験などから得られる安定関係は反応速度に関係する因子が含まれており，固溶体ではその組成によって熱力学的安定度も異なり，しかも金属酸化物相互の反応系で反応に関与するすべての化合物について熱力学的数値の測定が行われていることは極めて希れである[3]．またかかる測定値から反応温度および各化合物の生成順序を知ることもできない．

○種々の組成比の複合酸化物が生成する場合，各化合物の結晶構造や組成比，融点などと反応の生起温度や反応順序との間にも相関関係は認められない．

現在のところ，結晶構造からそれぞれの化合物の各温度での安定度を定量的に比較し，固相反応との関連を見出すことは困難である．結晶構造の解析は単に各原子の立体配置に関する知識を与えるにすぎない．

しかながら，一般に熱振動のおこり易いすきまの多い密度の小さい相の方がエントロピーが大きく高温で安定であるといえる．気体や液体は固体に比べエントロピーは遙かに大きいから H_2O や CO_2 の放出は温度の上昇とともに起る．

3-6-2 固相反応における物質移動

固相反応は典型的な不均一系の反応であるから，何れの場合でも相境界面を通しての成分相互の移動・拡散が必要である．　反応が起るにはまず粉末粒子相互の間で物質移動が行われる必要がある．固相反応における粉末粒子相互の間の物質移動の形式としては　1) 粒子相互の接触による物質移動　2) 液相を介しての物質移動　3) 気相を通じての物質移動が考えられる．　これらの移動形式は理想的な場合についてのもので，相互の間に明確な区分があるわけではない．　現実の反応ではこれらの工程が同時に起ったり，何れの工程とも明確に区別できないことが多い．

固相反応が進行するには固相内部を通しての物質移動が行われなければならない．近年は同位元素を用いて固相中での成分各イオンの拡散速度をそれぞれ独立に測定することができるようになったが，現在のところ測定例が少なく一般の反応に広く利用できるまでには至っていない．

○固相におけるイオンの拡散係数は気相または液相の場合に比べて非常に小さく，多くの場合内部拡散の過程が反応を律速していると考えられる．　したがって固相反応の進行速度は極めておそく，反応の進行には高温度に長時間加熱する必要がある．また，内部拡散の速度は媒体によって相当に異なる．ことにも注意する必要がある．たとえば次の事実が知られている．[4)]

1) スピネル構造の Co_2TiO_4 中における Co^{2+} イオンの拡散速度は組成の稍異なる同じ構造の化合物 $Co_{2.15}Ti_{0.95}O_4$ 中でのそれとかなり異なる．
2) 酸化鉄中における鉄イオンの拡散速度は Fe_2O_3，Fe_3O_4，FeO 等媒体によって異なっている．
3) 酸化アルミニウム中における O^{2-} イオンの拡散速度は単結晶と多結晶の場合とで違っている．
4) 結晶構造に種々の欠陥を含む場合には拡散は容易であると考えられ，例えば Ca による安定化ジルコニアは酸素欠陥を有し（3-5 参照），他の酸化物中におけるよりも O^{2-} イオンの拡散速度が著しく大きい．

固相反応では反応の進行に伴って成分濃度や組織の微細構造が局所的にたえず変化しているわけであるから，反応過程における各イオンの移動を正確に知ることは非常に難しいことである．

○反応層が形成された後はこれを通してイオンの拡散が行われなければならない．現在のところ，反応層境界面における物質移動に対する抵抗値を定量的に表現することはできず，反応に対する寄与を内部拡散の値と対比しながら論ずることも難かしい．

ここでは金属酸化物相互の加成反応において反応層境界面に生ずる荷電の不均衡の問題について考えてみる

仮りに2成分 AO, BO の間にただ1種類の化合物 ABO_2 が生成し，反応層に対する各イオンの拡散係数がそれぞれ異なり $D_{A^{2+}} > D_{B^{2+}} \gg D_{O^{2-}}$ であると仮定して，AO, BO の単結晶を重ね合せて相当時間加熱した後の断面模型を図1に示す．

図では，反応層の両側の部分でそれぞれ荷電の不均衡を生じているが，現実の反応では，反応層のかなり大きな部分に亘ってこのように荷電の均衡が失われることには無理があると考えられる．

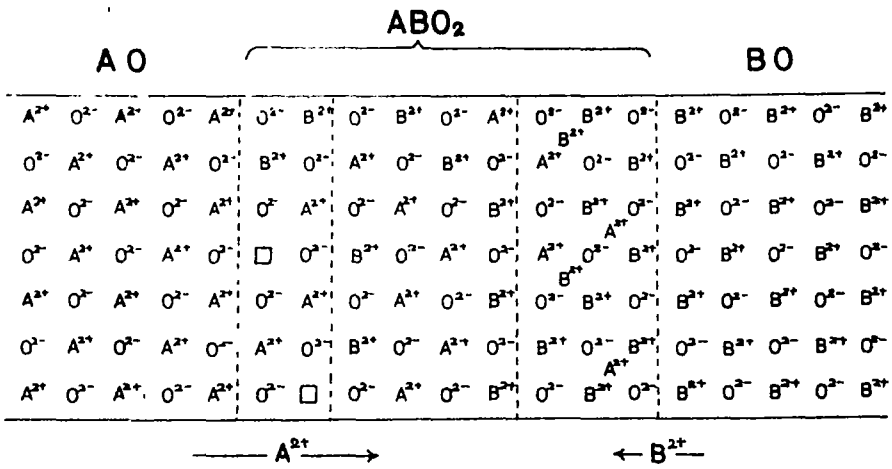


図 1　金属酸化物相互の反応における断面模型図
2種類の金属酸化物 AO, BO を重ねて加熱し相当時間経過後の断面模型を示す．この際反応層に対する各イオンの拡散係数は次のようにそれぞれ違っているものとする．

$$D_{A^{2+}} > D_{B^{2+}} \gg D_{O^{2-}}$$

通常の固相反応で反応温度がかなり高い場合には，化合物の形成，核の生成および結晶生長などの過程が反応を律速していることは割合に少ないと考えられる．しかしながら共沈法などによって均質に混合された試料では反応温度が低く，X線的には結晶生長の過程が反応を律速しているようにみえることが多い．X線回折では，測定すべき微結晶の平均粒径が1000 Å 以上では鮮鋭な回折線を，数十～数百 Å では粒径に応じて巾広い回折線を，これ以下では無定形の回折図形を与える．

反応によって生成する化合物の結晶の発達はそれぞれの化合物と反応の條件とによって著しく異なるが，高温度になる程急速な生長がおこる．加熱による金属酸化物の結晶生長については 2-3 で述べた．

3-6-3 粉末の活性および混合と反応の生起温度との関係

○一般に、活性な粉末を使用することは反応を促進するのに有利で、粉末活性の増大とともに反応温度が低下する。

活性粉末[5]の製造方法には塩類の熱分解法、沈殿法、摩砕法、気相分解法、昇華法、溶出法、エアロゲル法など種々のものが知られている。　しかしながら

○固相反応で問題となるのは反応温度における粉末活性であって、常温における活性とは異なることが多い。

常温で活性の大きい粉末でも、温度の上昇とともに格子不整や欠陥構造が回復し、粒子生長や焼結によって活性が失われることが多い。

活性な金属酸化物粉末を加熱した際には、格子不整の回復は低温度から徐々に進行し、粒子の生長は高温度で著しいことが明らかとなっている（2-2 図10 参照）。したがってこのような場合には活性な粉末を用いても反応は促進されない。

○相転移や熱分解に伴う粉末活性を反応に有効に利用するために、比較的低温度でこれらの変化を生ずる反応体粉末と相手の粉末とを混合して加熱することが行われている。

相転移に伴う活性の増大は Hedvall 効果と呼ばれて多くの例が知られており[6]、熱分解に伴う活性と固相反応性との関連については $CoTiO_3$ の生成に対する Co_3O_4 の熱分解の影響が明らかになっている（3-2 図6 ，図8 参照）。

またかかる反応を生ずる温度附近で加熱・冷却を繰返し行うことによって、これらの効果が一層顕著なものになる場合のあることも知られている。

固相反応では、使用する両成分の粒子の高度に分散・混合された状態にあることが望ましい。

○混合が不充分であれば、両成分は互に凝集団塊として混り合っているわけであるから、粒径の大きい粉末を用いる場合と同様反応の完結に長い時間を必要とする。

工業的に用いられている多くの粉末の平均粒径は 0.01 ～ 10 μ 程度で、粉末混合物ではこれ以上相互の分散性を高めるわけにはいかない。　成分相互の分散を良くするために、一旦焼成したものを粉砕し成型後再焼成することも広く行われている。　粉末の混合度と反応率との関係についてのモデル的な研究[7]からも粉末の相互の分散性が悪いと全体としての反応率が非常に低いことがわかる。

粉末粒子相互の接触を密にして反応時間を短縮し、焼成に伴う収縮・変形を少くするために、工業的には反応体粉末を 1 ton/cm² 程度の圧力で成型して焼成することが多い。　この際成型圧力に著しく影響をうける反応と、そうでない反応とがある。

○また，使用する粉末粒子が大きい程反応の完結には長い時間を必要とする．

例えば $BaCO_3$ と TiO_2 との反応において，反応体の粒度をかえて反応過程をしらべた結果を図2[12]に示す．図から，$BaTiO_3$ の生成温度は Ba_2TiO_4 に比べて粒径の影響を著しくうけ，使用する TiO_2 粒子が大きい場合程 Ba_2TiO_4 が多量に副生することが認められる．

