

酸化ニオブに関する研究

1975

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第9号

目 次

1. 研究概要及び構成	1
1.1 研究の概要	1
1.2 研究構成員	1
2. Nb-O 系の化合物	3
3. Nb ₂ O _{5-x} ブロック構造群の結晶化学	5
3.1 Nb ₂ O _{5-x} ブロック構造群の分類	6
3.2 Nb ₂ O _{5-x} ブロック構造群の相平衡	18
3.3 Nb ₂ O _{5-x} の欠陥構造	23
4. Nb ₂ O ₅ の多形の研究	50
4.1 多形の相平衡	51
4.2 T-型相の構造解析	57
4.3 その他の多形の問題	59
4.4 本章の補足資料	65
5. Nb-O 系の合成に関する諸研究	71
5.1 熱分解による Nb ₂ O ₅ の生成	71
5.2 水熱条件下での Nb 化合物の結晶化	75
5.3 NbO ₂ 単結晶の育成に関する研究	77
5.4 NbO 単結晶の育成に関する研究	81
5.5 Nb 化合物の精製に関する基礎的研究	83
6. Nb ₂ O ₅ の表面化学	90
6.1 触媒作用の予備実験	90
6.2 二三のガス種を用いた実験	92
6.3 電気伝導の温度及び Po ₂ 依存性	93
7. 結 語	95
8. 発表論文リスト	96

1. 研究概要及び構成

1.1 研究の概要

Nb-O系は典型的な遷移金属酸化物の一系であって、酸化数及び結晶構造を異にする多くの酸化物を含んでいる。それら酸化物の物理・化学性は、金属—半導体—絶縁体特性というふうに広い領域にわたり、学術的にも材質利用の面でも極めて興味ある研究材料を提供している。本研究グループは昭和45年、主としてNb-O系の各種化合物の合成、精製、結晶成長、構造解析の研究及び基礎的物性の測定を行い、それら基礎的研究を通じて本系の材質開発、特に強誘電体、絶縁体、感熱素子材料としての利用を期待する目的をもって発足した。

研究発足の当時においては本系はいまだ所謂“未周知物質”のカテゴリーに属するものであって、その合成法、結晶育成、精製等に関する知識は断片的で、また多くの化合物の相平衡関係も不確定であった。したがって研究の主体は合成的研究及び各種構造特性の解明におかれ、特に Nb_2O_5 及びその周辺のホモログ酸化物群 Nb_2O_{5-x} の結晶化学的研究に重点が向けられつつ進展してきた。このことは、 Nb_2O_5 が今後利用面で発展を期待される各種のニオブ複合酸化物の構造的母体としての基礎的重要性を持つという認識、及びニオブ研究の中心が Nb_2O_{5-x} ブロック構造群の結晶化学的問題におかれた最近の学問的動向によるものである。反面、NbOや NbO_2 等の低次酸化物の研究及び物性的研究の面での成果の少なかった点を反省している。本報告では、まず最初にNb-O系全般の化合物についてその概要を記述(第2章)し、次いで Nb_2O_5 を含む Nb_2O_{5-x} ホモログ酸化物群の結晶化学的問題(第3章)を取扱う。この章では我々の研究結果を基礎とした新しい分類法、相平衡及び各種の欠陥構造についてやや詳しい記述を行った。以下、 Nb_2O_5 の多形の研究(第4章)NbO、 NbO_2 の合成結晶生長及び精製等を含むNb-O系の合成的研究(第5章)、 Nb_2O_5 の表面化学の研究(第6章)等について論じた。

本論文の記述については、単に個々の研究結果を並記するのではなく、Nb-O系研究の歴史的経過の中で我々の行った諸研究がどのように位置づけられるべきかが理解できるよう心掛けた。その結果として記載はレビュー形式をとられているが、本研究グループで実施された研究は、参考文献目録において*印を附して他と区別してある。現在、解散後間もないので多くの資料が未発表の状態にある。その多くは既に発表又は印刷の過程にあるが、本論文では特にこれら未発表資料の記述に重点をおいており、逆に既発表の方は簡略化した場合が多い。したがって既発表論文についての詳細はそれぞれの発表雑誌を当て頂きたい。

研究成果の中には、Nb-O系の研究と直接な結びつきの薄いと思われるものも若干含まれているが、それらはすべて無機材質の基礎研究に重要な寄与をなすものであることは疑いない。ただし“酸化ニオブの研究”という本論文の題名に照らし、これらについての記述を省いた。これら関連研究を含め、本研究グループで発表したすべての研究論文はその題名とともに第8章に掲げてあるので、必要の向きは個々の論文を参照されたい。

1.2 研究構成員

酸化ニオブ(NbO)研究グループの構成並びに客員研究官の官職、氏名、任期は次のとおりである。

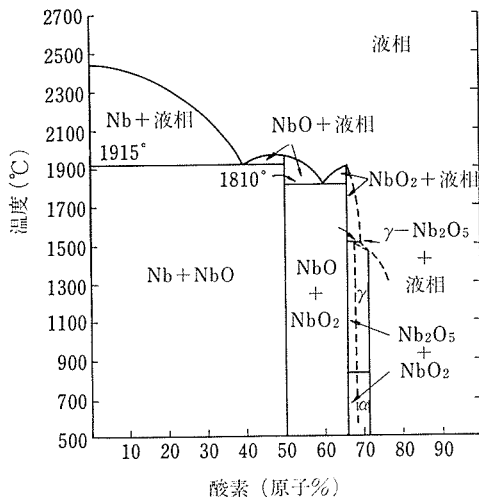
第9研究グループ 昭和45年5月発足
総合研究官 後藤 優 (45年5月～50年3月)
主任研究官 島津正司 (45年6月～50年3月)
小松 啓 (47年4月～48年5月)
(48年5月 $Y_3X_5O_{12}$ 研究グループへ)
月岡正至 (47年4月～49年3月)
(49年5月 $Pb_{1-x}TiO_{3-x}$ 研究グループへ)
木村茂行 (45年5月～48年5月)
(48年5月 $Y_3X_5O_{12}$ 研究グループへ)
加藤克夫 (48年5月～50年3月)
研 究 員 小玉博志 (45年5月～50年3月)
菊地 武 (49年8月～50年3月)

村松国孝 (49年4月～50年3月)	(47年3月退職)
田村脩三 (45年5月～49年3月)	小田倉和子(47年3月～49年11月)
(49年5月 $\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_{3-x}$ 研究グループへ)	小池恵子 (49年12月～50年3月)
技 術 員 坂内英典 (48年3月～50年3月)	客員研究官 渡辺伝次郎(45年11月～50年3月)
事 務 員 石井繁子 (45年5月～47年3月)	森本信男 (46年8月～50年3月)

2. Nb-O 系の化合物

Nb-O 系に属する酸化物としては、現在のところ NbO, NbO₂ 及び Nb₂O₅ の存在が知られている。バナジウムの酸化物に見られる V₂O₃ に相当する Nb₂O₃ は認められていない。Nb₂O₅ に近い組成領域に一連のホモガス酸化物群があり、Nb₁₂O₂₉, Nb₂₂O₅₄, Nb₄₇O₁₁₆, Nb₂₅O₆₂ 及び Nb₅₃O₁₃₂ が安定相と認められる。過去これらのホモガス群は Nb₂O₅ の不定比相で Nb₂O_{5-x} で表される連続組成の化合物と考えられていた。現在ではこれらはそれぞれ独立の化合物であることが明らかとなっており、したがって正確には Nb-O 系酸化物は NbO, NbO₂, Nb₁₂O₂₉, Nb₂₂O₅₄, Nb₄₇O₁₁₆, Nb₂₅O₆₂, Nb₅₃O₁₃₂ 及び Nb₂O₅ の八つであるというべきである。Nb₂O₅ には八つの多形相があり、そのうちの五つは構造的に上記ホモガス群の一員と見なすべきものである。

更に、厳密な意味での酸化物ではないが、金属ニオブの格子間位置に酸素原子が侵入した所謂侵入型化合物に属するものとして、Nb₆O, Nb₄O あるいは Nb₂O 等が知られている^{1,2)}。



Nb-O系の相平衡図

Nb-O 系の上記化合物に関する相平衡研究は、まず Elliot³⁾ によってなされ、Chang⁴⁾ によって多少の修正を伴って引用されている。上図にこれを示す。

NbO は金属的外観を有し、比重 7.3 で金属的電導性を示す^{5,6)}。しかし電導度は比較的小さく、その温度変化は極めてわずかである。：常温で $10^{-1.9}/\Omega\text{-cm}$, 1,000°C で $10^{-1.7}\Omega\text{-cm}$ ⁶⁾ 融点は約 1,950°C である。NbO の結晶構造は TiO や VO のそれに類似し、NaCl 型の原子位置から 25% の Nb 及び O 原子を空位にした極めて疎な構造を有する^{7,8)}。この空位置の配列は NbO の場合 TiO や VO に比し極めて規則正しい。NbO の均質組成域は極めて狭く、NbO_{1.04}~NbO_{0.94} の範囲内にある⁷⁾。一般に TiO や VO の構造のように空位置の配列が不規則な場合には超高压力で空位密度を著しく減少せしめることができる。例えば TiO の場合 $P4T > 90,000\text{kb}$ (ただし $4T$ は加压時の温度) において空位が全くなり、同時に比重の増加 ($4.97 \rightarrow 5.70\text{g/cm}^3$), 超電導転移温度の上昇 ($0.7^\circ\text{K} \rightarrow 2.3^\circ\text{K}$), 圧縮率の減少 ($5.5 \times 10^{-13} \rightarrow 4.2 \times 10^{-13}\text{cm}^2 \cdot \text{dyne}^{-1}$), 熱膨張係数の減少 ($6.73 \times 10^{-6} \rightarrow 6.30 \times 10^{-6}\text{deg}^{-1}$) 等を生ずる。VO も同様の現象を示すが、NbO は空位置配位が規則正しいためにこの現象は起らない⁹⁾。

NbO₂ はややひずんだルチル (TiO₂) 構造を有する黒色の正方晶、結晶^{7,10,11)} で融点が 1,915°C, 常温で 10^{-5} , 700°C で $10/\Omega\text{-cm}$ という高い温度係数を持った半導体電導性を示し、かつ大きな熱起電力 (100°C において 1 mV/°C) を有する⁶⁾。これは感熱素子として利用を期待できる性質である。NbO₂ の均質組成域は Jannink 及び Whitmore¹²⁾ によると、1,100°C において NbO と共存する状態 ($P_{\text{O}_2} \approx 10^{-21}\text{atm}$) で、NbO_{1.9975}, 同温度で Nb₂O₅ (恐らく Nb₁₂O₂₉) と共存する状態 ($P_{\text{O}_2} \approx 10^{-18}\text{atm}$) で NbO_{2.0030} であるが、このような組成のずれをもたらす欠陥の性質については不明な点が多い。熱起電力及び電気伝導特性は NbO₂ が n-型の真性半導体で、電子伝導のモビリティがホール伝導のそれより高いことを示している。電子励起のための賦活エネルギーは Roberson 及び Rapp⁶⁾ によれば 0.34eV, 坂田¹³⁾ によれば 1.26eV (500°C) 及び 0.34eV (1,000°C) である。

坂田の研究^{13,14)}によれば NbO₂ は800°C で微少な体積変化を伴う一次転移を行う。この800°Cでの転移は電気伝導度、帯磁率及び格子定数(特にc₀)の不連続変化によって確認される。この転移はその微少な体積変化のゆえに過去においては二次転移と見なされ、かつVO₂における同種転移との類推¹⁵⁾によって半導体—金属転移と推測されていたが、坂田によると転移相もなお半導体性を示す。

Nb₂O₅ は Nb の酸化物中最も高い酸化数のもので、電気的にはn-型半導体に属する。無色の結晶で、酸素欠損を含むと淡青の色合いを帯びてくる。その電導度は、欠陥や組成比に従属して10⁻⁶ (Ω-cm)⁻¹~10⁻⁴ (Ω-cm)⁻¹まで変化する¹⁵⁾。また比較的高い誘電率(ε₀=200~30;第4章,表9参照)を示す。在来の文献でNb₂O₅と記した場合往々にしてその中にNb₁₂O₂₉, Nb₂₂O₅₄, Nb₂₅O₆₂等のホモロガス化合物群を含ませたものがあり注意を要する。これは比較的最近まで、ホモロガス群の存在が明確でなく、この組成領域が一括してNb₂O₅の不定比域(Nb₂O_{5-x})と考えられていたことによるものである。Nb₂O₅はその近傍にこれらホモロガス酸化物を伴い、自らもその一員である点、及びNb₂O₅自体に八つあるいはそれ以上という異常に多い数の多形を有する点で、結晶化学的に極めて興味ある物質である。相平衡の見地からしても、NbO, NbO₂の領域の相平衡図は図1に示すごとく確立しているが、Nb₂O₅近辺については不明な点が多いので、本研究では特にNbO₂-Nb₂O₅系の結晶化学的問題に重点を指向した。なお、NbO, NbO₂及びホモロガス化合物を含むNb₂O₅それぞれの安定酸素圧域は

$$1,000^{\circ}\text{C} \text{ において,}$$

$$\text{NbO} = 10^{-24.8} \text{ atm} \sim 10^{-21.1}$$

$$\text{NbO}_2 = 10^{-21.1} \sim 10^{-17.8}$$

$$\text{Nb}_2\text{O}_5 = 10^{-17.8} \sim$$

である⁶⁾。

参考文献

- 1) J. Niebuhr, J. Less Common Metals **10** 312 (1966)
- 2) J. Niebuhr, J. Less Common Metals **11** 191 (1966)
- 3) R.P. Elliot, Trans. ASM **52** 990 (1960)
- 4) Luke L.Y. Chang, J. Amer. Ceram. Soc. **52** 527 (1969)
- 5) W. Meissner, H. Franz and H. Westerhoff, Ann. Phys. **17** 593 (1933)
- 6) J.A. Roberson and R.A. Rapp, J. phys. Chem. Solid **30** 1119 (1969)
- 7) G. Brauer, Zeit. anorg. allgem. Chem. **248** 1 (1941)
- 8) G. Andersson and A. magnéli, Acta Chem. Scand. **11** 1065 (1957)
- 9) A. Taylor and N.J. Doyle, The chemistry of extended defects in non-metallic solids, (North Holland Publishing Co. Amsterdam, 1970)
- 10) A. Magnéli, G. Andersson and G. Sunkdrist Acta Chem. Scand. **9** 1402 (1955)
- 11) B. O. Marindar, Arkiv Kemi **19** 435 (1962) Acta Chem. Scand. **15** 797 (1961)
- 12) R.F. Jannink and D.H. Whitmore, J. Phys. Chem. Solids **27** 1183 (1966)
- 13) K. Sakata, J. Phys. Soc. Japan **26** 867 (1969)
- 14) K. Sakata, J. Phys. Soc. Japan **28** 582 (1969)
- 15) E.H. Greener, D.H. Whitmore and M.F. Fine J. Chem. Phys. **34** 1017 (1961)

3. $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ ブロック構造群の結晶化学

Nb_2O_5 に隣接した NbO_2 寄りの組成領域には、 $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$, $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$, $\text{Nb}_{47}\text{O}_{116}$, $\text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$ 及び $\text{Nb}_{53}\text{O}_{132}$ という、それぞれ複雑ではあるが特定の Nb/O 比を持ち、かつ構造的に極めて類似した一群の酸化物群（ホモログス化合物群）が存在する。これらの酸化物群は当初、その複雑かつ互いに近接した Nb/O 比のために、 $\text{NbO}_{2.40}\text{-NbO}_{2.50}$ の領域に連続的に広がる固溶域に属するもので、文字通り $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ ($x=0\sim 0.2$) で表される不定比化合物と考えられた¹⁾。これら酸化物が、それぞれ多少の組成域 (homogeneity range) を持つにせよ、一定組成の類似構造群と判明したのは 1960 年の Norin 及び Magnéli²⁾ の研究、続いて Gatehouse 及び Wadsley³⁾ 等の研究の結果である。上記の五つのホモログス群と、これに接する Nb_2O_5 のいくつかの結晶相は、構造的に極めて似通った特徴を持っていて、これらを $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ ブロック構造群という名称で一括することができる。ただしこの場合の x は、前出の固溶体の概念におけるような、 $0\sim 0.2$ の間を連続的に変化する不定数ではなく、複雑ではあるが各化合物に特有の定数である点に注意されたい。 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ といった表現は不定比化合物を示すのが通例であって、ここで取上げるようなホモログス群を一括表現するには適切ではないが、記述を簡略にするため以下この表現を用いることにする。不定比の Nb_2O_5 も $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ で表される。この混同を避けるため、不定比 Nb_2O_5 の場合には $\text{Nb}_{28}\text{O}_{70-x}$ あるいは $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_{5-x}$ 等、相を示す記号を入れる。

$\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ ブロック構造群に限らず、 NbO 以外の Nb-O 系酸化物では、Nb 原子は 6 個の酸素原子に八面体的に配位されている。この酸素八面体； NbO_6 が構造単位となって、その相互連結の様式の差異が構造及び組成の差異をもたらすことになる。Nb 原子が 6 個の酸素原子に八面体的に配位されるという $\text{NbO}_2\sim\text{Nb}_2\text{O}_5$ のすべての酸化物にあてはまる通則からの唯一の例外は、最近我々が明らかにした⁴⁾ T-型 Nb_2O_5 の構造で、この構造は 7 個の酸素原子を配位した Nb 原子を含ん

でいる。T・T-型 Nb_2O_5 の構造はいまだ解明されていないが、これも T-型と類似のものとして予想される。このようなわずかな例外はあるにせよ、Nb 原子が酸素原子と結合する場合、その原子半径比が八面体配位に好適であるために、極めて安定な酸素八面体を構成することは明らかである。この酸素八面体が互いに隅角酸素を共有する方式で三次元構造を組上げた場合、化学組成 NbO_3 に相当

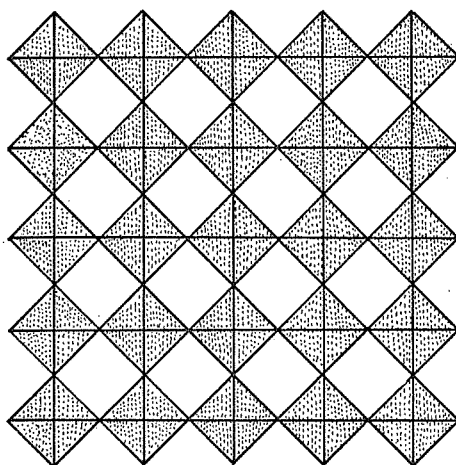


図 1

する所謂 ReO_3 構造 (図 1) をとる。 ReO_3 構造は六価金属の酸化物にとって極めて安定な構造の一つであるが、Nb は最高電価が +5 であるため、 NbO_3 という化学組成を要求する ReO_3 構造をそのままとることはできない。しかしこの場合でも、安定な ReO_3 構造を部分的に、あるいは基幹として残す傾向が強くてくるのが、Nb を主成分とする高次酸化物の構造に見られる一般的特徴といえる。その一例は ReO_3 構造の格子間空隙を低電荷の金属原子で埋めて正負電荷をバランスさせたペロブスカイト型構造： ANbO_3 ($A=\text{Na}^+$, K^+) であり、この場合 ReO_3 型の構造はそのまま骨幹として維持されている。一方、他種原子の介入しない場合、いかに ReO_3 構造を保持しつつ電荷を中和させるかという問題を巧みに処理しているのが、ここに述べる $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ ブロック構造

の例である。つまり、この $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ の構造は、一定寸法の ReO_3 型構造の NbO_3 ブロックから成立っており、ブロック相互の接合面では酸素八面体が稜共有によって酸素を節約しているわけである。この NbO_3 ブロックの寸法は、ブロックに含まれる酸素八面体の数で表すと、 $3 \times 3 \times \infty$ 、 $3 \times 4 \times \infty$ 、 $4 \times 4 \times \infty$ 、 $3 \times 5 \times \infty$ 等があり、それらの可能な組合せの方法はおびただしい数にのぼる。 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ に属する酸化物の多様なこと、特に Nb_2O_5 に八多形が存在することなどはこの事実を反映するものである。

3.1 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ ブロック構造群の分類

$\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ ブロック構造群に属する各酸化物は一つのホモガス系に属するものと考えられているが、構造的には必ずしも同一系に属させることが適当ではない。これらの構造は大別すると、(a) $n \times \infty \times \infty$ の層状ブロックから成立つもの(例： $\text{P-Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{R-Nb}_2\text{O}_5$)、(b) $m \times n \times \infty$ の柱状ブロックから成立つもの(例： $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ 、 $\text{M-Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{N-Nb}_2\text{O}_5$)、(c) $m \times n \times \infty$ ブロックから成立ち、かつ四つの酸素原子に四面体的に配位された Nb 原子を構造中に含むもの(例： $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$ 、 $\text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$ 、 $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ 等)に分類することができる。これらの三型をそれぞれ

R-型 (P-型を含む)、N-型 (M-型を含む) 及び H-型のブロック構造と名付けることにする。R、N、H はいずれも Nb_2O_5 の多形の名称である。つまり好都合なことに、 Nb_2O_5 は上記の三分類のいずれの構造をも多形として持っているので、それら多形の名称を以って各型を代表させることとする。

3.1.1 R-型 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x} = 2\text{Nb}_n\text{O}_{3n-1}$

(P-型 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x} = 4\text{Nb}_n\text{O}_{3n-1}$ を含む)

この型に属する構造をもった代表的化合物は $\text{R-Nb}_2\text{O}_5$ 及び $\text{P-Nb}_2\text{O}_5$ であって、両者共 $2 \times \infty \times \infty$ の寸法の層状ブロックからなる。図 2(a) は $\text{R-Nb}_2\text{O}_5$ 、図 2(b) は $\text{P-Nb}_2\text{O}_5$ を示す。ともに $2(\parallel c) \times \infty(\parallel a) \times \infty(\parallel b)$ の ReO_3 型ブロックからなっているが、各ブロックの接合面において、 $\text{R-Nb}_2\text{O}_5$ では互いに接するブロックの上下変位 ($\parallel b$) によって酸素八面体の稜共有が成立するのに対し、 $\text{P-Nb}_2\text{O}_5$ では上下 ($\parallel b$) と水平 ($\parallel a$) の変位が交互に現われている(図 2(a)(b)における黒く塗りつぶした八面体は点影を附した八面体より $\frac{1}{2} = b_0$ だけ低い水準にある)。そのために $\text{P-Nb}_2\text{O}_5$ の c_0 は $\text{R-Nb}_2\text{O}_5$ のほぼ 2 倍になっていて、したがって単位胞当りの分子数は R-型で $Z = 2\text{Nb}_n\text{O}_{3n-1}$ 、P-型では $Z = 4\text{Nb}_n\text{O}_{3n-1}$ となる。

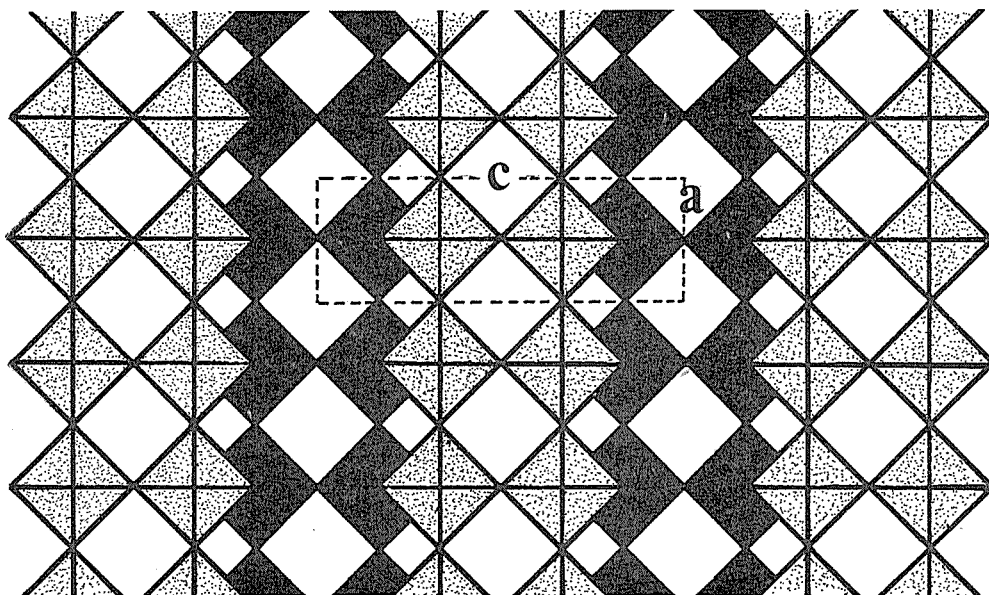


図 2 (a)

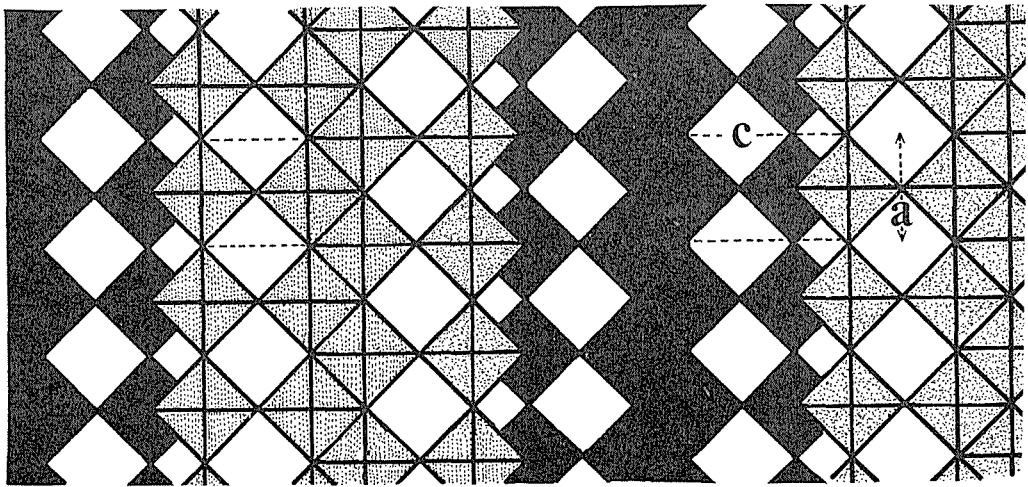


図 2 (b)

この型に属する純粋な酸化物は $n = 2$ に相当する $R-Nb_2O_5$ と $P-Nb_2O_5$ だけであるが、酸フッ化物として $n = 3$ に相当する Nb_3O_7OF がある。 Nb_3O_7F には R -型だけがその実在を認められているが⁵⁾、 P -型に相当するものはいまだ知られていない。これは Nb_2O_5 において $P-Nb_2O_5$ のほうがむしろできやすく、 $R-Nb_2O_5$ の合成が相当難しい⁶⁾ のと対象的な事実である。

3. 1. 2 N-型 $Nb_2O_{5-x} = Nb_{mm}O_{(3m-1)n-m}$

(M-型 Nb_2O_{5-x} を含む)

$m \times n \times \infty$ のサイズの ReO_3 構造ブロックからなる酸化物として代表的なものは $Nb_{12}O_{29}$ ($m = 3$, $n = 4$) である。また、 $m = n = 4$ 、つまり $4 \times 4 \times \infty$ ブロックからなるものに $N-Nb_2O_5$ 及び $M-Nb_2O_5$ がある。図 3 に $Nb_{12}O_{29}$ (単斜) の構造を示す。図 3 (a) は図 2 同様酸素八面体によって構造を表したものであるが、図 3 (b) は各酸素八面体の中心にある Nb 原子によって同構造を表現したものである。作図が簡単であるばかりでなく、種々説明上の利点があるので今後はこの図式を採用することにする。

$Nb_{12}O_{29}$ には図 3 の単斜晶系の結晶の他に図 4 の斜方晶があるが、両図を比較してわかるとおり、構造は全く同じで、単にスタッキングの様式に相違があるだけである。酸化物としては、この $Nb_{12}O_{29}$ の両多形と $M-Nb_2O_5$ 及び $N-Nb_2O_5$ だけがこの構造型に属する実在の化合物であって $3 \times 6 \times \infty$ ブロックからなる $Nb_{18}O_{45} = Nb_2O_5$ や、

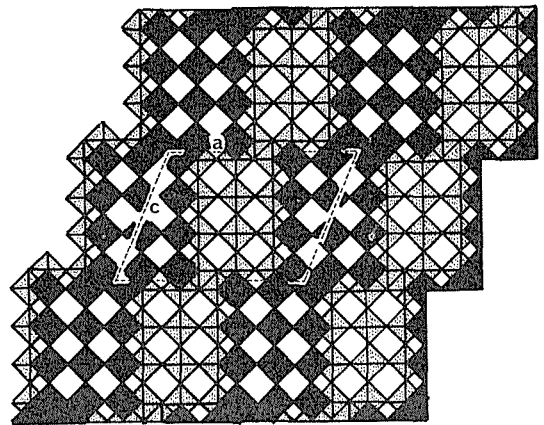


図 3 (a)

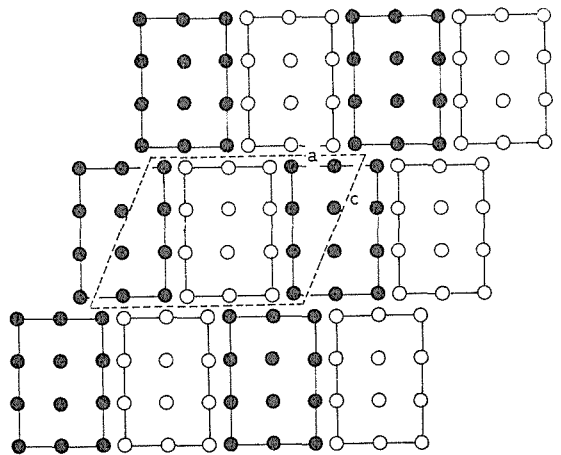


図 3 (b) $2Nb_{12}O_{29}$

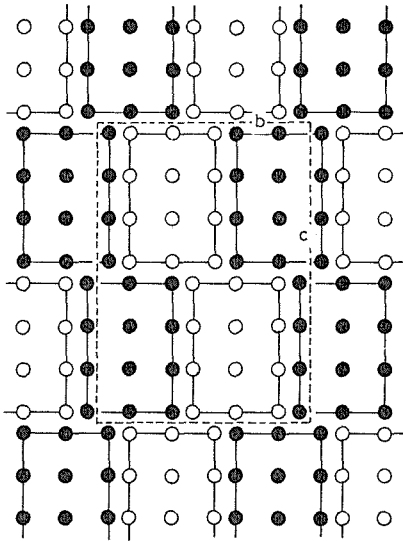


図4 $4\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$

$3 \times 5 \times \infty$ からなる $\text{Nb}_{15}\text{O}_{37}$ は実在が知られていない。この $\text{Nb}_{15}\text{O}_{37}$ はその O/Nb 比が2.467で、これは後述(3.1.3)するH-型構造に属する $\text{Nb}_{47}\text{O}_{116}$ (実在)のそれとほとんど同じ値であり、当然 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ ホモガス群の一員として現れてもいい組成⁷⁾のものであるが、純粋の酸化物としての実在はいまだ報ぜられていない。ただ $\text{MgNb}_{14}\text{O}_{35}\text{F}_2$ がこの構造をとることが報ぜられ⁸⁾、また $\text{TiNb}_{14}\text{O}_{37}$ が部分的ドメインとして電顕下の格子像観察で認められている⁹⁾。また $3 \times 3 \times \infty$ ブロックからなる $\text{Nb}_9\text{O}_{21}=\text{Nb}_3\text{O}_7$ も、 TiNb_2O_7 として存在するが⁷⁾、純粋酸化物の実在は知られていない。 $3 \times 6 \times \infty$ 及びそれ以上の大寸法のブロックが正規の構造を構成する例もいまだ知られていない。ただし正規構造の一部を占める欠陥(広がりを持った欠陥=extended defect)としては $3 \times 6 \times \infty$ の他、 $3 \times 8 \times \infty$ 、 $3 \times 9 \times \infty$ から $3 \times 11 \times \infty$ に至る巨大ブロックの存在が知られている¹⁰⁾。これらの大寸法ブロックの欠陥は不純物をドーブした結晶や転移過程の結晶により多く発見される。またWを置換的に含んだ結晶は $5 \times 4 \times \infty$ ブロックや $5 \times 5 \times \infty$ ブロックのような両辺ともに3より大きい寸法のブロックから構成されたH-型(後述)の構造を示す¹¹⁾。Wを含まない化合物でも、この種のブロックが欠陥として認められることがまれにはある。

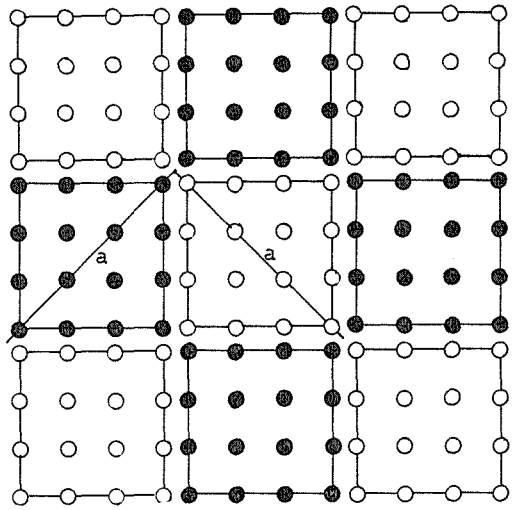


図5 (a) $\text{M-Nb}_2\text{O}_5=2\text{Nb}_{16}\text{O}_{40}$

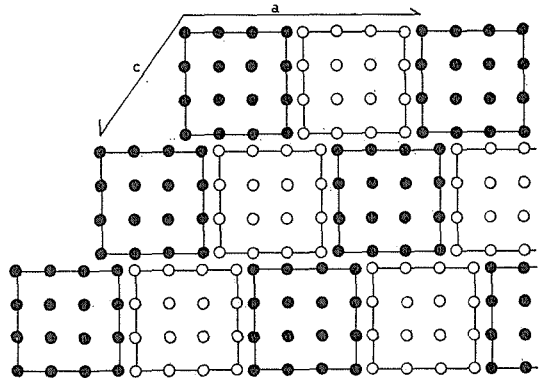


図5 (b) $\text{N-Nb}_2\text{O}_5=2\text{Nb}_{16}\text{O}_{40}$

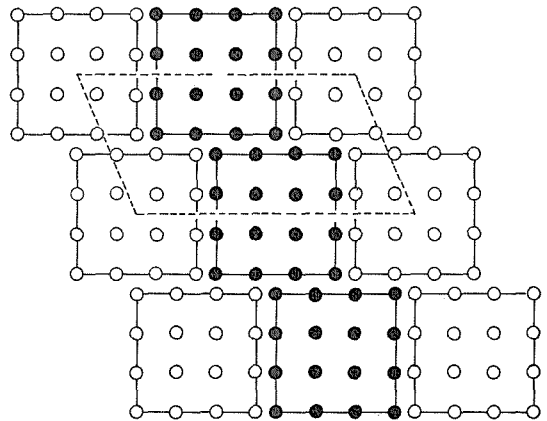


図5 (c)

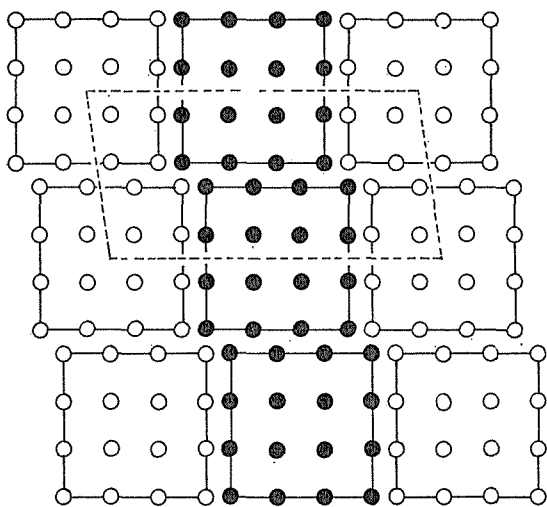


図 5 (d)

ところで、N-型 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ の構造組立ての原則は、 $m \times n \times \infty$ の寸法の ReO_3 構造のブロックからなり、酸素八面体によって配位された Nb 原子のみから成立っていて、酸素四面体は含まないことであるが、この原則によって組立てられるブロック構造は他にもいろいろ考えられる。例えば $4 \times 4 \times \infty$ ブロックからなる構造を考えると、図 5 (a) の M- Nb_2O_5 、図 5 (b) の N- Nb_2O_5 の他に、図 5 (c) (d) 等の構造も可能なはずである。これらは皆 N-型構造の上記原則を満足しており、その単位胞中

に含まれる分子数も皆 $2\text{Nb}_{16}\text{O}_{40}$ と等しい。単にその格子定数が順次変っているだけである。N- Nb_2O_5 や M- Nb_2O_5 が実在し得るのに図 5 (c), (d) の構造が実在し得ない理由は今のところ明白ではない。

同様のことは $3 \times 4 \times \infty$ ブロックからなる構造についてもいえる。 $3 \times 4 \times \infty$ ブロックでは両辺の長さが異なるため、その組合せには更に幾通りも方法が可能である。(ここで両辺というのは $m \times n \times \infty$ ブロックの m 辺と n 辺のことである。 ∞ 辺は常に紙面に垂直で、無限の辺長を持っており、問題にする必要はない。 $m < n$ の場合、 m 辺が短辺、 n 辺が長辺である)。図 6 は $3 \times 4 \times \infty$ ブロックの短辺が他の二つのブロックにまたがって接する組合せの方法であり、図 7 は長辺が他の 2 ブロックに相こする場合である。それぞれの場合につき図 6 (a), (b), (c) あるいは図 7 (a), (b), (c), (d) の構成が可能なのは $4 \times 4 \times \infty$ ブロックの場合と同じである。

両辺共に隣接ブロックのそれぞれに対応する辺に正対するような組合せ方、つまり図 6 (c) 及び図 7 (b) (この両者は全く同じもの) の場合が M-型と特に呼ばれる構造であることは前に述べた。 $4 \times 4 \times \infty$ ブロックからなる M-型構造が M- Nb_2O_5 である。 $3 \times 4 \times \infty$ からなる M- $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ はいまだ存在が認められていない。

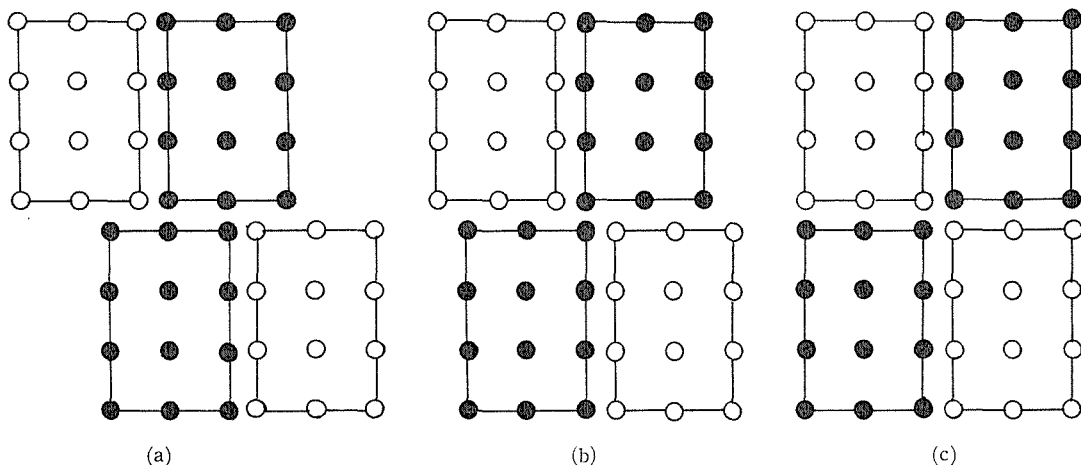


図 6

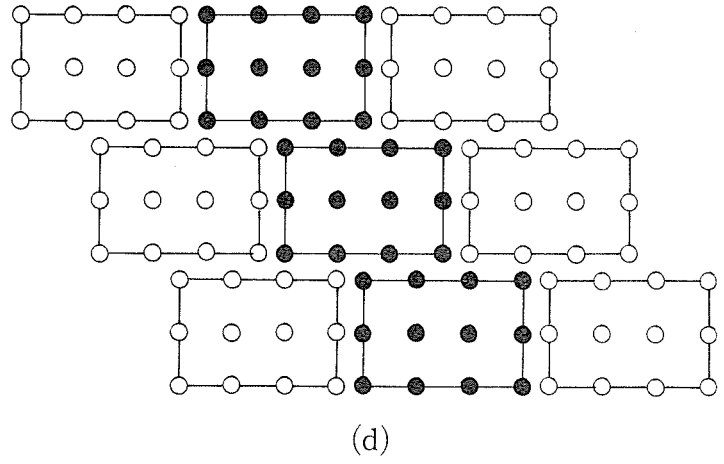
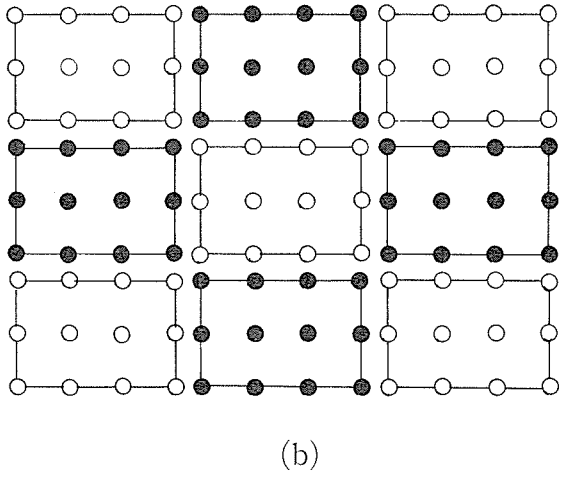
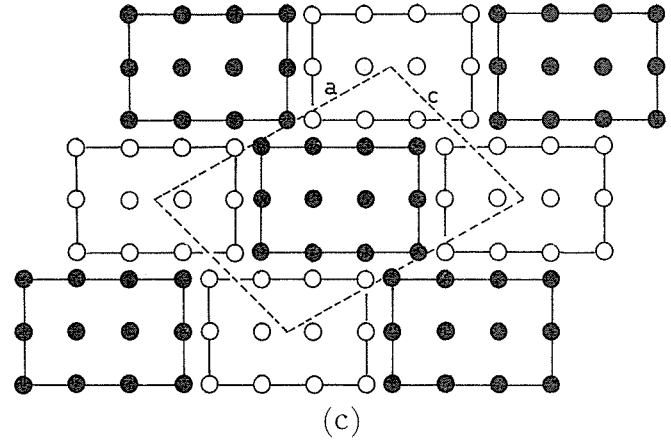
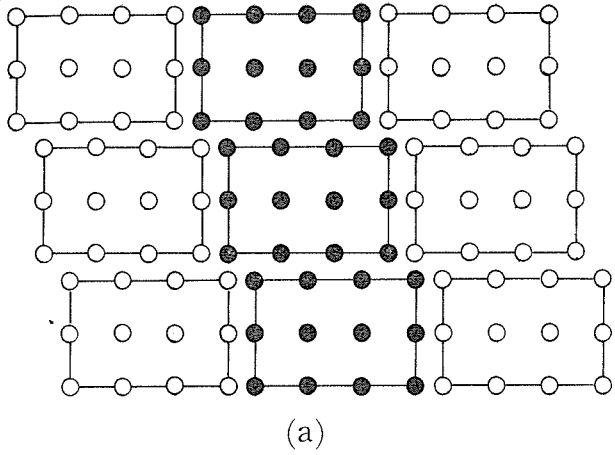