○固相反応では，組成の異なる別の化合物を副生する場合が多い．

例えば CaO と SiO との間には種々の複合酸化物の生成することが知られているが，熱分解で得た CaO と石英粉末との等モル混合物を 1200°C に加熱した際の生成化合物の時間的変化をしらべた結果，反応の初期には β-Ca_2SiO_4 を多く生じ（β-Ca_2SiO_4 の生成段階は使用する粉末粒子の大きさによって影響をうける），時間の経過とともに $CaSiO_3$ および $Ca_3Si_2O_7$ が増大することが報告されている[9)10)]．

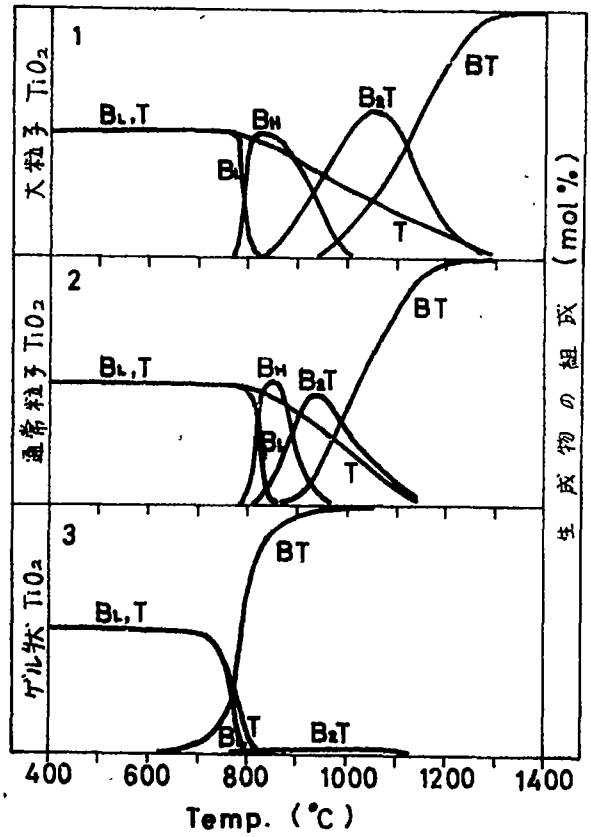


図2　チタン酸バリウムの生成反応に対する粒径の影響

1：大粒子（平均粒径 5 μ）の TiO_2 と $BaCO_3$ との等モル混合物

2：通常粒度（平均粒径 .3 μ）の TiO_2 と $BaCO_3$ との等モル混合物

3：ゲル状の水和酸化チタンと $BaCO_3$ との等モル混合物

略号その他は図3に準ずる．

◎ 目的とする化合物と同じ組成の原料混合物を加熱しても，組成の異なる低温型化合物を経て反応が進行することが多い．

例えば $CoTi_2O_5$ や Co_2TiO_4 は常に $CoTiO_3$ の生成消滅の過程を経て生成する(3-2 図 5 参照)．

また BaO と TiO_2 との間には 5 種類の複合化合物が存在し[11] 相互の関係は非常に複雑である． $BaCO_3$ と TiO_2 との粉末混合物について反応の経過をしらべた結果を図 3 に示す．[12] 図からつぎのことがわかる．

1) 何れの混合比でも最初に生成する化合物は Ba_2TiO_4 で，次いで $BaTiO_3$ が生成する．
2) Ba_2TiO_4 および $BaTiO_3$ の生成開始温度は粉末の混合比に無関係に略ゝ一定している．
3) $BaTi_2O_5$ は平衡状態図[11] からも予想される様に容易には生成しない．

◎ 反応体両成分の間に組成の異なる種々の複合化合物が生成する場合，各化合物の生成温度に差があることが広く認められる．

例えば Fe_2O_3 と BaO との間には種々の複合酸化物が知られており，種々の割合の $BaCO_3$ と Fe_2O_3 との混合物を各温度に加熱して，各化合物の生成状況を調べた結果，$BaO \cdot 2Fe_2O_3$ は低温から生成するが，$BaO \cdot 6Fe_2O_3$ はかなり高温でなければ得られないことが報告されている[8]．

粉末混合物では，かなり微細な粉末反応体を使用する場合でも，共沈法や共ゲル法などで均密に混合された試料に比べれば反応体の分散の単位はかなり大きいと考えられる． このように，反応体の粒径が或程度以上*の大きさをもっている場合には次の規則性が成立つ．

◎粉末混合物の固相反応では，それぞれの素反応の生起温度は反応体の混合比には関係なく，素反応の種類と使用する粉末の活性によって定まる． したがって同一履歴の反応体を使用すれば，各素反応はそれぞれ独自の生起温度をもち，最終的には混合比に対応する反応生成物が得られる場合でも混合比の如何に拘らず低温型の化合物を経て反応が進行することとなる．

このようなことは $BaCO_3$ - TiO_2 系の反応（図 3），ZnO - TiO_2 系の反応（3-1 図 3）CoO - TiO_2 系の反応（3-2 図 6），Y_2O_3 - TiO_2 系の反応（3-3 図 2），CaO - ZrO_2 系の反応（3-5 図 5），MgO - TiO_2 系の反応（1-1 図 9）その他多くの系の反応において認められる事実である．

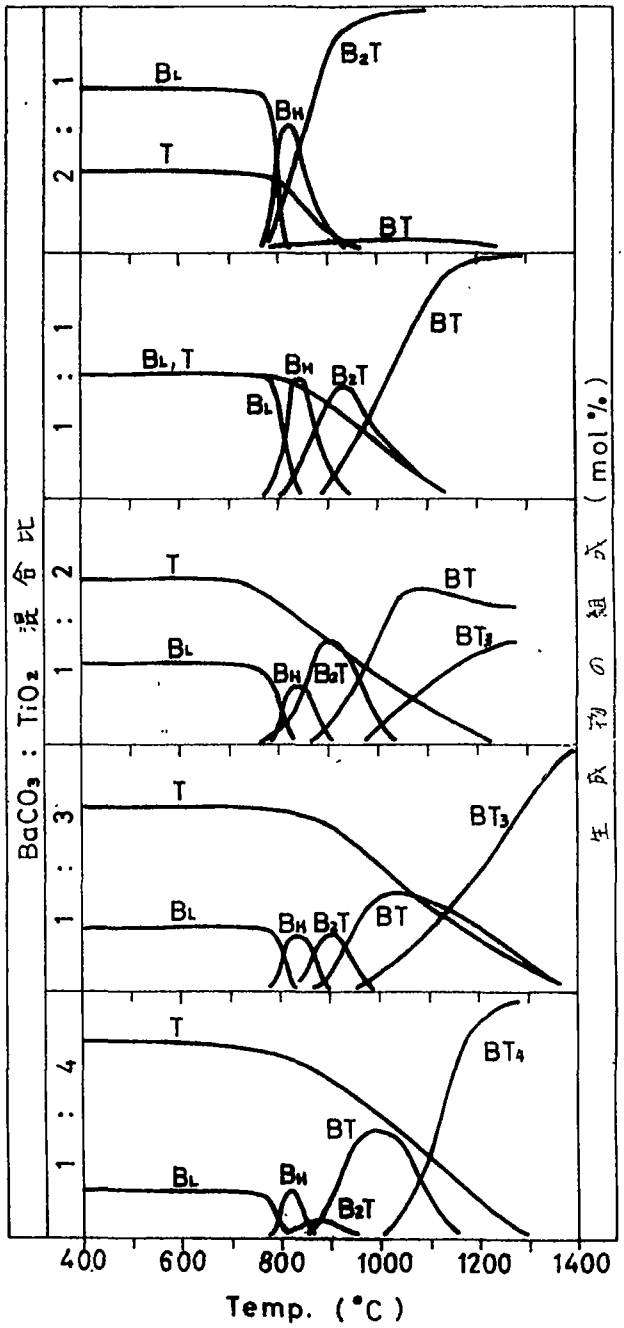
---

* それぞれの反応系について差があるが，粉末の粒径が大略 0.1～1μ 以上の場合に上記の規則性が認められる．

図 3　$BaCO_3$ と TiO_2 との粉末混合物の反応経過

B_L ： 低温型 $BaCO_3$ ，
B_H ： 高温型 $BaCO_3$ ，
T ： ルチル型 TiO_2 ，
B_2T ： Ba_2TiO_4 ，
BT ： $BaTiO_3$ ，
BT_2 ： $BaTi_2O_5$ ，
BT_3 ： $BaTi_3O_7$ ，
BT_4 ： $BaTi_4O_9$ ．

昇温X線回折図形（昇温速度：5°C/min）から求めた各化合物の生成・消滅の状況を表わしたものである．
図2、図7～図12も同様の手法で測定した．



工業的な反応工程では、粉末混合物を相当高い温度に加熱・保持してかなりの速度で反応を行わせることが多い。　この場合
○或る素反応が完結しないうちに別の素反応が局所的に次々に進行して、球形粒子では球殻状の反応層を形成し、一般の粉末では粒子の形状、粒度分布などによってさらに複雑な挙動を示すものと考えられる。

3-6-4 反応体の化合形態

○ 固相反応の生起温度は用いる反応体の化合形態により著しく異なることがある．特に反応体または反応生成物の融点が低い場合には，固相－液相間反応の形式で非常に低い温度で反応が進行することが多い．したがって反応体を適当に選択することによって，目的とする物質を経済的に有利に製造し，また高温では生成することのない新しい化合物を合成できる可能性がある．

Hedvall はアルカリ土類の酸化物と酸素酸塩との交換反応を調べ，反応の生起温度が各酸化物毎に相手の酸素酸塩の種類に無関係に略一定していること（BaO：340°～370°C，SrO：440°～465°C，CaO：525°～560°C）を示した[13]．

しかしながらこの研究に対しては，これらの反応が純粋の固相－固相間反応ではなく，酸化物に混入する不純物によって固相－液相間反応の形式で進行するものであるとの研究が行われている[14]．

久保，神力はチタン酸バリウムの生成反応において，バリウム原料の化合形態をかえて反応の進行状況を調べた[15]．

図 4 の結果から，使用するバリウム化合物の化合形態によって反応温度に著しい違いのあることがわかる*．ここで $BaCO_3$ は分解温度が極めて高いが，$Ba(NO_3)_2$ は低温で融解し（mp：590°C），これに近い温度から反応が進行している．また BaO と TiO_2 との反応温度が著しく低いのは不純物として混入する水酸化バリウムによるものではないかと推定される．

さらに，$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$（mp：78°C）の水溶液中で活性な酸化チタン粉末** を煮沸して容易に $BaTiO_3$ を合成することができる（未反応の $Ba(OH)_2$ は水洗によって，混入する $BaCO_3$ は希酢酸で除去できる）[12) 15) 22)]．

低温度で得られる $BaTiO_3$ の格子定数は正規のものに比べてかなり大きい．この試料を電気炉によって 1400°C までの各温度で熱処理した際の回折線の変化と，これから求めた単位格子の体積変化を図 5 および 図 6 に示す．

酸化チタンとしてチタニアゾルを使用すれば，70°C 以上の温度で純粋な $BaTiO_3$ 粉末が得られる．

○ このように反応体を適当に選択することによって固相－液相反応によって反応を著しく促進し，また高温では得難い化合物を合成できる場合がかなりあると考えられる（3-1-2 参照）．

---

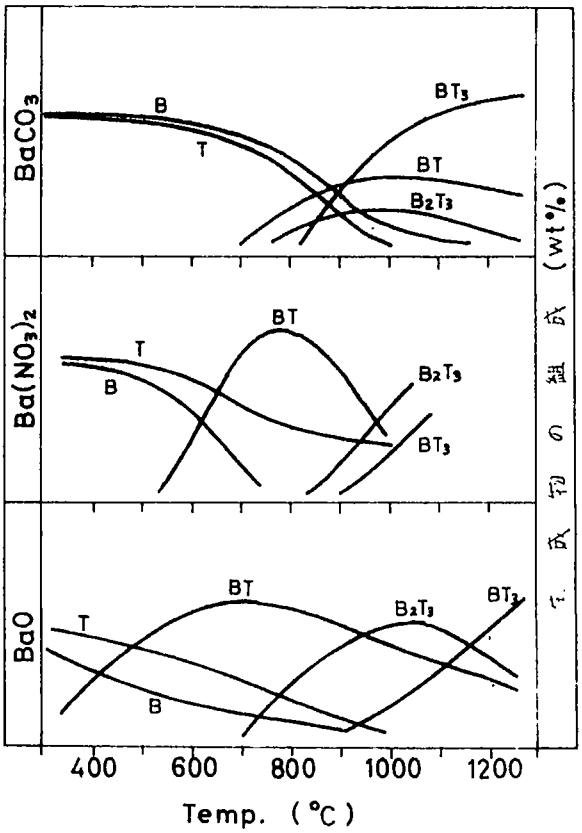
* 反応体が融解しないものの間（例えば $BaSO_4$ や $BaCO_3$）にも反応温度の違いがあると考えられるが，液相を生ずる場合程著しくない．

** ここでは $TiCl_4$ 水溶液を加熱加水分解して得たチタニアゾルを 100°C で乾燥させた粉末状の TiO_2（平均粒径 0.05μ）を用いた．

図4　チタン酸バリウムの生成反応に及ぼす反応体の影響（久保・神力）

Ba：Ti＝1：2の混合物（アナターゼ型を使用）を電気炉で各温度に一定時間ずつ焼成したものについて化学分析を行った。

略号は図3に準ずるが、化学分析によったものであるからTiO_2および$BaCO_3$の変態は区別できない。またB_2T_3は4N-HClに不溶の非晶質化合物で、Ba：Ti＝2：3の分析値を有する。



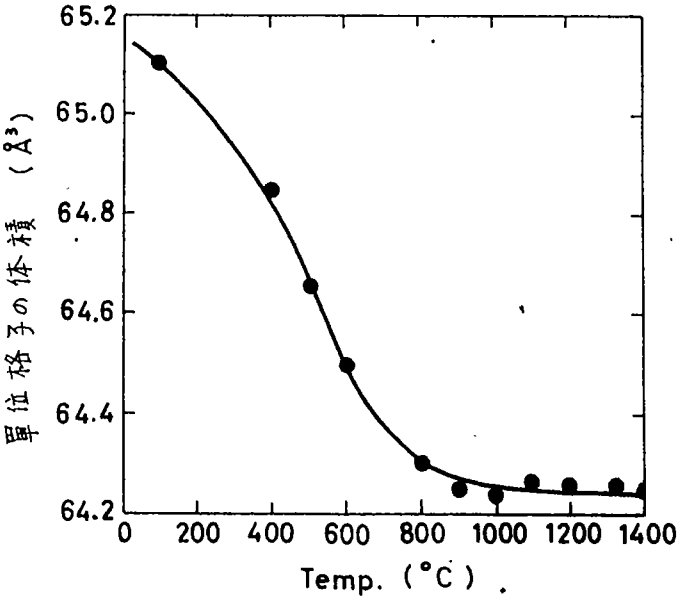


図5
湿式合成した$BaTiO_3$の熱処理による単位格子の体積変化

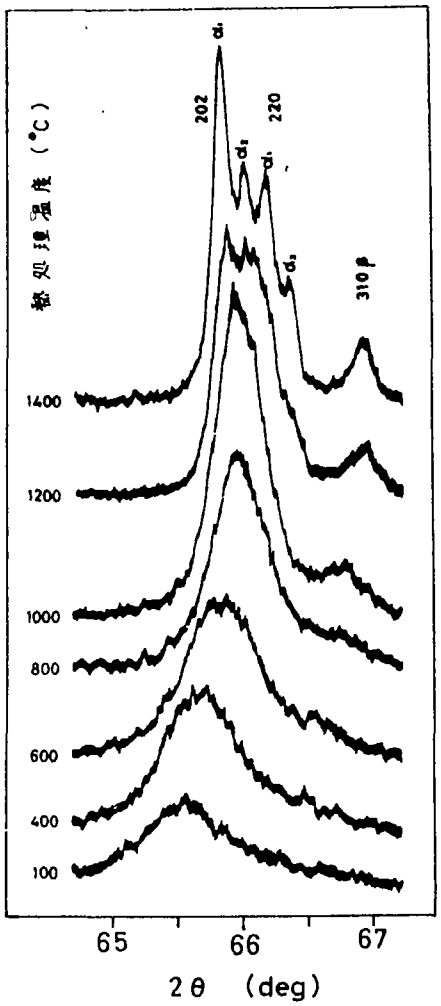


図 6 湿式合成した $BaTiO_3$ の熱処理による回折線の変化
CuKα，室温，
1400°C で焼成した試料は明らかに正方晶系の回折図形を示すが，1000°C 以下で焼成したものの回折線は常温で分裂しておらず立方晶系であると見做せる．
酸化チタンとしてチタニアゾルを使用すると反応は一層容易で，しかも生成物の結晶性が良く 100°C で得られる $BaTiO_3$ の X 線回折図形は図の 1000°C で焼成したものの図形に相当する．

3-6-5 反応体相互の分散度の向上

ここでは粉末相互の混合に比べてミクロ的により均質な混合・相互の分散が行われた場合の反応状況についてのべる．

◎従来から，反応体相互の分散が向上するにつれて反応温度の低下する場合のあることが知られているが，最も効果的な相互分散の手段である共沈法にしてもただ漠然と同時に沈殿させるといった程度の考えで行われているため，それぞれの成分の沈殿する pH の値に大きな差がある場合などには，沈殿を生ずる際の pH 條件が局部的に不均一で，ミクロ的には各成分が僅かな時間的ずれをもって別々に沈殿していると考えられることが多い．

◎現在のところかかる次元の相互の分散度を測定・比較することは混合物の固相反応性の向上の度合いから推定できる程度であって，相互分散と固相反応性との関連についての綜合的な検討は行われておらず，これらを線指する規則性も知られていない．

反応体相互の分散度を高める手段の主なものとには次のものがある．

粉末試料の強力な混合摩砕は粒子相互の分散度を向上させると同時に粒子自体の活性を増大し反応を促進する場合が多い（3-1 図4 および 3-2 図6 参照）が，効果の認められないこともある（$BaCO_3$ - TiO_2 系の反応参照）．　またこの方法は工業的に大量の試料の処理に適用することはできない．

共ゲル混合法は水酸化物などのゲル状沈殿を湿潤状態で混合する方法で，触媒の製造などに利用されている（3-5 図5 参照）．　この方法は非晶質乃至はそれに近い沈殿を生ずるものに広く利用することができるが，pH等混合の條件によって相互の分散度がかなり異なることが認められる．

共沈法は両成分の沈殿を生ずる pH 値や沈殿の溶解度が近似している場合には非常に均密な混合が可能で[17]，

◎結晶構造の類似した化合物相互の間では，共沈混合，摩砕等の手段によって直ちに複合化合物や均一固溶体が形成される場合がある．

しかしながらこれらの間にかなりの差がある場合には，反応体の両成分を真に均一に混合することは極めて困難な問題であって，それぞれの反応体が相当の大きさの沈殿塊として機械的に混合しているにすぎないと考えられる場合が多い．

◎両成分が均一に溶解している水溶液から，極端に短い時間内に一挙に沈殿を行わせることができれば，両成分の沈殿を生ずる pH 値にかなりの差がある場合でもかなり均密な混合が可能である．（3-1-3 参照）．