図 7 (a), (b), (c), (d)

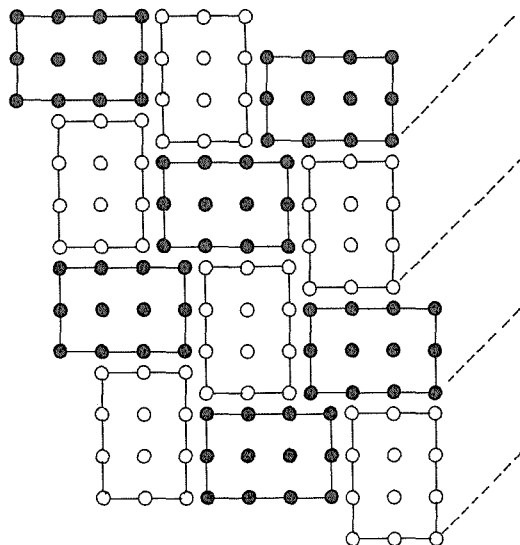


図 8 $2\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ (仮想構造)

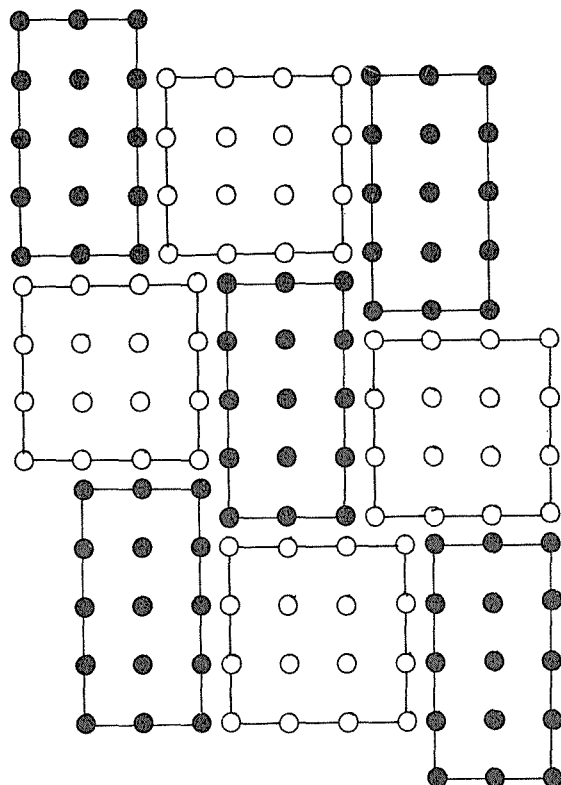


図 9 $\text{Nb}_{31}\text{O}_{77}$ (仮想構造)

図8の組合せはブロックが縦横交互に積重なったもので、これも組成上は $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ である。また異なる寸法のブロックによる混成構造として図9のような場合も考え得よう。この場合の組成は当然 $\text{Nb}_{15}\text{O}_{37} + \text{Nb}_{16}\text{O}_{40} = \text{Nb}_{31}\text{O}_{77}$ となる。

ところで前にも触れたとおり、N-型構造で実在するのは $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ の二多形 (図3, 図4, 図6(a)) と $\text{M-Nb}_2\text{O}_5$ (図5(a)) 及び $\text{N-Nb}_2\text{O}_5$ (図5(b)) だけであり、上に挙げた諸構造は皆仮想のもので、つまり潜在的構造とでもいうべきものである。これら多数の潜在構造のうち、どれが安定で従って実際にしばしば現われ得るほかという疑問に対する解答は現在のところ明確には与えられないが、経験に基づいて次のような説明が可能と思われる。

(1) 2ブロックにまたがって接する辺上の各原子は、正対する辺上の原子に比し大きい歪力を受けて不安定である。したがって各ブロックは、その短いほうの辺を相こするような組合せ方法により、そのような不安定原子の数を少なくする。ここで注意すべきことは、今まで本報告で掲げてきたブロック構造図はすべて多分に模式化したものだということである。つまりこれらの図では酸素八面体は、ブロックの中心部にあるものも、辺上のものも、すべて等しい寸法のひずみのない形に画かれている。しかし現実の構造では、酸素八面体はブロックのどの位置に在るかによって、ひずみの度合に大きな差異がある^{12,13)}。図10はより現実的に描いた $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ の各ブロックの相対的關係で、2ブロックに相こした辺上の原子の、理想構造に比した場合の相対的変位を示している。図10(a)が現実の $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ で、図10(b)は長辺が相こする仮想構造である。図10(a)のほうがより安定な構造であることは一見して明らかである。

(2) ブロック構造の安定性に関係するもう一つの要素として、各ブロックの隅角位置の相対的關係があると思われる。ブロック構造の特徴として、各ブロックの隅角附近は特に Nb 原子の分布密度が高く、したがって電荷の濃集する部分と見られる。このような隅角部をなるべく遠くへだてて配置し、その電気的あるいは力学的相互作用を緩和させようとする原則が構造組立てに際して強く働いていると推定される。図11に◎及び●印で示し

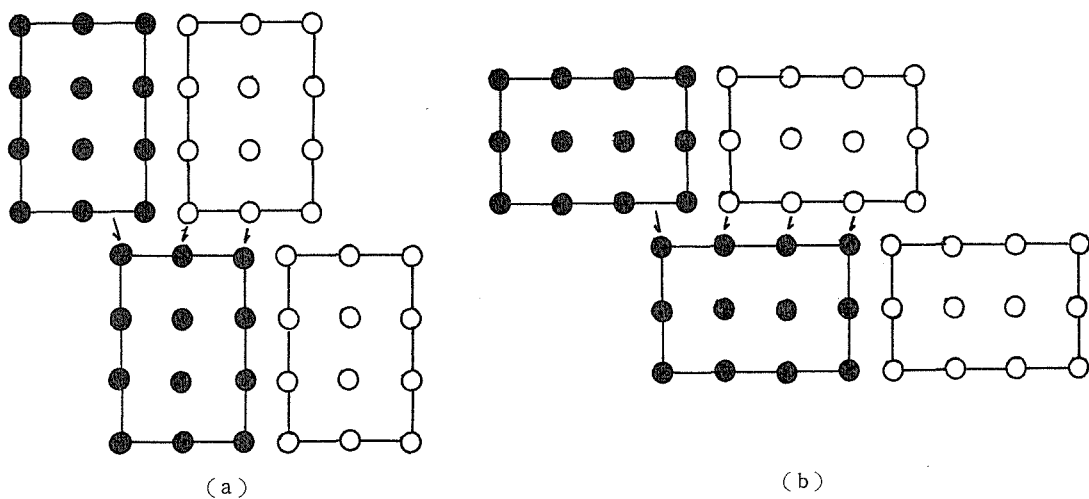


図 10

た一对の隅角 Nb の相対的距離は図11(c)において最長で事実この図11(c)の構造だけが現実のものである。隅角間距離に関する限り図11の(a)と(b)とは同じであるが、図11(a)構造は辺同志が正対してい

る点で図11(b)より安定のように見える。しかしこの図11(a)の構造つまり $3 \times 4 \times \infty$ ブロックからなる M-型構造の $Nb_{12}O_{29}$ もいまだ実在が認められていない。現在のところ、 $4 \times 4 \times \infty$ ブロックか

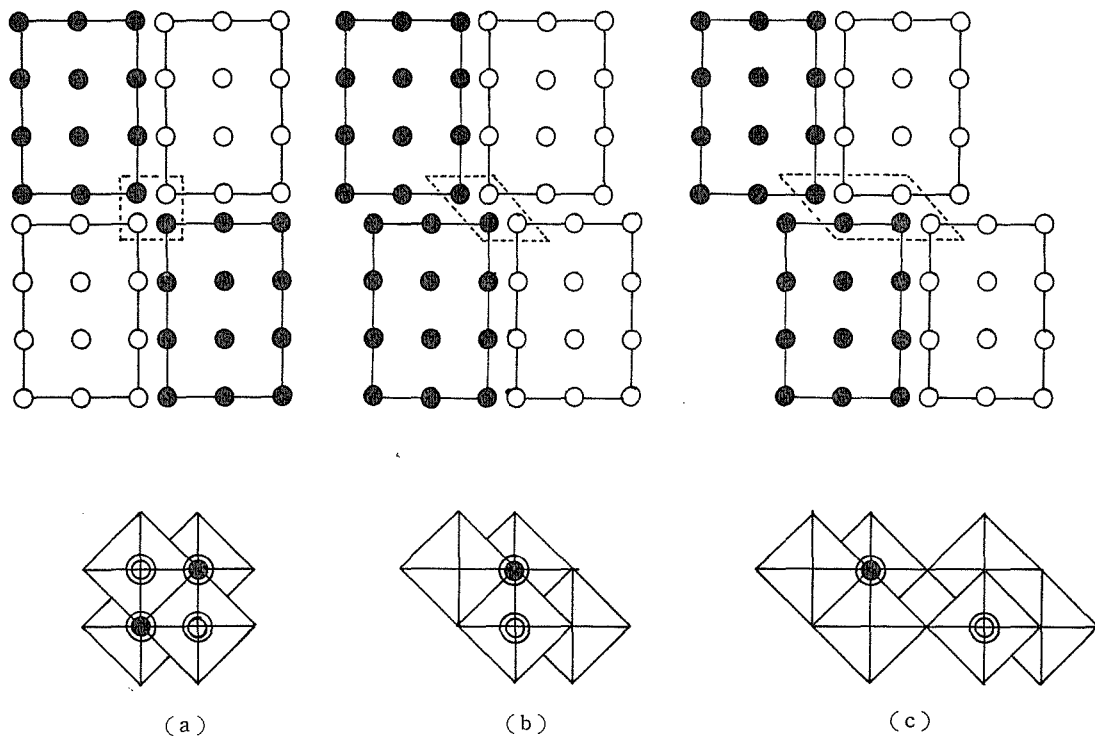


図 11

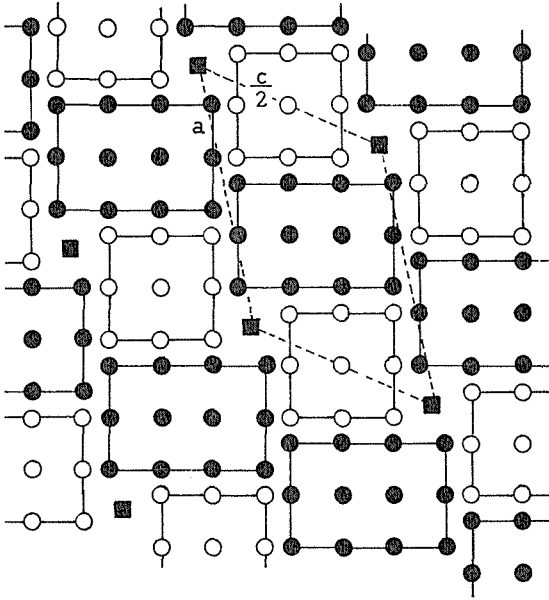


図 12 $Nb_{22}O_{54}$

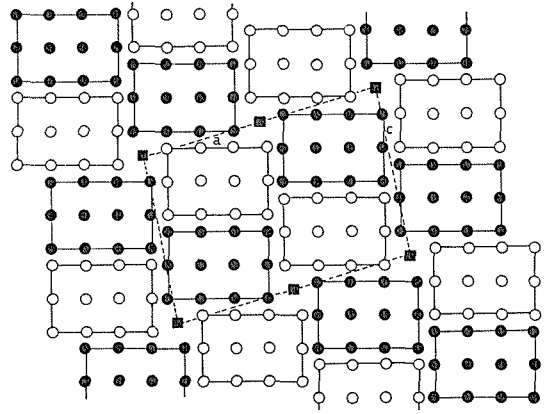


図 13 $2Nb_{25}O_{62}$

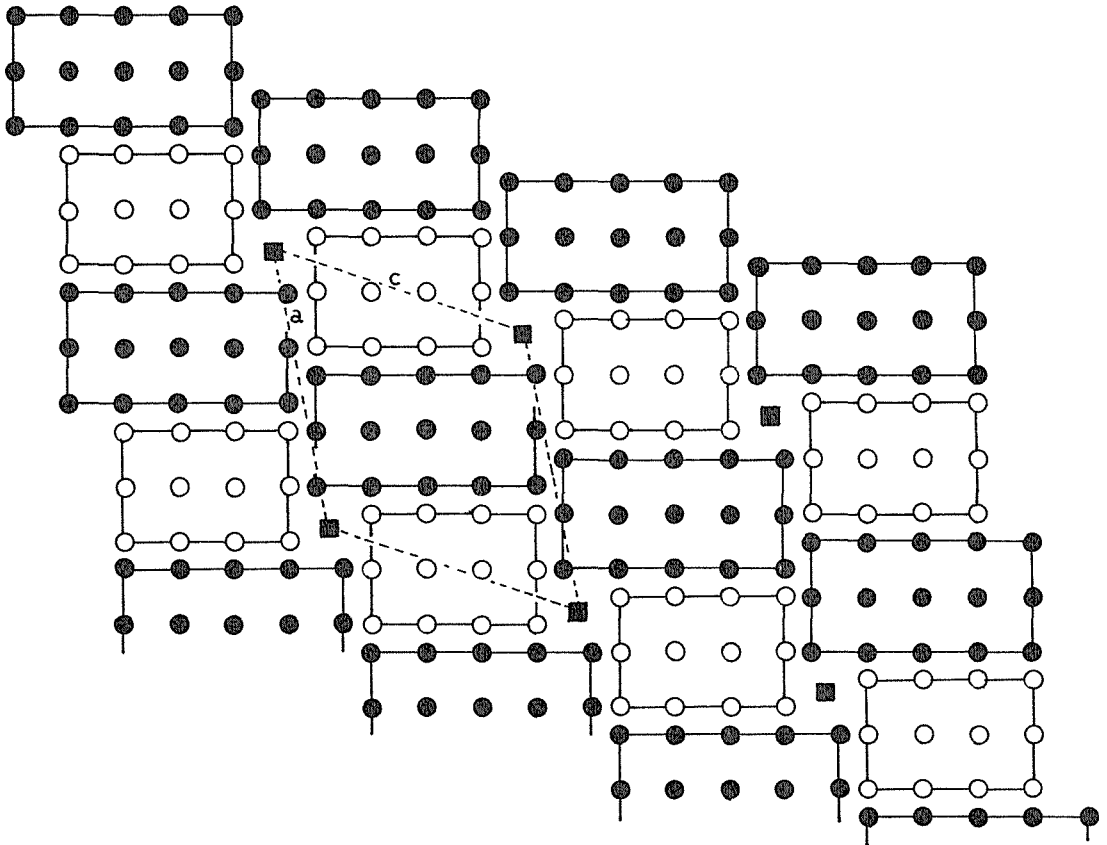


図 14 $H-Nb_2O_5 = Nb_{26}O_{70}$

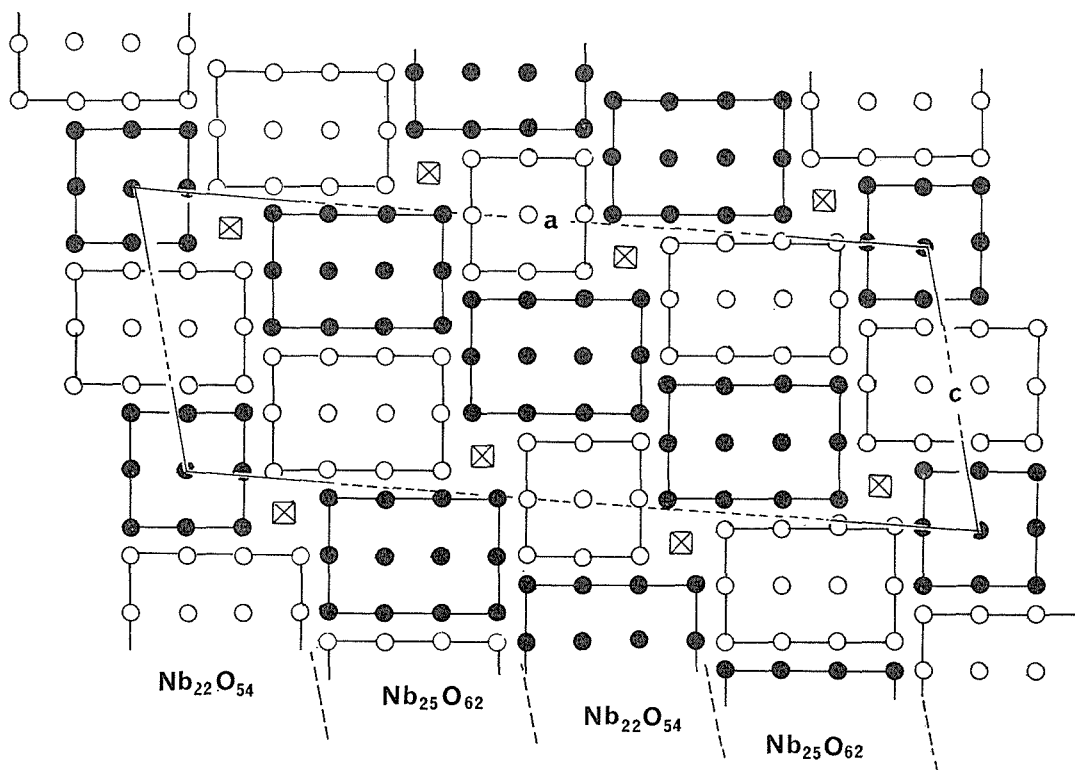


図 15

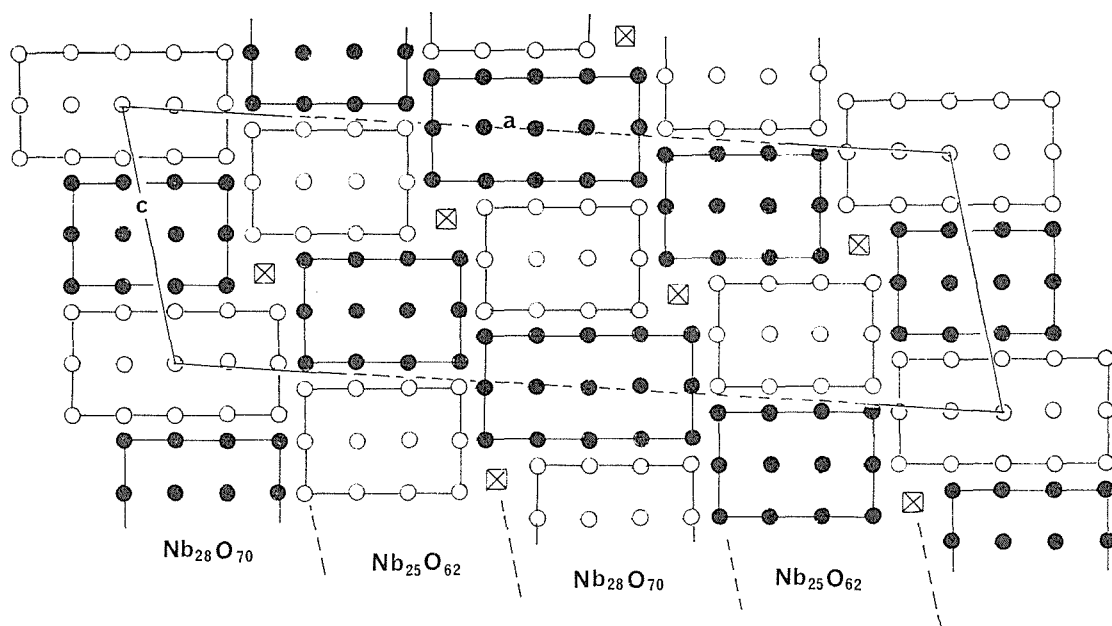
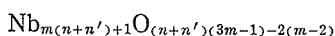


図 16

らなる $\text{Nb}_{16}\text{O}_{40}=\text{Nb}_2\text{O}_5$ においてのみM-型構造の存在が報ぜられていることは既述のとおりである。種々の観察事実に基づく我々の結論では、ブロック構造の安定化のために偶角位置をより遠く離して配置するという規制は、ブロック辺同志を正対させる規制に優先する。したがって前者を犠牲にしたM-型構造は、どの寸法のブロックについても、その存在に疑問がある。この点については以後二三の機会に更に論じたい。

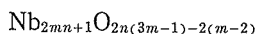
3.1.3 H-型 Nb_2O_5

酸素四面体に配置された Nb 原子を含むブロック構造で、 $m \times n \times \infty$, $m \times n' \times \infty$ の2種のブロック（短辺 m は等長）から構成される場合、その組成は








となる。ただ1種類のブロック $m \times n \times \infty$ からなる場合は、

$$n=n' \text{ として,}$$



となる。現在知られているH-型の化合物としては、 $3 \times 4 \times \infty$ と $3 \times 3 \times \infty$ の2種のブロックからなる $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$ (図12), $3 \times 4 \times \infty$ のみからなる $\text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$ (図13), $3 \times 4 \times \infty$ と $3 \times 5 \times \infty$ ブロックから構成された $\text{Nb}_{28}\text{O}_{70}$ ($=\text{H-Nb}_2\text{O}_5$) (図14) がある。また $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$ と $\text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$ の単層が交互に繰返される連晶構造の $\text{Nb}_{47}\text{O}_{116}$ (図15), $\text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$ と $\text{Nb}_{28}\text{O}_{70}$ の同様繰返しによる $\text{Nb}_{53}\text{O}_{132}$ (図16) も安定な相と認められている¹⁴⁾。

〔酸素四面体位置の規則性〕 上に挙げた図12～図16の  印を付した位置が酸素四面体の中心の Nb 原子の位置である。黒く塗りつぶしてあるが、 印の Nb と同水準ではなく、 印の Nb と  印の Nb との中間の水準にある。実はこの四面体中心の Nb の水準は、例えば  印の Nb の水準を基準面にとると、 $+\frac{1}{4}b_0$ 、及び $-\frac{1}{4}b_0$ の二つの水準のうちの一つを選ぶことができる。Nb 原子は酸素四面体に配位されるには半径がやや大き過ぎるので、このサイトは力学的に十分安定とはいえない難いと思われる。したがって酸素四面体はその相互の力学的干渉を少なくするためなるべく離れて配置されるべきである。結晶の b 軸方向（紙面に垂直な方向）に関しては各酸素四面体は規則配列をとり、すべての四面体中心 Nb は $+\frac{1}{4}b_0$ 水準がある

いは $-\frac{1}{4}b_0$ 水準に統一され、その相互距離を b_0 に保つはずである。なぜならば、 b 軸方向の不規則配列は、この方向における同サイトの相互距離が $\frac{1}{2}b_0$ の場合も含むことを意味するが、かかる近距離に Nb 原子同志が接近するようなモデルは考えられないからである。しかし b 軸に垂直な面上における同サイトの相互距離は一般に大きくサイト相互の干渉はほぼ無視されよう。例えば $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ における a 軸、 c 軸を含む面上での同サイトの最短距離は $19.356^{13)} \text{ \AA}$ ($=c_0$) であり、かかる遠距離に配置されるサイト間に何らかの干渉力が働くとは考えられない。したがって b 軸以外の方向については酸素四面体サイトは、その取り得る二つの水準 ($+\frac{1}{4}b_0$, $-\frac{1}{4}b_0$) のいずれを選択するかについて隣切四面体サイトの干渉を受けない。つまり不規則配列をとる。このことは加藤¹³⁾ の $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ における同サイト位置の精密な解析で検討された。解析データは同サイトが、Gatehouse and Wadsley¹²⁾ のような、 a 軸、 b 軸、 c 軸のいずれの方向についても規則配置をとるとするモデルよりも、上述のごとき不規則配置のモデルのほうがより妥当であることを示している。加藤はこの解析結果から、 $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ の晶系を、従来の $P2_1$ から、 $P2_1/m$ に変更することを提唱している。四面体配置の不規則配列からの例外と考えられるのは $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$ (図13) である。同構造では四面体の相互距離が c 軸方向で 15.6 \AA で、これはH-型のブロック構造の中で最も小さい値であり、若干の相互干渉がこの方向の隣接四面体の間に存在すると推定される。つまり、ある四面体サイトの Nb 原子が $\frac{1}{4}b_0$ 水準をとる場合、その c 軸方向の隣接四面体の Nb 原子はなるべく遠く離れるために $-\frac{1}{4}b_0$ 水準をとる可能性がある。この結果同結晶の c 軸方向における周期は2倍になり、 $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$ の単位胞には $2 \text{ Nb}_{22}\text{O}_{54}$ 分子が含まれることになるものと考えられる。

H-型構造にも多数の潜在的多形が考えられるが、その安定度は、上述の酸素四面体位置をなるべく離して配置するという条件を加えて、前にN-型構造について挙げたものと同じ条件に支配されていると考えられる。図17、図18に示す構造はいずれも $\text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$ の潜在多形であるが、図17は長

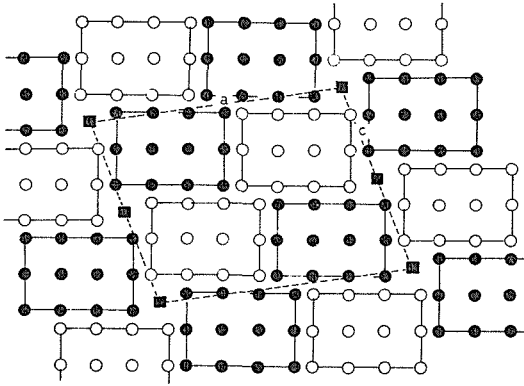


図 17 $2\text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$ (仮想構造)

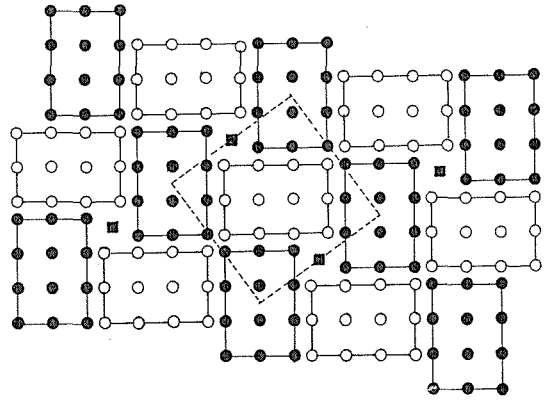


図 18 $\text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$ (仮想構造)

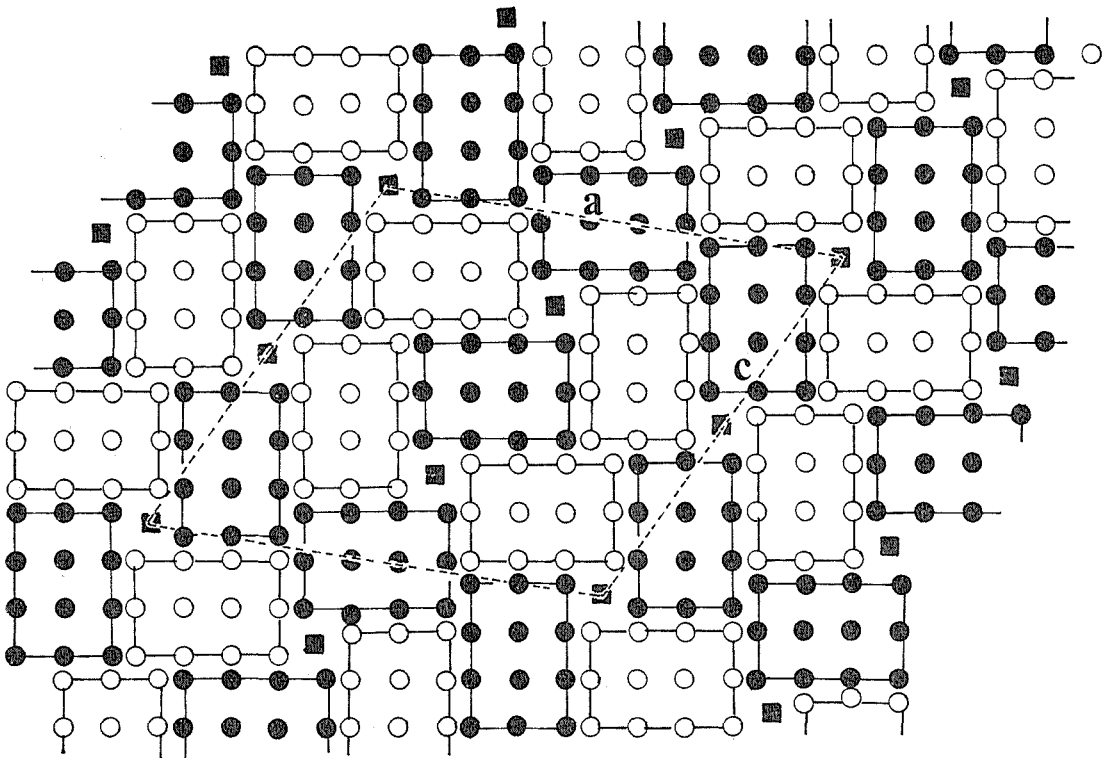


図 19 $4\text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$

辺を相こさせた構造, 図18はブロックの隅角位置がM-型に密集した構造で, 両者共に実在しない. この図18によく似た構造で, M-型の隅角配置をなんとか免れた構造が図19である. 図18の構造に比しかなり複雑で, 単位胞も大きくなるが, この構造は現実には $\beta\text{-ZrO}_2 \cdot 12\text{Nb}_2\text{O}_5$ に見られる¹⁵⁾. つまり少なくとも図18の構造より安定化しているわけである.

図20, 図21は $\text{H-Nb}_2\text{O}_5 (= \text{Nb}_{28}\text{O}_{70})$ の潜在的多形で, これらは単相としては認められていないが, $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ 相中の部分的相 (ドメイン) として電顕下の格子像観察によって存在が認められている¹⁶⁾. 図22の構造も $\text{Nb}_{28}\text{O}_{70}$ であるが, このものはまだ実在が認められていない. この構造における酸素四面体間距離 (b 軸に垂直な面上での) が上にあげた $\text{Nb}_{28}\text{O}_{70}$ の諸構造中最も短い点

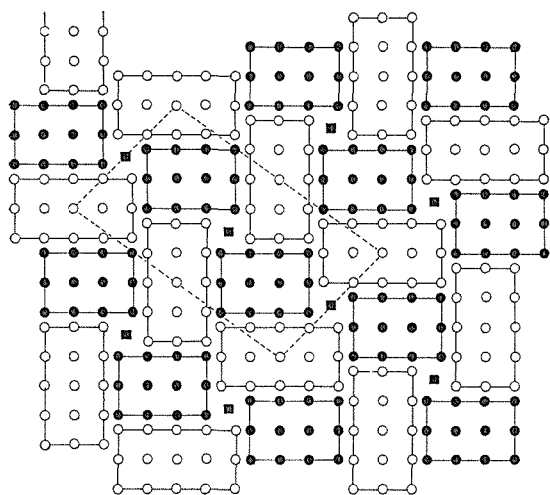


図 20 $Nb_{56}O_{140}$

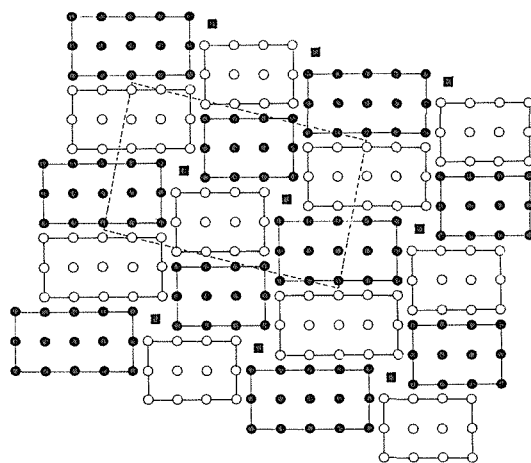


図 22 $Nb_{56}O_{140}$ (仮想構造)

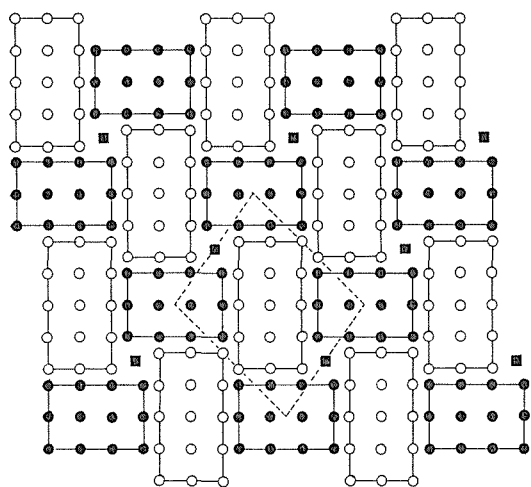


図 21 $Nb_{25}O_{70}$

に注意すべきであろう。

3.1.4 その他の可能な構造 (Ht-型 Nb_2O_{5-x})

Nb_2O_{5-x} ホモログス群のすべての安定相は上記の3構造型のいずれかに属する。そのうちH-型が最も広い分布を示す。ところで、N-型構造の化学組成が、 $m \times n \times \infty$ ブロックからなる場合 $Nb_{m \cdot n}O_{(3m-1)n-m}$ で表され、その単位胞が $2 \times Nb_{m \cdot n}O_{(3m-1)n-m}$ の原子を含むこと、 $m \times n \times \infty$ と $m' \times n' \times \infty$ の混成構造では、したがって、 $Nb_{mn}O_{(3m-1)n-m} + Nb_{m'n'}O_{(3m'-1)n'-1-m'}$ の原子を含むことは前に述べた。M-型構造やN・M混成の構造も全く同じ式に従うのでN-型構造の一例として

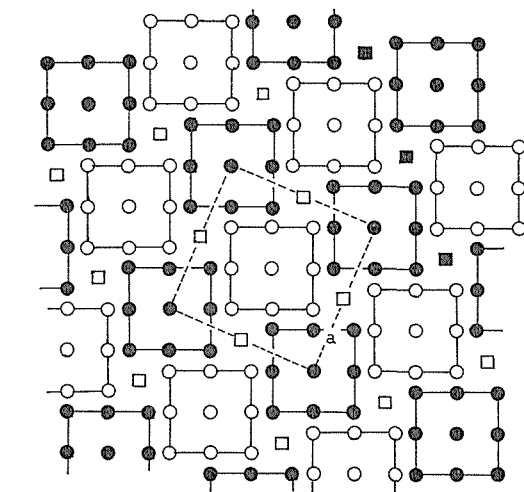


図 23 $2Nb_{10}O_{25} = 10Nb_2O_5$

取扱うことができる。このような組成式の見地からすると、H-型構造はN-型の1単位胞に1個の酸素四面体配位のNbつまり NbO_4 を加えたものに相当する単位胞組成を持つ。例えば $Nb_{25}O_{62}$ は $3 \times 4 \times \infty$ ブロックからなるN-型構造の単位胞組成 $2 Nb_{12}O_{29}$ に NbO_4 を加えたものに相当する。また同じくH-型の $Nb_{22}O_{54}$ は $3 \times 3 \times \infty$ ブロックと $3 \times 4 \times \infty$ ブロックの混成N-型構造の単位胞組成 $Nb_9O_{21} + Nb_{12}O_{29}$ に NbO_4 を加えたものに等しい。

そこで考えられる新しい構造はN-型の1単位胞当たり2個の酸素四面体つまり $2 NbO_4$ を含む構造であって、その単位胞組成が $2N + 2NbO_4$ 、あるいは $N_1 + N_2 + 2NbO_4$ で表されるものである

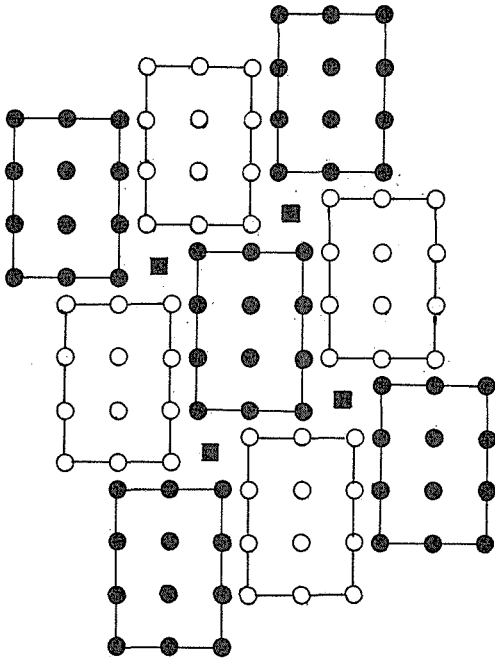


図 24 $2\text{Nb}_{13}\text{O}_{33}$

(ただし $N = \text{Nb}_{mn}\text{O}_{(3m-1)n-m}$). 図23は $3 \times 3 \times \infty$ ブロックの N-型単位胞組成 $2\text{Nb}_9\text{O}_{21}$ に 2NbO_4 を加えた組成つまり $\text{Nb}_{20}\text{O}_{50} = \text{Nb}_2\text{O}_5$ に相当する組成を持った構造である。このものは純粋な酸化物としては認められていないが、 $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ の中にドメインを形成して存在することが知られている¹⁶⁾。またこの四面体の中心の Nb を P^{+5} で置換した、 $2\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ は実在する¹⁷⁾。 P^{+5} は Nb^{+5} に比し、イオン半径が小さく安定な酸素四面体を構成するため、このような酸素四面体の密度の高い構造でも安定なのだと考えられる。

$\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ に NbO_4 を加えた同じ構造の $\text{Nb}_{26}\text{O}_{66}$ は、その O/Nb 比が 2.538 となり、最高電荷数 +5 までしかない Nb の純粋酸化物としては存在し得ないが、Ti をドーブした酸化物にしばしば単層の欠陥として現れることが知られており¹⁸⁾、また $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ に層状欠陥として現れることも報告されている¹⁶⁾。図24にこれを示す。

3.2 Nb_2O_5 -x ブロック構造群の相平衡

前節に述べた六つのホモガス化合物、 $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$

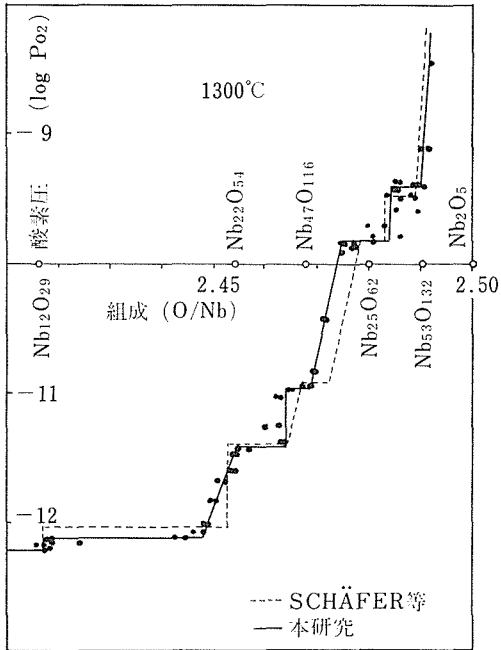
$\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$, $\text{Nb}_{47}\text{O}_{116}$, $\text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$, $\text{Nb}_{53}\text{O}_{132}$ 及び $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ ($=\text{Nb}_{28}\text{O}_{70}$) がどのような条件下で安定に存在することができるかについては Schäfer Bergner, Gruehn¹⁹⁾ 及び木村の研究¹⁴⁾ がある。

前者は $1,300^\circ\text{C}$ の種々の酸素分圧下での安定性の検討を行い、木村は $1,300^\circ\text{C}$, $1,400^\circ\text{C}$ の二つの異なる温度条件下で同様の検討を行った。最近、より低温条件 ($1,100^\circ\text{C}$, $1,200^\circ\text{C}$) での安定領域について J.F. Marucco²⁰⁾ が報じているが、これによると低温域では $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$, $\text{Nb}_{32}\text{O}_{79}$ (?) 及び Nb_2O_5 (H-型) の三化合物のみが安定で、更に 950°C 附近から以下の温度では $\text{Nb}_{32}\text{O}_{79}$ も不安定化することを示唆している。しかしこの $\text{Nb}_{32}\text{O}_{79}$ の構造は確かめられていないし、32:79 という Nb:O 比が可能なブロック構造も見当たらない。この意味で、低温域での安定相の問題は更に追求の必要があると思われる。Schäfer 等の研究と木村の研究はその大綱においてよく一致しており、したがって $1,300^\circ\text{C}$ 附近以上でのホモガス群の安定域については確定されたものと見てよい。図25(a), (b)に木村の結果を示す。 $1,300^\circ\text{C}$ における相図には Schäfer 等の結果を点線で示してある。表1は図25の内容をまとめたもので、 $1,300^\circ\text{C}$ 及び $1,400^\circ\text{C}$ における各酸化物の安定酸素分圧域とそれに対応する組成範囲を示す。