あらかじめ複塩，混晶ないしは共晶の形態にしておいた試料を低温度で熱分解して目的とする複合化合物を合成する例も知られている．　例えばシュウ酸チタニルバリウム[16] $BaTiO(C_2O_4)\cdot 4H_2O$ を 700°C で分解して $BaTiO_3$ が得られる．

これらの手段は混合する対象によってそれぞれ得失があるが，摩砕，共ゲル混合法，共沈混合法の順序で相互の分散度が向上する場合が多い．　ZrO_2 - CaO 系の反応について，これらの混合法を比較した例については 3-5 図5 で述べた．

◎反応体相互の分散が理想に近い状態で行われた場合，時として高温度では生成し得ない低温安定型の複合化合物が得られることがある．

粉末混合物の反応温度以下の温度で生成し高温度では不安定な複合化合物については殆んど研究が行われていない．　かかる化合物は結晶の発達が不完全で構造に欠陥が多く活性に富んでいるから，触媒などとして有用な新しい化合物をこの方法で合成できるのではないかと予想される．　例えば欠陥スピネル型のチタン酸亜鉛は低温度でだけ安定に存在し得る（3-1-3 参照）．

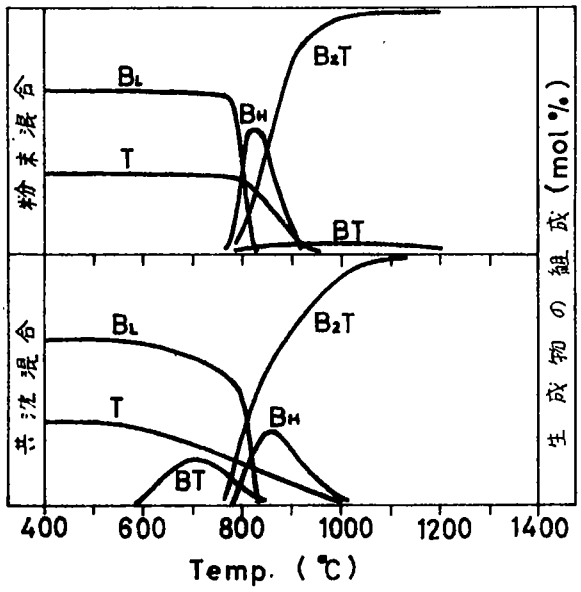
◎反応体相互の間に組成の異なる種々の複合化合物が生成する場合には，反応の促進される割合はそれぞれの化合物によって異なる．

ここでは $BaCO_3$ - TiO_2 系の共沈混合物について，反応の促進状況を比較したものを図 7 ～ 図 11 に示す．[12]　これらの図から次のことがわかる．

1) 共沈混合物では一般に反応温度が著しく低下する．
2) 混合比が 1：1，1：3，1：4 の場合には加熱した際に混合比に対応する化合物が直ちに得られる．
3) Ba_2TiO_4 の生成反応は共沈混合によって促進されない．　粉末混合物では何れの混合比でも最初に生成するのは Ba_2TiO_4 であるが，混合比 2：1 の場合でも共沈法によれば最初に生成するのは $BaTiO_3$ である．
4) 平衡状態図からも予想されるように，$BaTi_2O_5$ は容易には生成しない．

図 7　$BaCO_3$ と TiO_2 との反応の経過
混合モル比 ＝ 2：1

共沈混合は $TiCl_4$ と $BaCl_2$ との混合溶液と，アンモニア性の $(NH_4)_2CO_3$ とから 3-5図 2 の方式で行った．
その他は図 3 に準ずる．



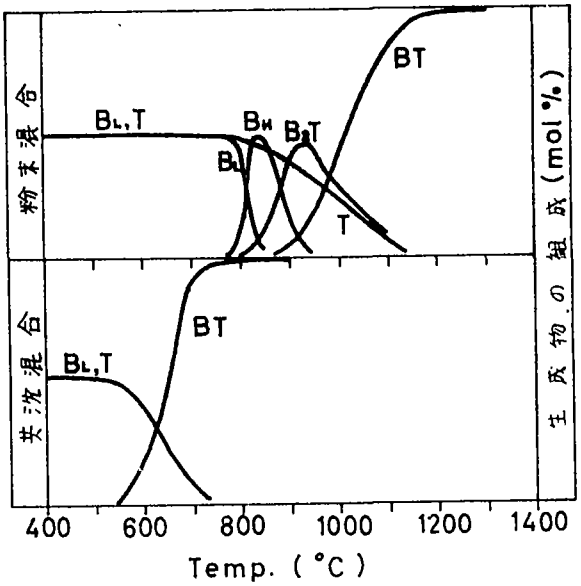
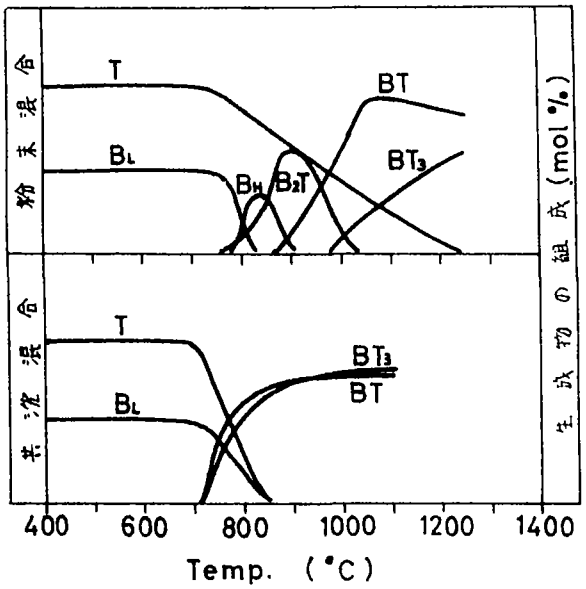


図 8 $BaCO_3$ と TiO_2 との反応の経過
混合モル比 = 1:1

その他は前図に準ずる.

図 9 $BaCO_3$ と TiO_2 との反応の経過
混合モル比 = 1:2

その他は前図に準ずる



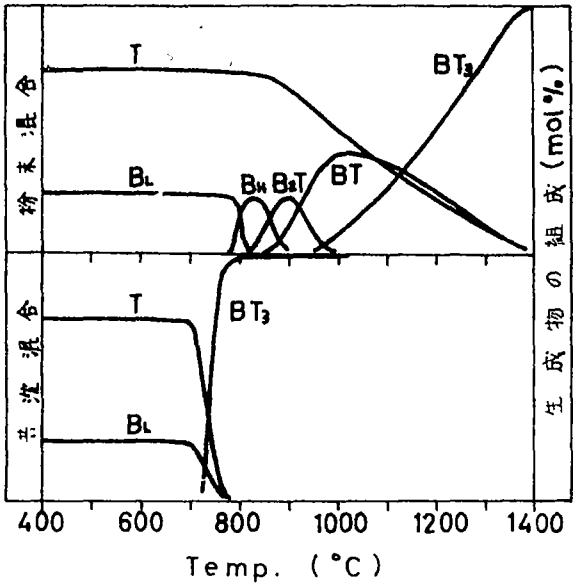


図 10 $BaCO_3$ と TiO_2 との反応の経過

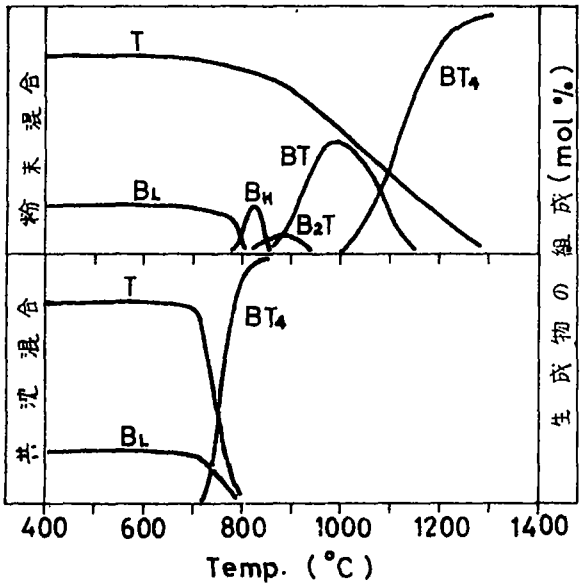
混合モル比 = 1 : 3

その他は前図に準ずる

図 11 $BaCO_3$ と TiO_2 との反応の経過

混合モル比 = 1 : 4

その他は前図に準ずる



◎活性な粉末を用い相互の分散度を高めても生成反応が促進されない化合物がある。

低温度で熱力学的に不安定な化合物では、その組成比に対応する原料の均質混合物を加熱しても最初に生成するのは別の低温型の化合物である。例えば $BaTi_2O_5$ は平衡状態図[11]からみて 1210°C 以下では熱力学的に安定に存在し得ない。

また目的とする複合化合物に比べて低温度ではるかに安定な、組成が異なる化合物が存在する場合にも同様の現象がみられる。

◎一般に、低温安定型の化合物程反応が促進される傾向がみられる。

組成の異なる種々の複合化合物が生成する場合、低温型の化合物程使用する粉末の活性、相互の分散度、添加物等によって影響をうけることが多い。例えば $ZnTiO_3$、$CoTiO_3$ や $BaTiO_3$ は高温型の Zn_2TiO_4、Co_2TiO_4、$CoTi_2O_5$ および Ba_2TiO_4、$BaTi_3O_7$、$BaTi_4O_9$ などに比べてこれらの影響をうけ易い（3-1 および 3-2 参照）。

◎反応体の混合方式などによって、素反応の順序が逆転する場合がある。

粉末の活性や反応体相互の分散性の向上に基く反応促進の効果はそれぞれの素反応によって著しく異なることがある。したがって素反応の起こる順序が逆転する場合がある（例えばチタン酸バリウムの生成反応参照）。

チタン酸バリウムの生成反応においては最初に生成する化合物の化合形態と生成温度は反応体の混合比と混合方法との影響をうける。表1に、図3および図7～図11の結果を要約する。

このように、固相反応の生起温度は原料の混合方法と混合比によって非常に大きな差が認められる場合が多い。

表1　最初に生成する化合物と反応の生起温度

混合方式＼混合比	BaO : TiO_2				
	2 : 1	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4
粉末混合	B_2T ≒800°C				
共沈混合	BT ≒550°C		BT, BT_3 ≒700°C	BT_3 ≒700°C	BT_4 ≒700°C
湿式反応	BT 70°～100°C				

3-6-6 添加物

使用する原料に混入する不純物によって反応が影響をうけることがあり，さらに反応を積極的に促進する目的で添加物（一般に鉱化剤と呼ばれる）を使用することもある．これらの添加物は母結晶とイオン半径や電荷などが異なるため結晶構造に乱れを起し，その結果成分イオンの移動を容易にし反応の活性化エネルギーを低下させる効果をもっている．

○鉱化剤としては，反応体各成分との間に低温度で化合物（3-2 図9参照）や固溶体を生じ，また融解，蒸発・凝固などによって粉末の表面に附着して表面エネルギーの低下を生ずる物質などが有効であるが，その作用機作は非常に複雑・多岐で一般的な選定の基準はわかっていない．

鉱化剤の添加方法としては，粉末を混合する際に同時に添加するのが，最も一般的であるが，予め反応体粉末に添加し予備焼成した試料を使用することも行われる．また種々の雰囲気中で予備焼成した粉末が反応を促進する場合のあることも知られている．

3-6-7 熱処理の條件

気相の関与する反応では雰囲気のガス分圧によって反応温度が影響をうける．空気中とCO_2中とでの$BaCO_3$とTiO_2との反応経過を調べた結果を図12に示す[12]．図から，CO_2ガスでは反応温度が高くBa_2TiO_4の生成が著しく阻害されることがわかる．

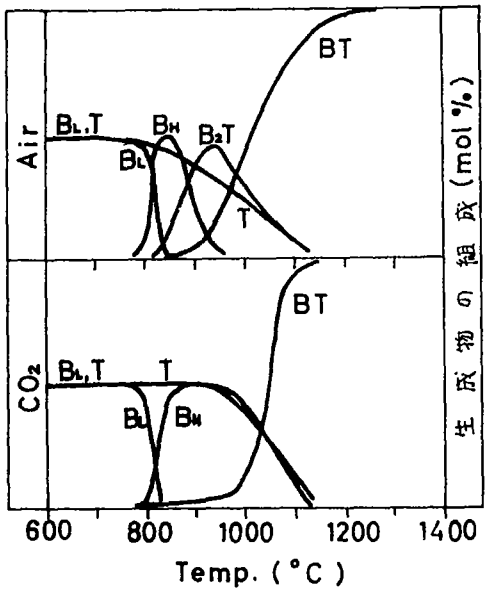


図12 チタン酸バリウムの生成反応に及ぼすCO_2分圧の影響

上：空気中，下：CO_2ガス中．$BaCO_3$とTiO_2との粉末混合物（混合比1:1）との昇温X線回折図形（昇温速度：5℃/min）から求めた．

◎ 2種類以上の気体を発生する熱分解反応では，それぞれの気体の分圧によって反応の様相が著しく変わり，異なる中間過程を経て分解が進行する場合がある．

例えば NH_4VO_3 の熱分解では雰囲気の條件によって3種類の異なる中間化合物を経て分解が進行する（2-1 参照）．

○ 2種類以上の原子価をもつ金属の酸化物では，焼成する際の温度と雰囲気の酸素分圧によって原子価が左右される．

したがってフェライトの合成などでは焼成時の雰囲気の調節はもっとも重要な問題の一つである．

◎ さらに熱処理の温度と雰囲気のガス分圧などの條件を精細に制御しなければ得られない化合物も存在する．

銅とケタニウムとの複合酸化物（3-4）はその一例であるが，かかる化合物は不安定なものと考えられるから物性論的にも反応の面からも興味のある問題が多い．

○ 固相反応は雰囲気に含まれる水蒸気によって影響をうけることが多い．

このことは古くから知られており，H_2O は粉体結晶表面のカチオン－カチオン間の反発力を弱めてイオンの移動を容易にし，結晶格子を弛緩する等の作用を有する．

○ 圧力も反応に著しい影響を与える場合がある．

高圧下で反応を行わせることによって，ダイヤモンドをはじめとする多くの化合物が合成されている．　また水熱合成法は圧力と H_2O の相乗作用によって反応を著しく促進する場合がある．

3-6-8 反応速度の解析

○反応速度の解析にあたっては，あらかじめ反応の機作をしらべそれぞれの素反応を明らかにしておくことが最も重要である．

従来種々の固相反応系について多数の動力学的研究が行われているが，これまでに提出されている反応速度式は何れも理想的な反応モデルに基いて導かれたもので，現実の複雑な反応に普遍的に適用できる反応速度の解析は極めて難しい問題である．

Jander は A + B → AB なる固相反応に対して以下に述べる仮定に基いて (1) 式を導いた[18]．

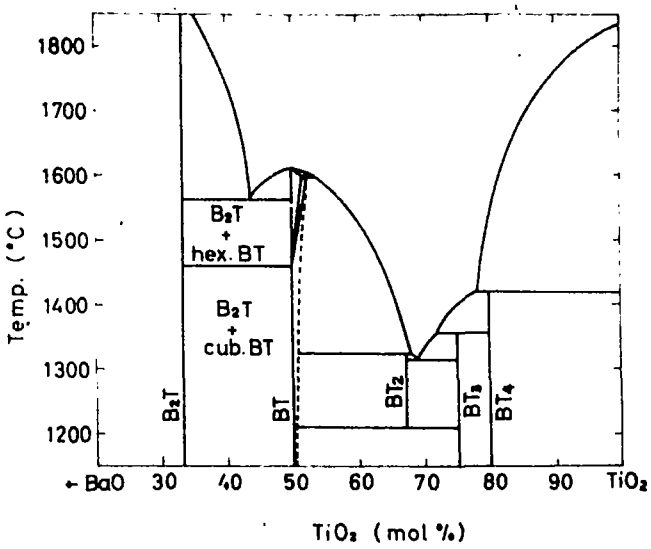
1) 反応生成物層 AB 中を A のみが拡散して B に至り，ここで B と結合して AB は B 側に発達していく．
2) 非拡散成分 B 粒子の周囲は A によって完全に覆われ，接触は完全で反応は表面から球殻状に進行する．
3) 反応の律速段階は拡散過程にある．
4) B 粒子の粒径はすべて等しい．
5) 拡散速度は拡散層の厚さに逆比例し，拡散層中の濃度勾配は直線的で，拡散層の断面積は変化しないものとする．

$$\left\{1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right\}^2 = kt \qquad \cdots\cdots(1)$$

ここで α：反応率，t：時間である．そして速度定数 k と反応温度 T(°K) との間には Arrhenius の関係が成立する．

その後 Jander の仮定よりも実際に近い種々のモデルに基いて多くの研究が行われている[19]．例えば宮城ら[20]は粒径分布を考慮した反応速度式を導いた．小松は反応が A，B 粒子の接触点から起こり反応速度は接触点の数に比例すると仮定して速度式を導き (1) 式の k の意味を明らかにした[21]．

しかしながら従来の研究では，反応の複雑な中間過程を見逃していたり，使用する粉体の活性，相互の分散など反応速度に重大な影響を与える諸因子についての検討が一般に不充分であった．


1800
1700
1600
1500
1400
1300
1200
Temp. (°C)
B₂T
+
hex. BT
B₂T
+
cub. BT
B₂T
BT
BT₂
BT₃
BT₄
← BaO
30
40
50
60
70
80
90
TiO₂
TiO₂ (mol %)

D. E. Rase (1955)

附録　結晶模型用球体穿孔機

結晶物理学，構造化学，鉱物学，金属学および－れらの応用各分野では，物質を構成する各原子の立体配置に関する知識が極めて重要であるが，従来我国では簡単な有機分子模型が販売されているだけでかかる模型は全く市販されておらず，外国製の模型も極めて高価で利用されていない.[1]　また結晶模型用の工作機械は内外を問わず市販されていない.

球体穿孔機（図１）は多数の任意の大きさ（直径 10～50 mmφ）のプラスチック球（または木球）に任意の相対角度で自由に穿孔するための工作機械で，複雑な結晶模型も連結棒を用いて容易に組立てることができる.