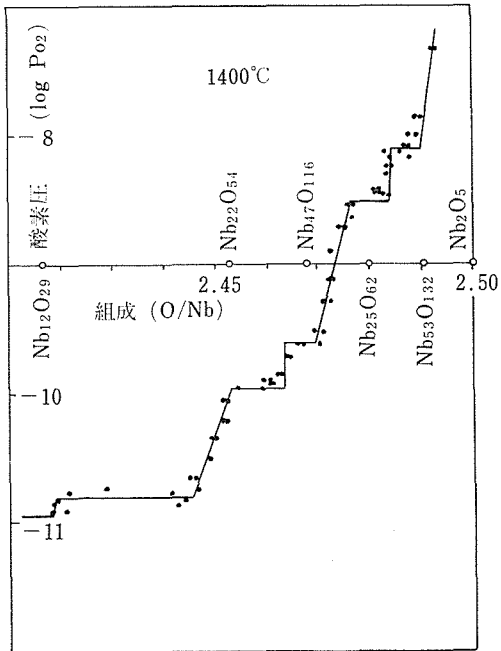
表 1

化学式		1300°C	1400°C
$\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$	化学組成	$\text{NbO}_{2.417}$	$\text{NbO}_{2.418}$
	log P_{O_2} 範囲	-12.21	-10.94
$\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$	化学組成	$\text{NbO}_{2.448-2.454}$	$\text{NbO}_{2.446-2.453}$
	log P_{O_2} 範囲	-12.13	-10.91
$\text{Nb}_{47}\text{O}_{116}$	化学組成	$\text{NbO}_{2.464}$	$\text{NbO}_{2.463}$
	log P_{O_2} 範囲	-11.42	-9.98
$\text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$	化学組成	$\text{NbO}_{2.469-2.475}$	$\text{NbO}_{2.470-2.476}$
	log P_{O_2} 範囲	-10.98	-9.63
$\text{Nb}_{53}\text{O}_{132}$	化学組成	$\text{NbO}_{2.484-2.485}$	$\text{NbO}_{2.483-2.484}$
	log P_{O_2} 範囲	-9.84	-8.52
Nb_2O_5	化学組成	$\text{NbO}_{2.490-2.500}$	$\text{NbO}_{2.490-2.500}$
	log P_{O_2} 範囲	-9.40	-8.11

両者の結果が一致して示す事実は、これらホモガス化合物の多くが顕著な均質組成域を持っているということである。酸素四面体配位を持つ H-型構造の化合物は連晶タイプの $\text{Nb}_{47}\text{O}_{116}$ と



(a)



(b)

図 25

Nb₅₃O₁₃₂を除き還元側に広い組成域を示す。そして興味あることに、Nb₂O₅を除くすべての化合物において、その化学量論的組成のものは安定相として存在し得ないということが示されている。N-型のNb₁₂O₂₉は組成域の広がりを持たないことが

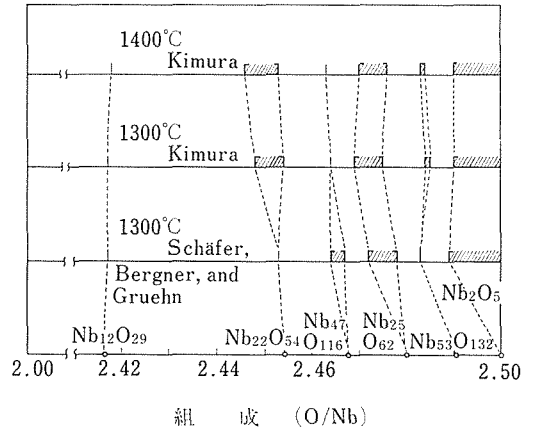


図 26

Schäfer 等及び木村の両結果ともに示されている。このNb₁₂O₂₉の平衡組成もまた量論値からずれているが、はなはだ興味深いことに、そのずれはH-型構造の場合と異なり酸化側にある。これらの関係を図26に示す。

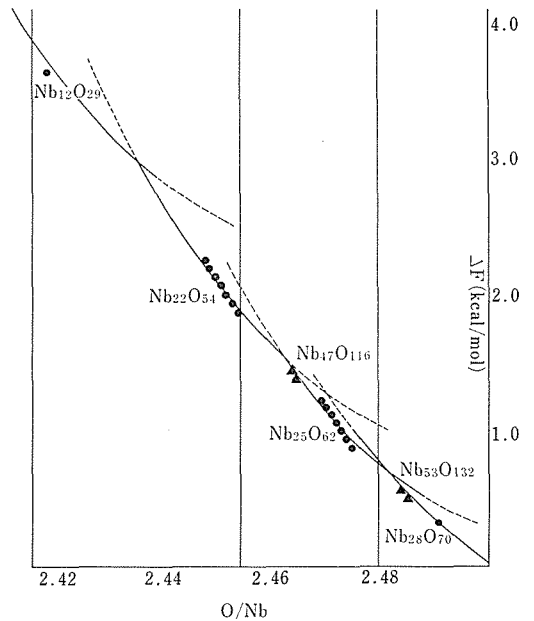


図 27

一般に、一連のホモログ化合物がどのような組成域を持って分布するかは、各化合物の自由エネルギーがその組成変化に対応して変化して行く自由エネルギー——組成曲線の形に関する。相隣れる2相の自由エネルギー曲線の共有切線のカバーする組成領域では両化合物は混合物として共

表 2

相	Nb ₁₂ O ₂₉	Nb ₂₂ O ₅₄	Nb ₄₇ O ₁₁₆	Nb ₂₅ O ₆₂	Nb ₅₃ O ₁₃₂	Nb ₂ O ₅
[² O]	1.417	1.364	1.404	1.440	1.472	1.500
[³ O]	0.833	0.818	0.809	0.800	0.792	0.786
[⁴ O]	0.167	0.091	0.085	0.080	0.076	0.071
[² O ^{IV}]	—	0.182	0.170	0.160	0.151	0.143
[Nb ⁴⁺]	0.166	0.090	0.064	0.040	0.018	0.000
[Nb ⁵⁺]	0.834	0.910	0.936	0.960	0.982	1.000
log P _{O₂}						
(1300°C)	-12.13	-11.42	-10.98	-9.84	-9.40	-9.40
(1400°C)	-10.81	-9.98	-9.63	-8.52	-8.11	-8.11
log K ₃						
(1300°C)	-8.11	-8.36	-8.50	-8.45	-8.92	-8.92
(1400°C)	-7.45	-7.46	-7.83	-7.74	-8.28	-8.28
log K ₄						
(1300°C)	-8.60	-9.08	-9.23	-9.81	-9.66	-9.66
(1400°C)	-7.94	-8.36	-8.56	-8.47	-9.02	-9.02
log K ₅						
(1300°C)	—	-11.44	-11.71	-11.77	-12.36	-12.36
(1400°C)	—	-10.72	-11.04	-11.06	-11.72	-11.72

存し、共有切線の勾配は両化合物が共存し得るP_{O₂}に一致する。共有切線のカバーしきれない組成領域では各化合物は単相として存在する。木村の実験事実にも最も良く合致するよう描いた Nb₁₂O₂₉, Nb₂₂O₅₄, Nb₂₅O₆₂ 及び Nb₂₈O₇₀ (H-型) の自由エネルギー曲線は図27のごとくなる。Nb₄₇O₁₁₆ や Nb₅₃O₁₃₂ のような連晶相がなぜそれぞれ Nb₂₂O₅₄+Nb₂₅O₆₂, Nb₂₅O₆₂+Nb₂₈O₇₀ の混合物より安定化するかについては現在のところ説明の方法がない。

木村の NbO₂-Nb₂O₅ 系の研究¹⁴⁾ の一つの特色は、図26のようなホモロガス化合物群の相平衡関係が、これら化合物の構造とどのような関係にあるかを追求したことである。これらホモロガス化合物はそれぞれ特有の平衡酸素圧を持つが、この酸素圧は各化合物の構造中における酸素原子の活性度に対応する。ところでブロック構造をとるこれら化合物中の酸素は、構造的に次の4種類に分類できる：2個の最近接 Nb 原子を持つもの(二配位酸素 ²O で表す)、3個の最近接 Nb 原子を持つもの(三配位酸素 ³O で表す)、4個の最近接 Nb を持つ ⁴O 及び酸素四面体に属する酸素 ²O^{IV} である。現実の構造中でのこれら4種の酸素を示したのが、図28である。またこれら4種の酸素のそ

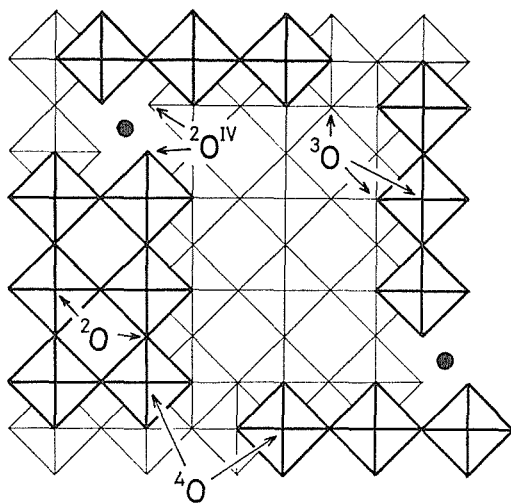


図 28

れぞれの化合物中における分率を表2に示す。これらはそれぞれの化合物中の [Nb] = [Nb⁴⁺] + [Nb⁵⁺] を1とした場合のそれぞれの酸素原子数で表されている。例えば Nb₁₂O₂₉ = NbO_{2.417} には、²O が1.417個、³O が0.833個、⁴O が0.167個含まれていて、それら酸素原子の合計は2.417になる。Nb₁₂O₂₉ には酸素四面体が存在しないから ²O^{IV} は零である。また同表には [Nb⁴⁺] と [Nb⁵⁺] の分率も示しているが、これは Nb がこれら化合物中では五価と四価以外の電荷をとらないとの前

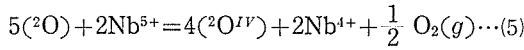
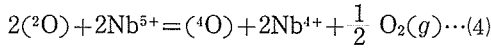
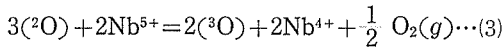
提のもとに（同時にまた酸素は常に-2の電荷をとるとの前提のもとに）得た数字である。[Nb⁴⁺]と[Nb⁵⁺]の合計は常に1である。

表2の各酸素原子の濃度の間にはブロック構造の特色に基づく一つの法則がある。それは、

$$4[{}^2\text{O}] + 6[{}^3\text{O}] + 8[{}^4\text{O}] + 5[{}^2\text{O}^{IV}] = 12 \dots (1)$$

$$\text{及び } 4d[{}^2\text{O}] + 6d[{}^3\text{O}] + 8d[{}^4\text{O}] + 5d[{}^2\text{O}^{IV}] = 0 \dots (2)$$

すなわちある化合物が酸化還元反応で別の化合物に変化するときは式(1)が守られるように各種酸素イオンが増減することになる。また各酸素イオンの増減に当っては次の三つの基本式が成立する。



上記3式について平衡恒数 K_3 , K_4 , K_5 はそれぞれ独立に次のように与えられる。

$$K_3 = \frac{[{}^3\text{O}]^2 [\text{Nb}^{4+}]^2}{[{}^2\text{O}]^3 [\text{Nb}^{5+}]^2} \cdot P\text{O}_2^{\frac{1}{2}} \dots (6)$$

$$K_4 = \frac{[{}^4\text{O}] [\text{Nb}^{4+}]^2}{[{}^2\text{O}]^2 [\text{Nb}^{5+}]^2} \cdot P\text{O}_2^{\frac{1}{2}} \dots (7)$$

$$K_5 = \frac{[{}^2\text{O}^{IV}]^4 [\text{Nb}^{4+}]^2}{[{}^2\text{O}]^5 [\text{Nb}^{5+}]^2} \cdot P\text{O}_2^{\frac{1}{2}} \dots (8)$$

式(6), 式(7), 式(8)に表2の各酸素イオンの濃度を代入し, かつ互いに隣接する2相(例えば Nb₁₂O₂₉と Nb₂₂O₅₄)の共存する場合の平衡酸素圧(実験値, 同じく表2に掲げてある)を代入すると K_3 , K_4 , K_5 が求められる。これらの値も表2に示してある。Nb₂₂O₅₄ ⇌ Nb₁₂O₂₉ について K_5 が欠けているのは, Nb₁₂O₂₉が ${}^2\text{O}^{IV}$ を含まず, したがって $[{}^2\text{O}^{IV}]$ を用いて両相の相互変化を表現することができないからである。Nb₂O_{5-x}の各化合物が酸化還元によって隣接相へ変化する条件を, 上述のような熱力学的手法で取扱うことが, Nb₂O_{5-x}の全系にわたって通用するなら, 表2の K_3 , K_4 , K_5 はそれぞれの隣接2相について等しい値を示すべきである。例えば 1,300°Cにおける K_3 の値についてこれを吟味すると, Nb₁₂O₂₉ ⇌ Nb₂₂O₅₄で-8.11, Nb₂₂O₅₄ ⇌ Nb₄₇O₁₁₆で-8.36, Nb₄₇O₁₁₆ ⇌ Nb₂₅O₆₂で-8.50, Nb₂₅O₆₂ ⇌ Nb₅₃O₁₃₂で-8.45, Nb₅₃O₁₃₂ ⇌ Nb₂O₅で-8.92となっており, 最初の-8.11と最後の-8.92を除くとほぼ等しい。これは上記の熱力学的取扱いの正当性を示

表 3

相	Nb ₁₂ O ₂₉	Nb ₂₂ O ₅₄	Nb ₄₇ O ₁₁₆	Nb ₂₅ O ₆₂	Nb ₅₃ O ₁₃₂	Nb ₂ O ₅		
[² O]	1.417	1.360	1.362	1.401	1.434	1.437	1.468	1.494
[³ O]	0.833	0.817	0.816	0.807	0.798	0.797	0.791	0.783
[⁴ O]	0.167	0.091		0.085	0.080		0.075	0.071
[² O ^{IV}]	—	0.182	0.181	0.170	0.160	0.159	0.150	0.142
[Nb ⁴⁺]								
(1300°C)	0.166	0.104	0.092	0.082	0.062	0.050	0.031	0.020
(1400°C)	0.164	0.108	0.094	0.084	0.060	0.048	0.033	0.020
[Nb ⁵⁺]								
(1300°C)	0.834	0.896	0.908	0.918	0.938	0.950	0.969	0.980
(1400°C)	0.836	0.892	0.906	0.916	0.940	0.952	0.967	0.980
log P _{O₂}								
(1300°C)	-12.13		-11.42	-10.98			-9.84	-9.40
(1400°C)	-10.81		-9.98	-9.63			-8.52	-8.11
log K ₃								
(1300°C)	-8.09		-8.32	-8.26			-8.26	-8.45
(1400°C)	-7.44		-7.58	-7.57			-7.56	-7.76
log K ₄								
(1300°C)	-8.58		-9.04	-8.99			-8.93	-9.20
(1400°C)	-7.92		-8.30	-8.30			-8.30	-8.50
log K ₅								
(1300°C)	—		-11.40	-11.47			-11.51	-11.89
(1400°C)	—		-10.66	-10.78			-10.88	-11.20

すものとする。Nb₁₂O₂₉⇌Nb₂₂O₅₄におけるK₃, K₄値の異常は木村によれば、両化合物が異なる系列の構造に属し、したがって同じ配位状態の酸素イオン(例えば²O)でも、そのポテンシャルに差があるゆえと考えられる。Nb₁₂O₂₉がN-型構造の系列に属し、他のホモログ群(H-型構造)と区別されるべきである点は前節で述べたとおりである。またNb₅₃O₁₃₂⇌Nb₂O₅に見られるK₃, K₄及びK₅値の異常は木村によればNb₅₃-O₁₃₂の平衡組成の不確かさに起因されるものと考えられる。表2に掲げた各化合物の各酸素イオンの濃度、及び[Nb⁴⁺], [Nb⁵⁺]の値は、各化合物がそれぞれ化学量論的理想組成を持った場合の値であるが、先に図26に示したとおり実際の平衡組成はほとんどの化合物において相当ずれているし、かつ組成幅を持っている。これら実際の組成(組成幅のあるものについては両端組成)について各イオン濃度を補正したものが表3の値である。これに従ってK₃, K₄, K₅の値も変っているわけで、これも同様補正值として表3に掲げてある。Nb₅₃O₁₃₂の平衡組成に若干不確かさがあると木村がいうのは、実験的所見として、Nb₅₃O₁₃₂-Nb₂O₅の組成領域は反応が特に緩慢で、平衡到達に時間がかかり、したがってNb₅₃O₁₃₂の真の平衡組成に疑問が残るという意味である。Nb₁₂O₂₉-Nb₂₂O₅₄及びNb₅₃O₁₃₂-Nb₂O₅を除いたK₃, K₄, K₅の平均値は次のとおりである。

log K ₃	{ 1300°C - 8.26
	{ 1400°C - 7.57
log K ₄	{ 1300°C - 8.99
	{ 1400°C - 8.30
log K ₅	{ 1300°C - 11.46
	{ 1400°C - 10.77

これら平均的K₃, K₄, K₅値と表3の補正された[²O], [³O], [⁴O], [²O^{IV}], [Nb⁴⁺]及び[Nb⁵⁺]の諸値を用い、式(6), 式(7), 式(8)から、平衡酸素分圧Po₂を逆算することができる。図29, 図30にこれを示す。Nb₂₂O₅₄~Nb₅₃O₁₃₂領域における理論値と実際値の一致は良好で、木村の熱力学的取扱いが大筋として正しいことを暗示している。

〔相平衡実験法の概要〕^{14,21)}

Nb₂O₅とNbO₂のそれぞれ1.5gの成形焼結体を互いに密接した状態で直径の白金線に吊し、所定の温度及び酸素圧に前もって調整したモリブデン抵抗炉で15

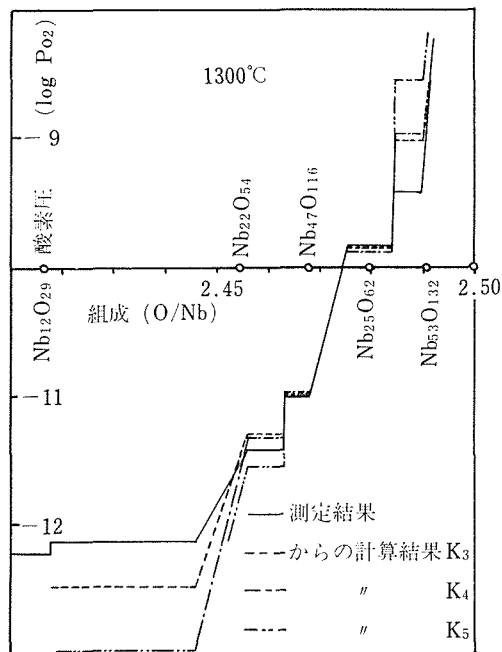


図 29

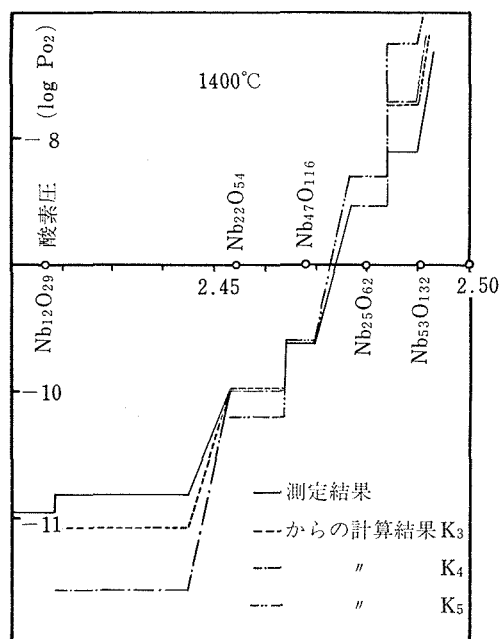


図 30

~70時間保持して平衡に到達せしめる。試料は炉底の真鍮板上に落下させて急冷し、X線回折法にて同定する。出発物質のNb₂O₅はジョンソンマッセイ社の高純度試薬(99.97%)を用い、これを白金ルツボ中で1,450

℃で2時間加熱焼結させたものを実験試料とした。またこの焼結 Nb_2O_5 を同じく1,450℃において $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 0.1$ の雰囲気気で還元して NbO_2 を作製し、これを NbO_2 の実験試料とした。

モリブデン炉の温度はW-W26%Re 熱電対を用いて制御した。試料位置の温度は実験の前後にPt-Pt13%Rh 熱電対を用いて測定した。このためのPt-Pt13%Rh 熱電対は適時Pdの融点(1,552℃)及びAuの融点(1,063℃)を基準に検定した。 CO_2/H_2 雰囲気が熱電対に与える影響を考慮し測温に際しては、 CO_2/H_2 雰囲気を同じ流量の空気に切替えた。測温精度は±3℃である。酸素分圧制御のための CO_2/H_2 混合気の調製及び PO_2 計算は L.S. Darken and R.W. Gurry²²⁾ によった。混合比の誤差は±1%と推定された。

試料の酸素含有量は空気中で1,000℃に3時間加熱して試料を Nb_2O_5 に酸化させた場合の重量増によって決定した。分析精度はO/Nb比について±0.002である。必要に応じX線回折による構造の吟味を行った。

3.3 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ の欠陥構造

$\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ に属する各化合物は、前節で述べたとおり、いずれもその理想組成からずれた平衡組成を持っている。この組成のずれは、N-型構造の $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ では酸化側であり、H-型構造に属する他のすべての化合物では還元側へのずれである。同時に $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$ 、 $\text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$ 及び $\text{Nb}_{28}\text{O}_{70}$ については相当広い組成幅が見られる。このような組成のずれをもたらしているのは何らかの構造の欠陥であるが可能な多くの平衡欠陥について盛んな論議が展開されており、欠陥の問題は最近のニオブ酸化物研究の主流をなしている観がある。特に最近高分解能電子顕微鏡による格子像観察の技術が進歩し、ブロック構造における種々の欠陥が直接観察できるようになったため、この方面から報ぜられる欠陥の種類は急速に増加しつつある。ただしその中には明らかに不純物の存在に起因するもの、あるいは構造変化の途中の非平衡欠陥と思われるものも含まれており、上述のような理想組成と平衡組成のずれとの関連ははまだ明確に把握されているとはいえない。事実、前出の木村の平衡実験¹⁴⁾における十分平衡に達したと信じられる試料に見られる欠陥と、比較的低温で化学輸送法で合成した試料や、Ti等の不純物を含む試料では、その欠陥

に相当差異が見られる。以下主として木村の試料に普遍的に見られ、したがって平衡欠陥と考えられるものについて記述する。また電顕観察は不可能であるが当然存在の予想される孤立した酸素点欠損の性質について解析を行う。構造変化の途中に現れる非平衡的欠陥も、欠陥の成因や動きの機構に関する興味ある示唆を与えるものが多くあるので、それらについても論及したい。

3.3.1 ワズレー型欠陥

$\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ ブロック構造群に属する化合物は、それら構造の共通性により、それぞれ相隣れる化合物との間に連晶構造を構成することができる。 $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$ と $\text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$ の単位層が交互に連晶を繰返した構造が $\text{Nb}_{47}\text{O}_{116}$ (図15)であり、 $\text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$ と $\text{Nb}_{28}\text{O}_{70}$ の同様繰返しが $\text{Nb}_{53}\text{O}_{132}$ (図16)であることは既に述べた。もし一つの相の中に隣切相の細層が不規則に挿入された場合、その挿入された部分をワズレー欠陥と呼ぶ。ワズレー欠陥は、したがって、ブロック構造に特徴的に現れる、面状の広がりを持った欠陥といえる。 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ の各酸化物に見られる平衡組成のずれは、最近まで専らこの種のワズレー欠陥の介入によるものと見なされていた^{23,24)}。しかしその後、Allpress 及び Roth²⁵⁾ は $\text{WO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 系の化合物に存在するワズレー欠陥が長時間の焼戻しによって消滅の傾向を示す事実から平衡組成のずれに対するワズレー欠陥の効果は限られたもので、ある種の酸素欠損又は格子間侵入金属原子などの点欠陥の寄与を考えるべきだと結論した。また Nimmo 及び Anderson²⁶⁾ は $\text{NbO}_{2.495}$ までの不定比 Nb_2O_5 には全くワズレー欠陥が認められないと報じている。最近飯島、木村及び後藤²⁷⁾ は $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$ のワズレー欠陥を電顕下で詳細に観察して次の報告を行った。平衡状態に在ると考えられる $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$ では唯一種類のワズレー欠陥 ($\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$) を不規則に含み、その密度は試料の還元状態が進んだものほど(つまりNb/O比が大になるほど)高くなる。このことは平衡組成のずれに対しワズレー欠陥が寄与していることを示す。しかし半定量的検討のため、 $\text{NbO}_{2.446}$ 試料の25片について $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ ワズレー欠陥の密度を調べると、その密度は $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$ の5790層に対し554層という結果を得た。この密度は $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$ の理想組成 $\text{NbO}_{2.454}$ を $\text{NbO}_{2.452}$ に

変化せしめ得る程度で、到底実際組成の $\text{NbO}_{2.446}$ をもたらせるほどの量ではない。したがって平衡組成のずれには、ワズレー欠陥以外の平衡欠陥を考えねばならぬというのが飯島等の結論である。図31に $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ のワズレー欠陥を含む $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$ の格子像を示す。図31(a)は低倍率像で、 $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ ワズレー欠陥が黒い条線(B)あるいは黒い束(A)として斜めに走っている。図31(b)は図3の(B)を拡大したもので、矢印の方向に $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ ($3 \times 4 \times \infty$ ブロック)の単層が走っているのが見える。

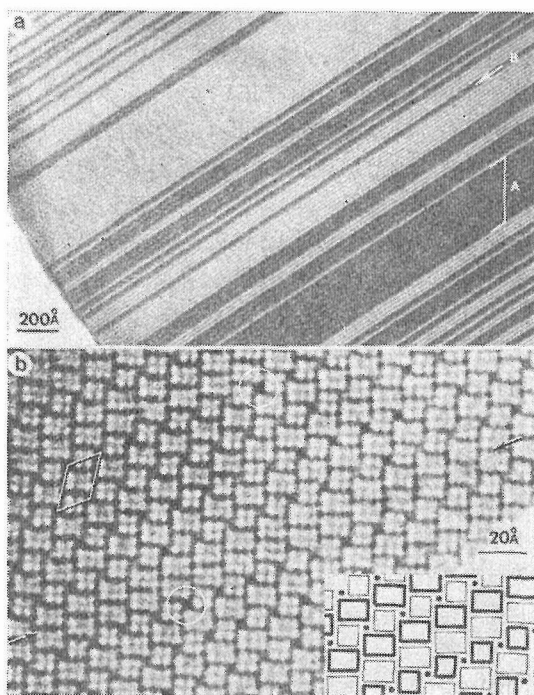


図 31

木村の試料の中には $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ ワズレー欠陥が集ってドメインを形成したものが観察される。相律によれば二成分系においては、ある特定の酸素分圧下においてのみ二つの固相が共存を許される。一般の実験条件で、そのような特定の酸素分圧にたまたま条件が設定される機会はずまいと見てよい。つまり、一般的実験条件下では、平衡状態の試料は一つの均一相になると考えてよい。この場合それはワズレー欠陥を不規則かつ均一に含んだ結晶相ということになる。したがって上述のごとく $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ 部分をドメインとして含む試料は平

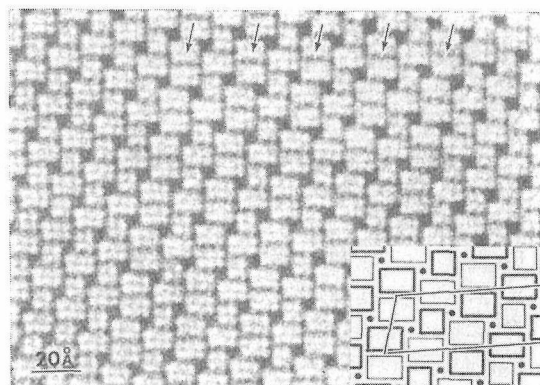


図 32

衡状態に至っていないものと考えられる。図32は $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$ が $\text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$ 型のワズレー欠陥 (矢印) を含んだ状態を示す。 $\text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$ ワズレー欠陥は規則正しく一つおきに挿入されており、この部分だけに関していえば $\text{Nb}_{47}\text{O}_{116}$ の構造 (図右下) になっている。この図 32 の試料は分析によると、 $\text{NbO}_{2.460}$ で、 $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$ の理想組成よりも酸素が多く、木村の相図によっても $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$ の平衡組成領域から外れた非平衡状態の試料である。 $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ ホモログス群がいずれも還元側に広がった組成幅を持ち ($\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ は例外)、しかもワズレー欠陥がこのずれに寄与しているとすれば、それは還元側の隣接相のワズレー欠陥であろう。しかもそれは相律の定めるところにより唯一種類でなければならぬ。十分平衡に達した $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$ は、したがって均一に分布する $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ ワズレー欠陥だけを含み、酸化側相のワズレー欠陥やドメイン化した欠陥を含むものは非平衡試料ということになる。

3.3.2 点状欠陥

前述 (3.3.1) の論議により、ワズレー欠陥が $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ の平衡組成のずれに確かに寄与はしているが、ワズレー欠陥だけでは実際の組成のずれは十分説明できないことが明らかになった。このため種々の点状欠陥あるいは“広がりを持った欠陥” (extended defect) が、主として電頭による格子像の観察に基づいて提唱され、現在極めて活発な論議を呼んでいる。本節の題名を“点状”欠陥とし、あえて点欠陥としなかったのは、格子像において点状に観察される欠陥という意味であって、これらが事実孤立した点欠陥なのか、ある

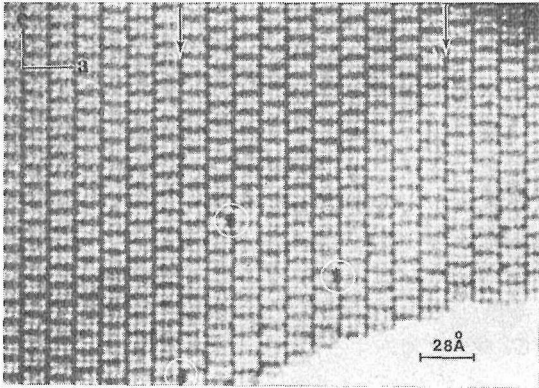


図 33

いは b 軸方向（電子線照射方向）に線状につらなる線欠陥なのかについては、なお論議の余地がある。この意味から後節 (3.3.5) にでてくる酸素点欠陥と本節の欠陥とは区別して取扱うのが適当と考えたわけである。

(1) $Nb_{12}O_{29}$ の点状欠陥(I.K.G.モデル)

$Nb_{12}O_{29}$ の平衡組成は図26に示すとおり酸化側若干それており、これは他のH-型構造のホモガス群が皆還元側へのずれを示すのと対照的である。よく平衡に達したと思われる木村¹⁴⁾の試料には全く $Nb_{22}O_{54}$ ワズレー欠陥が認められず、この酸

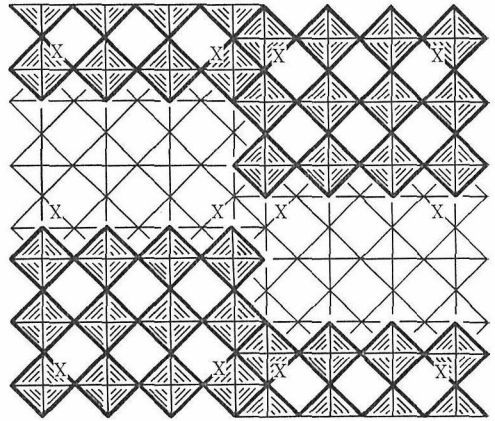
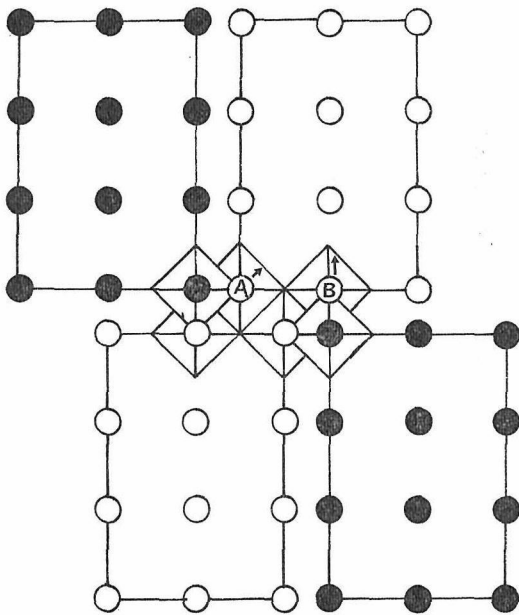


図 34

化側への組成のずれがいかなる欠陥に対応するものか、極めて興味ある問題を提供している。飯島、木村及び後藤²⁸⁾は、このようにワズレー欠陥の全く存在しない化学組成 $NbO_{2.418}$ 及び $NbO_{2.419}$ (理想組成 $=NbO_{2.417}$) の格子像を観察し、 $Nb_{12}O_{29}$ の構造中に散点する角形の黒点を認めた。これを図33に示す。黒点の形がH-型構造における酸素四面体位置の形(図31, 32)に酷似している点がまず注目される。黒点の密度は露出時間の経過と

$Nb_{12}O_{29}$ の結晶構造



$Nb_{12}O_{29}$ 中の点欠陥の一例

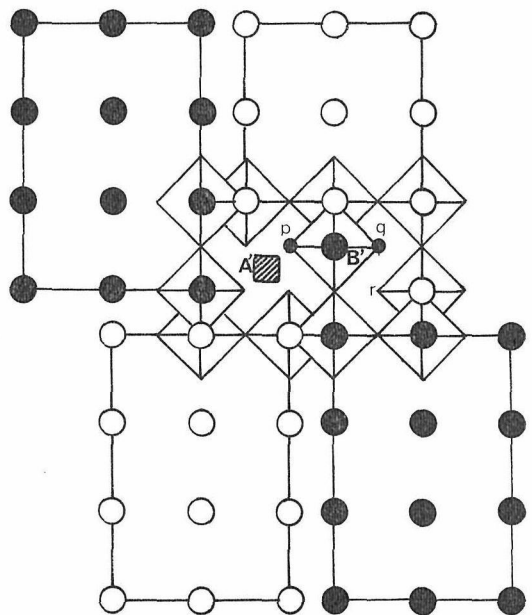


図 35

ともに減少の傾向を示すが、稀に新たに生成する場合もある。しかし $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ の構造中で黒点の現れる位置は図34に×印で示したときブロック隅角に近い特定の等価位置に限られることが観察された。以上の所見に基づき飯島、木村及び後藤は図35のごとき欠陥モデルを提唱した。

つまり図35左図のAの Nb 原子が矢印の方向に移動し右図の同じ A' 印の位置（酸素四面体の中心位置）を占める。また左図Bの Nb 原子は矢印の方向に移動して右図 B' の位置にくる。かかる Nb 原子の移動により、右図 B' の Nb 原子を囲むべき酸素八面体は、図35に小さな黒丸の位置 p, q の酸素を欠くことになり、したがってこの p, q 位置に雰囲気中から2個の酸素を補充する必要がある。2個の Nb 原子が正規位置から格子間位置に移動し、これに伴う二つの酸素欠損位置を雰囲気中の酸素によって補充した構造のこの欠陥は、図35右図を見てすぐわかるとおり N-型構造の $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ の中に酸素四面配位体を導入する結果になっている。

ここで最も重要な問題は、この点状欠陥が電子ビームの入射方向、つまり結晶の *b* 軸方向に線状に連なったものか、あるいは孤立した点欠陥なのか、という疑問である。このことは、電子ビームコラム ($3 \times 3 \times 150 \text{ \AA}$ 、ただし 150 \AA は結晶の厚さ) の中に孤立して存在する点欠陥がフェーズ・コントラストによる映像を作り得るか否かという問題である。経験的事実として、 $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ の高分解能格子像は試料の厚さが 150 \AA 付近で像が鮮明でそれより厚くなるに従い不鮮明となるが、 $700 \sim 1000 \text{ \AA}$ で再び鮮明となることが知られており、この事実を利用してくさび状試料の厚みを概算することができる。我々の観察によれば黒点の密度は結晶の厚みの大きい部分で高く、薄い部分は低い。このことから黒点が連続的なものでなく、孤立した点欠陥あるいは有限の長さを持った断続的線状欠陥と推定された。前にも述べたとおりこの酸素過剰型の欠陥は、鏡筒内の炭化水素の蒸着を伴う還元的雰囲気と電子線の効果により観察時間の経過とともにその密度を減少するが、手速い操作による初期段階の観察によれば、試料厚約 $130 \times b_0 \text{ \AA}$ 以上では、すべての 3×4 ブロックに存在するほどの密度で分布する。したがってもし

黒点が、この $3 \times 4 \times 130$ の寸法のブロック中の1個の欠陥によって生じたとすると、試料が斜方晶の $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ であるから130個の単位胞が4個の欠陥を含むと概算できる。 $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ の組成のずれが専らこの I.K.G. 欠陥によってもたらせるものと仮定すると、使用試料（組成 $\text{NbO}_{2.419}$ ）は約20単位胞に1個の欠陥を含むことになる。この結果から、極く大づかみではあるが、格子像に見られる黒点は $3 \times 4 \times 130$ ブロック中の1~2個の I.K.G. 欠陥に対応するものと考えられる。

この種の欠陥は平衡状態にある $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ に存在するばかりでなく、 $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$ の中に部分的相（ドメイン）として存在する $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ 中にもしばしば見られる²⁷⁾。このことは I.K.G. 欠陥が酸素過剰型の欠陥であることを考えるとむしろ当然といえる。図36にこの例を矢印で示す。同図の $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ ドメインは組成 $\text{NbO}_{2.441 \sim 2.424}$ の $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$ 中のものである。図36(a)は観察初期の状態、図36(b)は電子照射時間数分を経たもので図36(a)における欠陥（矢印）が図36で消滅しているのがわかる。

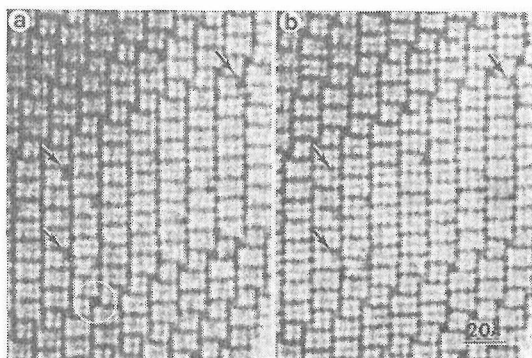


図 36

(2) H-型構造における点状欠陥

$\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$ 格子像の観察で注目される一つの興味ある事実は酸素四面体配位の位置（以後 *t*-位置）のコントラストが均一でないことである。図37の矢印の *t*-位置のコントラストは明らかに他の多くのものより弱いことがわかる。また逆に若干の *t*-位置だけが強いコントラストを示すこともある。前出の図31、図36の丸で囲んだ *t*-位置がこれに相当する。これら異常コントラストの *t*-位置が H-型構造を持つ $\text{Nb}_2\text{O}_{5-x}$ の平衡組成に影響を与える欠陥であるとする、その欠陥は酸素欠損型の

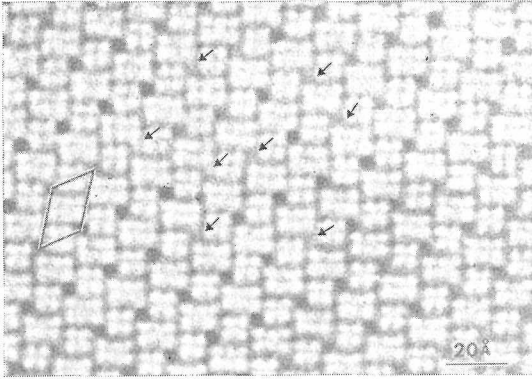


図 37

欠陥でなければならぬ。なぜなら H-型 構造のホモガス化合物はいずれも還元側への平衡組成のずれを示しているからである。また前出の格子像はすべて、本実験に用いた試料の厚さ (150Å~) 及び作像の条件においては、像のコントラストが結晶の電子線方向における電子密度に比例することを示している。したがって薄いコントラストの t-位置においては Nb 欠損の欠陥を推定するのが妥当であろう。逆に強いコントラストの t-位置には Nb 過剰型の欠陥が存在するとも考えられ、あるいはこの強いコントラストの位置だけが正規のもので、他が Nb 欠損型の欠陥であるとする考え方もあり得よう。

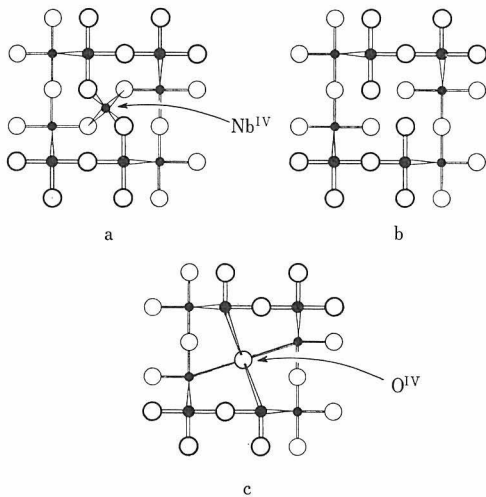


図 38

飯島、木村及び後藤²⁷⁾は図37に示されるような異常 t-位置について図38のモデルを提案した。これは正規の t-位置から中心 Nb 原子が 3 個の酸素

原子を伴って抜け出した酸素欠損型の欠陥である。図38(a)は正規の t-位置で、小さな黒丸は Nb 原子、Nb^{IV} は t-位置の中心 Nb を示す。図38(b)は図38(a)の構造から Nb^{IV} が抜けたもの、図38(c)は更に図38(b)から酸素四面体の 4 個の酸素原子のうち 3 個が抜け、残りの 1 個が元の Nb^{IV} 位置に移ったもので、この図38(c)の状態が飯島等の提案したモデルである。

t-位置の欠陥について、J.S. Anderson等^{29,30)}は全く別のモデルを提唱している。図39(b), (c)がそれである。図39(a)は正規の t-位置附近の構造で、Anderson 等のモデルは中心 Nb^{IV} を移動させて酸素八面配位をとらせ、別に Nb 1 個を空いてい