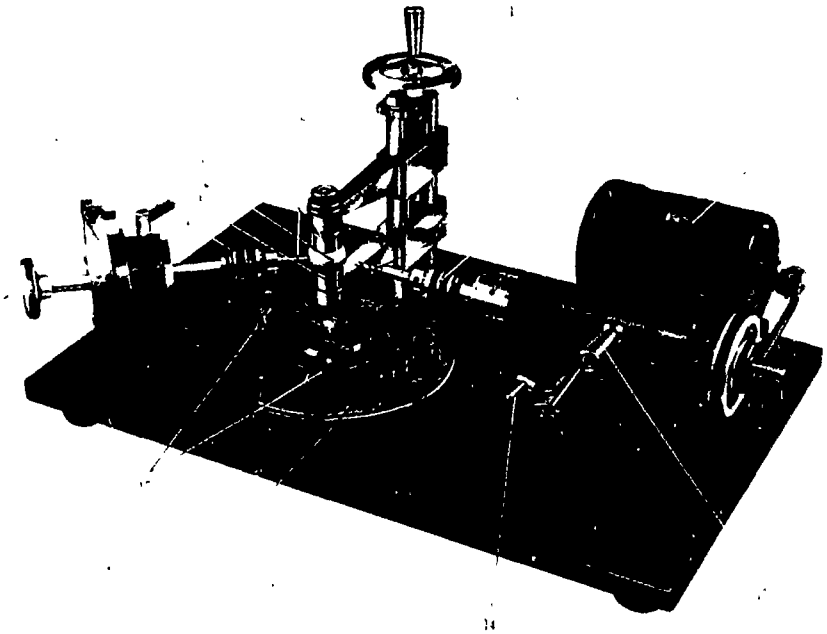


図１　結晶格子模型用球体穿孔機

1	球体セットハンドル	11	垂直角度目盛
2	球	12	水平角度目盛
3,4	陣笠状ホルダー	13	穿孔スケール
5,6	ホルダーアーム	14	ドリルストッパー
7	ドリル	15	ドリルハンドル
8	デルリン棒（3mmφ）	16	垂直目盛固定ツマミ
9	チャック	17,18	水平目盛固定ツマミ
10	ドリルチャック	19	モーター

球体穿孔機の特色は両開き式の球体保持機構にある．図1で本球は両開き式の陣笠状金具で上下から押えるから，ハンドルを廻すだけで任意の大きさの球を正確にドリルの中心位置に固定することができる．陣笠状金具は球の大きさに応じて3種類の大きさのものが用意されている．

本機の使用は極めて簡単で，第一図においてまずハンドル1を廻して穿孔すべき球体2を陣笠状金具3,4で固定する(ハンドルを廻すと同一軸上の逆ネジにより陣笠状金具を取付ける腕木5,6が両開き式に開閉し，球体の中心をその大きさに関係なく常に同一の位置に固定できる)次いで本球の中心に向けドリル7により第一の穴を穿ける．ついでハンドルをゆるめ，左側チャック8にとりつけたデルリン棒(3mmφ)を第一の穴に差込み，垂直ならびに水平方向の二つの角度目盛り9,10でドリルの方向に対して任意の角度に調節し，ハンドル1で球体2を固定して第二の穴を穿ける．以下かかる操作を繰返すことにより相互に正確な角度を保って穿孔された球体が出来るから，これを竹ヒゴ等の連結棒を用いて任意の結晶格子模型または分子模型に組立てることができる．

穿孔する深さは目盛り11およびストッパー12で自由に調節できる．

結晶模型を組立てる際には一般に25mmφおよび20mmφの球を使って1Åの長さが25mmになるよう選ぶのが便利である．連結棒は3mmφのミシケン棒またはデルリン棒を用い，専用カッターで任意の長さにそろえて切断する．

結晶模型を製作する際に，単位格子内の各原子の座標値から，計算を行うことなく各原子球についてのそれぞれの相対穿孔角度を求めるための結晶儀も試作した．簡単な例として，スピネル型の結晶格子模型の単位格子に必要な球体の穿孔角度を表1に示す．

実際に製作した結晶模型は種々の無機化合物，約100種類に達する．

表1　スピネル($MgAl_2O_4$)型結晶の単位格子に必要な球体の穿孔角度

Atom	Position	Drill angles		Number
		Horizontal	Vertical	
O		125°16'	0°, 120°, 240°,	32
Mg		109°28'	0°, 120°, 240°	10
Mg	Corner	109°28' 54°44'	0°, 120°, 240° 60°, 180°, 300°	4
Mg	Corner	109°28' 125°16'	0°, 120°, 240° 60°, 180°, 300°	4
Al		180° 90°	any degree 0°, 90°, 180°, 270°	16

総　括

本論文は，性能の高い高温X線回折計を製作して高温における無機合成化学の基礎となる固相反応過程について行った研究に関するものである．

論文は3編11章からなる．

第1編は設計・試作した高温X線回折装置に関するもので，1-1では高温X線回折法による研究対象を具体的に述べ，また高温X線回折の問題点について検討を行った．1-2では装置の構造と性能とについて述べた．試作した装置は粉末試料を白金-30%ロジウム発熱板に薄く塗布して交流(50 ~)大電流を通じて加熱するもので，H_2，O_2，その他種々の気体を通じながら0°～1600°Cの間の任意の温度で連続使用でき，また20～0.3°C/minの速度でプログラム式に昇温または降温させながら回折図形の変化を連続記録することもできる．本装置は構造が簡単であり，直熱式を採用したことにより加熱・冷却の速度が速く，操作は従来の装置に比べて著しく容易であるから能率的に多数の試料を処理することが可能で，一般の固相反応の研究などに極めて適当している．

第2編では，金属酸化物粉末の生成と摩砕および熱処理による微細構造の変化とについて研究した．

2-1では，種々の條件下でのメタバナジン酸アンモニウムの熱分解過程を精細に追跡して分解過程で生成する3種類の中間化合物を見出し，単離したそれぞれの化合物の性状・構造を調べて熱分解の素反応過程を明らかにした．メタバナジン酸アンモニウムは熱分解の過程で2分子のNH_3と1分子のH_2Oとを放出する複雑な反応であって，その他のアンモニウム塩や有機酸塩などの複雑な熱分解反応の機作についても同様の手法で明らかにできるものと考えられる．

2-2では，金属酸化物の摩砕に伴う微構造の変化を粒子形態，平均粒径，格子不整，無定形化，相転移，化学変化，表面活性などについて測定して新しい知見を得た．$TiCl_4$から製造したアナターゼ型TiO_2は摩砕によってルチル型に相転移し，硫酸法で得たものも転移温度が著しく降下する．ルチル型TiO_2やZnOでは摩砕によって平均粒径の減少と格子不整の増大とがおこる．摩砕試料の熱処理による格子不整の回復はかなり低温から徐々に進行するが，粒子の生長は900°C以上の高温度で著しい．CoOは空気中での摩砕でCo_3O_4に酸化される．

2-3では，加熱による金属酸化物の熱膨脹と酸化・還元特性とについて研究している．V_2O_5はC軸方向の熱膨脹が著しく，酸化触媒としての活性によく対応している．Co_3O_4は分解温度近くで異常な熱膨脹を示し分解時には急激な体積収縮を生ずる．またジルコニアの相転移を研究し格子定数の温度変化を測定した．原子価の異なるいくつかの酸化物が存在する系ではそれぞれの化合物の安定性は温度と雰囲気の酸素分圧とによって著しく異なり，酸化・還元の速度も試料粉末の活性によって非常に差のあることをコバルト酸化物について実証した．

第3編では主として TiO_2 を含む金属酸化物相互の固相反応について研究して数種類の新しい化合物を合成しその組成・構造や反応の機作を明らかにした。

3-1では、TiO_2 - ZnO 系の反応について低温度でだけ生成する欠陥スピネル化合物 $Zn_{2-x}Ti_xO_{4-x}$, $0<x<1.5$ とイルメナイト型の $ZnTiO_3$ および高温安定型のスピネル化合物 Zn_2TiO_4 相互の間の関係を詳細に調べ反応の機作を明らかにした。粉末混合物相互の反応では最終生成物は常に Zn_2TiO_4 であるが、反応の初期には常に少量の $ZnTiO_3$ を副成する。また摩砕によって $ZnTiO_3$ の生成量が増加する。共沈混合法によれば $Zn:Ti=2:1$ と精異なる場合にも低温度の焼成によってスピネル型の化合物が得られる。

3-2では、TiO_2 - CoO 系の反応について反応体と反応生成物との熱的諸性状と固相反応との相関々係を調べ反応の機作を明らかにした。この系にはモル比1:1, 2:1 および1:2の複合酸化物が存在するが、Co_2TiO_4 および $CoTi_2O_5$ は何れも常に $CoTiO_3$ の生成・消滅の過程を経て生成する。また Co_3O_4 の熱分解に伴う活性が $CoTiO_3$ の生成反応に影響を与える。そのほか機械的摩砕や添加物もこの反応を促進する。

3-3では、TiO_2 と Y_2O_3 との間に生成する2種類の新複合酸化物の生成反応を調べそれらの構造を解析した。低温型複合酸化物は TiO_2 と Y_2O_3 との等モル混合物を1000°C以上の温度に加熱して得られ、$Y_2Ti_2O_7$ の組成をもつ立方晶系に属する化合物で As_4O_6 型に類似の結晶構造（但し分子格子としての特性は失われている）をとっている（空間群：O_h^7 - $Fd3m$, $a_0=10.601$ Å）。高温型複合酸化物は $Y_2O_3:TiO_2=0.8\sim1.6$（モル比）の粉末混合物を1400°C以上に加熱して得られる化合物で、酸素欠陥を含むホタル石構造の化合物（$a_0=5.1\sim5.2$ Å, $Y_xTi_{1-x}O_{2-\frac{x}{2}}\square_{\frac{x}{2}}$, $x=0.62\sim0.76$）である。

3-4では、TiO_2 と CuO との反応系で生ずる新複合酸化物の生成反応と性状・構造とについて述べている。複合酸化物（略：$3CuO\cdot TiO_2$ の組成を有する）の製造には繊細な注意が必要で、原料粉末混合物を白金ルツボ中で CuO の熱分解温度（1020°C）の直下の温度域に保持し、反応の進行につれて1100°Cにまで徐々に昇温させて熔融状態で反応を完結させる。反応生成物は900°～700°Cの温度域を急冷しないと分解する。複合酸化物は電気抵抗の温度変化が極めて大きい。

3-5では、ZrO_2 と CaO との固相反応について主として反応体の混合方式と固相反応性との関連について研究している。この系の安定化ジルコニアは CaO の固溶範囲が広く（15～27モル%）、共沈、共ゲル等の手段で均質に混合された試料では著しく低温度の加熱でこの化合物が得られる。

3-6 では固相反応に影響を与える諸種の要因を綜合的に検討して種々の反応に共通する技作を明らかにし，併せて新しい材料の開発や新化合物の合成と，反応を促進するための種々の手法について考察した．

1) 粉末混合物の固相反応では，それぞれの素反応の生起温度は反応体粉末の混合比には関係なく，素反応の種類と使用する粉末の活性によって定まる．

2) 活性な粉末を使用することは反応の促進に一般に有利であるが，固相反応で問題となるのは反応温度における粉末の活性で，常温におけるそれと異なる場合が多い．

3) 反応体相互の分散度の向上とともに一般に反応は促進され，相互の分散が理想に近い状態で行われた場合には，常温で複合化合物や固溶体が得られることがある．

4) 反応促進の効果はそれぞれの素反応によって差が認められ，活性な粉末を用い，相互の分散度を高めても生成反応が促進されない化合物がある．したがって反応順序が逆転する場合があり，また一般に低温安定型化合物程反応が促進される．

5) 目的とする化合物と同じ組成の原料混合物を加熱しても，組成の異なる低温型化合物を経て反応が進行したり，組成の異なる他の化合物を副生する場合が多い．しかも一般の反応工程では，或る素反応が完結しないうちに別の素反応が次々に進行すると考えられる場合が多い．

6) 反応体または反応生成物の融点が低い場合，固相－液相反応の形式で非常に低温度で反応が進行することがある．

7) 反応を促進し非常に低温度で反応が進行する場合，時として高温度では存在し得ない低温型の化合物が得られる．

図面および表

章	図面	表
1-1	9	1
1-2	11	0
2-1	8	7
2-2	15	0
2-3	13	1
3-1	14	2
3-2	12	2
3-3	9	9
3-4	5	1
3-5	5	2
3-6	12	1
附録	1	1
合計	114	27

文　　献

1

1) 久保，加藤，工化 64, 63 (1961)
J. Am. Ceram. Soc.

2) "X-Ray diffraction by polycrystalline materials"
H. S. Peiser, H. P. Rooksby, A. J. C. Wilson, (1955) Inst. Physics.
"High-temperature technology" p.490
I. E. Campbell, (1956) The Electrochemical Soc. Inc.
"Property measurements at high temperatures" p.292
W. D. Kingery, (1959) Johnes Wiley & Sons Inc.
久保，赤堀，窯協 58, 37 (1950)
T. Kubo, H. Akabori, J. Phys. Colloid Chem. 54, 1121 (1950)

3) A. Van Walkenburg, H. F. McMurdie, J. Res. N. B. S. 38, 415 (1947)
L. S. Birks, H. Friedman, Rev. Sci. Instr. 18, 576 (1947)
E. Owen, J. Sci. Instr. 20, 114 (1949)
J. J. Lander, Rev. Sci. Instr. 20, 82 (1949)
H. G. Sowman, A. I.Andrews, J. Am. Ceram. Soc. 34, 298 (1951)
G. K. Williamson, A. Moore, J. Sci. Instr. 33, 107 (1956)
E. A. Wood, Rev. Sci. Instr. 27, 145 (1956)
S. W. Kennedy L. D. Calvert, J. Sci. Instr. 35, 61 (1958)
H. W. Newkirk, Jr., H. H. Sisler, J. Am. Ceram. Soc. 41, 93 (1958)
R. A. Rowland, E. J. Weiss, D. R. Lewis, J. Am. Ceram. Soc. 42, 133 (1959)
P. Chiotti, Rev. Sci. Instr. 25, 683 (1954)
M. M. Markowitz, J. M. Kishel, R. F. Cree, Rev. Sci. Instr. 29, 248 (1958)
E. Aruja, J. H. Welch, W. Gutt, J. Sci. Instr. 36, 16 (1959)
J. Spreadborough, J. W. Cristian, J. Sci. Instr. 36, 116 (1959)
J. N. van Nieker, J. Sci. Instr. 37, 172 (1960)
J. Intrater, S. Hurwitt, Rev. Sci. Instr. 32, 905 (1961)
"Ionization X-ray equipment for research on crystalline materials at various temperatures"
P. F. Konovalov, A. I. Feremov, B. V. Volkonskii, (1961)
Israel Program for Scientific Translations

4) J. W. Edwards, R. Speiser, H. L. Johnston, J. Appl. Phys. 22, 424 (1951)
H. Esser, W. Eilender, K. Bungardt, Arch. Eisenhüttenwesen 12, 157 (1938)
E. A. Owen, E. L. Yates, Phil. Mag. 17, 113 (1934)
J. B. Austin, Physics 5, 240 (1932)
"A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys" p.820
W. Pearson, Pergamon Press (1958)

5) "Selected values of chemical thermodynamic properties, NBS Circular 500"
F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine, I. Jaffe,
National Bureau of Standers (1961)

2-1

1) 久保，谷口，加藤， 日本化学会第17年会講演
工化 投稿中

2) P. Dubois, P. Breton, Compt. Rend. 206, 1969 (1938)

3) C. Duval, "Inorganic thermogravimetric analysis" (1953) Amsterdom

4) T. A. Sesbes, Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul, Ser C, 20, 272 (1955)

5) V. Satava, C. A. 54, 144f (1960)

6) 多羅間，手面， 工化 55, 68 (1952)

7) J. Trau, Ann. Soc. Chim. Polonorum 36, 1365 (1962)

8) M. Taniguchi, T. R. Ingraham, Can. J. Chem. (in press)
触媒 6, 43 (1964)
谷口， 触媒 6, 187 (1964)

9) E. Hoschek, W. Klemm, Z. anorg. Chem. 242, 63 (1939)

10) F.Aebi, Helv. Chim. Acta 31, 8 (1948)

11) G. Andersson, Acta Chem. Scand. 8, 1599 (1954)

12) A. Burdese, Ann. Chim. (Rome) 47, 785 (1957)

13) 小菅，高田，可知， 日化 83, 1243 (1962)

14) A. B. Bekturov, A. K. Ilyasova, R. A. Geskina,
Russian J. Inorg. Chem. 7, 1104 (1962)

15) 矢幡， 私信

2-2

1) 久保，加藤，南方洗，高橋，大倉，工化 66, 318 (1963)
久保，加藤，中里，藤田，工化 67, 1502 (1964)

2) S. J. Gregg, et al., J. Appl. Chem. 4, 631,633,666 (1954)
T. B. Shaw, J. Phys. Chem. 46, 1032 (1942)
G. E. Bacon, Acta Cryst. 5, 392 (1952)
H. Takahashi, Bull. Chem. Sos. Japan 31, 275 (1958); 32, 235,381 (1959)

3) 久保，窯協 72, C829 (1964)

4) 橋詰，日化会第13，14，15年会講演

5) 久保，加藤，日崎，工化 65, 1767 (1962)
久保，加藤， 電化 29, 594 (1961)

6) P. H Hermans, A. W. Weindinger, J. Polymer Sci. 4, 135,709 (1949)
S. Krimm, A.V. Tobolsky, J. Polymer Sci. 7, 57 (1951)
S. M. Ohlenberg, D. W. Shricker, J. Am. Ceram. Soc. 43, 495 (1960)

7) 仁田，"X線結晶学，上" 朝倉 (1960) p.375

8) 尾山，窯協 67, 737 (1955)

9) W. A. Rachinger, J. Sci. Instr. 25, 254 (1948)

10) "Inperfection in nearly perfect crystals" B. E. Warren, B. L. Averbach, ('52)
G. B. Greenough, Progress in metal physics 3, 176 (1952)

2-3

1) 久保, 谷口, 加藤, 日本化学第17年会講演
工化 投稿中

2) A. Byström, K. A. Wilhelmi, O. Brotzen, Acta Chem. Scand. 4, 1119 (1950)

3) R. W. G. Wyckoff, "Crystal structures" Vol. 2 (1964) Interscience Pub.

4) 久保, 加藤, 中里, 藤田 工化 67, 1502 (1964)

5) "Gmelins Handbuch der anorg. Chemie Vol. 32,41,58
"High temperature technology" I. E. Campbell, (1956) The Electrochem. Soc.
"Comprehensive treatise on inorganic and theoritical chemistry, Vol.7,14"
J. W.Mellor, Longmans, Green & Co.