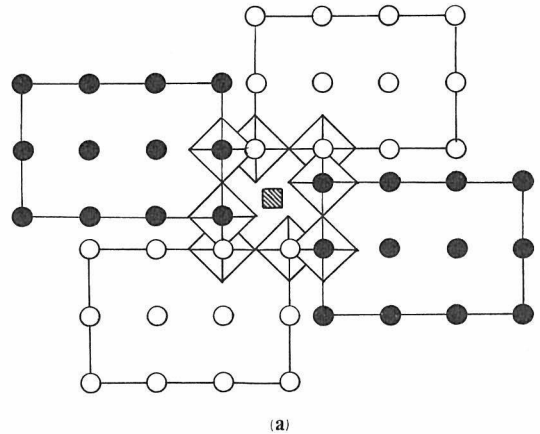


図 39(a) 4 配位金属原子の結晶構造中の位置

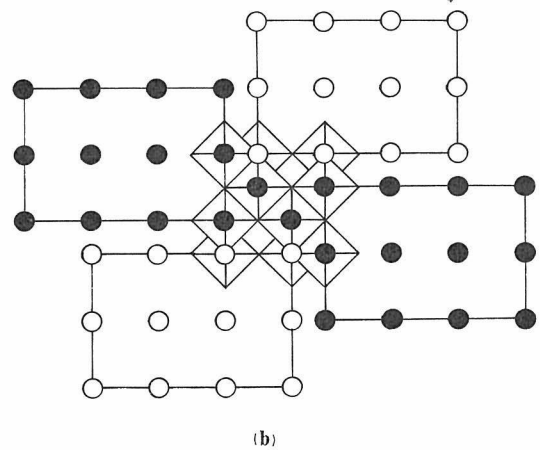
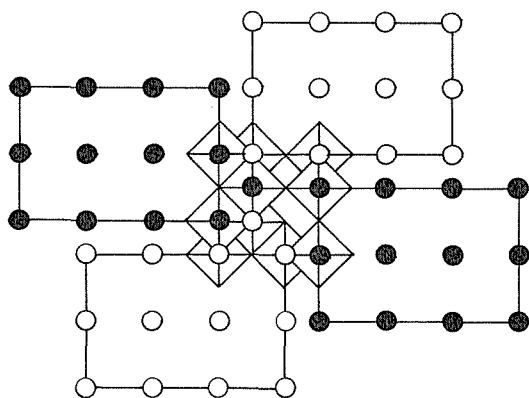


図 39(b) 6 配位の金属原子対が占有した場合 (Anderson 等による)



(c)

図 39(c) 6配位の金属原子対が占有した場合 (Anderson 等による)

る他の酸素八面体の中心に加入されて、酸素欠損型（正確には金属過剰型）の欠陥を構成させたものである。かかる欠陥は強いコントラストを示すことが予想される。

飯島等のモデルと Anderson 等のモデルはともに、その存在によって化合物の組成が還元側に

表 5

試料番号	格子定数	理論密度	実測密度
S L-155 ($\text{NbO}_{2.4926}$)	a_0 21.1456	飯島モデル 4.4749 Anderson モデル 4.5545 (± 0.0025)	4.5450 4.5454 4.5453 4.5458 (粉末) (± 0.001)
	b_0 3.8259		
	c_0 19.3669		
	β 119.8102		
	単位胞体積 = $135.48 \pm 0.74 \text{ \AA}^3$		
S L-156 ($\text{NbO}_{2.4953}$)	a_0 21.1519	飯島モデル 4.4996 Anderson モデル 4.5504 (± 0.0028)	4.5424 4.5422 (± 0.001)
	b_0 3.8254		
	c_0 19.3674		
	β 119.8127		
	単位胞体積 = $1359.70 \pm 0.83 \text{ \AA}^3$		
S L-157 ($\text{NbO}_{2.4966}$)	a_0 21.1627	飯島モデル 4.5099 Anderson モデル 4.5467 (± 0.0022)	4.5428 4.5424 (± 0.001)
	b_0 3.8255		
	c_0 19.3658		
	β 119.8109		
	単位胞体積 = $1360.32 \pm 0.67 \text{ \AA}^3$		
S L-158 ($\text{NbO}_{2.4978}$)	a_0 21.1651	飯島モデル 4.5217 Anderson モデル 4.5456 (± 0.0021)	4.5405 4.5416 4.5417 (粉末)
	b_0 3.8249		
	c_0 19.3702		
	β 119.8415		
	単位胞体積 = $1360.18 \pm 0.63 \text{ \AA}^3$		

ずれるという点では同じであるが、前者が1欠陥につき NbO_3 だけ構造から抽出し、後者は逆に Nb が加わるわけであるから、いずれの欠陥が実在するかによって結晶の密度に測定可能な相違が現れるはずである。木村³¹⁾は不定比の $\text{Nb}_{28}\text{O}_{70-x}$ について、精密な組成及び格子常数の測定を行い、組成のずれが専ら飯島型欠陥によってもたらされたとの仮定、及び専ら Anderson 型欠陥によってもたらされたとの仮定での2種類の理論密度を計算した。同測定に供した試料の合成条件を表4に、また理論密度と実測密度との比較を表5に掲げる。

表 4

試料番号	温度	Pco_2/PH_2	$\log \text{Po}_2$	時間	組成 (O/Nb)
S L-155	1485°C	9.82	-6.008	27	2.492 ₆
156	1485	19.2	-5.266	43	2.495 ₃
157	1485	47.7	-4.443	46	2.496 ₆
158	1486	99.6	-3.825	45	2.497 ₈
159	1485	∞	-2.782	51	2.498 ₇
—	~1450	air	-0.68	48	2.500 ₀

明らかに飯島型モデルを想定した場合の理論密

試料番号	格子定数	理論密度	実測密度
S L-159 (NbO _{2.4987})	a ₀ 21.1749 b ₀ 3.8269 c ₀ 19.3684 β 119.8639 単位胞体積 = 1360.68 ± 1.73 Å ³	飯島モデル 4.5287 Anderson モデル 4.5428 (±0.0059)	{ 4.5404 4.5396 (±0.001)
S L-160 (NbO _{2.5000})	a ₀ 21.1706 b ₀ 3.8250 c ₀ 19.3700 β 119.8149 単位胞体積 = 1360.92 ± 0.75 Å ³	飯島モデル } 4.5404 Anderson モデル } (±0.0025)	{ 4.5396 4.5393 4.5384 (粉末) (±0.001)

度はすべての試料について実測値より著しく低く、このモデルの存在性に疑問を投じている。試料中のワズレー型欠陥の密度の実測値への影響も考えられるので、最も不定比の度合の大きい S L-155 について電顕による格子像を検査したが、S L-155 はワズレー欠陥を含まないことがわかった³²⁾。これは飯島モデルにとって致命的ともいえる反証であろう。

Anderson モデルを想定した場合の理論密度は前者の場合に比し実測値と大きな差は認められない。しかしすべての試料について実測値を越えている点で、多大の疑問を残している。なお Anderson

等は彼らのモデルを必ずしも点欠陥とはしていない。この構造が軸方向に規則正しく連なった線状構造(有限)なのか、不規則に分布するものか不確かであると述べている。

3.3.3 点欠陥→ワズレー欠陥の機構

後藤及び菊地³²⁾の最近の研究によれば、均一なブロック構造の中に一つの点欠陥が生成すると、ある条件の下で、同欠陥を出発点とする Nb 原子の特定方向への連続的変位(シフト)の伝播によって面状の欠陥つまりワズレー欠陥の形成へと発展する。また Nb₂O_{5-x} の各構造の間の相互変化も同様の協同作用的な Nb 原子のシフトによって

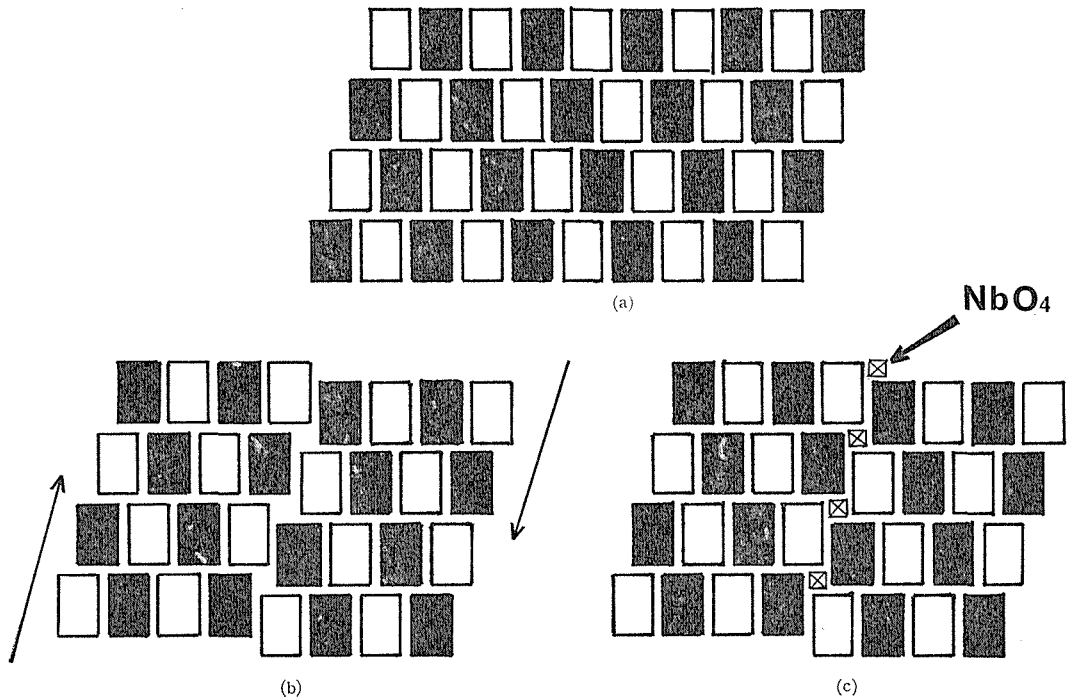


図 40

可能であって、これらの機構は Nb 原子の不規則かつ遠距離移動を必要としない。ブロック構造における構造変化が原子の再配列的機構を必要としないことは、まず J.M. Browne³³⁾ 等によって、 $Nb_{12}O_{29}$ の酸化機構に関連して示唆されたが、後藤等は点状欠陥の生成機構及び構造との関連において詳細な検討を行っている。図40(c)は $Nb_{12}O_{29}$ が一連の酸素四面体配位の Nb 原子を得て、 $Nb_{26}O_{66}$ ワズレー欠陥を形成した構造(図24参照)である。この欠陥生成がもし再配列的機構によって達成されるとすると、まず図40(b)に示したような $Nb_{12}O_{29}$ 構造内の断層運動によって一連の空孔を作り、ついでそれぞれの空孔を NbO_4 四面配位体によって充填せねばならぬ。 NbO_4 の酸素原子の方は雰囲気から供給されるが、Nb 原子のほうは、周囲の構造を乱さない——つまり I-V ペアなど形成しない——とすると遠距離(恐らく結晶表面)からの拡散によって供給されねばならぬ。後藤等によれば、図40に示した $Nb_{26}O_{66}$ ワズレー欠陥生成の第一段階は図41の 1, 2 で示した Nb 原子のシフトによる I.K.G. 欠陥(図35)の形成である。図35の点影を附したブロックは欠陥生成以前の $Nb_{12}O_{29}$ 本来のブロックで、またこの点影のブロックに属する比較的小さな丸印の格子点

は、欠陥生成以前の Nb 原子位置を示している。最初に生成した欠陥(図35の一番上の欠陥)を基点として、隣接する等価点が順次斜め下方に向けて欠陥生成を伝播させて行ったものが図41の構造である。もともとこれら一連の欠陥位置は、ブロック隅角の不安定格子点に相当しており、I.K.G. 欠陥が専らこの格子点に形成されることは前述のとおりである。今これら不安定等価点群の一つに I.K.G. 欠陥が生ずれば、その静電場の変化が隣接等価点に影響を与えてそのポテンシャルを変化させる。つまり一つの欠陥の生成は隣接等価点群の安定度に距離に反比例する度合の変化を与える。もし最初の欠陥の影響が隣接等価点を安定させるように働くならば、第二番目の欠陥はその安定化の影響の及ぶ範囲には生じない。つまり最初の欠陥の影響を全く受けない遠く離れた箇所の等価点に欠陥が生ずるはずで、明らかにこの場合欠陥は均等な不規則分布をとる。逆にもし最初の欠陥がその周囲の等価点を更に不安定にするよう働くなら、第二番目の欠陥はその不安定化を最も強く受けた最近接等価点に形成される。そしてその場合欠陥形成はそのような隣接等価点を結ぶ方向に、協同作用的に続発することになる。

後藤及び菊地は上述のごとき欠陥の周囲に及ぼす静電的影響を以下の方法で概算した。まず $Nb_{12}O_{29}$ を完全なイオン結晶と仮定し、その電荷中和の条件として酸素原子はすべて O^{2-} の状態、Nb 原子は単位胞に含まれる 24 個のうち 4 個が Nb^{4+} 、残り 20 個が Nb^{5+} で、したがって $[Nb_2^{4+} Nb_{10}^{5+} O_{29}^{2-}]$ なる組成であるとする。この Nb^{4+} の構造中の位置は以下述べる理由により図42右図では二重丸印を附した格子点、つまり格子点 2 の位置にあるものとする。図42左図では同じく二重丸印の a, b, c の位置である。 $Nb_{12}O_{29}$ の Nb 原子がすべて均等に平均電荷 +4.833 をとると仮定しての取扱い方も考えられるのでこの場合の計算も後述するが、この仮定は現実性からより遠いものと思われる。Cheetham 等³⁴⁾ の最近の研究によれば、 $Nb_{12}O_{29}$ と同じ構造を持つ $Ti_2^{4+} Nb_{10}^{5+} O_{29}^{2-}$ 中での Ti^{4+} と Nb^{5+} の分布は、これまでの予想⁷⁾ に反し著しい規則性を示し、特に図42右図の格子点 2 における Ti^{4+} の占有率は 40% に達する。これに対し格子点 4 では 4.5%、格子点 1, 3, 5, 6 で

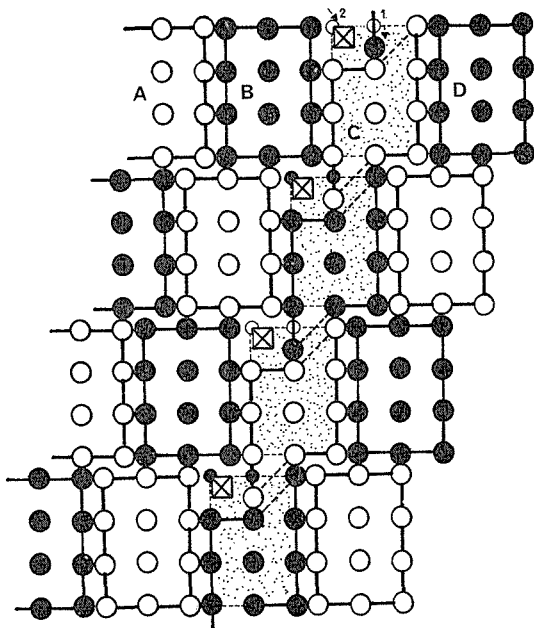


図 41

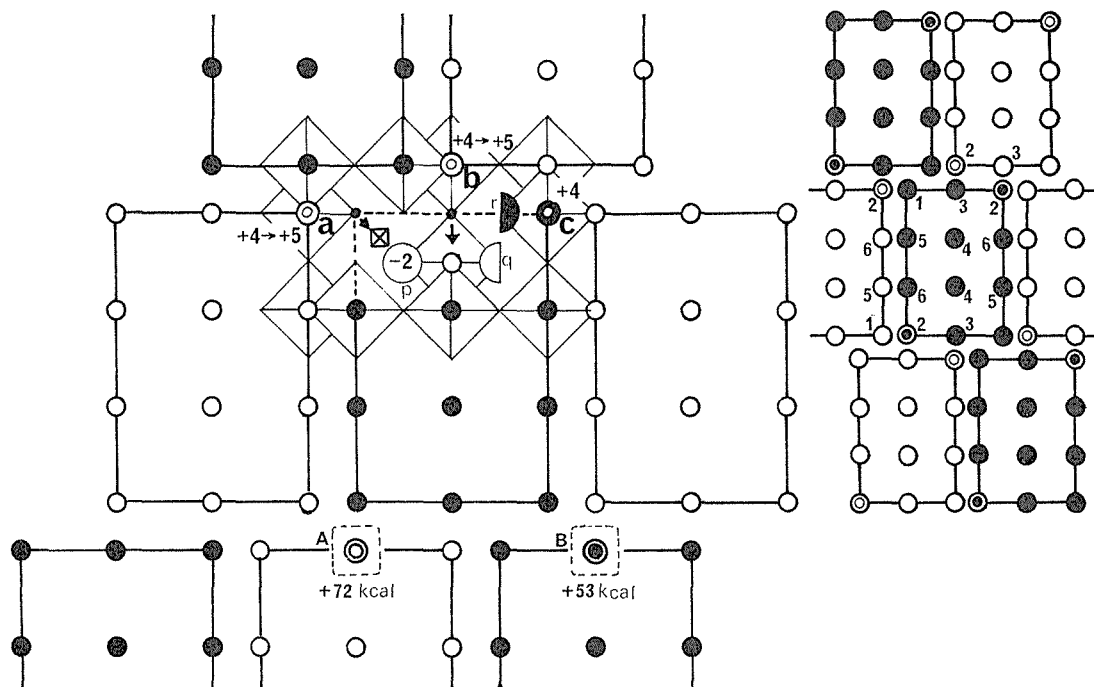


図 42

はそれぞれ15.5, 12.7, 16.8及び10.7%でいずれも均一分布の場合の20%を下廻っている。したがって概算のための仮定として、 Nb^{4+} を格子点2におくことは、より現実に近いと考える。

ところで図42左図では前に掲げた I.K.G. 欠陥のモデル (図35) と若干異なり、新たに附加される酸素原子は、新たにできた酸素四面体配位を完成するために p の位置に加えられるもの一個だけである。これを大きな完全円で示してある。前出の I.K.G. モデルでは図35の q の位置にも酸素原子が加えられ、合計二個の酸素を必要とした。図42の場合 q には酸素の補充は無く、この酸素欠損位置は、もともと構造が所有している r の位置の酸素 (これは欠陥形成に伴って非共有酸素になっている) を共有する形になる。つまり欠陥構造中の二つの非共有酸素位置 q, r を一個の酸素でまかなうわけで、q, r の半円形はその意味を表している。この両位置は占有率 0.5 の酸素イオンで占められているということである。p に加えられた酸素原子のイオン化のために必要な 2 個の電子は同酸素に最も近い a, b 位置の Nb^{4+} から供給さ

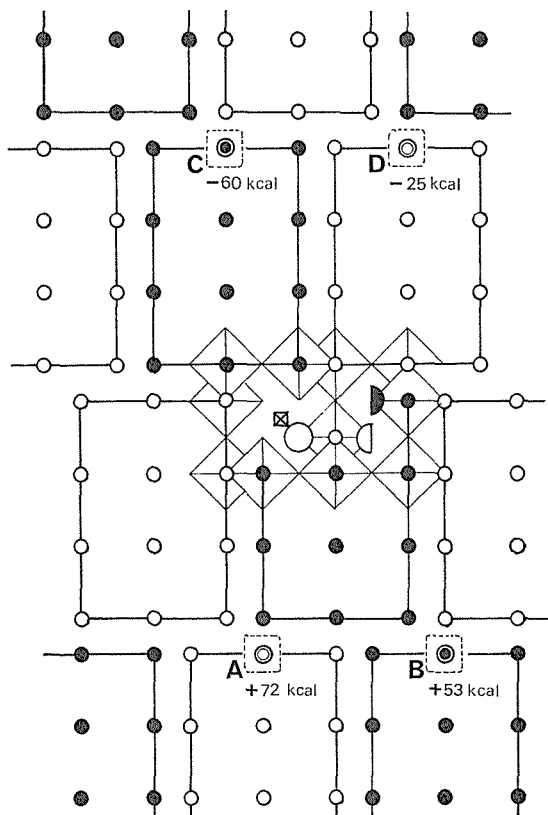


図 43

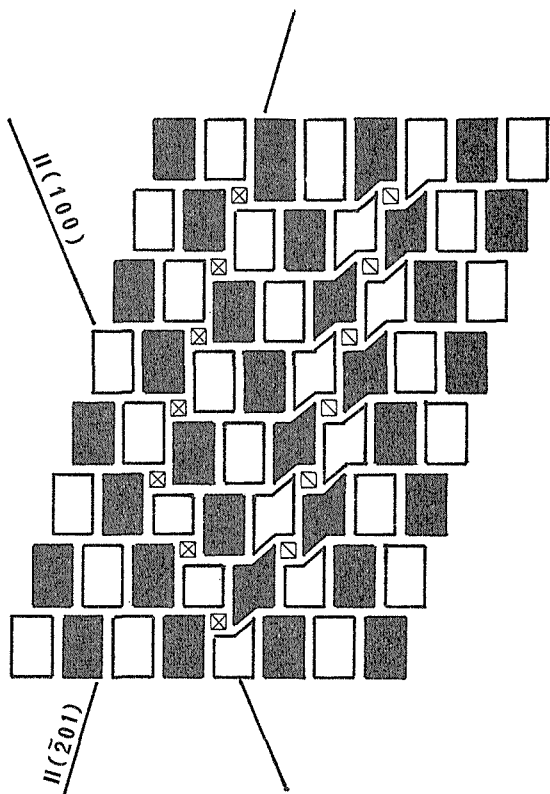


図 44

れると仮定する. 電子を供出した Nb^{4+} は必然的に Nb^{5+} となる. 以上の想定は余りに人為的で実質的意味はないかも知れないが, これはあくまで協同作用の性格と, これに関与すると考えられる量的因子の効果を数字の上で認識するための作業である. 上述の仮定に基づいて計算した欠陥の静電的効果を, 欠陥の上下4個の等価点について示したのが図43である. 欠陥の生成によりA格子点のポテンシャルは+72Kcal 高まり, このサイトは不安定化する. 次いでBサイトが +53Kcal の不安定化を受ける. 逆に上方の等価サイトC, Dは安定化される. このように一つの点欠陥の影響が周囲に均等に働かず方向性を持つことが, 協同作用を起させる基本的な条件であろう. 協同作用は最も不安定化された等価点を結ぶ方向に連続的に欠陥を生成する形で進行するものと考えられる. 図44は Ti をドーブした $Nb_{12}O_{29}$ に実際観察された格子像を複写したものである. Ti をドーブした $Nb_{12}O_{29}$ では酸素四面配位体が図44のように (201) 方向に並んだ $Nb_{26}O_{66}$ ワズレー欠陥は極く普通に見られるが, この図に示す (100) 方向の欠陥の列もまれに認められる. この二つの

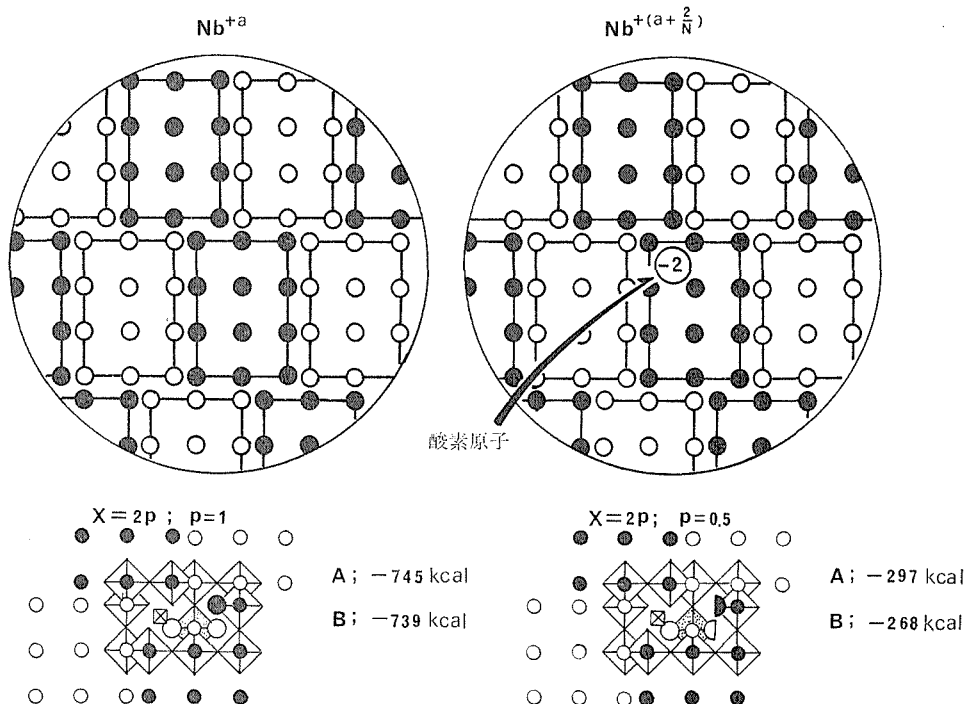


図 45

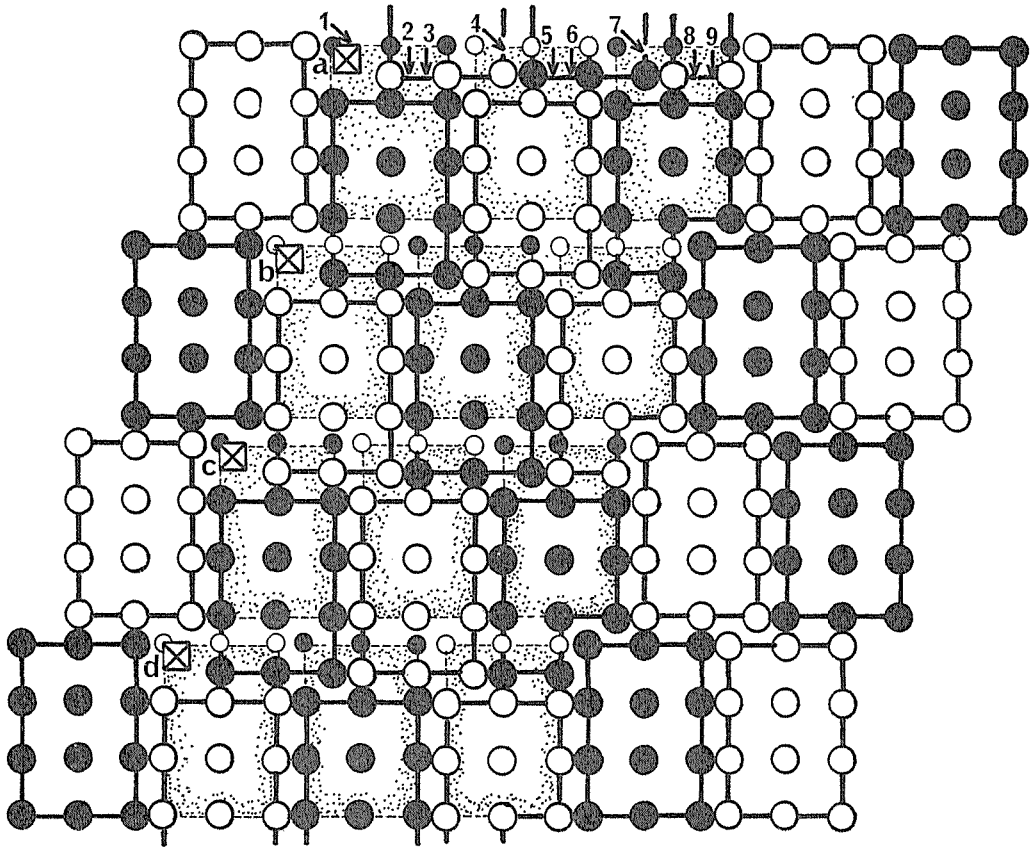


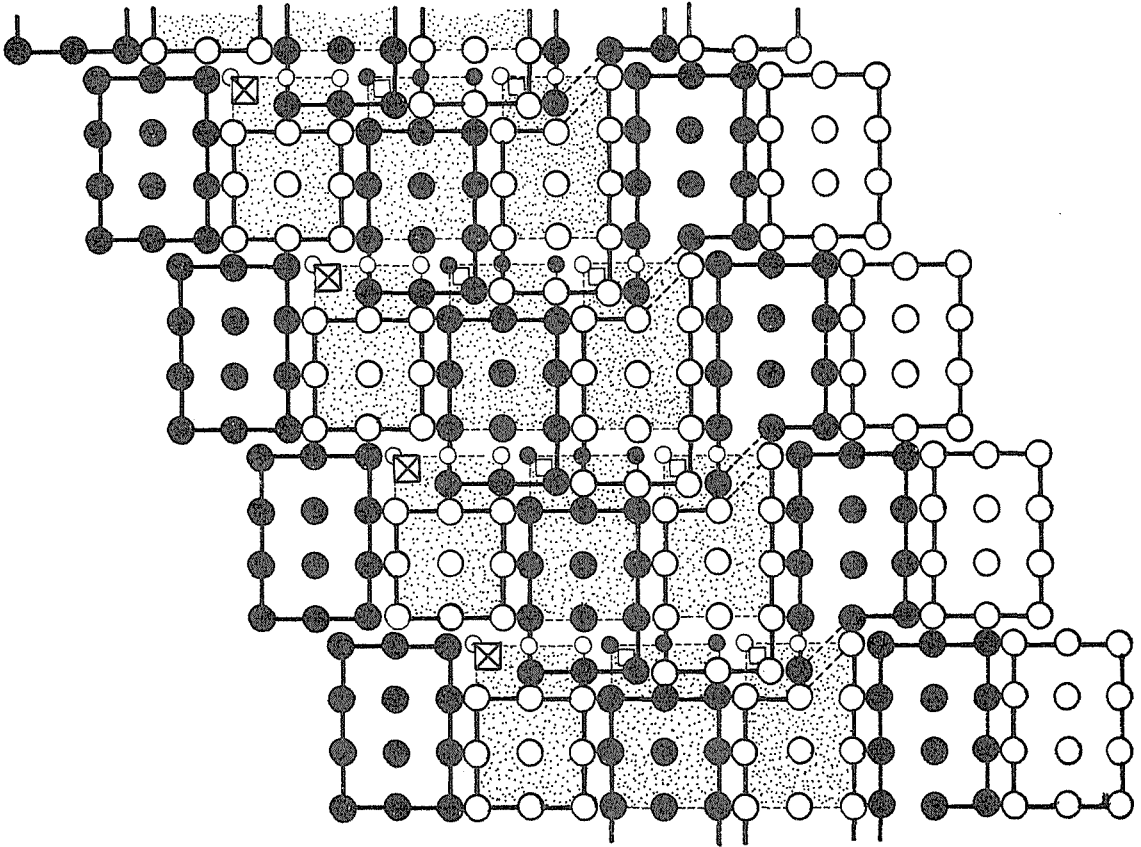
図 46

方向は上述図43の示す方向と一致している。

$Nb_{12}O_{29}$ の中の Nb 原子が均等に平均電荷 +4.833 を取るものとの仮定に基づいた欠陥の静電的影響の概算を図45に示す。この仮定によれば完全な $Nb_{12}O_{29}$ 構造中の Nb 原子はすべて同じ平均電荷 $a = +4.833$ を有し、もし、1 個の酸素が加入して O^{2-} にイオン化する場合、必要な 2 個の電子の供出はすべての Nb の分担するところとなる。したがって著目する構造の一部が N 個の Nb 原子を含むとすると、その部分に 1 個の酸素が加入した場合 Nb の電荷は $\frac{2}{N}$ だけ増して $a + \frac{2}{N}$ となる。 N が十分大きいと $\frac{2}{N} \approx 0$ で、つまり Nb の電荷の実質的増加はないから、欠陥の与える周囲への影響は加入した酸素イオンの静電的影響と欠陥構成のため移動した 2 個の Nb 原子の位置変化による静電的影響の変化の合計である。図45右下には図42における取扱いと同じく、2 個の非共有酸素 q, r の占有率が 0.5 の場合の隣接等価点 A, B のポテンシャル変化を示す (A, B

の位置は図42, 図43に示したとおり)。また図45左下の値は q, r の非共有酸素の占有率が 1.0 の場合、つまり I.K.G. 欠陥モデルと同じ場合の計算値である。両者ともに欠陥周辺の等価サイトは著しく安定化され、したがって欠陥は周辺には新たにできにくいことを示している。

以上二つの両極端の仮定に立った考察を行ったわけであるが、現実の様相は Cheetham³⁴⁾ 等の研究からわかるとおり、より前者の仮定に近いものと思われる。この際問題になる点は、なぜ平衡状態にあると信じられる木村の $Nb_{12}O_{29}$ 試料では、I.K.G. 欠陥は不規則に散在していて、図44のような協同作用による欠陥系へと発展しないのかということである。この解答としてまず考えられることは、 $Nb_{12}O_{29}$ が平衡に存在するような低い酸素分圧下では、図44におけるように濃集した欠陥系の中では酸素イオンの活性度が高過ぎるという推定である。上述の欠陥の及ぼす周囲への影響は等価点の Nb 原子だけについてなされたものであ

図 47 $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ 相から $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$ 相への相変態過程

る。欠陥の生成によって不安定化した隣接 Nb は酸素を取込んで欠陥を作ることにより安定化するが、逆に取込まれた酸素は、このような欠陥が連続的に濃集してくるにつれ隣接酸素同志の負の影響によって不安定化し、 $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ の平衡分圧程度の低酸素圧下では存在し得なくなる。つまり低酸素の下では I.K.G. 欠陥は Nb 原子の事情ではなく、酸素原子側の事情によって分散せざるを得ない。Ti をドーブした $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ の場合は平衡酸素圧が比較的高いから活性度の高い酸素イオンのコンフィギュレーションも可能になるのであろう。 $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ の場合でも、以上の推論から、十分酸素の供給を受けることのできる酸化過程では I.K.G. 欠陥の協同作用的発生が十分可能であろう。 $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ の酸化過程における構造は、 $\text{Nb}_{26}\text{O}_{66}$ ワズレー欠陥以外にも協同作用による Nb 原子の続発的シフトに基づくと思われるパターンが種々見られ、明らかに $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29} \rightleftharpoons \text{Nb}_{22}\text{O}_{54} \rightleftharpoons \text{Nb}_{25}\text{O}_{62} \rightleftharpoons \text{Nb}_{28}\text{O}_{70}$ の構造変化が全く再配列的機構を必要とせず協同

作用による Nb 原子のシフトのみで完成されることを示している。図46は前出の図41に続くもので、 $\text{Nb}_{26}\text{O}_{66}$ 欠陥の生成のための a 軸方向への運動を示す。同じパターンは J.M. Browne³³⁾ 等によっても解析されている。欠陥 a, b, c, d……の生成に伴って、並発あるいは続発的に Nb 原子 1, 2, 3, 4……の協同作用的シフトがそれぞれ欠陥 a, b, c, d……を起点として生ずることを示している。この a 軸方向の運動が遠くまで波及し去ったあと、再び同様の $\text{Nb}_{26}\text{O}_{66}$ の欠陥形成が最初の $\text{Nb}_{26}\text{O}_{66}$ 欠陥から 2 ブロック幅だけ右の等価サイトに生じることによって $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ 構造は $\text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$ (図13) に直接移行も可能である。また $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ から $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$ (図12) への移行は図47に示す運動パターンによって可能である。この場合も a 軸方向への運動は前例を全く同じであるが、I.K.G. 欠陥が $\text{Nb}_{26}\text{O}_{66}$ の場合の $\parallel(201)$ の方向ではなく $\parallel(100)$ の方向に発生する点が異なっている。この $\parallel(100)$ の方向も前出の計算により可能な

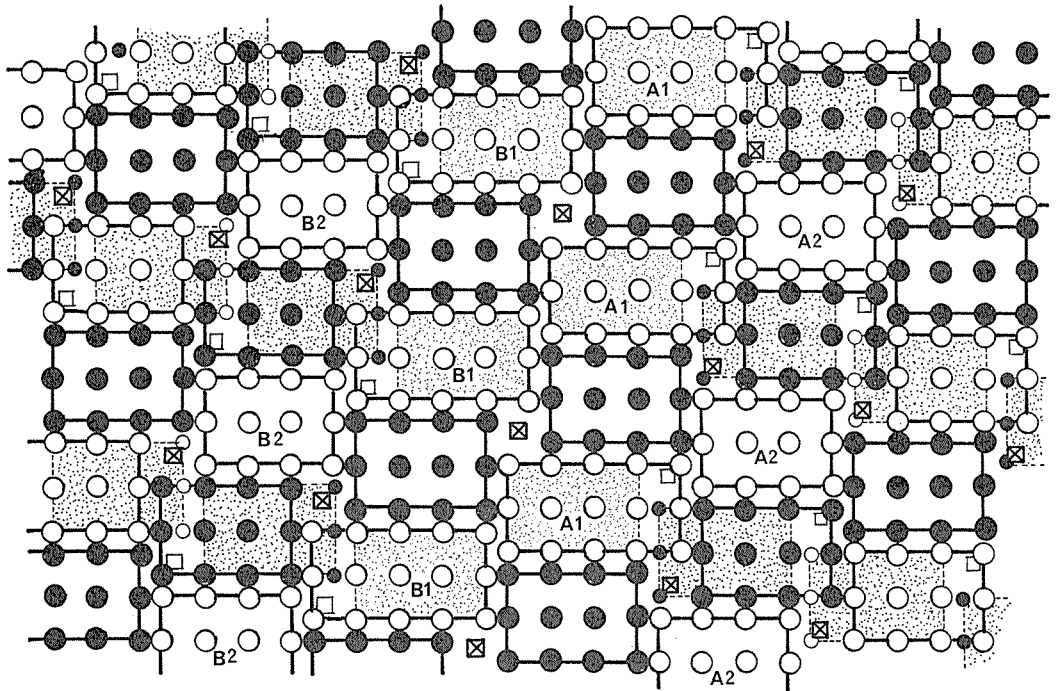


図 48 $Nb_{25}O_{62}$ 相から $Nb_{25}O_{70}$ (H) への相変態過程

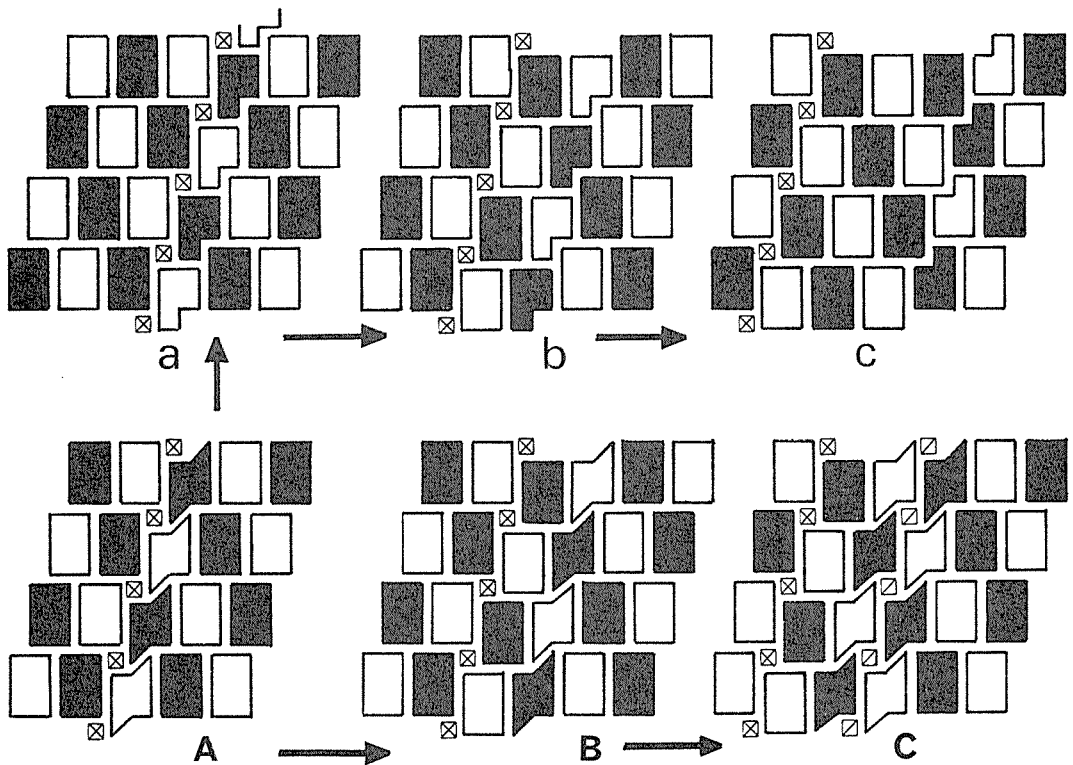


図 49

協同作用運動の方向の一つである(図44参照)。

図48は $Nb_{25}O_{62}$ から $Nb_{28}O_{70}$ への構造の移行を示したものである。この場合も運動の性質は全く前二例と同質で、ただこの例では運動は図48の中央から右方向へ $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow$ 、また左方向へ $B_1 \rightarrow B_2 \rightarrow$ というふうに伝播していき、しかもブロック一つ置きに生じている。このため、点影を附していないブロックでは構造変化の前後に格子点の動きは全くない。このように構造全体の変化が、限られた必要最少限の原子の移動ですむこと、及び移動する原子の移動行程が僅少でかつ均等(すべてのNb原子について 3.4 \AA)であり移動の障壁が低いことが、上述三例の構造変化に共通の特徴で、これらの構造変換が格子点再配列型の構造変化に比し容易かつ迅速に行われることが予想される。

3.3.4 点状欠陥の G.K. モデル³²⁾

上述の協同作用的運動波及のフロントの面は、例えばその運動が a 軸方向のものであれば、図49に示すようにA構造を出発点として $A \rightarrow B \rightarrow C$ 、あるいは $A \rightarrow a \rightarrow b \rightarrow c$ の順序で左から右へ移動して行く。この二つ進行過程は本質的に違わないが、 $A \rightarrow B \rightarrow C$ の過程では運動のフロントに沿って一時的な I.K.G. 欠陥の形成をもたらす。図49に□印で示したのがそれであって、フロントは常にこの I.K.G. 欠陥を新たに形成しつつ前進し、あとにとり残された欠陥は必然的に消滅する。図50