6) 久保, 加藤, 小渡津 日本化学第17年会講演
工化 投稿中

7) J. D. McCullough, K. N. Trueblood, Acta Cryst. 12, 507 (1959)

8) L. G. Berry, R. M. Thompson, "X-Ray powder data for ore minerals"
The Geological Soc. Am. Memoir 85 (1962)

9) ASTM card 7-343

10) G. Teufer, Acta Cryst. 15, 1187 (1962)

3-1

1) 久保、加藤、南方流、内田 工化 66, 403 (1963)

2) N. W. Taylor, Z. phys. Chem. B. 9, 241 (1930)

3) S. Holgersson, A. Herrlin, Z. anorg. Chem. 198, 69 (1931)

4) S. S. Cole, W. K. Nelson, Phys. Chem. 42, 248 (1938)

5) A. T. McCord H. F. Saunders, U.S.P. 2379019 (1945)

6) B. M. Vul, Nature 156, 480 (1945)

7) G. S. Smith, Chem. Age 53, 429 (1945)

8) F. G. Smith, U.S.P. 2407750 (1946)

9) E. J. W. Verwey, E. L. Heilman, J. Chem. Phys. 15, 174 (1947)

10) E. J. W. Verwey, F. de Boer, J. H. van Sauten, J. Chem. Phys. 16, 1091 ('48)

11) A. N. Gubkin, V. S. Sorokin, Izvest. Akad. Nauk. 24, 246 (1960)

12) F. H. Dulin, D. E. Rase, J. Am. Ceram. Soc. 43, 124 (1960)

13) S. F. Bartram, R. A. Slepetys, ibid. 44, 493 (1961)

14) J. G. Powles, Nature 161, 25 (1948)

15) L. Levy, Ann. Chim. Phys. 25, 433 (1892)

16) 森川、白崎、特許出願中

3-2

1) 久保、加藤、中里、藤田、工化 67, 1502 (1964)

2) L. Brewer, Chem. Rev. 52, 33 (1953)
R. S. Young, "Cobalt" (1948) Reinhold Pub. Co., N.Y.
"Cobalt monograph" (1960) Battele Memorial Institute
G. Natta, M. Strada, Gazz. Chim. Ital. 58, 419 (1928)
ASTM card 2-770

3) ASTM card 1-1040
W. Pukall, Silikat 2, 113 (1914)

4) W. Pukall, Silikat 2, 111 (1914)
ASTM card 2-1393
G. L. Passerini, Gazz. Chim. Ital. 60, 958 (1930)
S. Holgerson, A. Herrin, Z anorg. Chem. 198, 74 (1931)

5) J. H. Stimple, Doctor's thesis, Rutgers Univ. N.J. (1957)
ASTM card 9-238
E. M. Levin et al., "Phase diagram for ceramists" Vol. 2 (1959)

6) ASTM card 7-141

7) H. Schmalzried, Z. phys. Chem. N.F. 32, 76 (1962); 33, 111 (1962)

3-3

1) 久保，加藤，三ッ木，工化 投稿中

2) H. E. Swanson, R. K. Fuyat, NBS Circular 539, 3, 28 (1954)

3) R. M. Rozorth, J.A.C.S. 45, 1621 (1923)

4) R. W. G. Wyckoff, "Crystal structures Vol. 2" (1964) Interscience Pub.

3-4

1) 久保，加藤，内田，日本化学第16年会講演，工化 投稿中

2) ASTM card 5-699

3) H. S. Roberts, F. H. Smyth, J.A.C.S. 43, 1061 (1921)

3-5

1) 久保，加藤，小波津，日本化学会第16年会講演，工化 投稿中

2) O. Ruff, F. E.bert, Z. anorg. Chem. 180, 19 (1929)

3) R. F. Geller, J. Yavorsky, J. Res. N.B.S. 35, 87 (1945)

4) 山内，宗宮，窯協 64, 73 (1956)

5) 土井，中沢，植月，窯協 64, 139 (1956)

6) P. Duwez, F. Odell, J. Am. Ceram. Soc. 33, 274 (1950)

7) P. Duwez, F. H. Brown, F. Odell, J. Electrochem. Soc. 38, 356 (1951)

8) P. Duwez, F. Odell, F. H. Brown, J. Am. Ceram. Soc. 35, 107 (1952)

9) F. H. Brown, P.Duwez, J. Am. Ceram. Soc. 35, 95 (1955)

10) B. C. Weber, H. J. Garret, F. A. Mauer, M. A. Schwartz, J. Am. Ceram. Soc. 39, 197 (1956)

11) C. E. Curtis, L. M. Doneyand, J. R. Johnsom, J. Am. Ceram. Soc. 37, 468 (1954)

12) R. S. Roth, J. Am. Ceram. Soc. 38, 196 (1956)

13) 浜野，山田，大場，第2回窯基礎討論会 (1964)

3-6

1) J. A. Hedvall, "Einfürung in die Festkörper Chemie" (1952) Friedr. Vieweg & Sohn
W. Jost, "Diffusion und chemische Reaction in fester Stoffen" (1937) Leipzig
B. G. Hüttig, "Handbuch der Katalyse" Bd. 6, 318 (1943)
R. Fricke, ibid, Bd. 4, 1 (1943)
K. Hauffe, "Reaction in und an festen Stoffen" (1955) Springer
G. Cohn, Chem. Rev. 42, 527 (1948)
久保 "固相反応とX線" 工化 64, 15 (1961)
福山 "固相反応とX線" 化学と工業 16, 1103 (1963)
小松 "固体反応" 久保, 水渡, 中川, 早川編 "粉体" p.359 (1962) 丸善
久保 "粉体の活性" 化学と工業 16, 901 (1963)

2) E. M. Levin, H. F. McMurdie, F. P. Hall, "Phase diagram for ceramists" Vol. 1,2, (1956)(1959) The American Ceramic Society, Inc.

3) V. B. Glushkova, Zhurnal Neorganicheskoe Khimi 2, 2438 (1957)

4) W. D. Kingery, "Kinetics of high temperature process" (1959) "Introduction to ceramists" (1962) John Wiley & Sons, Inc.
A. Morkel, H. Schmalzried, Z. physk. Chemie, N.F. 32, 76 (1962)
W. J. Moore, E.L. Williams, Diss. Trans Faraday Soc. 28, 86 (1959)
Y. Oishi, W. Kingery, J. Chem..Phys. 33, 480 (1960)

5) 久保, 化学と工業 16, 901 (1963)

6) J. A. Hedvall, "Einfürung in die Festkörperchemie" (1952) Friedr. Vieweg & Sohn
G. F. Hüttig, Z. anorg. Chem. 41, 1034 (1928), 49, 882 (1936)

7) 久保, 白崎, 加藤, 工化 投稿中

8) M. Erchak, I. Fankuchen, R. Ward, J. A. C. S. 68, 2085 (1946)

9) W. Jander, E. Hoffmann, Z. anorg. Chem. 218, 211 (1934)

10) K. Hild, G. Trömel, Z. anorg. Chem. 215, 333 (1933)
E. Thilo, G. Rogge, Ber. 72, 341 (1939)

11) D. E. Rase, R. Roy, J. Am. Ceram. Soc. 38, 111 (1955)

12) 久保, 加藤, 藤田, 日本化学会第18年会講演, 工化 投稿中

13) J. A. Hedvall, "Einführung in die Festkörperchemie" (1952)

14) H. J. Borchardt, J.A.C.S. 81, 4182 (1959); 82, 355 (1960)

15) 久保, 神力, 工化 54,268 (1951); 54, 358 (1951); 55, 49 (1952); 55, 137 (1952); 57, 619 (1954)

16) W. S. Clabuagh et al., J. Res. N.B.S. 56, 289 (1956)
柳瀬, 大野, 材料 13, 773 (1964)

17) 桐山, 玉井, 窯業討論会講演 (1963)

18) W. Jander, Z. anorg. Chemie 163, 1 (1927)

19) B.Serin, R. T. Ellickson, J. Chem. Phys. 9, 742 (1941)
瀬川, 窯協, 56, 59 (1948)
田中, 日化, 59, 1412 (1938); 61, 345, 1023 (1940)
神力, 久保, 工化 57, 619 (1954)
森谷, 壇野, 窯協 62, 243,319 (1954)

20) 宮城 窯協 59, 132 (1951)
佐々木, 材料 13, 759 (1964)

21) 小松, 日化 74, 601, 709, 713 (1953); 75, 1078, 1269 (1954)
76, 127, 504 (1955); 77, 1598 (1956)

22) R. M. Mckinney, U.S.P. 2193563
C.A. 4930 (1940)

附 錄

1) METALOGLASS, INC. 791 Tremont Street Boston 18, Mass., U.S.A.
ARTHUR S. LaPINE and Co. 6001 South Knox Avenue Chicago 29 Illinois, U.S.A.

謝　辞

この研究は久保輝一郎教授が御指導下さいましたが，研究室関係の諸先輩特に小松和蔵教授，神力哉一博士（日立研究所），河口武夫助教授（筑波大），橋本栄久助教授（千葉大）の諸氏の御援助と，研究室の谷口雅男助教授，白鬚信一博士，内田清氏，大学院の御手洗征明氏，藤田恭氏，大倉研氏の全面的な御協力を戴きました．

岩井津一助教授にも何くれとなく御指導を仰ぎました．

森川清教授と白崎高保教授（室蘭工大）は色々の面で研究を援助して下さいました．

研究には，卒論学生の高橋諒吉（現在三菱化成KK），中里州男（現在住友化学KK），小波津巌，前田敦，東海大学学生の藤田一己，三ッ木正義の諸氏の御協力を得ました．

電子顕微鏡写真は電子顕微鏡室の北原昭勝氏（現在ミツミ電機KK）に撮影して戴きました．

研究協力課の小林剛三課長，加瀬三郎係長，根本勝吉元係長，高田勝彦の諸氏にも種々の面で援助して戴きました．

研究機器の試作にあたっては斉藤敏男（斉藤工機），鈴木常夫（鈴木製作所），高橋文吉（高千穂電炉）の諸氏に大変御世話になりました．

本研究には，昭和35，36年度の河上記念財団研究助成金と昭和38，39年度の旭ガラス研究奨励金の補助を戴きました．

これらの諸氏と諸機関に厚く感謝致します．

Figure 32. Ionization X-ray curves for dolomite at various temperatures

P. F. Konovalov, A. I. Efremov, B. V. Volkonskii

IONIZATION X-RAY EQUIPMENT FOR RESEARCH ON CRYSTALLINE MATERIALS AT VARIOUS TEMPERATURES

Edited by Professor N. A. Toporov, Doctor of Technical Sciences, Active Member of the Academy of Building and Architecture of the USSR