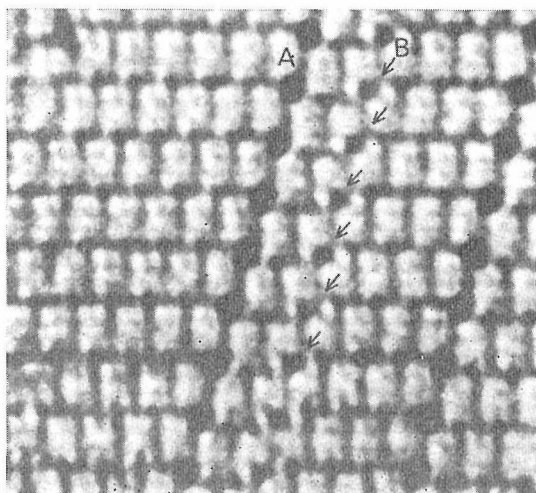


図 50

はこの部分に相当する格子像で、矢印を附した一連の欠陥がフロントの一時的欠陥、Aの強いコントラストの欠陥群が出発点である。この両欠陥の著しいコントラストの差異について、後藤及び菊地はこれを両者の構造上の差によるものではなく、それぞれの欠陥の b 軸方向(紙面に垂直な方向)における積重ねの厚さの相違に起因するものと推定している。欠陥形成の伝播は当然 b 軸方向にも進行しており、その意味で、より早く出発したA欠陥は既に試料を貫通し終っても、B欠陥はいまだ途中までで、その下になお旧構造を残す可能性が高い。かかる周期性の断続がB欠陥の弱いコ

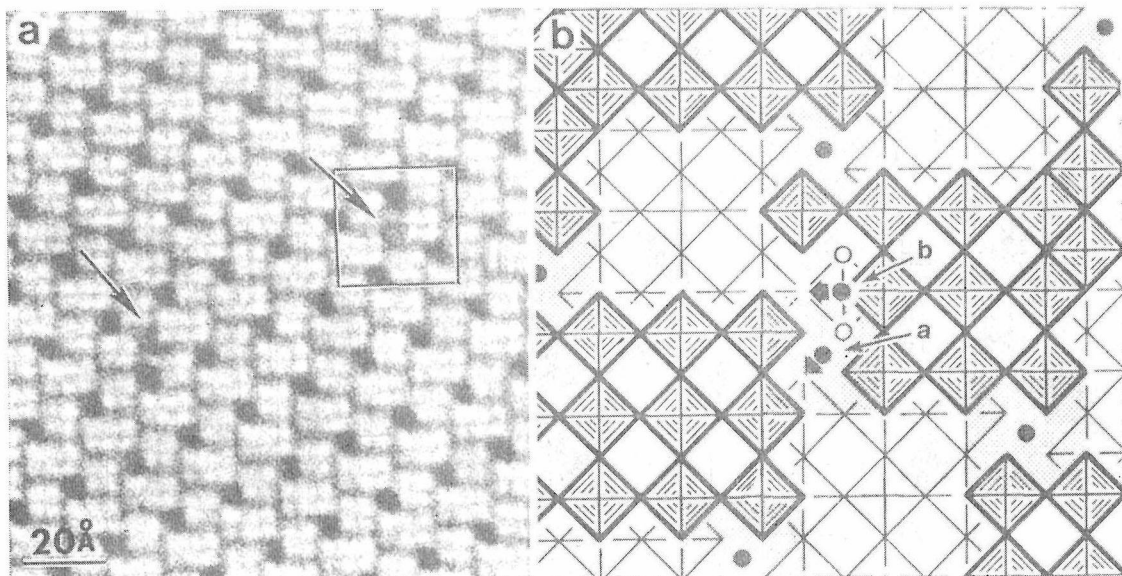


図 51

ントラストの原因であるとする解釈である。特に運動波及の b 軸方向への波及速度が a 軸方向への速度よりかなり速い場合には起り得る現象であろう。この解釈の正当性を支持するものとして後藤は図51の格子像を挙げている。この図51は先に飯島、木村及び後藤²⁸⁾ が、 $Nb_{22}O_{25}$ 中に存在する I.K.G. 欠陥 (酸素過剰型欠陥) として図51(b)の構造を与えたものである。しかし、この格子像を得た試料は木村の平衡実験²¹⁾ に用いられたものであり、かつ $Nb_{22}O_{54}$ はその平衡組成が還元側にずれている点を考えると、酸素過剰型の I.K.G. 欠陥を含むことは疑問がある。この点を考慮した後藤等の新しい修正によると、この格子像は図51(b)に示すような I.K.G. 欠陥とするより、むしろ図52(c)のごとき中性の欠陥であるとされる。つまりこの $Nb_{22}O_{54}$ 構造はその内部に図中の点影を付したブロックの構造—— 3×3 ブロックと 3×4 ブロックを入れ替えたような構造——をかかなりの層厚で残しており、その a で示した酸素四面体位置が図51(a)の矢印の格子点に相当するものと推定する。図52(c)のような構造の変換は協同作用的に容易に遂げられるし、またこれによって組成は全く変化を受けない。後藤等はこの種の欠陥を化学量論的

(Stoichiometric) な欠陥と呼ぶことを提唱した。更に後藤等は Nb_2O_{5-x} 構造中のワズレー欠陥の生成や各相の間の構造転換がいずれも協同作用的運動だけで可能で、再配列的機構を含まないと信じられることから、点欠陥もまた同じ機構で形成されるはずで、逆に再配列的機構を必要とする欠陥構造は実在性が薄いことを指摘した。要約するとブロック構造中の点欠陥は1個あるいは2個程度の少数の Nb 原子の変位 (協同作用運動の過程での 3.4\AA の変位と同じもの) によって形成される。また欠陥の組成は欠陥中に他から Nb 原子を取込んだり、あるいは放出するのではなく、多くの場合原子の変位 (シフト) によって生ずる非共有酸素の数とその占有確率に從属する。例えば、図52(a)は既にしばしば論じている I.K.G. 欠陥であるが、この欠陥は q , r の2個の非共有酸素を含み、 $X = 2p$ で表されるものとする。Xは欠陥の形成に伴う酸素の増減量、 p は非共有酸素のそれぞれの格子点に対する占拠確率である。もし q , r の酸素原子が統計的に他の共有性酸素と同じ占拠確率でおのおのの位置に固着する場合は $p = 1$ 、したがって $X = 2$ となり欠陥は2個の酸素を過剰に持つことになる。これが飯島、木村及び後藤の

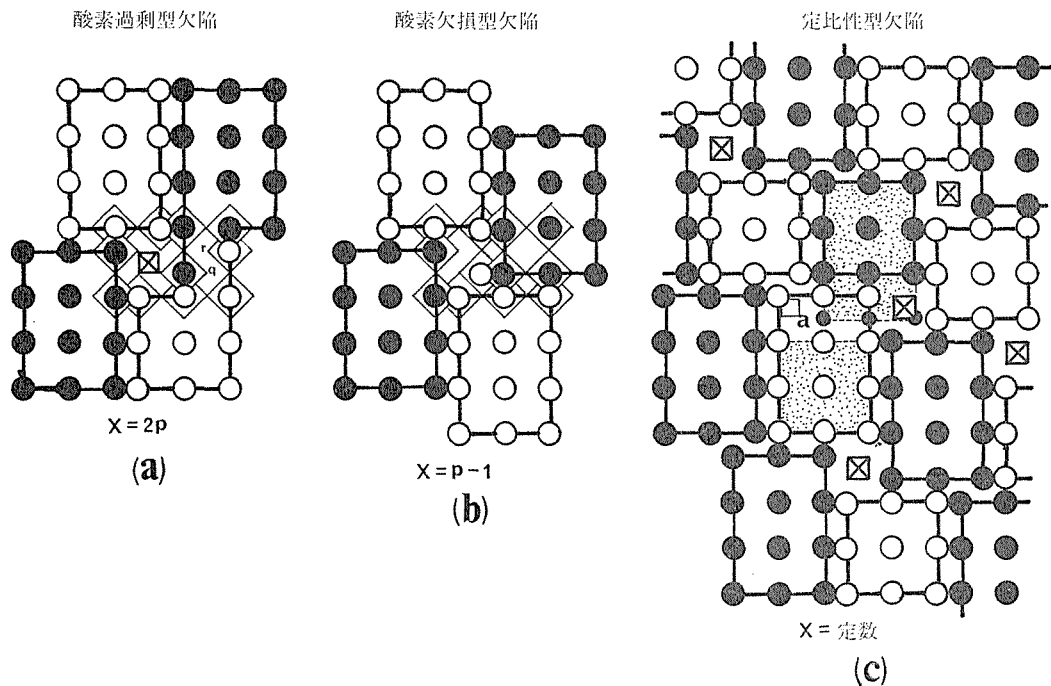


図 52

“両性”型欠陥

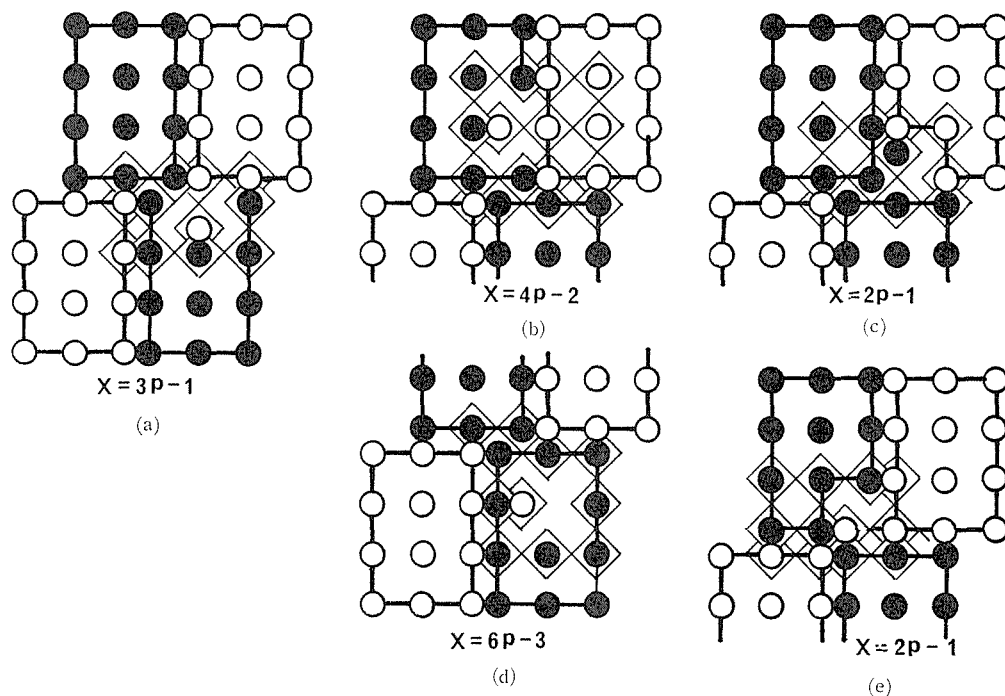


図 53

N型Nb₂O₅中の(4P-2)型欠陥

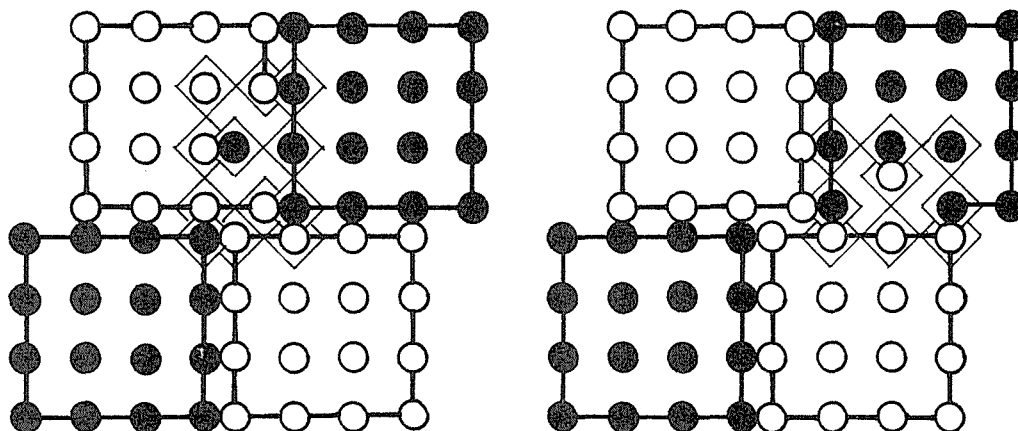


図 54

提唱した I.K.G. モデルの原形である。前項においてこの欠陥の周囲に及ぼす静電気的影響を計算した際には $p = 0.5$ の仮定を採用した。I.K.G. 欠陥の実際の p の値は不明であるが、いかに低い酸

素分圧下においても $p > 0$ であることは確実で、したがって I.K.G. 欠陥は真性の酸素過剰型欠陥である。図52(b)は Nb 原子が酸素四面体の中心からシフトして隣りの酸素八面体の中に移った構造

である。これは図46, 47, 48の協同作用的運動に常に含まれる基本的過程の一つであって、この欠陥構造は1個の非共有酸素を含み $X = p - 1$ で表される。 $p \leq 1$ によって X は常に負になり、したがってこの欠陥は真性の酸素欠損型欠陥といえる。

図53に示す種々の欠陥もまた Nb原子の 3.4\AA シフトによって得られる構造ばかりである。明らかに、 $X = 6p - 3$ のような非共有性の酸素を多く含む構造及び図53(e)のような M-型の原子配置を持つ構造は不安定で実在性に乏しいと考えられる。これら一群の欠陥の特徴は $p \leq 1$ の範囲で X が正にも負にもなり得る点である。つまり、酸素分圧や温度の変化に応じ酸素過剰型にも欠損型にもなり得るわけで、両性欠陥と呼ぶことにする。これらの両性欠陥のある種が実際に存在し、かつ構造変化の原点として働いていることを推定させる興味ある観察を次に示す。まず $3 \times 4 \times \infty$ や $3 \times 5 \times \infty$ など両辺異長のブロックからなる構造では、図53のすべての場合 Nb 原子のシフトは長辺に平行な方向か、あるいは短辺に平行な方向かのいずれか一方だけに可能で、両方向に同じ確率でシフトすることがない事実注目すべきである。ところが $4 \times 4 \times \infty$ ブロックからなる構造では、例

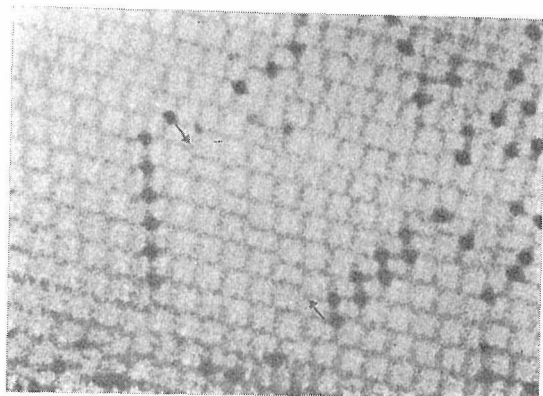


図 55(a)

えば図53(b)のような場合は両方向に全く等しい確率でシフトできることになる。図54にこれを示す。この種の欠陥が構造変化の出発点となる場合、 $4 \times 4 \times \infty$ ブロックは紙面の左右、及び上下の両方向に等しい確率でスライドできるため、結果として各ブロックは原位置から斜方に位置をずらすことができる。これは既述の $3 \times 4 \times \infty$ ブロックからなる構造変化では、 $3 \times 4 \times \infty$ は常に紙面の上下方向つまりブロックの長辺方向にしかずれることができなかったのと大きな相違である。

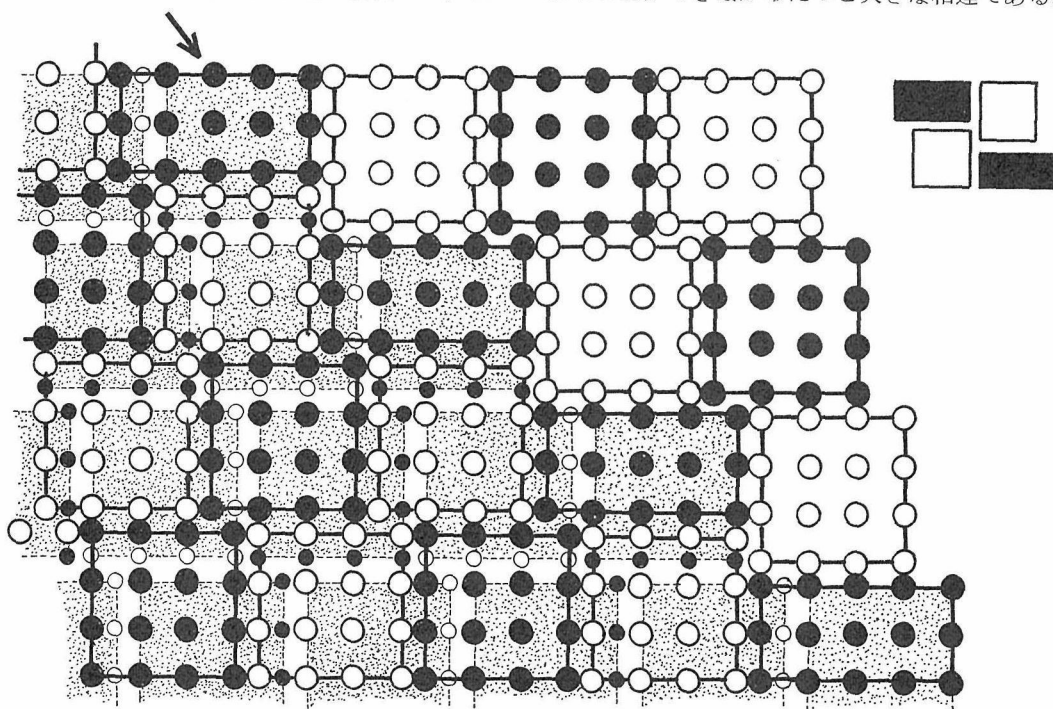


図 55(b)

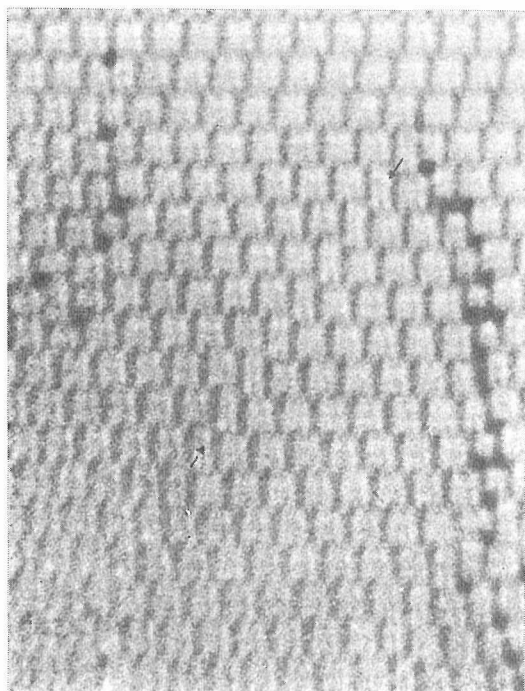


図 56(a)

図55(a)は $4 \times 4 \times \infty$ ブロックからなる N-型 Nb_2O の構造中に見られる $3 \times 5 \times \infty$ ブロックのワズレー欠陥 ($\text{Nb}_{15}\text{O}_{37}$ ワズレー欠陥) であるが、これは図55(b)のごとき協同作用によるブロックのずれによって形成されるもので、旧ブロックと新ブロックの間に斜方向のずれが起った結果になっている。また図56(a)は同じ N- Nb_2O_5 試料に観察される別の方向の $3 \times 5 \times \infty$ ブロック欠陥である。これは $4 \times 4 \times \infty$ が図56(b)のような偏位をすることによって生ずる。これも図55の場合と同じ斜め方向の偏位である。

以上の観察から $4 \times 4 \times \infty$ ブロックの構造では $X=4p-2$ のような欠陥が構造変化の基点になる場合があり得ることが推定される。この推定を裏付けるもう一つの証拠は N-型 Nb_2O_5 の H- Nb_2O_5 ($\text{Nb}_{28}\text{O}_{70}$) への転移過程にしばしば見られる著しい不規則構造である。この不規則構造は図57に示すように、 $4 \times 4 \times \infty$ ブロックからなる N-型構造のドメインの間を種々の寸法の $3 \times n \times \infty$ ブロック ($n=3\sim 6$) が極めて無秩序に埋めたもの

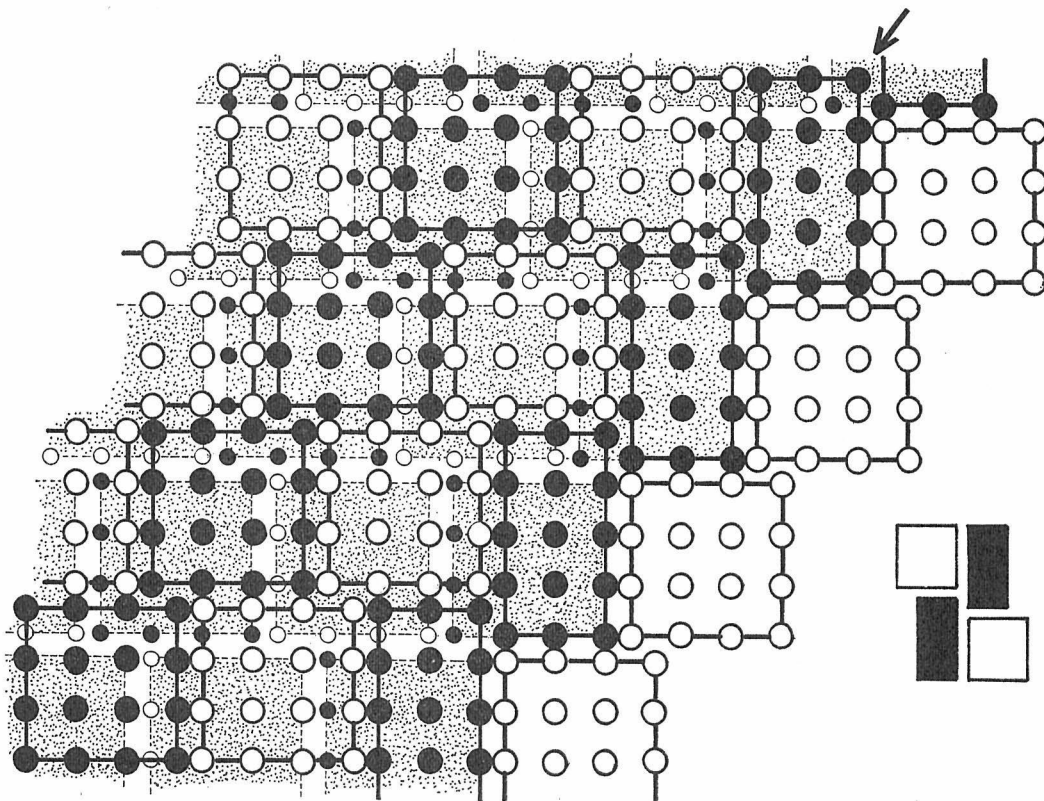


図 56(b)

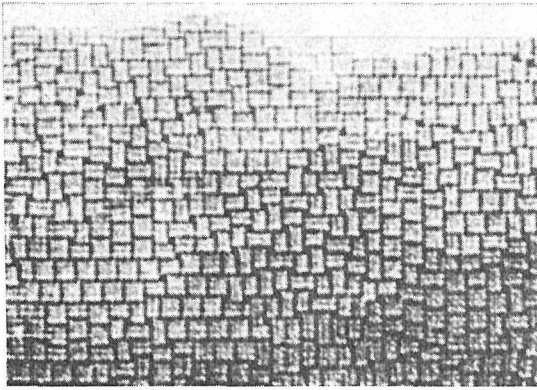


図 57

であって、はなはだ興味ある事実はこのような試料のX線回折パターンが、ほぼ正確に $M-Nb_2O_5$ のパターンといわれているものに一致する点である(この点に関しては次章で述べる)。転移過程では構造変化が結晶内の多くの基点(点欠陥)から並発し、したがって協同作業的運動のフロントがぶつかり合うはずである。この際明らかに、ブロック偏位が上下(紙面に関して)だけに限定される $3 \times n \times \infty$ ブロック構造に比し複雑なフロント同志の干渉模様が、 $4 \times 4 \times \infty$ ブロック構造の場合に期待できる。すなわち、図57の無秩序な構造は

$4 \times 4 \times \infty$ ブロックが構造変化に際して斜め方向の偏位が可能であるという特性に関係づけることができる。 $3 \times n \times \infty$ ブロック、例えば $3 \times 4 \times \infty$ の場合にはフロントの干渉は比較的簡単なパターンを生ずる。図58はその一例で、二つの $Nb_{26}O_{66}$ ワズレー欠陥を基点とした a 軸方向への協同作用的シフトの前縁がぶつかり合って生ずるパターンで、Ti をドーブした $Nb_{12}O_{29}$ に実際観察された格子像の複写である。

格子像観察の詳細化に従って、今後更に多くの欠陥構造に関する知見が集積されるであろう。堀内及び村松³⁵⁾ は超高压(1000kV)電顕を用いて極めて解像のよい格子像を得ており、今後の発展が期待される。

3.3.5 酸素点欠陥

前項までに論じてきた諸欠陥は、いずれも電子顕微鏡下での格子像観察によってとらえられる種々の異状パターンに基づいてその構造が推定されたものである。したがってその構造はすべて Nb 原子の原位置からの移動(Anderson モデル, 飯島モデル)やシフト(I.K.G. モデル, G.K. モデル)を伴うものである。逆に、Nb 原子の移動やずれを伴わない構造を持つ欠陥は格子像にコント

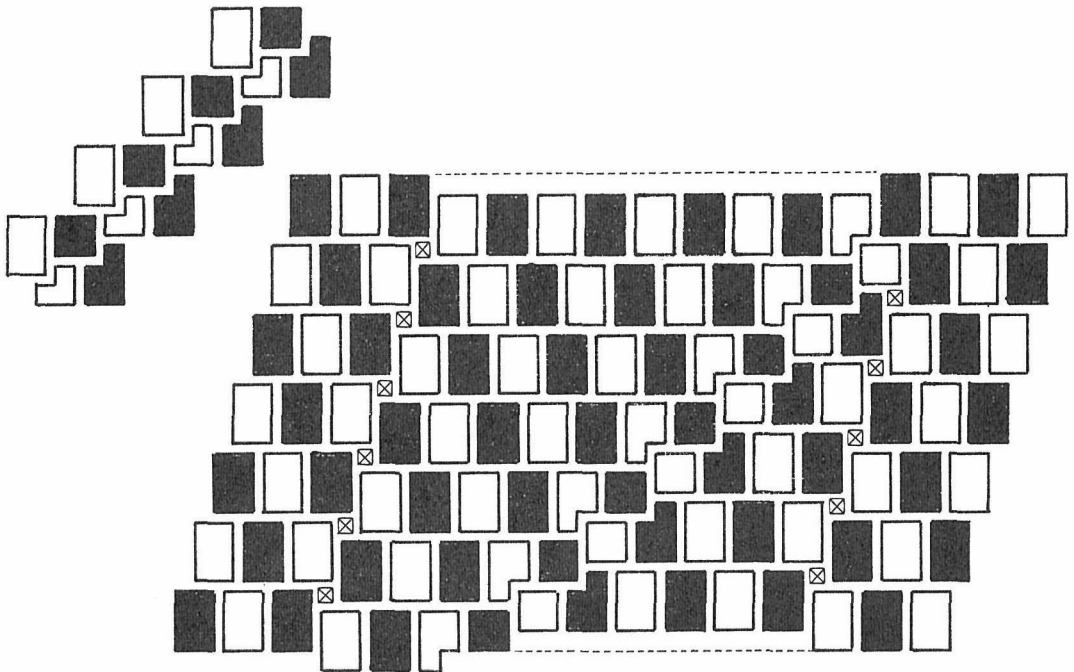
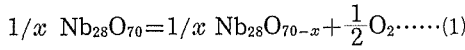


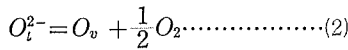
図 58

ラスを生ずることができないから、前述の方法では検討することができない。酸素がその格子位置から単独に抜出して作る酸素点欠陥は正にこの種の欠陥であって、これには古典的な Kröger 流の取扱い³⁶⁾を欠くことはできない。

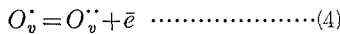
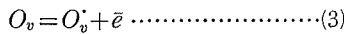
H-Nb₂O₅(=Nb₂₈O₇₀) から酸素が抜け出す反応を、



で表す。もし上式の組成のずれ x が酸素点欠陥によるものとする、



となる。ここで O_i^{2-} は構造の正規の格子位置の酸素イオン、 O_v は2個の電子を捕えた酸素欠損点 (Oxygen vacancy) を表す。捕えられた2個の電子は次式(3)、式(4)に従って励起される。



ここで O_v^{\cdot} は+1の電荷を持った酸素欠損点、 $\text{O}_v^{2\cdot}$ は+2にイオン化した欠損点を指す。これらの反応に質量作用の法則を適用すると、

$$K_1 = [\text{O}_v] P \text{O}_2^{\frac{1}{2}} \dots (5)$$

$$K_2 [\text{O}_v] = [\text{O}_v^{\cdot}] [\bar{e}] \dots (6)$$

$$K_3 [\text{O}_v^{\cdot}] = [\text{O}_v^{2\cdot}] [\bar{e}] \dots (7)$$

となる。

もし上式(4)の反応、すなわち酸素欠損点の第二次イオン化が全く生起せず、式(3)の第一次イオン化が生じている場合には式(5)と式(6)を組合せて、

$$[\bar{e}] = [\text{O}_v^{\cdot}] = (K_1 K_2)^{\frac{1}{2}} P \text{O}_2^{-\frac{1}{4}} \dots (8)$$

及び $[\text{O}_v]_{\text{total}} = [\text{O}_v] + [\text{O}_v^{\cdot}] \dots (9)$

を得る。この反応が完全に進んですべての酸素点欠損が+1にイオン化した状態が Greener³⁷⁾等の提唱する欠陥モデルであって、その場合には特に、

$$[\text{O}_v]_{\text{total}} = [\text{O}_v^{\cdot}] = [\bar{e}] = (K_1 K_2)^{\frac{1}{2}} P \text{O}_2^{-\frac{1}{4}} \dots (10)$$

が成立つ。Greener等の試料が、実際にこのような第一次イオン化の完了した状態にあったのか、あるいは欠陥の一部しか帯電していない場合も許容する式(9)の状態であったのかを確かめる方法はない。Greenerによる電気伝導の測定値 $10^{-3} \sim 10^{-6}$

表 6

log P O ₂	Nb/O	log [O _v [·]]	log [Nb ⁴⁺] [*]	log K ₁ K ₂
(Nb ₂₂ O _{54-x} , 1300°C)				
-12.08	2.446	-2.458	-0.967	**
-12.08	2.448	-2.574	-0.983	**
-12.02	2.448	-2.574	-0.983	**
-12.02	2.449	-2.646	-0.991	-9.58
-11.84	2.450	-2.732	-1.000	-9.65
-11.67	2.451	-2.840	-1.009	-9.68
-11.67	2.452	-2.984	-1.018	**
(Nb ₂₂ O _{54-x} , 1400°C)				
-10.83	2.444	-2.367	-0.951	**
-10.78	2.441	-2.258	-0.928	**
-10.74	2.446	-2.458	-0.967	**
-10.66	2.446	-2.458	-0.967	**
-10.66	2.445	-2.410	-0.959	**
-10.51	2.449	-2.646	-0.991	-8.89
-10.35	2.450	-2.732	-1.000	-8.91
-10.21	2.451	-2.840	-1.009	-8.95
-10.06	2.451	-2.840	-1.009	-8.88
-10.06	2.452	-2.984	-1.018	**
-10.00	2.451	-2.840	-1.018	-8.86
(Nb ₂₅ O _{62-x} , 1300°C)				
-10.98	2.464	-2.190	-1.143	**
-10.94	2.467	-2.280	-1.180	-8.93
-10.94	2.469	-2.353	-1.208	-9.03
-10.84	2.468	-2.315	-1.194	-8.93
-10.46	2.472	-2.491	-1.252	-8.97
-9.92	2.475	-2.695	-1.301	-8.96
-9.86	2.475	-2.695	-1.301	-8.93
(Nb ₂₅ O _{62-x} , 1400°C)				
-9.48	2.469	-2.353	-1.208	-8.03
-9.30	2.471	-2.440	-1.237	-8.33
-9.30	2.473	-2.549	-1.268	-8.47
-9.13	2.473	-2.549	-1.268	-8.38
-8.91	2.473	-2.549	-1.268	-8.27
-8.91	2.472	-2.491	-1.252	-8.20
-8.72	2.474	-2.616	-1.284	-8.26
-8.72	2.475	-2.695	-1.301	-8.36
-8.64	2.477	-2.917	-1.337	**
-8.55	2.477	-2.917	-1.337	**
(Nb ₂₈ O _{70-x} , 1485°C) ^{***}				
-6.911	2.4902	-2.407	-1.708	-7.57
-6.008	2.4926	-2.529	-1.830	-7.36
-5.266	2.4953	-2.726	-2.027	-7.39
-4.443	2.4966	-2.866	-2.167	-7.25
-3.825	2.4978	-3.056	-2.357	-7.33
-2.782	2.4987	-3.284	-2.585	-7.26

* [Nb⁴⁺]の値は Nb⁴⁺ = 2x (ただし x は Nb₂₂O_{54-x}, Nb₂₅O_{62-x} 及び Nb₂₈O_{70-x} の x に相当する) として計算した。

** 二相領域にある試料と考えられる。

*** 木村の未発表データ。

/ohm·cm は極く大抵みな計算で $10^{13} \sim 10^{16}/\text{cc}$ の自由電子密度に相当する。式(8)に従って電子密度は O_v^{\cdot} 密度に等しいからGreenerの試料は、その電気伝導度から見て $10^{13} \sim 10^{16}/\text{cc}$ の O_v^{\cdot} 欠陥を含むと推定される。この程度のわずかな欠陥量は勿論重量測定で検知可能な量ではない。Greenerが観測した $[\bar{e}] \propto P_{O_2}^{-1/4}$ の関係は、 $\text{Nb}_{28}\text{O}_{70}$ の酸素欠陥点には O_v^{\cdot} の状態のものを含み、同時に O_v^{\cdot} 状態のものを全く含まないことを示すだけで、決して式(10)の関係、つまりすべての酸素欠陥点が O_v^{\cdot} の状態にあるとする結論まで導くものではない。だから重量分析によって $[O_v^{\cdot}]_{\text{total}}$ を測り、 $[O_v^{\cdot}]_{\text{total}}$ と $[O_v^{\cdot}]$ を較べることによってはじめてGreener試料が式(9)の状態にあるのか、式(10)の状態かわかるわけである。しかしGreenerの試料の $[O_v^{\cdot}]$ が上述の程度のものである点から、かりにそれが O_v^{\cdot} に比し $\times 10^2$ 程度の O_v を含む場合ですら、なお重量測定の可能な領域の試料ではない。Greenerの試料について事実式(10)が成立しているか

否か検討する方法がないと上で述べたのはこの意味である。

次にもしすべての酸素欠陥点が+2にイオン化した O_v^{\cdot} の状態になった場合、つまり式(7)の完了した状態は、Kofstad及びAnderson³⁸⁾の提唱したモデルに相当するもので、この場合には、

$$[O_v^{\cdot}]_{\text{total}} = [O_v^{\cdot}] = \left(\frac{1}{4} K_1 K_2 K_3\right)^{1/3} P_{O_2}^{-1/6} \dots (11)$$

が成立する。Kofstad等は上式の関係が成立することを、 P_{O_2} の変化に伴う試料の重量変化、すなわち $[O_v^{\cdot}]_{\text{total}}$ の変化の直接測定によって確めた。Kofstad等の実験が上述のGreener等のそれに比し極めて高温かつ還元的条件を採用しているのは、測定可能な重量変化を得るためやむを得ないわけである。しかし、Kofstad等が $\text{Nb}_{28}\text{O}_{70}$ の重量変化を測定した P_{O_2} の範囲、 $10^{-7} \sim 10^{-12}$ atm(1, 300°C)は明らかに $\text{Nb}_{28}\text{O}_{70}$ の安定 P_{O_2} 域を越えており、もし重量測定が平衡状態で測られたものなら、試料は $\text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$ や $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$ の状態にまで変化していたはずである。これらの構造変化に

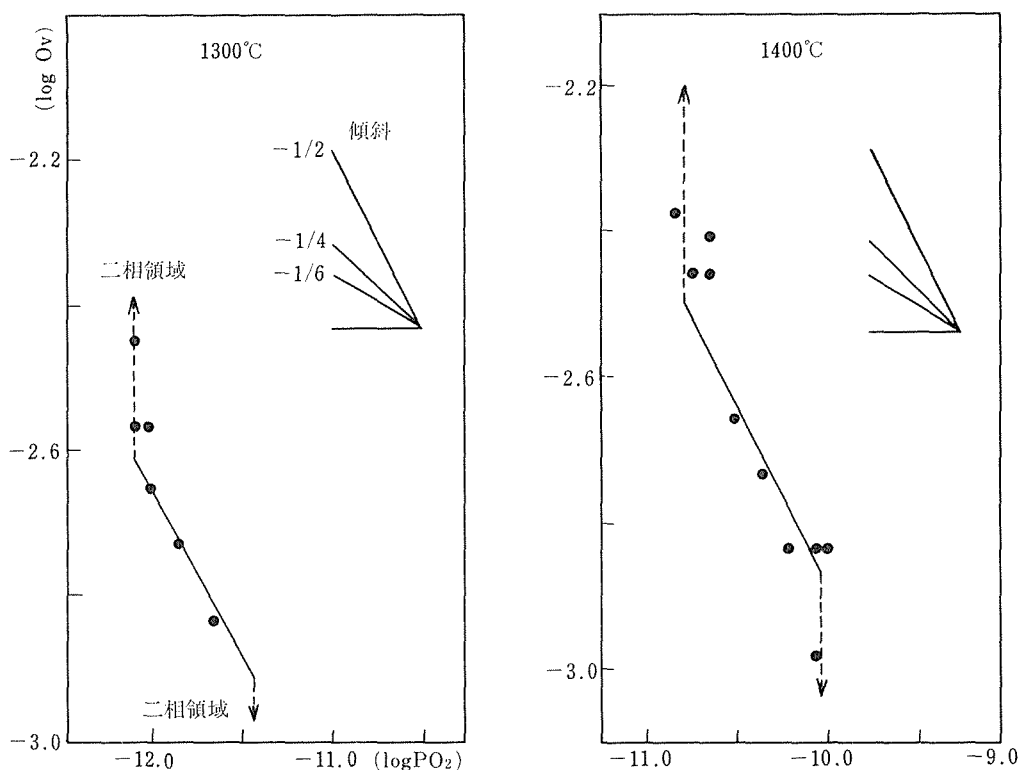


図 59 $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54-x}$ における $[O_v^{\cdot}]_{\text{total}}$ と P_{O_2} の関係

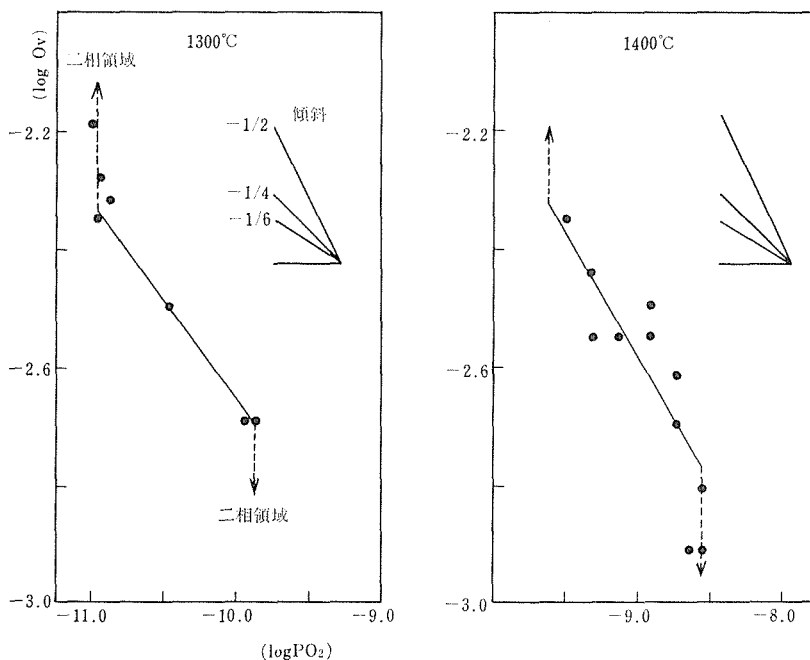


図 60 $Nb_{25}O_{62-x}$ における $[O_v]_{total}$ と Po_2 の関係

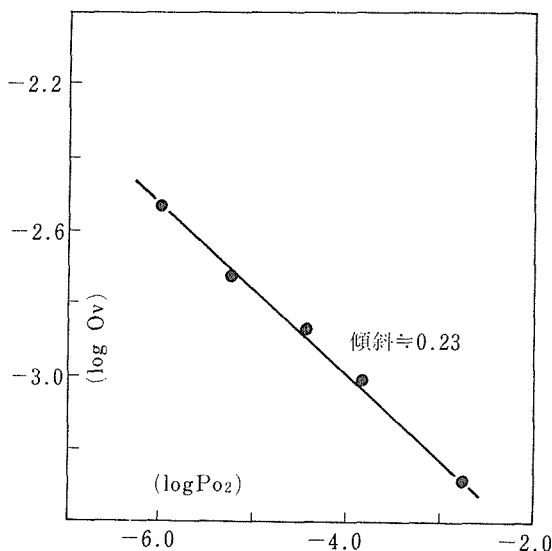


図 61 $Nb_{28}O_{70-x}$ における $[O_x]_{total}$ Po_2 ととの関係

は当然それぞれの構造のシー・パターンの変化に対応した重量変化があるので、測定された重量減をすべて $Nb_{28}O_{70}$ 中の酸素欠損点の増減に関係づけるのは不合理である。 Nb_2O_{5-x} ホモガス系の認識の確立していなかった1964年以前³⁾の研究にはこの種の不確かさは避けられない。また Po_2

や温度を連続的に変化させて重量を測定する実験において、どの程度試料の平衡が達成されたかについても疑問がある。菊地及び後藤³⁹⁾は木村²¹⁾の平衡実験データを用い、 $Nb_{22}O_{54-x}$ 、 $Nb_{25}O_{62-x}$ 、 $Nb_{28}O_{70-x}$ のそれぞれについて $[O_v]_{total}$ と Po_2 の関係の検討を行った。種々の異なる Po_2 に対応する $[O_v]_{total}$ は表6に掲げたとおりで、これは理想組成を NbO_x 、不定比組成を NbO_Y とすると $[O_v]_{total} = (X - Y) / X$ で与えられる。 $[O_v]_{total}$ と Po_2 の相関関係を図59、図60及び図61に示す。

これらの図に見るとおり、 $Nb_{22}O_{54-x}$ 及び $Nb_{25}O_{62-x}$ では重量変化は $Po_2^{-1/2}$ に比例し、

$$[O_v]_{total} \propto Po_2^{-1/2} \dots \dots \dots (12)$$

が成立すること示している。また $Nb_{28}O_{70-x}$ ではプロットは $-1/4$ の勾配を示し

$$[O_v]_{total} \propto Po_2^{-1/4} \dots \dots \dots (13)$$

が成立することがわかる。これらの結果を既述の諸式と比較すると、式(12)は式(2)及び式(5)に一致し、 $Nb_{22}O_{54-x}$ 及び $Nb_{25}O_{62-x}$ の酸素欠損点はすべて電気的に中和した状態つまり2個の電子をトラップした状態であり、また式(13)は式(10)に一致しているから、 $Nb_{28}O_{70}$ の酸素欠損点はすべて O_v'

の状態にあるという結論にならざるを得ない。しかしこの結論、特に前者の $Nb_{22}O_{54}$ と $Nb_{25}O_{62}$ のモデルに関する結論は容認し難いものである。Greener 等³⁷⁾によれば、酸素欠損点の第一次イオン化のために要するエネルギーは約 $0.15eV$ と見積もられている。これは木村の平衡実験の温度 $1,300\sim 1,400^\circ C$ の熱エネルギーにはほぼ等しい。だからこのような高温での酸素欠損点の多くは当然 O_v^\cdot の状態になっているはずだからである。

Greener や Kofstad の取扱いは O_v^\cdot , $O_v^{\cdot\cdot}$, $O_v^{\cdot\cdot}$ 及び \bar{e} だけが反応に関与する化学種であって Nb^{4+} はこれに含まれていない。しかし菊地らは酸素欠損点から解放された自由電子の一部は Nb^{5+} の価電子帯に再捕獲されてこれを Nb^{4+} に変えるであろうと推察した。これが事実なら $[O_v^\cdot]_{total}$ の Po_2 従属性は当然前述の取扱いの場合と異なったものになるであろう。

まず最初に、 Nb_2O_{5-x} の酸素欠損点がすべて +1 にイオン化した O_v^\cdot の状態にあると仮定すると、 $[O_v^\cdot]_{total} = [O_v^\cdot]$ であるから、

$$O_i^{2-} = O_v^\cdot + \bar{e} + \frac{1}{2}O_2 \dots\dots\dots(14)$$

と表せる。また Nb^{4+} の生成を考慮すると

$$\bar{e} + Nb^{5+} = Nb^{4+} \dots\dots\dots(15)$$

となる。これらに質量作用の法則を適用して

$$K_1 = [O_v^\cdot] [\bar{e}] Po_2^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(16)$$

$$[\bar{e}] K_2 = [Nb^{4+}] \dots\dots\dots(17)$$

$$K_1 K_2 = [O_v^\cdot] [Nb^{4+}] Po_2^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(18)$$

を得る。ここで注意すべきことは、 $Nb_{28}O_{70}$ では理想組成に Nb^{4+} は含まれておらず、 Nb^{4+} は専ら欠陥生成に伴って生ずるだけだが、 $Nb_{22}O_{54}$ や $Nb_{25}O_{62}$ では理想組成のものが既に真性 (intrinsic) の Nb^{4+} を相当量含むという点である。この真性の Nb^{4+} を Nb_{in}^{4+} とし、欠陥生成に伴って生ずる Nb^{4+} を Nb_{ad}^{4+} として区別する必要がある。つまり

$$[Nb^{4+}] = [Nb_{in}^{4+}] + [Nb_{ad}^{4+}] \dots\dots\dots(19)$$

である。

$Nb_{22}O_{54-x}$ 及び $Nb_{25}O_{62-x}$ では $[Nb_{in}^{4+}]$ はそれぞれに特定の値を持ち、かつ $[Nb_{in}^{4+}] \gg [Nb_{ad}^{4+}]$ である。したがって式(18)は $Nb_{22}O_{54}$ 及び $Nb_{25}O_{62}$ に

ついては次のように変形することができる。

$$[O_v^\cdot]_{total} = [O_v^\cdot] = K_1 K_2 [Nb^{4+}]^{-1} Po_2^{-\frac{1}{2}} \\ = \text{const.} \times Po_2^{-\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(20)$$

また $Nb_{28}O_{72}$ については $[Nb_{in}^{4+}] = 0$ 、したがって $[Nb^{4+}] = [Nb_{ad}^{4+}]$ であるから、

$$[O_v^\cdot] = [\bar{e}] + [Nb^{4+}] \dots\dots\dots(21)$$

また式(17)、式(18)から

$$[O_v^\cdot]_{total} = [O_v^\cdot] = K_1^{\frac{1}{2}} (1 + K_2)^{\frac{1}{2}} Po_2^{-\frac{1}{4}} \\ = \text{const.} \times Po_2^{-\frac{1}{4}} \dots\dots\dots(22)$$

となる。この式(20)及び式(22)は明らかに図59、図60及び図61の $[O_v^\cdot]_{total} Po_2$ との相関々係に一致している。

もし酸素欠損点が $O_v^{\cdot\cdot}$ でなく、Kofstad 等のいのように $O_v^{\cdot\cdot}$ であったと仮定すると、

$$O_i^{2-} = O_v^{\cdot\cdot} + 2\bar{e} + \frac{1}{2}O_2 \dots\dots\dots(23)$$

$$K_3 = [O_v^{\cdot\cdot}] [\bar{e}]^2 Po_2^{-\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(24)$$

となり、式(17)を援用すると

$$K_2^2 K_3 = [O_v^{\cdot\cdot}] [Nb^{4+}]^2 Po_2^{-\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(25)$$

を得る。

$Nb_{22}O_{54-x}$ 及び $Nb_{25}O_{62-x}$ については $[Nb^{4+}]$ は一定だから、

$$[O_v^{\cdot\cdot}]_{total} = [O_v^{\cdot\cdot}] = K_2^2 K_3 [Nb^{4+}]^{-2} Po_2^{-\frac{1}{2}} \\ = \text{const.} \times Po_2^{-\frac{1}{2}} \dots\dots\dots(26)$$

となり、 $Nb_{22}O_{54-x}$ 及び $Nb_{25}O_{62-x}$ に関する限り、欠陥濃度が $Po_2^{-\frac{1}{2}}$ に比例するからといってその欠陥が O_v^\cdot であるか $O_v^{\cdot\cdot}$ であるか決定することはできない。ただ O_v^\cdot でないことだけが確かである。ところで $[Nb^{4+}]$ が一定ではなく $[Nb_{ad}^{4+}]$ に等しい $Nb_{28}O_{70-x}$ の場合、欠陥が Kofstad 型欠陥であるとする、

$$[2O_v^{\cdot\cdot}] = [\bar{e}] + [Nb^{4+}] \dots\dots\dots(27)$$

及び

$$[O_v^{\cdot\cdot}]_{total} = [O_v^{\cdot\cdot}] = \left(\frac{1}{4}\right)^{\frac{1}{3}} K_3^{\frac{1}{3}} (1 + K_3)^{\frac{2}{3}} Po_2^{-\frac{1}{6}} \\ = \text{const.} \times Po_2^{-\frac{1}{6}} \dots\dots\dots(28)$$

が得られる。つまり $Nb_{28}O_{70-x}$ の場合には、欠陥が O_v^\cdot ならその濃度は $Po_2^{-\frac{1}{4}}$ に比例し、 $O_v^{\cdot\cdot}$ なら $Po_2^{-\frac{1}{6}}$ に比例するはずで、図61の示すとおり実際には $Po_2^{-\frac{1}{4}}$ に比例しているのであるから、 $Nb_{28}O_{70-x}$

の欠陥は O_v であると結論できる。 $Nb_{22}O_{54}$ も $Nb_{25}O_{62}$ も構造的に $Nb_{28}O_{70}$ に極めて似ているから、 $Nb_{28}O_{70-x}$ 中の欠陥が O_v である以上、両者の欠陥もまた O_v であってKofstad型の O_v ではないとするのが妥当な結論であろう。

3.3.6 Nb_2O_{5-x} のマデルング・エネルギー

Nb_2O_{5-x} の各相及び Nb_2O_5 の各多形のマデルング・格子エネルギー及びマデルング・サイトエネルギーの計算が菊地⁴⁰⁾によって行われた。計算はEwald法により、FACOM270-20を用いて実施された。この研究は主として第4章の Nb_2O_5 の種々の多形の安定度に関する理論的の手掛りを得る目的で行われたものであるが、 $Nb_{12}O_{29}$ 、 $Nb_{22}O_{54}$ 及び $Nb_{25}O_{62}$ についても検討が行われた。しかし後三者の結晶はいずれも真性の Nb^{4+} を含み、その構造中の位置があいまいであるため、平均原子価を用いざるを得なかったため、その物理的意義に疑問がある。しかしこの計算結果は二三の興味ある示唆を提供している。 Nb_2O_5 多形に関する事項は第4章に譲り、ここでは前節の酸素点欠損に関係する点についてのみ言及したい。計算結果は $Nb_{22}O_{54}$ について図62及び表7、 $Nb_{25}O_{62}$ について図63及び表8、以下図64及び表9 ($Nb_{28}O_{70}=H-$

表7 $Nb_{22}O_{54}$ のマデルング・サイトエネルギー (kcal/g·atom)

a	3568	1	2562	11	525	21	931
b	5798	2	1461	12	1012	22	1087
c	5872	3	1422	13	1462	23	2342
d	5937	4	1406	14	1403	24	729
e	7465	5	608	15	766	25	611
f	3073	6	2469	16	755	26	1384
g	5946	7	1401	17	1071	27	378
h	6277	8	1265	18	1403	28	999
i	5504	9	1572	19	1425		
j	4178	10	2074	20	1551		
k	7670						
m	6070						

U_0 (格子エネルギー)=96198.5 kcal/mol($Nb_{22}O_{54}$)
アルファベットはニオブ原子位置数字は酸素位置を示す。以下同じ。

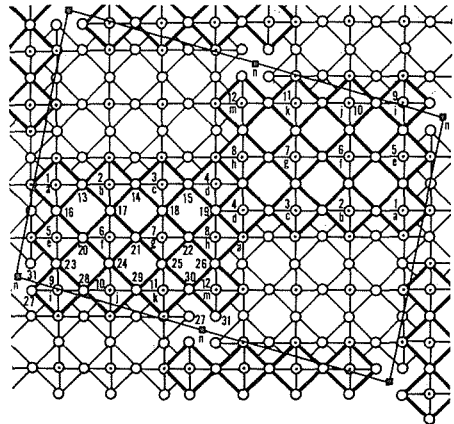


図63 $Nb_{25}O_{62}$

表8 $Nb_{25}O_{62}$ のマデルング・サイトエネルギー (kcal/g·atom)

a	3233	1	2741	11	1301	21	409
b	5835	2	1498	12	1692	22	1152
c	5700	3	1552	13	1596	23	1112
d	2665	4	2673	14	1079	24	494
e	5726	5	1541	15	1725	25	670
f	7993	6	451	16	1555	26	1530
g	7552	7	629	17	728	27	1498
h	3832	8	2256	18	871	28	906
i	5925	9	1452	19	2545	29	832
j	6843	10	1091	20	749	30	1189
k	6318					31	1525
m	5329						
n	5942						

U_0 (格子エネルギー)=110964 kcal/mol ($Nb_{25}O_{62}$)

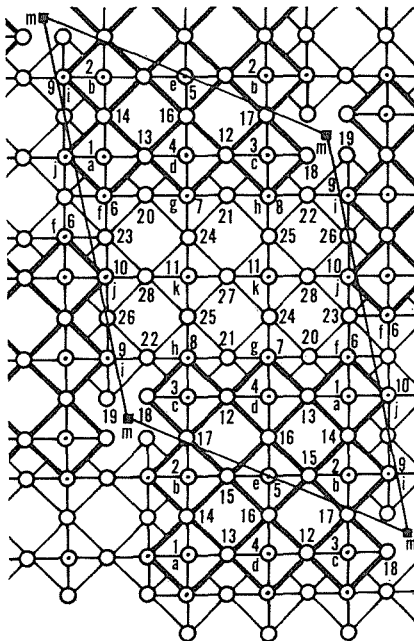


図62 $Nb_{22}O_{54}$

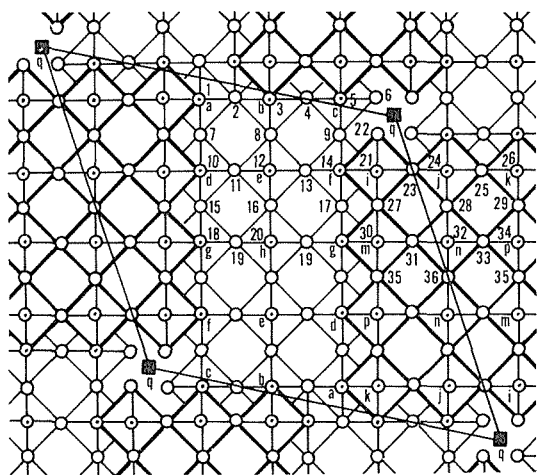


図 64 Nb₂₈O₇₀

表 9 H-Nb₂O₅ のマデルング・サイトエネルギー
(kcal/g・atom)

a	2418	1	2801	16	334	31	581
b	3570	2	2674	17	907	32	504
c	4999	3	2395	18	1121	33	741
d	5839	4	1681	19	405	34	1489
e	7590	5	1863	20	231	35	924
f	5111	6	1706	21	1607	36	387
g	6877	7	1801	22	1675		
h	8655	8	1250	23	1272		
i	5640	9	1344	24	1696		
j	5437	10	1537	25	1695		
k	2977	11	866	26	2877		
m	6726	12	657	27	1023		
n	7975	13	745	28	861		
p	5958	14	1426	29	1677		
q	5586	15	915	30	1182		

U_0 (格子エネルギー) = 8984 kcal/mol (Nb₂O₅)

Nb₂O₅), 図65及び表10 (N-Nb₂O₅), 図66 (R-Nb₂O₅), 図67 (P-Nb₂O₅), 図68 (B-Nb₂O₅), 図69 (T-Nb₂O₅) に掲げたとおりである。ここで特に指摘したいのは、ブロック構造において、各ブロックの中心に位置する酸素八面体に属する各酸素原子のポテンシャルが極めて高いことである。例えば H-Nb₂O₅ (図65, 表10) の 3 × 5 × ∞ ブロックの中心酸素 (20) のサイト・エネルギー値は 231 Kcal/mol となっており、これはブロック周辺や隅角位置の酸素のサイト・エネルギーに比し著しく小さい値である。加藤は H-Nb₂O₅ の

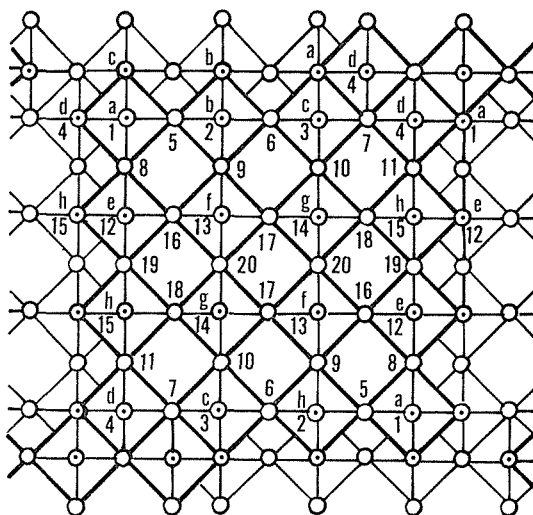
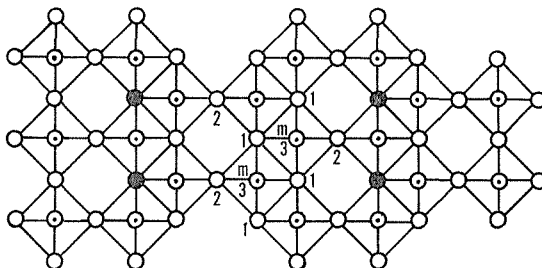


図 65

表 10 N-Nb₂O₅ のマデルング・サイトエネルギー
(kcal/g・atom)

a	3305	1	2746	11	1720
b	5652	2	1611	12	1497
c	4032	3	2209	13	369
d	2728	4	2676	14	455
e	5938	5	1556	15	1540
f	8309	6	1440	16	700
g	8094	7	2533	17	298
h	5828	8	1604	18	804
		9	775	19	1064
		10	1027	20	251

U_0 (格子エネルギー) = 8845 kcal/mol (Nb₂O₅)

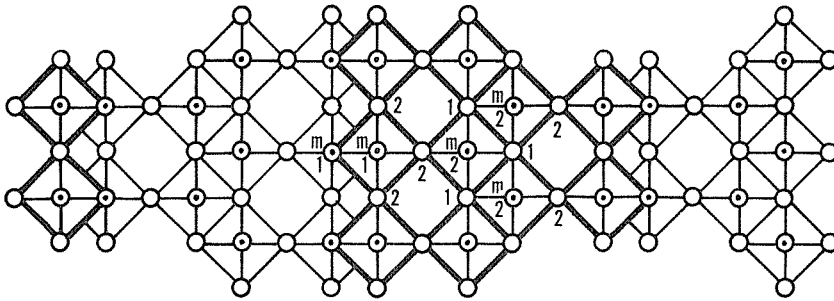


R-Nb₂O₅

金属 m. 5905 kcal/g・atom
酸素 1. 1510
2. 1044
3. 1206

U_0 : 9143 kcal/mol

図 66

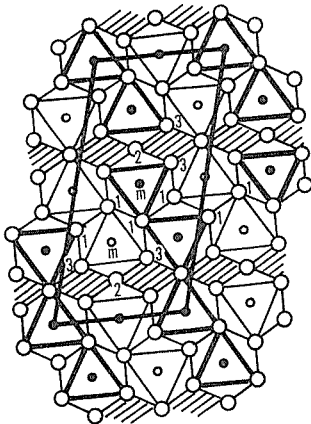


P-Nb₂O₅

金属	m.	5905 (kcal/g.atom)
酸素	1.	1207
	2.	1509

U₀: 9225 kcal/mol

図 67

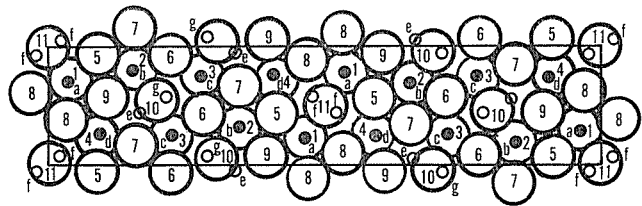


B-Nb₂O₅

金属	m.	6168 (kcal/g.atom)
酸素	1.	1541
	2.	927
	3.	841

U₀: 9014 (kcal/mol)

図 68



Nb_{16.8}O₄₂

金属 (kcal/g.atom)	酸素 (kcal/g.atom)
a. 6190	1. 1124
b. 6082	2. 1163
c. 5942	3. 1230
d. 6175	4. 1119
e. 968 (77.4)	5. 1189
f. 1183 (94.6)	6. 1341
g. 769 (30.8)	7. 1258
	8. 1211
	9. 1202
	10. 1148
	11. 1067

U₀: 8836 kcal/mol

図 69

構造精密化の研究¹³⁾に際し、やはりブロック中心部の酸素原子位置について、これらが他の酸素原

子に比し、観測可能な程度に位置の不確かさを増していることを認めている。これらの事実にかん

がみ、菊地はこのようにポテンシャルの高い酸素が欠損点を作りやすいのではないかと推定している。

Nb_2O_{5-x} の各相特に $Nb_{22}O_{54}$, $Nb_{25}O_{62}$ 及び $Nb_{28}O_{70}$ の平衡組成が理想組成からずれている事実に関して、そのような平衡組成のずれに寄与する種々の欠陥が提唱されているが、唯一種類の欠陥のみで組成のずれを説明することは難しいであろう。恐らくワズレー欠陥、G.K.欠陥 Anderson 欠陥等に、前節の酸素点欠陥が組合され、その総合効果としての組成のずれが生じているものと思われる。ただ $Nb_{12}O_{29}$ の場合は、平衡組成のずれが酸化側にある事実から見て、I.K.G. 欠陥が主要な平衡欠陥であることはほぼ間違いないであろう。

参 考 文 献

- 1) G. Brauer, Z. anorg. allgem. Chem. **248** 1 (1941)
- 2) R. Norin and A. Magnéli, Naturwiss. **47** 354 (1960)
- 3) B. M. Gatehouse and A. D. Wadsley, Acta Cryst. **17** 1545 (1964)
- *4) K. Kato and S. Tamura, Acta Cryst. **B31** 673 (1975)
- 5) S. Andersson, Acta Chem. Scand. **18** 2339 (1964)
- *6) F. Izumi and H. Kodama, Unpublished data (to be published)
- 7) A.D. Wadsley, Acta Cryst. **14** 664 (1961)
- 8) M. Lundberg, J. Solid State Chem. **1** 463 (1970)
- 9) S. Iijima and J.G. Allpress, J. Solid State Chem. **7** 94 (1973)
- 10) F.J. Lincoln and J.L. Hutchison, Real Atoms and Real Crystals (Cryst. Conference, Melbourne, 1974)
- 11) A.D. Wadsley and Sten Andersson, "Perspectives in Structural Chemistry" (J.D. Dunitz and J. A. Ibers, Eds.), **3** Wiley, New York (1970)
- 12) B. M. Gatehouse and A.D. Wadsley, Acta Cryst. **17** 1545 (1964)
- *13) K. Kato, Unpublished data (submitted to Acta Cryst.)
- *14) S. Kimura, J. Solid State Chem. **6** 438(1973)
- 15) J.G. Allpress et al., J. Solid State Chem. **7** 89 (1973)
- 16) S. Iijima, Acta Cryst. **A29** 18 (1973)
- 17) R.S. Roth, A.D. Wadsley and S. Andersson, Acta Cryst. **13** 643 (1965)
- 18) J.G. Allpress, J. Solid State Chem. **2** 78(1970)
- 19) H. Schäfer, D. Berger and R. Gruehn, Z. anorg. allgem. Chem. **365** 31 (1969)
- 20) J.F. Maruccio, J. Solid State Chem. **10** 211 (1974)
- *21) S. Kimura, Proc. Royal Australian Chem. Inst. Aug. 243 (1972)
- 22) L.S. Darken and R.W. Gurry, J. Amer. Chem. Soc. **68** 798 (1946)
- 23) J.G. Allpress, J. Solid State Chem. **1** 66(1969)
- 24) J.G. Allpress, J. Solid State Chem. **2** 78(1970)
- 25) J.G. Allpress and R.S. Roth, J. Solid State Chem. **3** 209 (1971)
- 26) K.M. Nimmo and J.S. Anderson, J. Chem. Soc. Dalton 2328 (1972)
- *27) S. Iijima, S. Kimura and M. Goto, Acta Cryst. **A30** 251 (1974)
- *28) S. Iijima, S. Kimura and M. Goto, Acta Cryst. **A29** 632 (1973)
- 29) J. S. Anderson et al., Nature **234** 81 (1973)
- 30) J. S. Anderson et al., Real Atoms and Real Crystals (Cryst. Conference, Melbourne, 1974) 131
- 31) S. Kimura, Unpublished data (being Published)
- *32) M. Goto and T. Kikuchi, Real Atoms and Real Crystals (Cryst. Confer. Melbourne 1974.) 147
- 33) J.M. Browne, J.L. Hutchison and J.S. Anderson, Proc. 7th International Symposium on the Reactivity of Solids (Bristol) 116 (1972)
- 34) A.K. Cheetham and R.B. Von Dreele, Real Atoms and Real Crystals (Cryst. Conference, Melbourne, 1974)
- *35) S. Horiuchi and K. Muramatsu, J. Appl. Phys. **45** 3199 (1974)
- 36) F.A. Kröger and H.J. Vink, "Solid State Physics" (F. Seitz and D. Turnbull Eds.) **3** 307 (Academic Press Inc., New York, 1957)
- 37) E.H. Greener, D.H. Whitmore and M.E. Fine J. Chem. Phys. **34** 1017 (1961)
- 38) P. Kofstad and P.B. Anderson, J. Phys. Chem. Solids **21** 280 (1961)
- *39) T. Kikuchi and M. Goto, J. Solid State Chem. **16** (1976)
- *40) T. Kikuchi, Unpublished data (to be published)

4. Nb₂O₅ の多形の研究

Nb₂O₅の多形は現在まで既に10種が報告されている。また単一相としてはいまだ知られてはいないが、電子顕微鏡による格子像観察でドメインとして認められているものが数種あることは3.1.3で述べたとおりであり、この種の潜在的多形の数は将来更に増加する可能性がある。一化合物がこのように多種の結晶構造を採り得ることは他に例がなく、これは前にも触れたごとく、Nb原子1個に対し酸素原子が6個配位するという構造上の要求と、Nb原子2個に対し酸素原子5個を必要とする電気的中和のための要請との複雑な兼合いによるものである。Nb₂O₅多形の最初の報告者は Brauer¹⁾ (1941) で、彼は非晶質のニオブ酸 Nb₂O₅ · nH₂O の加熱に際し 850°C 以下で T-型 (低温型)、850~1,050° で M-型 (中温型)、1,050°C 以上で H-型 (高温型) の 3 多形を認めた。これらの多形はのちに Schäfer 等^{2,3)} によっても確認された。1955年に至り、Frevel 及び Rinn⁴⁾ は T-相より更に低温域にある新しい層を認めた。これは現在 T·T-相と呼ばれているもので約 700°C で T-相に転移する。のちに Holtzberg⁵⁾ 等はこの T·T-型相は単に T-型の結晶度の悪いものに過ぎぬと反論しているが、我々の研究結果によるとこの反論には疑問がある (4.3(2))。Holtzberg 等はまた Brauer の M-型はほとんど H-型と同構造で、これは T-型が H-型に転移する途中の一時的な過渡的相であろうと推定している。しかしこの推定はのちに Mertin 等⁶⁾ が M-型構造を解析して、これが独立の相であることを示したため説得力を失った。しかし最近発達した電顕的手法による同相の観察は Holtzberg の推定が一概に否定できないことを示している。この点については後述する。

含水ニオブ酸の加熱過程において低温から順次現れてくる多形は以上述べた T·T-, T-, M-及び H-型の 4 相のみであるが、当時の研究者達が、極めて直感的にこれらをその出現温度に従って、最低温型(T·T)、低温型(T)、中温型(M)及び高温型(H)と見なしたのは、研究初期の、資料に乏

しい条件においてはむしろ致し方ないことであつたと考える。

その後 Nb₂O₅ の各種合成法の発達、特に化学輸送法による気相合成、あるいは熱水合成法によって多くの新しい相が発見された。まず Shafer 及び Roy⁷⁾ は熱水合成によって 3 多形を得、それぞれ Nb₂O₅-II, Nb₂O₅-I 及び Nb₂O₅-I-high と命名した。Shafer 等は Nb₂O₅-II を M-型に一致するものと考えたが、その X 線回折のパターンは M-型にも、また既知のいずれの型にも一致しない。また Nb₂O₅-I は示差熱分析によれば 1,060~1,285°C で安定で、1,285°C で Nb₂O₅-I-high に転移するとされる。しかし Reisman 及び Holtzberg⁸⁾ は Nb₂O₅-I-high の X 線回折パターンが H-Nb₂O₅ のそれと極くわずかに異なるに過ぎない

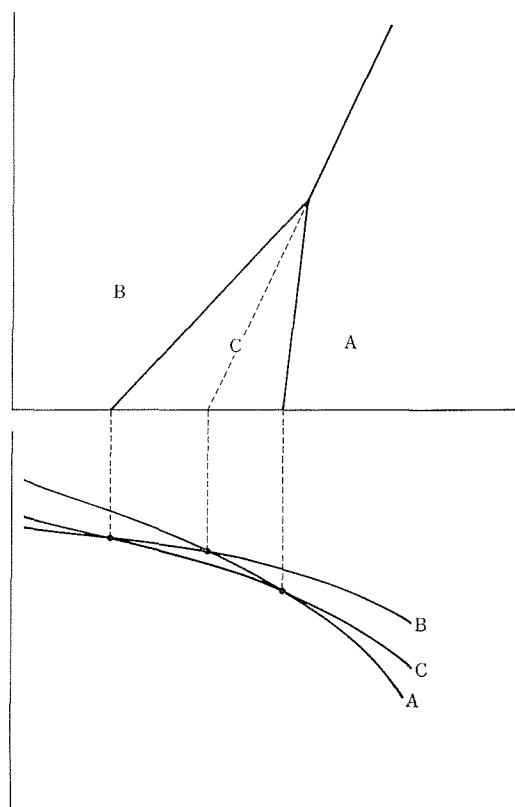


図 1

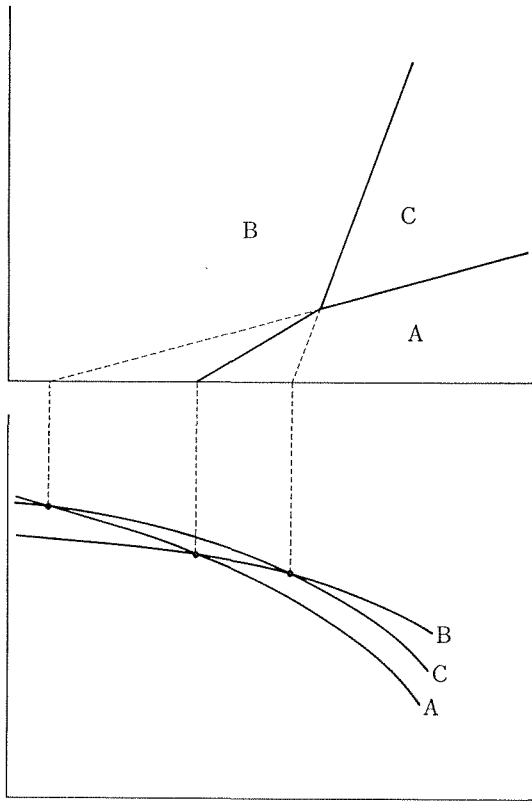


図 2

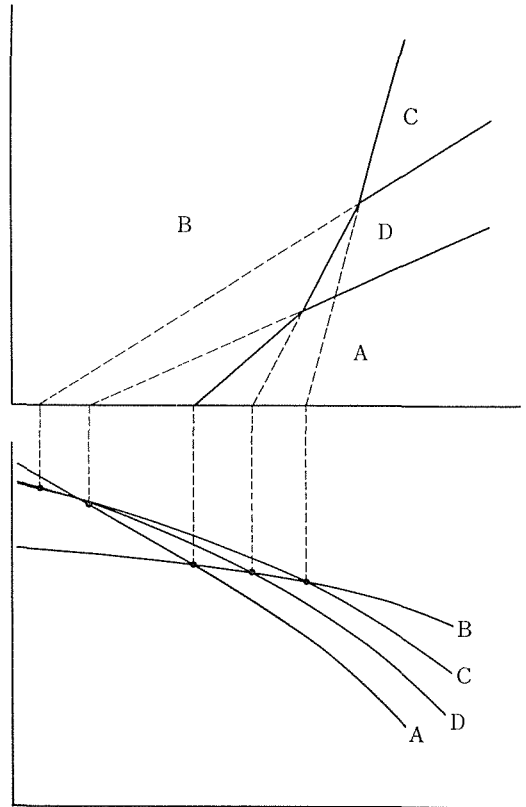


図 3

点を指摘し、 Nb_2O_5 -I-high が $H-Nb_2O_5$ の若干還元されたものであろうと推定している。このようなわけで Shafer 等の提唱した 3 多形は現在その存在を確認された状態にはない。

化学輸送法による合成は最初に Schäfer 等⁹⁾によって広く研究され、彼らはこれによって新しい三つの多形 B-, N- 及び P-型を発見した。B-及び P-型は Laves^{10,11)} 等によっても合成された。Gruehn¹²⁾ は更に新しく R-型を合成し、その構造を解析した。R-型は P-型と構造的によく似ており、当然出現が予想できるものであるが、不思議なことに Gruehn 以降、最近泉及び小玉¹³⁾ が低温熱水合成法によってその再現性のある生成条件を確認するまで、他に合成例の報告がなかった。また Reisman 及び Holtzberg⁸⁾ は Nb_2O_5 融液を過冷却して準安定相の生成を示唆する凝固点(1,435°C) の存在を発見した。この準安定相は 1,400°C 以上で数時間にわたり安定に存続するが、更に冷却すると発熱を伴って H-型相に転移する

ことを認め、これを ϵ -相 と命名した。構造は全く判っていない。

以上述べたごとく、 Nb_2O_5 が多くの結晶相を所有することは明白であるが、それら多形相互の安定関係については、本研究グループが発見した当時はほとんど不明の状態であった。T-T-, T-, M-及び H-型について考えられていた低温型→中温型→高温型の関係も、単に出現温度順に並べただけで、何ら科学的根拠がないことは明らかである。また B-型、N-型、P-型、R-型の諸相はいずれも化学輸送法あるいは NbO_2F の熱分解法¹⁴⁾ によりそれぞれ単独もしくは混合物として得られるもので、他相を加熱して転移によって合成するものではないので一連の加熱過程における生成領域の位置付けすら不可能である。更にこれらのほとんどの多形の生成及び転移条件が F, Cl, OH あるいは H_2O などの不純物の存在に大きく支配される例が数多く報告されるなど、安定領域の確認を困難にする多くの要素があった。このよ

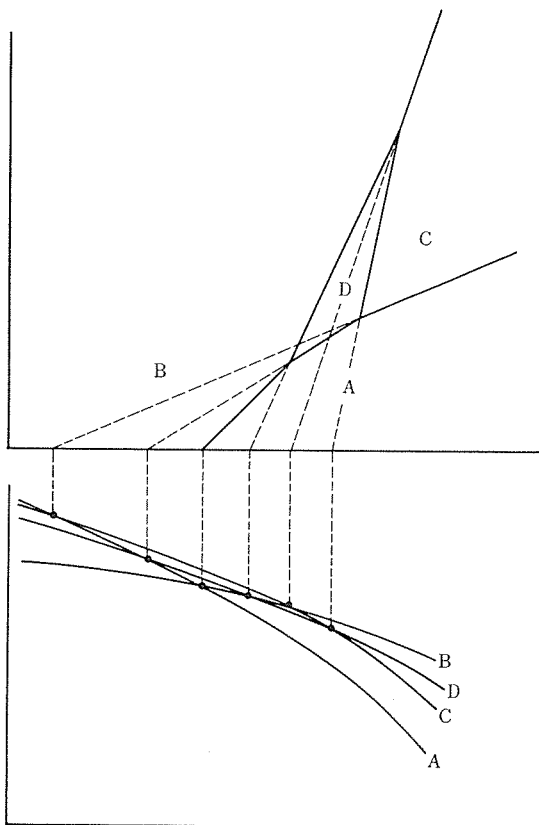


図 4

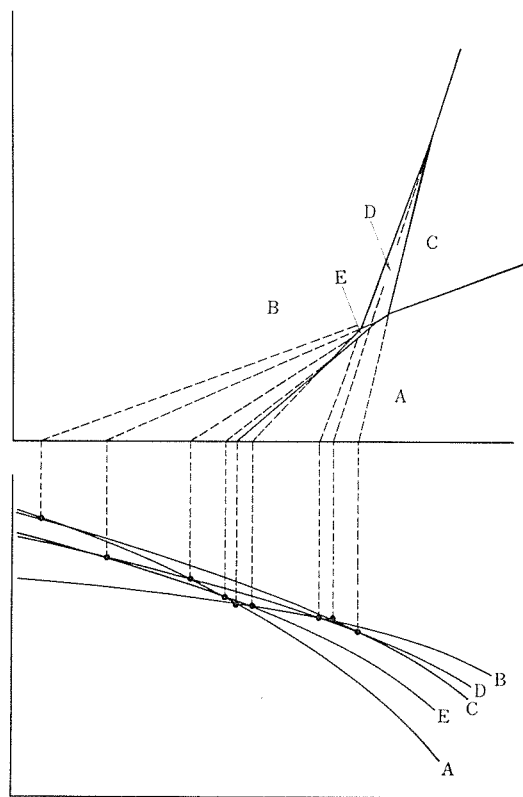


図 5

うなわけで、多相関係を論じた報告としては、わずかに Schäfer, Gruehn 及び Schulte¹⁵⁾ が、B-型は恐らく低温の安定相で、 $B \rightleftharpoons H$ 転移は 700°C 附近で起ると推定したものがあつた程度である。したがつて Nb_2O_5 の各多形の安定領域を温度、圧力について確める相平衡研究がまず重点的に取上げられたわけである。

4.1 多形の相平衡

今すべての相が純粋なイオン結晶であるような仮想の多形系を考えよう。結晶のポテンシャルがその占める空間量に反比例するイオン結晶の特性に従つて、P-Tダイアグラムにおける2相の境界は右上り（つまり温度の上昇に伴つて両相の平衡圧が上昇する）で、かつその勾配は両相の密度の差に概ね反比例的な傾向を持つという簡単な仮定を立てる。このような簡単な仮定を立てると、多形のそれぞれの持つ自由エネルギーの温度変化と各多形の密度から、その多形系の描く P-T ダイ

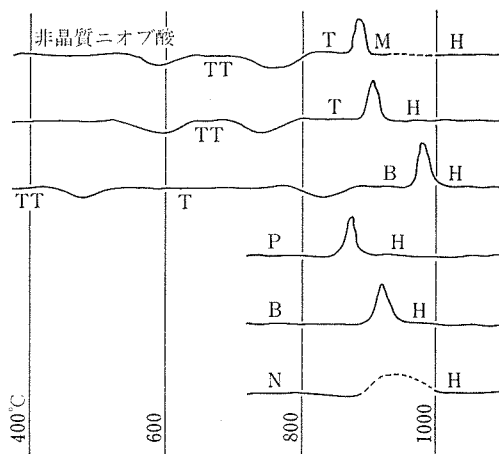


図 6

アグラムの概要を想像することができるし、また逆も可能である。図1~5は3ないし5個のイオン性多形の組合せについて、種々の自由エネルギー-温度曲線の関係を設定して、それぞれに対

応する T-P ダイアグラムを描いたものである。これらの仮想ダイアグラムと各多形の比重¹⁵⁾、及び各多形の加熱転移の様式に関する既知データ¹⁵⁾ (図6)とを比較検討した結果、我々はB-型相、T-型相及びH-型相の平衡関係が、図2のB-C-Aの関係に一致するものと推論した。同じ推論はほとんど同じころ Wadsley 及び Andersson¹⁶⁾によって提唱されている。

4.1.1 高压力下における相平衡

B-, T-, 及びH-型の安定域に関する前述の推定は田村¹⁷⁾による超高压力下における実験により確認された。田村はH-型相が1,000°C, 約5 kbにおいて直接Tに, また約60kb においてTは直接Bに転移すること, 及びH→Bの直接転移も低温(300°C)超高压力下(150kb)でわずか数秒で可能であるなどを確め, 更に系統的な実験を行って図7の P-T ダイアグラムを完成した。この結果から得られるH→T転移及びT→B転移の諸元は表1のとおりである。

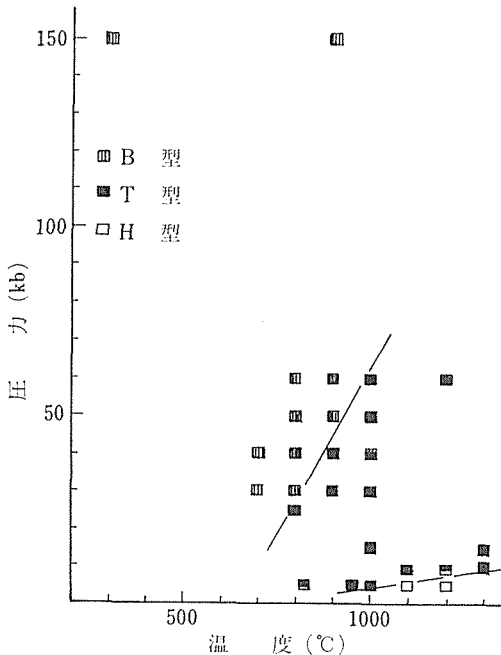


図7

田村の実験のもたらした他の興味ある事実として T·T-型相の出現がある。T·T-型相は出発物質の純度が悪い場合に限り, T-型相の安定域(特にB-型相との境界に近い領域又はB-型相の領域

表1

H-T	T-B
$\Delta V = -5.1 \text{ cm}^3/\text{mol at 1 atm.}$	$\Delta V = -3.1 \text{ cm}^3/\text{mol at 1 atm.}$
$P_{(kb)} = 0.02T(^{\circ}\text{C}) - 15$	$P_{(kb)} = 0.18T(^{\circ}\text{C}) - 120$
$\Delta H \sim -3 \text{ kcal/mol (発熱)}$	$\Delta H \sim -10 \text{ kcal/mol (発熱)}$
$\Delta S \sim -2 \text{ cal/mol deg}$	$\Delta S \sim -10 \text{ cal/mol deg}$

に入りこんだ領域)に出現する。この事実はT·T-型構造がT-型構造と類似のもので, しかも特に不純物の影響によって安定化されるような構造であることを示唆している。T·T-型相はニオブ酸(非晶質)の加熱により440°C 附近から現れてくる最初の結晶相^{4,5,7,15)}であるが, そのX線回折パターンは鮮明ではなく, 田村の試料により得られたものと顕著な差異を示す。田村の回折パターンでは(200)と(002), (240)と(042), (40 $\bar{2}$)と(202), (280)と(082)及び(44 $\bar{2}$)と(242)のd値は明りょうに区別され, それぞれ分離ピークを形成しているが, 前者の試料ではこれらは広い

表2

TT 本研究 hkl	d(Å)	I	TT (Frevel 及び Rinn ⁴⁾) hkl	d(Å)	I
030	5.26 ₆	5			
040	3.94 ₈	100	001	3.925	90
200	3.13 ₆	90	100	3.124	100
002	3.11 ₃	45			
240	2.45 ₅	30	101	2.446	40
042	2.44 ₄	15			
080	1.97 ₄	30	002	1.962	30
40 $\bar{2}$	1.81 ₀	15	110	1.800	25
202	1.80 ₄	20			
280	1.67 ₀	15	102	1.663	30
082	1.66 ₇	15			
44 $\bar{2}$	1.64 ₅	10	111	1.637	14
242	1.64 ₁	10			
400	1.56 ₈	10	200	1.565	12

単斜単位胞
a = 7.23₈Å
b = 15.7₉Å
c = 7.18₈Å
β = 119°5₉'

V = 711., (Å)³
Z = 8

偽六方単位胞
a' = 3.607Å
c' = 3.925Å

V = 44.22(Å)³
Z = 0.5

単一ピークとして現れる。この差異により田村は彼の T・T-型相を“明りょうな T・T型”(distinct TT-form=D・T・T)として前者と区別し、単斜晶単位胞に基づく新たな格子常数を提出している。新旧両試料の X線回折パターン及び格子常数の比較を表2に示す。

〔超高压力実験法の概要〕

試薬は分光用高純度 Nb₂O₅ (Fe 2ppm, Mg<1ppm, Ta<100ppm) を白金ボート内で 1,230°C 96時間の加熱により完全に H-型相になったものを使用した。試料は実験過程における還元を防ぐため白金若くは金カプセルに封入(〜30mm³)した。条件設定はまず圧力を所定の値に保ち、続いて温度を与える手順で、保持時間は各ラン5時間とした、実験終了とともに試料を 100°C/sec の速度で急冷し、ついで圧力を解放した。

5〜20kb の圧力発生にはピストンシリンダー型加圧装置を用い潤滑剤としてガラス溶融体を用いたが数 kb 以下の圧力スケールの精度には不安がある。温度測定は Pt-Pt Rh_{0.13} 熱電対を使用した。

より高圧(〜30kb)の領域の実験にはベルト型加圧

装置を使用し、温度はあらかじめ補正した P-T 曲線から推定した。圧力スケールの補正は 25.5kb における Bi I→Bi II 転移, 28.0kb における Bi II→Bi III, 34.6 kb での Tl II→Tl III, 55kb での Ba 転移, 77.3kb での Bi IV→Bi V 及び 144kb での Ba 転移に基づいて行われた。

4.1.2 常圧における相平衡

前節の高圧力実験では、低圧領域での転移速度が低く、また圧力スケールの精度が落ちるのは避け難い。したがって別に常圧における平衡実験を行い、両者を並用して正確な相図を確立する必要がある。そのためにはまず、検討すべき各多形を合成する必要があるが、この際特に試薬の純度を最良かつ一定に保ち、また合成法も全多形について同一の方法を適用するなど、生成物の構造の相違が専ら温度条件だけに支配されてもたらされたと信じられる条件で合成することが望ましい。なぜなら多形の生成温度条件の比較はその相対的安定度を考察する際の有力な手掛りとなることがしば

表 3

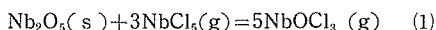
番号	温度		装 入 量				時 間 日	アンプルの大きさ		生成物
	T ₂	T ₁	Nb ₂ O ₅ (g)	NbCl ₅ (mg)	Cl ₂ (atm)	H ₂ O (mg)		長さ (mm)	直径 (mm)	
C-1	1008	950	2.01	206	1	—	7	110	12.5	H
C-2	940	860	1.04	159	1	—	6	138	15.0	H
C-3	912	810	2.03	329	1	—	7	135	15.0	H > B
C-4	860	772	2.41	216	1	—	10	138	15.0	H > B
C-5	851	761	2.21	309	1	—	5	115	15.0	B > H
C-6	860	750	2.24	329	1	—	7	125	12.5	B
C-7	850	747	1.48	325	1	—	5	130	15.0	B
C-8	843	737	2.12	306	1	—	7	128	15.0	B
C-9	840	735	2.49	351	1	—	7	130	12.5	B
C-10	819	688	1.52	87	1	—	5	112	15.0	H, B, P
C-11	820	684	1.09	320	1	—	5	120	15.0	H > B
C-12	818	682	1.01	311	1	—	7	135	15.0	B > X
C-13	822	680	2.04	310	1	—	7	120	15.0	B > P, T
C-14	821	676	1.15	324	1	—	7	130	15.0	B > P, T
C-15	839	643	2.06	336	1	—	7	130	12.5	B, P, X
C-16	811	631	2.02	189	1	8.4	3	119	15.0	B > P, T
C-17	816	627	2.06	221	1	5.8	5	120	15.0	B > P, T
C-18	834	615	1.32	324	1	—	6	130	15.0	X
C-19	838	610	1.66	195	1	—	3	113	15.0	X
C-20	695	547	2.10	256	1	6.2	3	117	15.0	B, P, T, X
C-21	660	432	0.58	—	1	—	6	112	15.0	P
C-22	658	391	0.79	114	1	—	2	122	15.0	X

H = N-相とH-相の混相, X = Nb₅O₇Cl 結晶

しばあるからである。小玉、菊地及び後藤¹⁸⁾は以上の点を考慮してB-, T-, H-, P-型の各多形を合成し、これを用いた平衡実験を実施した。またNb₃O₇Clの熱分解生成物であるT-型結晶がその加熱過程を通じ順次準安定相を経て安定相へと段階的に転移して行く現象を観察し、これから得られた知見も並用して各多形の相対的安定度を決定した。

〔試料の合成〕

試薬として先に田村¹⁷⁾の高圧実験に用いたのと同じ高純度 Nb₂O₅ (99.97%) 及び同等純度の NbCl₅ を使用し、次式の反応を利用した化学輸送法によって所要の多形の結晶を得た。原料 Nb₂O₅ は石英管の高温帯におかれ、結晶は低温帯に生成する。



合成条件の諸元、及び実験結果は表4に示すとおりである。多形の分布がほぼ正確に生成温度条件に従属していることが観察される。低温域には Nb₃O₇Cl が広く生成しており、これが低温域での Nb₂O₅ 多形の生成条件比較を困難にしている。これは Nb₃O₇Cl が低温で極めて安定な化合物であるためで、もし化学輸送反応式(1)の NbCl₅ の替りに NbI₅ を用いればこの問題は除去できよう。Nb₃O₇Cl に相当する化合物 Nb₃O₇I が安定な化合物ではないからである。

〔平衡実験〕

上の実験で得られた諸多形のうち、所要の多形の混合物を石英管中に封入し、810~495℃の種々の温度に保持して試料の変化を観察した。一定条件に保持された密な接触状態の2相では、より安定な相が成長し、より不安定な相は消滅の傾向を示す。また両相共に不安定な場合、別の安定相へ転移することもあり得る。保持時間は一般に7日間、必要に応じ14~30日間とした。また反応を促進するため NbCl₅, I₂, H₂O あるいは Cl₂ 等を適宜加えた。実験条件及び結果を表4に表す。

〔Nb₃O₇Cl の定温熱分解〕

Nb₃O₇Cl の熱分解機構その他については更に後章で詳述¹⁹⁾する機会があるので、ここでは多形の平衡に関する部分のみを記述する。Nb₃O₇Cl は上述の化学輸送反応式(1)で低温域の生成物として得られるがまた無水の Nb₂O₅ を過剰の NbOCl₃ とともに石英管に封入し600℃で加熱することによっても粉末状試料として得られる。この Nb₃O₇Cl を種々の温度で定温加熱しつつ、試料の変化過程をX線回折法により観察した結果を表5に掲げる。

表5に見られるとおり、化学輸送で得た Nb₃O₇Cl の熱分解における最初の生成物は専ら T-型相からなっている。800℃で定温加熱した場合、この T-型相はまづ最初 P-型、ついで B-型へと階段的転移を行うことが認められる。後から述べるように、800℃での最安定相は H-型であるが上述の転移が B-型で止まって

表 4

番号	出発物質	固体添加物	雰囲気	温度(℃)	加熱時間(日数)	生成物
E Q-7	B, H(200)	NbCl ₅ (50)	Cl ₂	810	7	H
E Q-8	T, H(200)	NbCl ₅ (50)	Cl ₂	810	7	H
E Q-11	T, H(90)	NbCl ₅ (10)	vac	786	7	H
E Q-12	T, H(100)	NbCl ₅ (10)	vac	770	7	H
E Q-10	T, H(100)	NbCl ₅ (10)	vac	750	7	B
E Q-5	B, H(200)	NbCl ₅ (50)	Cl ₂	700	7	B
E Q-6	T, H(200)	NbCl ₅ (50)	Cl ₂	700	7	B
E Q-3	B, H(200)	NbCl ₅ (50), H ₂ O(10.0)	air	610	7	B
E Q-4	T, H(200)	NbCl ₅ (50), H ₂ O(8.4)	Cl ₂	610	7	B
E Q-1	B, H(200)	NbCl ₅ (50)	Cl ₂	620	7	Nb ₃ O ₇ Cl
E Q-2	T, H(200)	NbCl ₅ (50)	Cl ₂	620	7	Nb ₃ O ₇ Cl
E Q-17	P, B(100)	NbCl ₅ (10), H ₂ O(10.0)	—	600	14	B
E Q-9	B, H(100)	NbCl ₅ (50), H ₂ O(10.0)	Cl ₂	495	7	不変
E Q-14	T, H(100)	I ₂ (15)	I ₂	700	14	H
E Q-16	B, H(100)	I ₂ (20)	I ₂	700	14	B+H
E Q-15	T, H(100)	I ₂ (20)	I ₂	600	30	H
E Q-18	P, H(100)	I ₂ (5)	I ₂	600	14	不変
E Q-13	T, H(100)	I ₂ (20)	I ₂	500	7	不変

表 5

実験番号	温度(定温加熱)	出発物質	分解の初期段階	中間段階	後期段階
D-1	700	Nb ₃ O ₇ Cl*	T-Nb ₂ O ₅	T	T
D-2	750	Nb ₃ O ₇ Cl*	T	T ≫ B	T > B
D-3	800	Nb ₃ O ₇ Cl*	T	T ≫ P → T, B > P	B > P ≫ T
D-4	850	Nb ₃ O ₇ Cl*	T	T > H	H ≫ T
D-5	650	Nb ₃ O ₇ Cl**	T, P	T, P	T, P
D-6	800	Nb ₃ O ₇ Cl**	T, P	P, T ≫ B → H > B ≫ T, P	H ≫ B

Nb₃O₇Cl* = 化学輸送法で合成した Nb₃O₇Cl, Nb₃O₇Cl** = 無水 Nb₂O₅ に過剰の NbOCl₃ を加え石英封管中で 600°C に加熱して合成した Nb₃O₇Cl.

H-型まで移っていないのは、B ⇄ H 転移点 (760°C) に近いため反応が遅いためと考えられる。

以上の3実験の結果を検討すると、B-, T-, P-及び H-型相の相対的安定度を、高い確度で推定することができる。まず表4から B ⇄ H 転移がほぼ 760°C で生ずることがわかる。760° 以下では B-型、以上では H-型相が安定相であると結論できよう。また 800°C における四つの相の安定関係は、表5の D-3の結果から、T → P → B → H の順に安定度を増すと推定される。600°C においては B-型が最安定相であることは間違いなく、これは表4の EQ-3, EQ-4 及び EQ-17 の結果が証明しているといえる。また同じく 600°C で H-型相が T-型相よりも安定なことは表4の EQ-15 によって明らかである。したがって 600°C での安定度は T → H → B の順に増加していると結論できる。

ここで問題になるのは 600°C における P-型相の安定度である。表4の EQ-17 によって P-型相が 600°C で B-型相より不安定であることは確実であるが、T-, H-型相との関係が明らかでない。しかしこの解明の重要な手掛りが実は表5の D-5, D-6 に示されているのである。それは、無水 Nb₂O₅ を過剰の NbOCl₃ とともに 600°C で定温加熱中して作製した Nb₃O₇Cl が、その熱分解生成物の中に常に P-型相を含むという事実である。この Nb₃O₇Cl 作製の原料に使用した Nb₂O₅ は前に触れたとおり、T-型相と H-型相の混合物で、P-型相は全く含まれていない。そこで、Nb₃O₇Cl の生成過程か、あるいは Nb₃O₇Cl の熱分解過程のいずれかで P-型相が生成されたことが明白である。小玉等はこの点を追求する実験において、Nb₃O₇Cl の熱分解生成物中の P-型の量が、この Nb₃O₇Cl を Nb₂O₅ (T: H=1:1) から作製する場合の製

造過程を長びかせるほど多くなること、また原料 Nb₂O₅ に約 10% の P-型相をあらかじめ播種しておくこと、熱分解生成物はほとんど P-型相ばかりからなる結果を得ることを発見した。この事実から D-5 及び D-6 の P-型相は Nb₂O₅ (T: H=1:1) が NbOCl₃ と共存して 600°C で定温加熱される過程 (つまり Nb₃O₇Cl の製造過程) においてその一部が転移したものとほぼ確実に推定できる。恐らく Nb₂O₅ + NbOCl₃ → Nb₃O₇Cl の反応は完全に進行せず、若干の未反応 Nb₂O₅ を残して平衡に達するのであろう。この未反応 Nb₂O₅

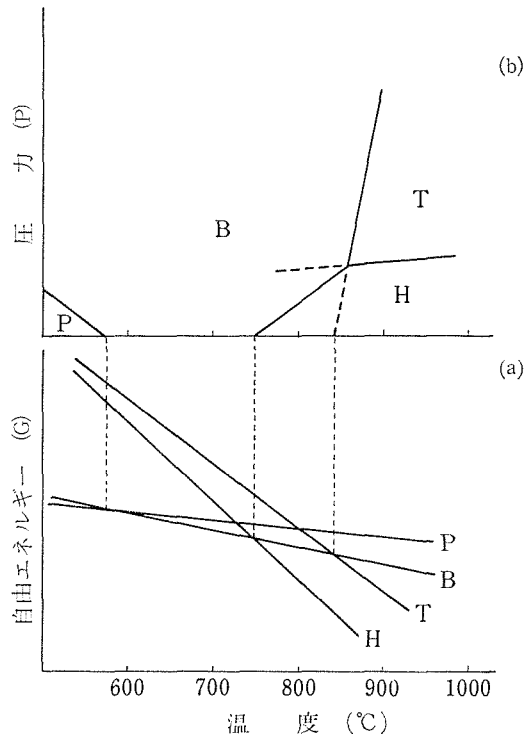


図 8

に含まれるP-型相が熱分解生成物（すべてT-相）の中に残っているというのが、小玉等の結論である。この結論が正しいければ600°CではP-相はH-相やT-相よりも安定ということになり、したがって表4の結果と相まってT→H→P→Bの安定関係を得る。P相の安定関係を位置づける上述の推論は間接的なものであるが、表3のC-21の結果、すなわちP-相が432°Cの低温域で単独に生成している結果からも支持される。また第5章で述べるNb₃O₇Clの熱分解機構の更に詳細な研究¹⁹⁾及び低温熱水溶液からのP-, R-相の卓越した生成¹³⁾の事実等、関連研究のすべての結果が上述の推論を支持している。この点は第5章で再び触れる。

以上の諸結果を用い、4.1のはじめに説明した手法によってP-Tダイアグラムを作成すると、図8のごとくなる。田村の結果との一致は良好といえよう。図8(a)の各多形の自由エネルギー曲線を絶対零度まで外挿したものが格子エネルギーと考えられ、これはNb₂O₅の各多形がすべてイオン結晶とすれば、マデルング・格子エネルギーに相当するものである。3.3.6に掲げた菊地の計算値²⁰⁾ P; 9,225kcal, B; 9,014kcal, H; 8,984kcal, T; 8,836kcalの順序は上述の外挿値の順序に一致している。

図8に現れていないその他の多形、N-, M-, R-, T·T-型相の取扱いをどうするかという問題がまだ残っているが、論述のこの段階ではこの問題を取上げるには資料不足である。改めて4.3において論ずることとする。

4.2 T-型相の構造解析

Nb₂O₅の諸多形中、現在まで構造の解析されていないものはT-型相及びT·T-型相のみであった。両相の解析に足る良結晶が得られなかったことが理由であるが、それはつまり両相の安定領域に関する知見が不正確で、適切な生成条件の予想が困難であったことを意味する。田、村加藤及び後藤²¹⁾は4.1.1及び4.1.2の相平衡研究の結果に基づきT-型相の安定領域で良質の単結晶を得ることに成功した。その合成法は次のとおりである。

高純度Nb₂O₅を白金カプセル(3mmφ×7mm)に封入した。この際酸化剤として少量のH₂Oを加えた。合成の初期条件をまず20kb, 1800°Kに設定した。加圧はピストン・シリンダー型加圧装

置、加熱は黒鉛加熱方式によった。試料はこの条件下で2.5°/minの速度で徐冷され、徐冷過程を通じて結晶の育成が行われた。

T-型相及びT·T-型相については、これが純粋なニオブ酸化物ではなく、OH, F, Clなどの第3成分の存在によって安定化するものという考え方が一般化しつつある¹⁶⁾。そこで得られた結晶について、F及びClの存在を質量分析法で吟味し、同結晶が両者とも全く含有しないことを確かめた。OH, H₂Oは重量分析で検討した結果、試料は、1.55w%のH₂Oを含むが、この水分は180~480°Cの間で完全に脱水し、しかも脱水後T-型構造が全く変化を受けず保たれているゆえ、単なる吸着水と確認した。つまり本結晶は純粋なNb酸化物である。得られた結晶の最大寸法は0.1mm, 不規則な形状で、黒色の粒と無色のものが混在しており、黒色のものは数日で無色に変る。これは常温においてもわずかながら酸化作用が進行していることによるものと考えられる。

結晶構造の解析は四軸型単結晶自動回折装置及び中型電算機を用い加藤及び田村²²⁾によって、上述の無色結晶について行われた。その結果によると結晶は空間群Pbamに属し、格子定数はa=6.175, b=29.175, c=3.930Åであるが、a'=a, b'=b/8, c'=cのC格子を形成するサブセルの存在が顕著に認められる。単位胞は16個のNb原子を含むが、その位置は超格子反射のみによるパターン関数によって決定された。Nb原子のみを仮定して計算したD合成から、単位胞中には42個の酸素位置が存在し、しかもその占有率には差が認められないという結果を得た。

これらの酸素位置が完全に占められているとすると単位胞組成はNb₁₆O₄₂となり、これはNb₂O₅よりも酸素の過剰した組成である。したがって実際にはNb₁₆O₄₀□₂のような酸素欠損点を含んでいるか、あるいはNb_{16.8}O₄₂となって単位胞当たり0.8個のNb原子がどこかに侵入しているかのいずれかであろう。加藤等はD合成の結果を再吟味し、酸素のピークの他にいくつかの極めて小さなピークの存在に気付いた。図9にこれらを示す。これらが偽ピークでないことはNb₁₆O₄₂を仮定した合成及び普通の電子密度分布によって確認され、しかもこれらのピークの電子密度の和がほ

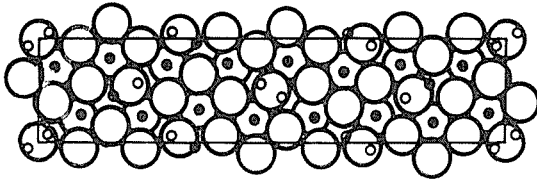


図 9

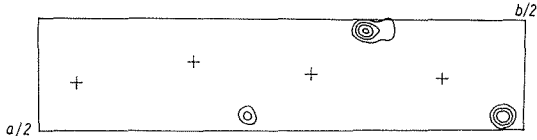


図 10

ほ単位胞中の0.8個の Nb 原子に相当するところから、単位胞組成が $Nb_{16.8}O_{42}$ であると結論された。密度の計算値 5.236g/cm^3 は実測値⁵⁾の 5.17g/cm^3 にほぼ一致する。H-Nb₂O₅ の 4.55g/cm^3 に比しはるかに大きく、Nb₂O₅ の多形群の中の

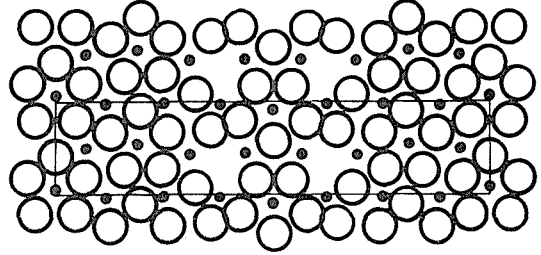
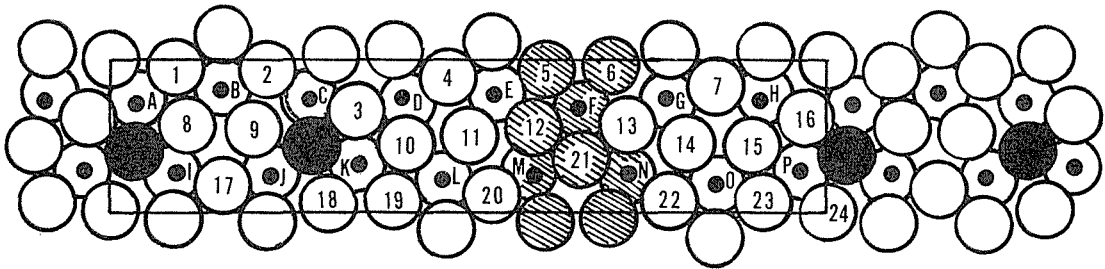


図 11

最高圧相 B-型相の計算値¹¹⁾ 5.29g/cm^3 に近いものである。図10に解析結果の構造を示す。図10の小さい白丸の位置が占有率の低い Nb 原子の位置である。NbO₂-Nb₂O₅ 系の既存の酸化物では、Nb 原子は6個の酸素に八面体的に配位されているのに対し、この構造中では Nb 原子が五角両錐型七配位及び七配位に近い酸素配位体に囲まれているのが著しい特徴である。



酸素 (kcal/g-atom)				金属 (kcal/g-atom)			
A.	2260	1.	2409	17.	2500	A.	3193
B.	2368	2.	2564	18.	2066	B.	3025
C.	2355	3.	1937	19.	1248	C.	2835
D.	944	4.	566	20.	168	D.	6391
E.	16	5.	-95	21.	-87	E.	8879
F.	-188	6.	-227	22.	319	F.	9419
G.	153	7.	641	23.	1186	G.	8598
H.	1105	8.	2537	24.	1845	H.	6328
I.	2465	9.	2418			I.	2587
J.	2536	10.	1076			J.	2429
K.	1857	11.	83			K.	4231
L.	514	12.	-65			L.	7739
M.	-152	13.	85			M.	9352
N.	-65	14.	190			N.	9099
O.	664	15.	1036			O.	7546
P.	1701	16.	1890			P.	4437

〔注〕 黒丸は欠損位置，斜線の丸印の酸素は負値のエネルギー値（高いポテンシャルを意味する）を持っている。

図 12

表 6

Frevel et al. ⁴⁾	a = 7.31, b = 15.72, c = 10.75, $\beta = 120^\circ 42'$
Holser ²⁴⁾	a = 6.19, b = 3.65, c = 3.94
Zvinchuk ²⁵⁾	a = 6.24, b = 43.79, c = 3.92
Terao ²⁶⁾	a = 7.317, b = 15.728, c = 10.749, $\beta = 120^\circ 30'$
Nolander et al. ²⁷⁾	a = 6.170 ± 0.006, b = 29.25 ± 0.03, c = 3.928 ± 0.005
加藤及び田村 ²³⁾	a = 6.175 ± 0.001, b = 29.175 ± 0.004, c = 3.930 ± 0.001 Å

表 7 T-Nb₂O₅ 表の粉末 X線回折データ (理論値)

h	k	l	d _{calc}	I/I ₀	h	k	l	d _{calc}	I/I ₀
1	3	0	5.213	8	2	0	2	1.658	10
0	6	0	4.863	2	0	16	1	1.654	13
0	0	1	3.930	84	2	15	0	1.646	2
1	7	0	3.455	2	3	8	1	1.631	17
1	8	0	3.140	100	2	16	0	1.570	12
2	0	0	3.088	38	2	15	1	1.518	2
2	1	0	3.070	3	3	13	0	1.517	2
2	5	0	2.729	4	4	5	0	1.492	3
2	6	0	2.606	3	4	6	0	1.471	2
1	8	1	2.453	49	3	14	0	1.464	2
2	0	1	2.428	19	2	16	1	1.458	10
2	10	0	2.121	2	1	13	2	1.438	2
1	13	0	2.109	6	4	0	1	1.437	2
3	2	0	2.038	2	3	13	1	1.415	2
3	3	0	2.014	9	3	3	2	1.406	3
2	11	0	2.012	2	4	5	1	1.395	2
1	14	0	1.975	3	3	14	1	1.372	2
0	0	2	1.965	23	0	16	2	1.337	8
2	10	1	1.866	2	3	8	2	1.324	11
1	13	1	1.858	5	2	16	2	1.227	7
3	7	0	1.846	3	4	0	2	1.214	2
0	16	0	1.823	17	1	8	3	1.209	2
3	2	1	1.809	2	4	16	0	1.178	2
3	8	0	1.793	23	1	24	1	1.141	4
3	3	1	1.792	6	3	8	3	1.058	2
1	14	1	1.764	2	3	24	0	1.047	2
3	7	1	1.671	2	1	24	2	1.020	3
1	8	2	1.666	25	3	24	1	1.011	2

T-Nb₂O₅ と同型であろうと推定されていた β -Ta₂O₅ の構造は一連の Ta₂O₅-WO₃-(Al₂O₃) 系の混晶の構造とともに Stephenson 及び Roth²³⁾ により解析された。加藤等の上記の研究結果によって、T-Nb₂O₅ が β -Ta₂O₅ を含む Ta₂O₅-WO₃ 系と同系列のものであることが確認されたが、 β -Ta₂O₅ とは b 軸長が異なる。また格子定数が T-Nb₂O₅ とほぼ等しい 45Ta₂O₅·Al₂O₃·4WO₃ の構造は、Stephenson 及び Roth によると、16個

の金属原子位置に Ta, W 及び Al が無秩序に入り、酸素は42個中特定の2個が規則的に欠けた M₁₆O₄₀□₂ 型のもので解析されている。これを図 11に示す。菊池²⁰⁾はこの構造のマデルング・サイトエネルギーを計算して図12の結果を得、同構造が極めて不安定なサイト(図12の負値のサイト)を多く含むことから、その実在性は極く薄いとされている。

なお、解析に用いられた結晶による X線回折パターンの諸元を表 7 に、また格子定数の過去のデータとの比較を表 6 に掲げる。格子定数の過去のデータはいずれも粉末試料の回折から得られたものであるが、その中では Nolander et al²⁷⁾ のデータが本研究のデータとむしろ驚くべき一致を示している。

4.3 その他の多形の問題

4.1.2 において P-, B-, T-, H-型の P·T ダイアグラム(図 8)を示し、これら 4 相がそれぞれ特有の安定領域を持つ熱力学的安定相であることを明らかにした。この図 8 に現れなかった R-, T·T-, M-及び N-型相の相図上の位置づけが次の問題である。

(1) **R-相** 過去において R-相の合成を報告しているのは Gruehn¹²⁾ のみである。それによれば R 相は、(a)非晶質ニオブ酸(NbCl₅ の加水分解生成物で 8%の HCl を含む)を空気中で 550~650°C, 10時間加熱。(b)NbOCl₃ を 25°C で H₂O 蒸気を含む N₂ 気流中で部分的に加水分解し、これにわずかの量のメタノールを加えて 275°C, 4時間真空に引きながら加熱。(c)Nb₂O₅ を原料とし、HCl 1気圧又は Cl₂ 1気圧に 0.12mgH₂O/ml·tube volume の雰囲気中で化学輸送する。この際 T₁=600, T₂=800°C に設定。等の方法で合成でき、(a)及び(b)の方法では P-相 及び T·T-相との混合物、(c)の場合は P-相 との混合物として得られる

と記述している。すべての方法において P-相と共存している点が両者の構造の類似性と関連して注目されよう。Gruehn 以後 R-相の合成例の報告はなかったが、最近泉及び小玉^{13)*} によって低温熱水溶液(250~300°C)における Nb₃O₇Cl の加水分解により合成し得ることが明らかになった。この研究によれば R-相は P-相と常に共生するが、300°Cに近いより高温条件では主として R-相が晶出する。また B-相の生成は 370°C までが限度で、R-, P-相の生成する低温域にはほとんど現れないことが明らかになった。これらの事実を考慮すると、PとRとはその構造の著しい類似性のゆえに、それぞれの安定域を明りょうに区分することは困難であるが、ともに低温域領域での熱力学的安定相であり、かつ R-相の領域が P-相に比べより高温側にあることが推定される。

(2) **T・T-相** 既述の T-型構造を見るとすぐわかるように、T-相の Nb₁₆・8O₄₂ の酸素原子 2 個を Cl⁻, OH⁻あるいは F⁻等の一価陰イオンでおきかえると、同じ構造を保ったまま、Nb₁₆O₄₀(OH, Cl, F)₂ として安定化するはずである。T-相は一般に非晶質の含水ニオブ酸を加熱することにより得られるが、このような合成条件で得られる T-相はむしろ上記のような第三成分で安定化したものと推定される。

T・T-型の構造は T-型と同じ Nb_{6n-2}X_{16n-6} (n=1, 2, 3, …, X=O²⁻, Cl⁻, F⁻, OH⁻) の系に属するものと考えられ^{22, 23)}、n=1 以外の組成のものでは O/Nb 比が 2.5 以上になるため第三成分 (Cl⁻, F⁻, OH⁻) で O²⁻ をおきかえて安定化しようとする傾向を強く持つ点は T-型相の場合と同様であろう。先に 4.1.1 において述べたとおり、不純物を含む H-相に圧力を加えると、T-型よりもむしろ T・T-型の構造へと転移しやすい事実が知られている¹⁷⁾。更に、非晶質の含水ニオブ酸の加熱過程では、T・T-型が最も低い温度域で出現し、700°C 付近で T-相に転移することが知

られているが、これは T・T-型構造が、OH⁻や Cl⁻などの第三成分(ニオブ酸の製造プロセスには HCl が加わる場合が多い)を比較的多量に構造中に取込む必要があり、それが低温域でのみ可能であるゆえと推定される。温度が上昇して第三成分の構造からの離脱に伴い T・T-型構造が維持できなくなって T-型構造へ転移するものと考えられると、T・T→T の転移温度がニオブ酸の製法や性質によって広い幅を示す事実がよく説明できる。この点の検討に関する実験結果の詳細については 5.1.2 を参照されたい。以上の考察から、T・T-型相は T-相と同質で、特に第三成分の含有量の多い場合に出現することのできる準安定相と認定するのが妥当と考えられる。したがって、純粋な酸化物としてその安定領域を P-T ダイアグラムの中に位置づける試みは意味がないであろう。

(3) **N-相** N-型相の生成は F⁻ の存在によって促進されるという報告が Andersson²⁹⁾ 及び Gruehn³⁰⁾ 等によってなされている。また、小玉及び後藤²⁸⁾ は Nb₂O₅F の 700°C での熱分解生成物が、最初は Nb₃O₇F であるが、次第に N-型 Nb₂O₅ に転移し、24時間加熱で完全に N-型になる事実を報じている。これらの事実から、N-Nb₂O₅ の生成における F⁻ の効果は間違いない。また Andersson^{29, 31)} は N-相を、H-Nb₂O₅ を 10~20%の H₂O とともに石英封管中で 900°C, 1500 atm, 24 時間加熱することによって得ているが、この N-Nb₂O₅ は無色の良質結晶であると報じている。F や OH の存在しない場合でも N-相は生成するが、その場合の生成温度域は一般に H-相と B-相の境界付近で、常に両相と混在する。前出の 4.1.2 の表 3¹⁸⁾ において、右端の欄に H で示した生成物は電顕観察の結果、構造の一部が N-相で占められた H-N-混相であることが判明したが、このものは表 3 に見られるとおり、常に B-相と共存している。その生成温度域は 760~680°C の比較的狭い幅に限られている。図 13 に N-H-混相における N-型相の格子像を示す。また図 14 は同試料をより拡大した視野で見たもので視野の右方は H-相の領域であることが示されている。

以上の諸事実から、N-相は F⁻, OH⁻ 等の第三成分により安定化される準安定相である可能性が高いが、上述の Andersson^{29, 31)} の観察 (H-

* 『この研究は本研究グループと第 7 研究グループ (TiO₂ 研究グループ) の協同研究“水熱条件下での Nb 化合物の結晶化”に含まれるもので、その詳細は第 5 章に譲る』

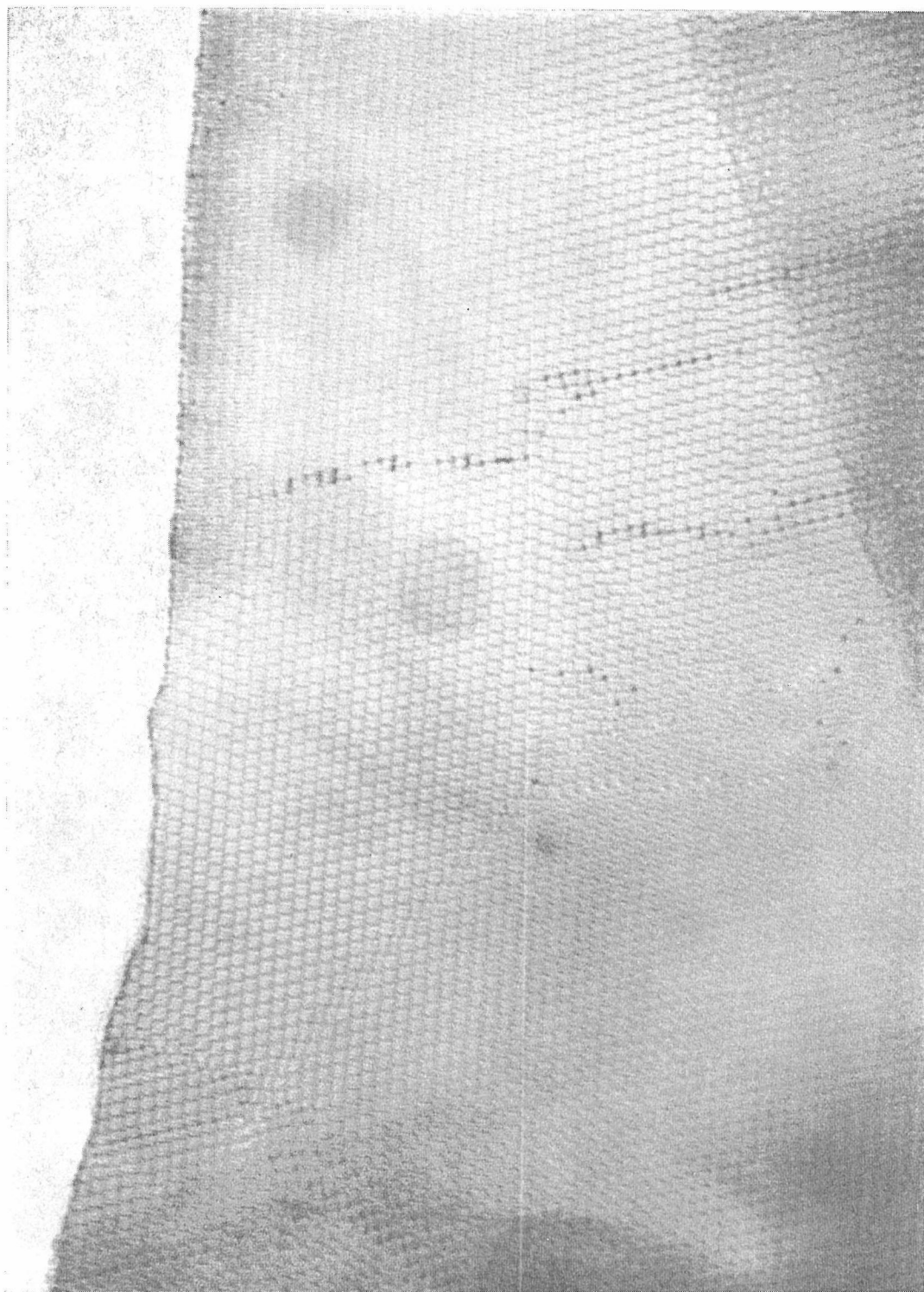


図 13



図 14

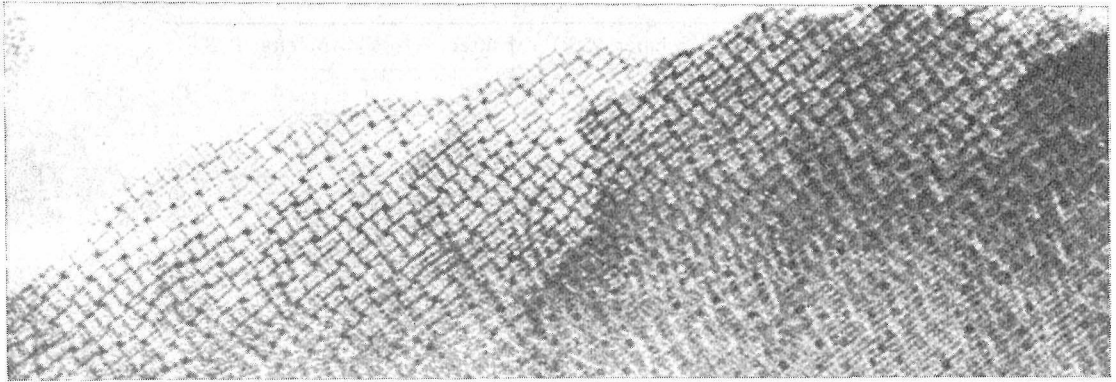


図 15

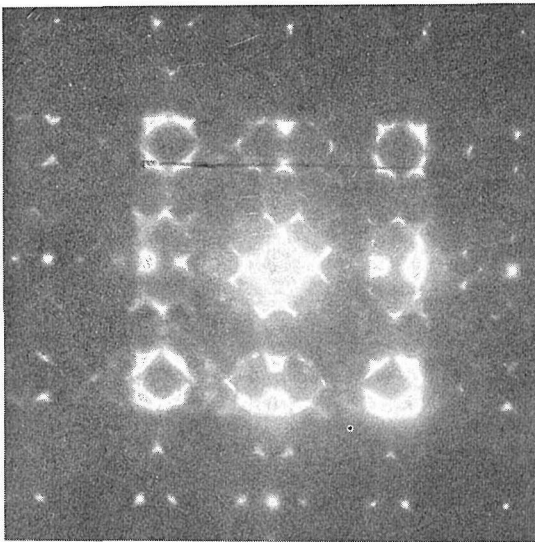


図 16

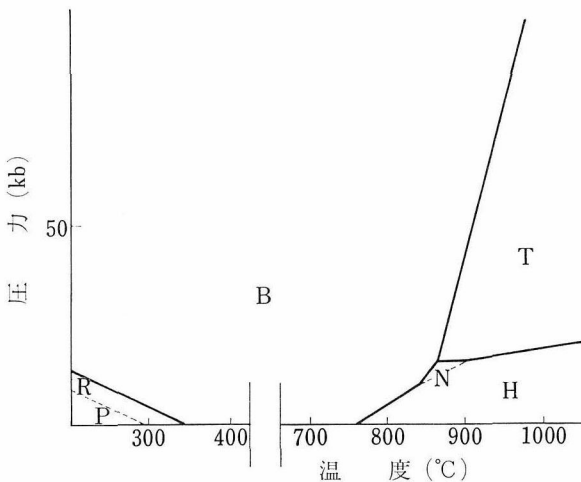


図 17

$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{N-Nb}_2\text{O}_5$ の例から見て、N-相がH-相とB-相の間に極く狭い安定域を持っているという可能性も否定することはできない。N-Nb₂O₅ が900°C、1500atm で良好な結晶性を示し、常圧では生成温度が低温にずれていることから、もし安定域が有るとすると、それは4.1の図5におけるEに相当する領域と推測される。なおN-相に関する正確な比重のデータは得られなかった。格子常数³¹⁾からの計算値と実測値¹⁵⁾に差があり過ぎなので吟味を要するが、後述の相図(図17)では一応をN-相を安定相と仮定し、実測比重¹⁵⁾の4.59g/cm³に従ってH-相より若干密度の高い相としてその位置を想定しておいた。

(4) M-相 Nb₂O₅ の諸多形のうち、現在最も多く問題を残しているのがこのM-相である。この相は1941年に Brauer¹⁾ により報ぜられた、最も古くから知られた多形の一つであるが、その生成条件、安定度及び構造に多くの不明な点があって、現在も解明されていない。問題のうち最も重要なものは、Brauer によって報告され、かつその後多くの研究者達によってM-相として記述されてきたものが、必ずしも後に Mertin 等⁶⁾ が決定した構造のものではないという点である。現在まで報じられているM-相の生成条件としては、(a)含水ニオブ酸の900~950°Cでの短時間加熱、この際温度が高くなるほど、要する加熱時間が短くなる。(b)ニオブ金属の1,000°C、空気中での酸化、(c)化学輸送反応によるN-相とほぼ同一条件での生成等が報告¹⁵⁾されている。いずれの場合もM-相はH-やN-相と共存し、純粋な状態で得ることはできない。上記のM-相の生成がい

表 8

M(Terao ³⁷⁾)		M(Schäfer 等 ¹⁵⁾)		M after N(後藤)		M after P(後藤)	
d	I	d	I	d	I	d	I
		5.12(H ?)	2				
		4.88 b	(1)				
		4.63(H ?)	2	4.75	2	4.75	3
		3.86	1			3.905	1
3.747	F	3.75	10	3.75	7	3.754	6
		3.64(H ?)	6				
3.586	M			{3.59}	10		
		3.57 b	(8)	{3.56}	10	3.57	10
3.514	f	3.49	6				
		3.36	3				
		3.16	1	3.16	2	3.168	1
2.982	m						
		2.83	5				
2.785	m	2.77 b	(6)	2.77	6	2.77	6
		2.70	3				
				2.67	1	2.675	1
				2.58	1	2.571	1
2.544	m	2.54	5				
2.498	f	2.49	5	2.51	2	2.507	2
2.315	m	2.31	6	2.307	3	2.305	3
		2.07	3				
2.045	m	2.05 b	(4)	2.05	3	2.051	3
		2.04	3	2.039	3	2.035	3
1.911	M	1.91	8	1.908	5	1.910	5
				1.795	1	1.794	1
1.789	f	1.78 b	(3)	1.782	1		
				1.774	2	1.772	2
1.740	f						
1.722	f						
		1.70	1	1.699	4	1.699	3
1.688	M	{1.69}	4	1.685	5	1.685	4
		{1.68} b	(5)				
1.581	m	1.67		1.580	4	1.578	4
						1.562	1
1.529	f						
1.454	f						
1.398	f					1.399	1
						1.395	2
1.307	f						
1.282	f						
1.268	f						

いずれも反応過程中的のものであること、特にニオブ酸の加熱過程における M-相の生成温度が昇温速度に従属する点に注目すべきであろう。これらの

生成物はいずれも X線回折法により、その回折パターンが従来 Brauer 等が M-相としたものの回折パターンに一致する場合、M-相と同定されて

きたわけである。つまり、現在まで報告されてきた M-相 といわれているものは、すべて回折パターン的一致、もしくは類似によって同相と認定されたのであって、その構造が、のちに Mertin 等⁶⁾ によって提唱されたもの——既述 3.1 の構造分類の M-型 構造 (図 5(a)) ——と一致するか否かは確かめられたことがないのである。したがって議論のこの段階では、従来粉末回折で M-相とされてきたものを M-相 とするのが適当である。問題は M-相 が果して M-型 構造を持つか否かという点にある。

菊地³²⁾は Ti, V, W, Cr あるいは M_0 等のそれぞれ 1%以下を不純物として含む Nb_2O_5 を合成し、そのすべての場合において M-相 の回折パターンを示す生成物を得た。また後藤³³⁾ は $H-Nb_2O_5$ 以外の各相を、 10^{-6} torr 真空中で $20^\circ C/min$ の昇温速度で $1,000^\circ C$ まで加熱し、種々の保持時間のあと、真空容器を炉外に出して自然放冷した場合、試料がいずれも M-相 のパターンとほぼ一致することを認めた*。この際 $1,000^\circ C$ における保持時間に従って M-相 \rightarrow H-相 への転移が進行する。Schäfer et al.¹⁵⁾ 及び Terao³⁷⁾ によって与えられた M-相 の X線パターンと後藤が P-及び N-相 の上記加熱実験によって得た試料の回折パターンの比較を表 8 に掲げる。

菊地及び後藤の試料は電顕下でその格子像を検討された。それらの格子像はすべて前出 3.3.4 の図 57 に酷似した不規則パターンを示した。菊地の試料は $4 \times 4 \times \infty$ ブロックを比較的多く含むが、これは W, Mo, Cr 等の六価金属が $4 \times 4 \times \infty$ や $5 \times 5 \times \infty$ 等大型の等辺ブロックを形成しやすい傾向¹⁶⁾ によるものであろう。しかし、この $4 \times 4 \times \infty$ ブロックも、その配置は N-型 構造で、M-型 構造の正方配置は全く認められなかった。後藤の試料ではブロック配置の規則性は更に大きく崩れていて、しかも $4 \times 4 \times \infty$ ブロックはほとんど含まれていない。これを図 15 に示す。また同試料の電子線回折写真を図 16 に示す。これには基本構造である ReO_3 構造の回折線だけが明りように投影

されている。

以上の結果から見て、従来 M-相 とされてきた生成物の多くが上記の後藤及び菊地の試料のごとき不規則構造を持つ転移過程の産物で、必ずしも Mertin 等の M-型 構造を持つものではないことが明らかである。M-相 の X線回折パターンは、恐らく M-相 のブロックの乱れにかかわらず保たれる基本構造、つまり ReO_3 構造による回折パターンと推定される。

以上の推論に対し、Meitin 等⁹⁾ の研究結果をどう解釈するかが、ここで改めて問題となる。Mertin 等の試料は、その合成法は詳しく記載されていないが、化学輸送法により、 $900^\circ C$ において高い Br_2 の分圧の下で作られ、その組成は O/Nb 比 2.48 に相当する、かなり還元側にずれたものである。この O/Nb = 2.48 の組成領域においては、 $1,300 \sim 1,400^\circ C$ の高温では $H-Nb_2O_5$ は安定ではなく $Nb_{25}O_{62}$ の安定組成域である。しかし Mertin 等は低温においてはこの領域はまだ Nb_2O_5 の均一組成域で、しかもこのような還元側にずれた領域では $H-Nb_2O_5 (= Nb_{28}O_{70})$ よりも M-型 構造を持った Nb_2O_{5-x} が安定があると推定している。このことは M-型 構造が相当高い濃度の欠陥によって安定化することを意味し、第三成分の存在によって安定化する準安定相と本質的に同じものということになる。結局 M-相 といわれているものには事実 M-型 構造をとるものと不規則なブロック配置の一時的構造のものがあって、両者とも熱力学的安定相ではないとするのが現在の段階で最も妥当な結論であろう。R-, T-, T-, N- 及び M-相 に関する以上の諸考察を加味して多形相平衡図 (P-T ダイアグラム) を補正したものが図 17 である。

4.4 本章の補足資料

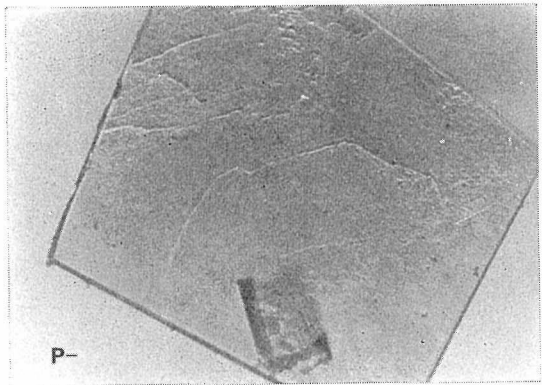
以上取上げたすべての多形の結晶学的、形態的及び物性の基本的特徴を一括して表 9 に、B-相、P-相、H-相、H-N-混相の化学輸送法によって得られた結晶形態の写真を図 18 に示す。また各多形の X線回折パターンの資料を表 10~15 に掲げておいた。ただし T-T-相 については表 2、T-相 については表 6、M-相 については表 8 を参照されたい。

* [注] 従来の M-相 の X線回折パターンに比しシャープで、その意味では幾分 N-相 的要素を含んでいる。

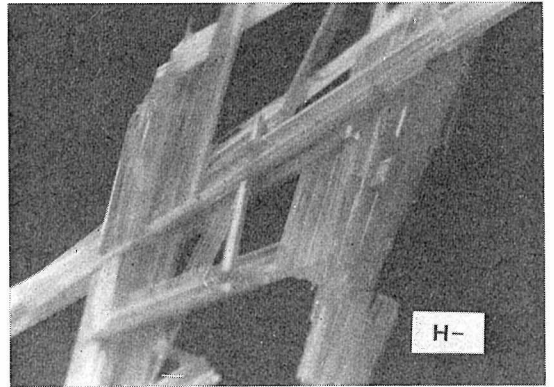
表 9

相	格子常数(Å)	空間群 又は 結晶系	Nb ₂ O ₅ / 単位胞	比重 (g/cm ³)		誘電率(ε ₀) ⁵⁶⁾	屈折率 ⁵⁶⁾
				理論	測定		
H	a = 21.153(7) ³⁴⁾ b = 3.8233(5) c = 19.356(5) β = 119.80(2)°	P2/m 単斜 ³⁴⁾	14	4.548 ³⁴⁾	4.55 ⁵⁾	b ; 120±20 ⊥ b ; 200±100	2.6±0.3
T	a = 6.175(1) ²²⁾ b = 29.175(4) c = 3.930(1)	Pbam 斜方 ²²⁾	8.4 ²²⁾	5.236 ²²⁾	5.17 ⁵⁾	1 ; 180±20 2 ; 90±10 3 ; 73±10	
T ・ T	a = 7.23(8) ¹⁷⁾ b = 15.7(9) c = 7.18(8) β = 119°5(9)'	単斜 ¹⁷⁾	8 ¹⁷⁾				
	a = 3.607 ⁴⁾ c = 3.925	偽六方	0.5	4.99 ¹⁵⁾			
B	a = 12.73 ¹¹⁾ b = 4.88 c = 5.56 β = 105.1°	C2/c 単斜 ¹¹⁾	4 ¹¹⁾	5.29 ¹⁵⁾ (5.293)*		a ; 50±3 b ; 29±3 c ; 35±5	2.64±0.11
P	a = b = 3.896 ³⁵⁾ c = 25.43	I ₄₁₂₂ 正方 ³⁵⁾	4 ³⁵⁾	4.573*	4.50 ¹⁵⁾	c ; 30.6±0.3 a ₁ ; 29±3 a ₂ ; 33±2	2.5±0.2
R	a = 12.79 ¹²⁾ b = 3.826 c = 3.983 β = 90.75°	C/2m 単斜 ¹²⁾	2 ¹²⁾	4.53 (4.528)*	4.5 ¹²⁾		
M	a = b = 20.01 ⁶⁾ c = 3.84	I4/mmm ⁶⁾	16 ⁶⁾	4.49 (4.592)*	4.3~4.4 ⁶⁾	b ; 75±15	
N	a = 28.51 ⁵⁰⁾ b = 3.830 c = 17.48 β = 120.08°	C2/m 単斜 ³⁰⁾	16 ³⁰⁾	4.306*	4.59 ¹⁵⁾		

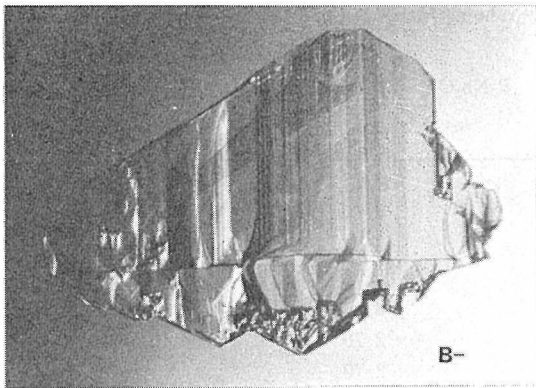
* 格子定数から当方において算定した。



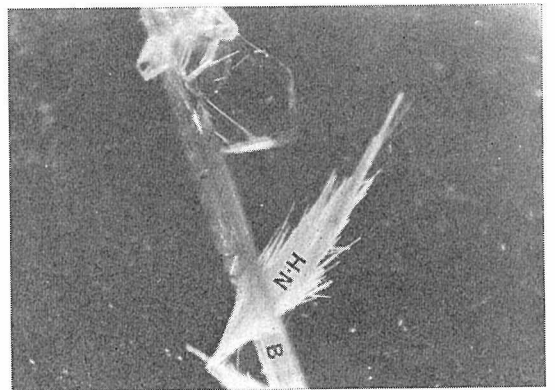
(a)



(c)



(b)



(d)

図 18

表 10

H-Nb₂O₅ 3.63, 3.73, 3.48/stst, st, st

θ	d(A)	I
8.65	5.12	s s
9.60	4.62	s s
11.25	3.95	s s s
11.93	3.73	s t
12.25	3.63	s t s t
12.80	3.477	s t
13.33	3.341	s s
14.83	3.009	s s s
15.90	2.812	m
16.25	2.753	m—s
16.63	2.691	m—s
17.70	2.533	s
18.05	2.486	s s
19.50	2.308	m—s
21.85	2.070	m
22.30	2.030	m
22.83	1.985	s s s
23.85	1.905	m—s t
25.13	1.814	s
25.58	1.784	s
26.00	1.757	s
26.35	1.735	m—s
26.60	1.720	s
26.88	1.704	s
27.20	1.685	s
27.43	1.672	s t
28.40	1.620	s s
29.05	1.586	s
29.30	1.574	m
29.53	1.563	m—s
30.35	1.524	s s
30.63	1.512	s s s
31.00	1.496	s s s
31.58	1.471	s s s
32.10	1.450	s s
33.35	1.401	s s
33.68	1.389	s s
35.90	1.314	s
36.35	1.300	s
37.10	1.277	m—s
37.58	1.263	s

Brauer,¹⁾ Z. anorg. allg. Chem., B248 12(1941)

表 11

B-Nb₂O₅ 3.63, 3.31, 3.07, /10, 10, 10

d(A)	I
6.15	5
3.63	10
3.31	10
3.07	10
2.96	10
2.73	1
2.68	6
2.50	6
2.44	6
2.34	3
2.26	4
2.22	3
2.19	2
2.16	2
2.05	3
1.91	6
1.88	2
1.82	1
1.80	7

H. Schäfer, F. Schulte, R. Gruehn⁹⁾, Angew. Chem. 76 537 (1964)

表 12

P-Nb₂O₅ 3.85, 3.18, 3.10/Io, 7, 7,

d(A)	I
6.53	5
3.85	10
3.54	4
3.18	7
3.10	7
2.76	2
2.70	7
2.66	7
2.31	4
2.29	2
2.12	4
2.09	2
1.99	2
1.95	5
1.93	2
1.87	3
1.77	2
1.75	5
1.74	6

H. Schäfer, F. Schulte, R. Gruehn⁹⁾, Angew. Chem. 76 537 (1964)

酸化ニオブに関する研究

表 13

R-Nb ₂ O ₅	3. 98, 3. 67, 2. 85/825, 742, 470	
d(A)	I	hkl
6. 40	363	002
3 98	825	100
3. 67	742	011
3. 40	25	10 $\bar{2}$
3. 36	272	102
3. 20	454	004
2. 85	470	113
2. 70	462	11 $\bar{1}$
...	(8)	111
2. 51	149	10 $\bar{4}$
2. 48	50	104
2. 33	41	11 $\bar{3}$
2. 31	132	113
2. 13	173	006
...	(7)	015
1. 99	190	200
1. 91	231	020
1. 91	17	20 $\bar{2}$
1. 89	124	202
...	(14)	10 $\bar{6}$
1. 88	50	11 $\bar{5}$
1. 87	83	106
...	(10)	115
1. 83	41	022
1. 75	256	21 $\bar{1}$
...	(2)	211
1. 72	165	120
1. 70	66	20 $\bar{4}$
...	(3)	204
...	(4)	12 $\bar{2}$
1. 66	50	122
1. 65	140	017
1. 64	91	024
...	(6)	21 $\bar{3}$
1. 62	66	213
1. 60	17	008
1. 53	50	11 $\bar{7}$
1. 52	74	12 $\bar{4}$
1. 52	58	117, 124
1. 49	17	10 $\bar{8}$
...	(1)	108
...	1	206
1. 46	50	21 $\bar{5}$
1. 45	74	215, 206
1. 42	50	026

a = 3.98₃, b = 3.82₆, c = 12.7₉ β = 90.7₅°

R. Gruehn¹²⁾, J. Less-Common Metals, 11 119-126

表 14

T-Nb ₂ O ₅	3. 95, 3. 17, 3. 09, /St. st, m	
θ	d(A)	I
10. 95	4. 06	s s s
11. 25	3. 95	s t
14. 08	3. 17	s t
14. 45	3. 09	m
18. 20	2. 47	m
18. 43	2. 44	s
21. 18	2. 132	s s s
22. 40	2. 021	s s
22. 98	1. 973	m
22. 78	1. 838	s
25. 33	1. 800	s-m(b)
27. 53	1. 666	m(b)
28. 05	1. 638	s
29. 18	1. 580	s(b)
29. 78	1. 551	s s
30. 28	1. 528	s s s
30. 95	1. 498	s s s
31. 63	1. 469	s
32. 25	1. 444	s s s
33. 30	1. 403	s s s
35. 00	1. 343	s
35. 45	1. 328	s
38. 65	1. 233	s s
39. 30	1. 216	s s s
39. 95	1. 200	s s s
42. 08	1. 149	s s
49. 80	1. 008	s s s

G. Brauer¹⁾, Z. anorg. allg. Chem. Bd. 248
11(1941) Präparat bei 900°C geglüht.

表 15

N-Nb ₂ O ₅	
3. 73, 3. 58, 3. 56, /10, 10, 10	
d(Å)	I
7. 17	2
6. 89	2
4. 78	3
4. 73	3
3. 73	10
3. 58	10
3. 56	10
3. 33	1
3. 16	3
2. 87	1
2. 77	9
2. 67	1
2. 53	1
2. 50	1
2. 43	1
2. 39	1
2. 37	1
2. 30	7

H. Schäfer, F. Schulte, R. Gruehn⁹⁾, *Angew. Chem.* **76** 537 (1964)

参 考 文 献

- 1) G. Brauer, *Z. anorg. allgem. Chem.* **248** 1 (1941)
- 2) H. Schäfer and G. Breil, *Z. anorg. Allgem. Chem.* **267** 265 (1952)
- 3) H. Schäfer, A. Durkop and M. Jori, *Z. anorg. allgem. Chem.* **275** 289 (1954)
- 4) L. K. Frevel and H. N. Rinn, *Anal. Chem.* **27** 1329 (1955)
- 5) F. Holtzberg, A. Reisman, M. Berry and M. Berkenblit, *J. Am. Chem. Soc.* **79** 2039 (1957)
- 6) W. Mertin, S. Andersson and R. Gruehn, *J. Solid State Chem.* **1** 419 (1970)
- 7) M. W. Shafer and R. Roy, *Z. Krist.* **110** 241 (1958)
- 8) A. Reisman and F. Holtzberg, *J. Amer. Chem. Soc.* **81** 3182 (1959)
- 9) H. Schäfer, F. Schulte and R. Gruehn, *Angew. Chem.* **76** 536 (1964)
- 10) F. Laves, R. Moser and W. Petter, *Naturwiss.* **51** 356 (1964)
- 11) F. Laves, W. Petter and H. Wulf, *Naturwiss.* **51** 633 (1964)
- 12) R. Gruehn, *Less-Common Metals*, **11** 11 (1966)
- *13) F. Izumi and H. Kadama, Unpublished date (to be published)
- 14) S. Andersson, *Acta Chem. Scand.* **18** 2233 (1964)
- 15) H. Schäfer, R. Gruehn and F. Schulte, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **5** 40 (1966)
- 16) A. D. Wadsley and S. Andersson, "Perspectives in Structural Chemistry" (J. D. Dunitz and J. A. Ibers, Eds.), vol. **3**, Wiley, New York (1970)
- *17) S. Tamura, *J. Mater. Sci.* **7** 298 (1972)
- *18) H. Kodama, T. Kikuchi and M. Goto, *J. Less-Common Metals* **29** 415 (1972)
- *19) H. Kodama and M. Goto, *Z. anorg. allg. Chem.* **412** 000~ (1975)
- *20) T. Kikuchi, Unpublished data (to be published)
- 21) S. Tamura, K. Kato and M. Goto, *Z. anorg. allg. Chem.* **410** 313 (1974)
- *22) K. Kato and S. Tamura, *Acta Cryst.* **B31** 673 (1975)
- 23) N. C. Stephenson and R. S. Roth, *Acta Cryst.* **B27** 1025 (1971)
- 24) W. T. Holser, *Acta Cryst.* **9** 196 (1956)
- 25) R. A. Zuinchuk, *Sov. Phys. Cryst.* **3** 750 (1959)
- 26) N. Terao, *Japan J. Appl. Phys.* **2** 156 (1963)
- 27) B. Nölander and R. Norin, *Acta Chem. Scand.* **26** 3814 (1972)
- *28) H. Kodama and M. Goto, *Z. anorg. allgem. Chem.*(in the press)
- 29) S. Andersson, International Conference on Electron Diffraction and Crystal Defects, Melbourne, 1965 II D-2.
- 30) H. Schäfer, R. Gruehn and M. Rönspiess, Unpublished data.
- 31) S. Andersson, *Z. anorg. allg. Chem.* **351** 106 (1967)
- *32) T. Kikuchi, Unpublished data
- *33) M. Goto, Unpublished data (to be published)
- 34) K. Kato, Unpublished data (submitted to *Acta Cryst.*)
- 35) W. Petter and F. Laves, *Naturwiss.* **52** 617 (1965)
- 36) F. P. Emmenegger and M. L. A. Robinson, *J. Phys. Chem. Solids* **29** 1973 (1968)
- 37) N. Terao, *Jap. J. Appl. Phys.* **4** 8 (1965)

5. Nb-O系の合成に関する諸研究

ここで記述する諸研究は、既に前章までにその一部を引用してあるものが多い。これはグループ研究の中の各サブテーマ研究が、相互に密接な関連を持っていて、そのような関連の上で、はじめて意義が明りょうになる性質のものであるためである。本章で改めてこれら研究を個別的に記述することとする。

5.1 熱分解による Nb₂O₅ の生成¹⁾

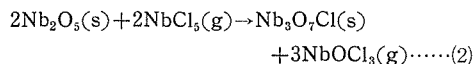
5.1.1 Nb₃O₇Cl 及び NbO₂F の熱分解

Nb₃O₇Cl は最初に Schäfer 等²⁾ により化学輸送法によって得たものについて同定された。その結晶構造はのちに Schnering 及び Mertin³⁾ によって解析された。また最近 Robinson⁴⁾ がこのものの結晶の誘電特性を調べている。Nb₃O₇Cl に比べると、NbO₂F のほうが比較的良好に研究されている。その合成及び結晶構造の解析は既に1956年に Frevel 及び Rinn⁵⁾ によって行われ、また Andersson⁶⁾ は NbO₂F のアルゴン気流中及び真空中での熱分解についてかなり詳細な記載を行っている。本研究では、いまだはっきり解明されていない Nb₃O₇Cl の熱分解についてアルゴン雰囲気中、及び空気中での実験を行い、それぞれについて分解反応式を明らかにした。また本研究のもう一つの目的は Nb₃O₇Cl 及び NbO₂F の構造と、それらの分解によって生成する Nb₂O₅ の構造の間の関係を検討することである。

〔実験〕

Nb₃O₇Cl の合成法に2種類あることは既に4.1.2で述べたが、ここでは更に具体的に記述する。一つの方法は化学輸送法によるもので、この場合 Nb₃O₇Cl は次式の反応によって石英封管の高温帯 (T₂) から低温帯 (T₁) に輸送され晶出する。

$$\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}(\text{s}) + \text{NbCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons 7\text{NbOCl}_3(\text{g})(\text{T}_2 \rightarrow \text{T}_1) \cdots (1)$$
 本実験では T₂ - T₁ = 200 ~ 100°C, T₁ = 550°C の条件を用いた。他の方法は Nb₂O₅ (1 ~ 2g) 及び NbCl₅ (350 mg) の粉末混合物を Cl₂ 気流中で 10 ~ 15mmφ、長さ 120mm の石英管に封入しこれを種々の温度条件下で 2 ~ 6 日間定温加熱する方法である。この場合の反応は、



で、生成物は X 線分析によると完全に Nb₃O₇Cl になっている。

上述の方法で得られた Nb₃O₇Cl は石英スプリングバランスを備えた石英筒中でアルゴンまたは酸素雰囲気中で加熱分解させ、分解過程を通じて減量を測定した。

NbO₂F の実験試料は、Nb₂O₅ をフッ酸にとかし、清澄なる液を蒸発乾固して 400°C に加熱した乾燥アルゴン気流中でよく乾燥して作成した。NbO₂F の熱分解実験は空気中においてのみ行われた。

熱分解生成物 (Nb₂O₅) の構造は X 線回折法で検討した。出発物質の Nb₃O₇Cl 又は NbO₂F に前もって特定の Nb₂O₅ 多形相を加えておき、その播種が生成物の構造に与える影響、つまり播種した相と同じ多形の Nb₂O₅ が生成するか否かを検討した。

〔実験結果の考察〕 化学輸送法によって得た Nb₃O₇Cl の酸素気流中での熱分解における減量—温度曲線を図 1 に、また Nb₂O₅ を NbCl₅ とともに加熱して合成した Nb₃O₇Cl のアルゴン気流中での熱分解の減量—温度曲線を図 2 に示す。

両方の場合ともに、Nb₃O₇Cl の分解は約 610°C

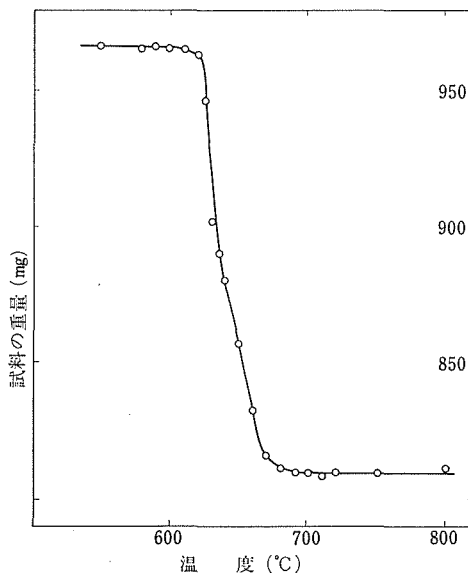


図 1

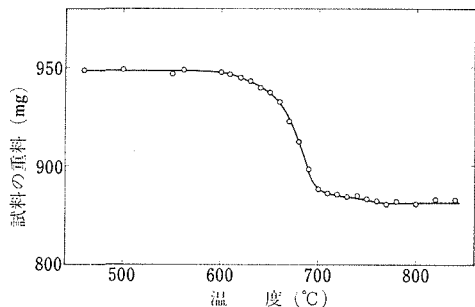
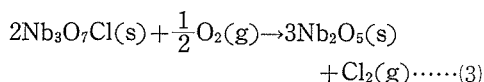


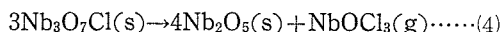
図 2

で始まる。その終結温度は種々の要因に従属するが、がいて粒子の細かい試料はより低温で分解を終了する。酸素流中での減量値は、2回の実験によって7.23及び7.01%と測定された。この値は分解が次式で行われる場合に予想される6.44%によく一致している。



D.T.A. 測定によると、この反応は発熱反応である。

アルゴン気流中での分解の減量値については15.48及び15.44%の値が得られ、反応が次式に従っていることが確認された。



ところで Nb₂O₅ が多くの結晶相 (多形) を持っていることは前章で詳述したとおりである。Nb₃O₇Cl の熱分解により生成する Nb₂O₅ はすべて T-相であるが、しかし出発物質の Nb₃O₇Cl に Nb₂O₅ の特定の相を添加しておく、生成された Nb₂O₅ の中にその添加した相がむしろ増加していたり、ある場合には T-相は全くなくて添加相ばかりになっていることが認められる。その様子を表1に示す。

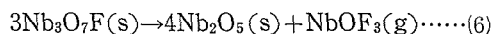
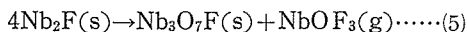
表 1

出 発 物 質	700°C, 1時間加熱による熱分解生成物
Nb ₃ O ₇ Cl	T-Nb ₂ O ₅
Nb ₃ O ₇ Cl+10wt. % B-Nb ₂ O ₅	B-Nb ₂ O ₅
Nb ₃ O ₇ Cl+ 5wt. % B-Nb ₂ O ₅	B-Nb ₂ O ₅ +T-Nb ₂ O ₅
Nb ₃ O ₇ Cl+10wt. % H-Nb ₂ O ₅	T-Nb ₂ O ₅ +H-Nb ₂ O ₅ (増加)
Nb ₃ O ₇ Cl+50wt. % H-Nb ₂ O ₅	H-Nb ₂ O ₅ +T-Nb ₂ O ₅ (微量)
Nb ₃ O ₇ Cl+30wt. % P-Nb ₂ O ₅	P-Nb ₂ O ₅ +T-Nb ₂ O ₅
Nb ₃ O ₇ Cl+50wt. % P-Nb ₂ O ₅	P-Nb ₂ O ₅

この事実は次のごとく解釈される。すなわち、Nb₃O₇Clの熱分解生成物はまず最初非晶質状態で生成される。もし Nb₂O₅ の特定相がシードとして含まれていない場合は、この非晶質 Nb₂O₅ は時間とともに T-Nb₂O₅ 結晶化する。T-相が非晶質 Nb₂O₅ から最も導かれやすいことは既に知られた事実⁶⁾である。しかし、最近加藤及び田村⁷⁾はT-相の構造を解析し、それが Nb₃O₇Cl の構造と若干の類似性を有することを指摘している。Nb₃O₇Cl が直接 T-相にトポタキシャルに変化したという可能性も否定できない。そのいずれの場合にせよ、Nb₃O₇Cl の熱分解生成物の Nb₂O₅ の構造が播種された相に支配される事実は容易に理解される。それは非晶質の Nb₂O₅ や T-Nb₂O₅ は本実験の温度ではシードの B-, P-あるいは H-相などに比し著しく不安定だからである。播種効果の一番大きいのが B-相で、P-相はほとんどこれに匹敵し、H-相の効果は比較的小さい。この順序は先に小玉等⁸⁾が与えた同温度での B-, P-及び H-相の安定度の順序と一致している (4.1.2 図8参照)。

NbO₂F の熱分解生成物は Nb₃O₇Cl の場合と異なり、常に P-Nb₂O₅ である。この P-Nb₂O₅ は更に高温で加熱すると N-相に転移することが観察された。また Nb₃O₇Cl の場合と異なり、他相による播種効果を全く示さないことは表2に見るとおりである。

Andersson⁶⁾によると NbO₂F は次式に従って熱分解する。



この中間生成物 Nb₃O₇F の構造は極めて P-Nb₂O₅ の構造に似ている⁹⁾。したがって熱分解生成物の P-Nb₂O₅ は Nb₃O₇F から直接トポタキシャ

表 2

出発物質	熱分解生成物			
	660°C 3時間	660°C 24時間	700°C 3時間	700°C 24時間
NbO ₂ F	Nb ₃ O ₇ F	P-Nb ₂ O ₅	Nb ₃ O ₇ F	N-Nb ₂ O ₅
NbO ₂ F+10wt. % B-Nb ₂ O ₅	Nb ₃ O ₇ F	P-Nb ₂ O ₅ +未同定のピーク	Nb ₃ O ₇ F	N-Nb ₂ O ₅ +未同定のピーク
NbO ₂ F+10wt. % H-Nb ₂ O ₅	Nb ₃ O ₇ F	P-Nb ₂ O ₅ +未同定のピーク	Nb ₃ O ₇ F	N-Nb ₂ O ₅ +未同定のピーク

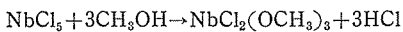
ルに変化したものとする。同じ推定は Bursi-Il¹⁰⁾ によってもなされている。NbO₂F の場合に播種効果がない事実も、この反応が比較的安定度の高い P-相だけを含み、非晶質 Nb₂O₅ や T-Nb₂O₅ などの不安定な初期生成物を介在させないためと考えられる。

5.1.2 NbCl₂(OCH₃)₃ の熱分解¹¹⁾

金属のアルコール化物の熱分解は二三報告^{12,13)} されているが、ニオブ・アルコレートに関するものはない。ニオブ・アルコレートの熱分解過程の検討は同化合物中における金属-酸素、金属-塩素結合の強さに関する知見にも寄与するであろう。しかし本研究の主な目的はこの点にはなく、熱分解生成物の Nb₂O₅ がどの結晶相で現れるかという点の検討にある。特に NbCl₂(OCH₃)₃ の熱分解生成物に T,T-相が含まれる事実を観察し、この事実の考察から T,T-相の成因等についての知見を広くしたことは本研究の成果である。これについては既に 4.3 の(2)において簡単に触れておいた。

〔実験〕

本実験に用いた NbCl₂(OCH₃)₃ は Bradley 等¹³⁾ により次式の応反を用いて合成した。



NbCl₅ の純度は 99.97% である。激しい反応が静まったあと、余分のメタノールは 70°C で乾燥アルゴン中で揮発させた。

熱分解は石英反応筒中で、酸素又はアルゴン気流中で昇温速度 4°C/min で行われ、減量は石英バランスを用いて適時測定した。また空気中での定温熱分解についても検討を加えた。

生成物の同定は X 線による粉末回折法によった。また熱分解過程に発生するガス成分の分析は質量分析法

によった。これは試料を、常時真空を引きながら 10⁻⁵ torr 程度に保持した石英管中で 20°C/min の速度で加熱しつつ、その際発生するガスを、反応管に既設した質量分析機で適時分析する方法である。この際、反応管中の真空度は常時電離真空計によってモニターされており、その真空度の変化によって適切な分析の時機を選ぶことができる。極めて微少なガスの発生に対しても真空度は敏感に応答する。

〔結果の考察〕

図 3 にアルゴン雰囲気中での NbCl₂(OCH₃)₃ の熱分解における減量曲線を、また表 3 に生成物の表 3

試料	存在する相
1	非晶質固体
2	TT-Nb ₂ O ₅ +少量の NbO ₂
3	TT-Nb ₂ O ₅ +少量の NbO ₂ と T-Nb ₂ O ₅
4	非晶質固体
5	TT-Nb ₂ O ₅ +少量の Nb ₃ O ₇ Cl と P-Nb ₂ O ₅
6	T-Nb ₂ O ₅ +少量の P-Nb ₂ O ₅

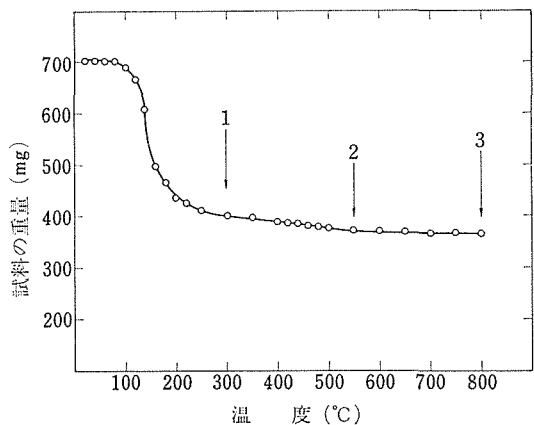


図 3

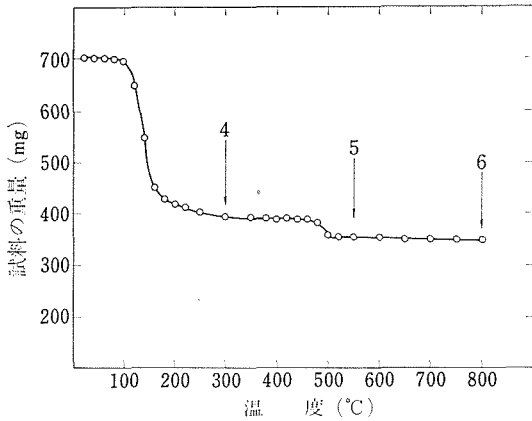


図 4

同定結果を示す。熱分解は約 80°C で生じ、総減量は生成物がすべて Nb_2O_5 であると仮定して理論値は 48.3w% になるが、生成物は若干の NbO_2 を含むので実測値はこれよりいくらか大きいことが期待された。しかるに実際に得られた値は 46.8 及び 47.0% で、むしろ低い値になった。これは生成 Nb_2O_5 中の酸素の若干が Cl に置き換えられているためと推定した。この推定は、アルゴン中での 800°C までの加熱による熱分解生成物を、更に 1000°C まで空气中で加熱すると、Cl が脱けて新たに 1.8w% の減量を見る事実によって確かめられた。

図 4 に $NbCl_2(OCH_3)_3$ の酸素雰囲気中での分解の減量曲線を示す。分解が二段に生起していることがわかる。実測減量は 48.1 及び 48.3% で、理論値 48.3% によく一致している。生成物の同定結果は表 3 に掲げたとおりである。表中の試料番号は図 3, 4 にその採取位置を示してある。特に T-T-相の生成に注目すべきで、この点については更に詳しく後述する。

分解に伴い発生するガスの質量分析結果から熱分解過程を解析すると、 $NbCl_2(OCH_3)_3$ は 350°C までの加熱過程において OCH_3 , Cl 及び CH_3 等を放出して、 $NbCl_pO_q(OH)_r(OCH_3)_s$ のごとき化合物に還元するものと推定される。この過渡的化合物は更に 900°C までの加熱で Cl, OH, CH_3 を放出して T-T-, T- Nb_2O_5 及び NbO_2 の混合物に変る。特に図 4 に明りように示されるとおり、 $NbCl_2(OCH_3)_3$ の熱分解は 100~200°C、及び 500°C 付近の二段階に起っており、質量分析法

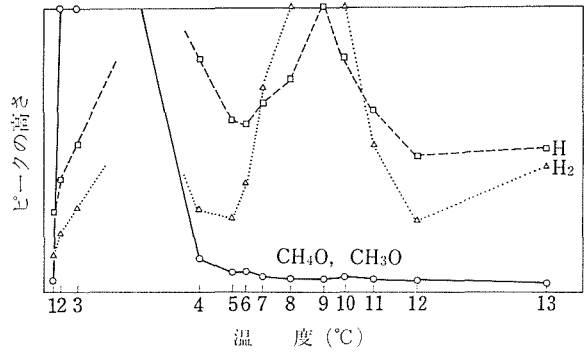


図 5

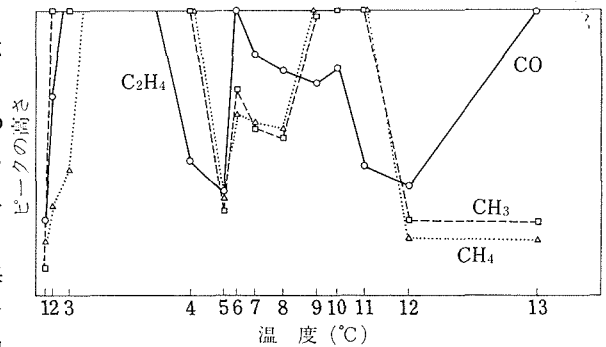


図 6

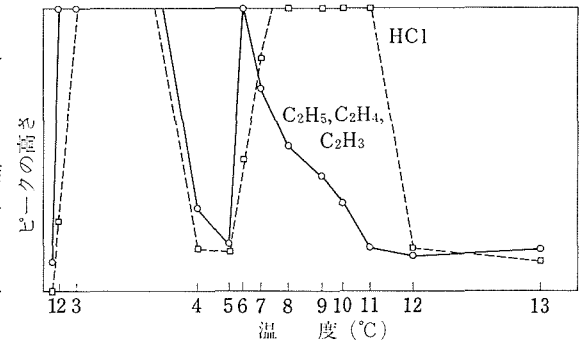
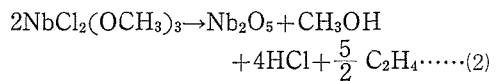
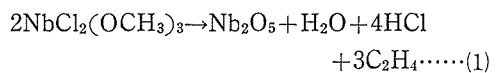


図 7

で検討したガス発生段階と一致している。分析結果を図 5, 6 及び図 7 に示す。もし分解反応を過渡的機構を考えずに原系と生成系だけに關する全体反応として取扱うと、



のごときものと推定される。類似の反応は Zr のアルコール¹³⁾やアルミニウム・アルコール¹²⁾の熱分解について観察されている。

【T・T-相の生成】 前出の表3に見られるとおり、 $\text{NbCl}_2(\text{OCH}_3)_3$ の熱分解生成物は T・T-Nb₂O₅ を含む点で Nb₃O₇Cl や NbO₂F の熱分解と相違している。これは T・T-相の成因に関係する興味ある事実なので、種々の温度における定温熱分解の実験を追加して、観察を深めることとした。その結果を表4に表す。生成物の種類は Nb₃

表 4

分解温度 (°C)	熱分解による生成物	
	加熱時間1時間	加熱時間68時間
350	非晶質固体	非晶質固体+ (Nb ₃ O ₇ Cl+T・T・ Nb ₂ O ₅)
400	非晶質固体 +T・T・Nb ₂ O ₅	T・T・Nb ₂ O ₅
500	T・T・Nb ₂ O ₅	T・T・Nb ₂ O ₅
600	T・T・Nb ₂ O ₅	T・T・Nb ₂ O ₅ +T・Nb ₂ O ₅
700	T・Nb ₂ O ₅	T・Nb ₂ O ₅
800	T・Nb ₂ O ₅	T・Nb ₂ O ₅

O₇Cl, T・T-Nb₂O₅ 及び T-Nb₂O₅ の3種で、昇温過程での熱分解におけるものと、P-Nb₂O₅が見られない点を除き一致している。T・T-Nb₂O₅ は600°C以下の熱分解生成物中のみ含まれ、より高温では T-Nb₂O₅ のみである点が明りように示されている。4.3の(2)で述べたとおり、T-Nb₂O₅ と T・T-Nb₂O₅ はともに Nb_{6n-2}X_{16n-6} 系に属すると考えられ、 $n > 1$ においては O/Nbが2.5より大となり、ニオブ原子の取る最大電荷が+5であるため、電荷中和のためには Nb を格子間位置に加えるか、酸素を Cl⁻, OH⁻, F⁻ 等で置換える必要がある。例えば加藤及び田村⁷⁾により解析された T-Nb₂O₅ は $n = 3$ に相当する化合物で、その組成は Nb₁₆O₄₂ : O/Nb=2.625となり、0.8個の Nb 原子を格子間に加えて Nb_{16.8}O₄₂ の形で電荷を中和させている。しかし前にも述べたごとく、一般の合成条件では T-Nb₂O₅ はむしろ第三成分により安定化する Nb₁₆O₄₀(Cl⁻, F⁻, OH⁻)₂ の形をとるであろう。これと全く同じことが T・T-Nb₂O₅ についても考えられる。前節の Nb₃O₇Cl の熱分解¹⁾では、分解反応は600°C付近で始ま

り、800°C まで加熱後の生成物は T-Nb₂O₅ であった。この同じく Cl を含む化合物の熱分解が T・T-Nb₂O₅ を生じなかった理由は、その処理温度の高いことにあると信じられる。このような考察に基づき、小玉及び後藤¹¹⁾ は NbCl₂(OCH₃)₃ の熱分解によって得た T・T-Nb₂O₅ を1000°Cまで加熱しつつ、Clガスの放出の有無及び放出の状態を質量分析法で追跡した。その結果 T・T-Nb₂O₅ の Cl ガス放出が約630°Cと890°Cの二段階で行われ、前者が T・T→T、後者が T→H の転移に相当することが確かめられた。したがって NbCl₂(OCH₃)₃ の熱分解生成物中の T・T-Nb₂O₅ は Cl⁻ を構造中に取り入れて安定化した結果出現したもので、かかる第三成分により安定化されたT・TのTへの転移は、そのような成分の逸出とともに生起するものと結論した。

5.2 水熱条件下でのNb化合物の結晶化^{14)*}

5.2.1 Nb₃O₇Cl の水熱処理

酸化ニオブの固相気相反応は、化学輸送法による単結晶合成を含め数多くの研究の対象となってきたのに対し、高温・高圧下での水熱反応に関しては Shafer と Roy¹⁵⁾ の報告が一つあるに過ぎない。彼らは、X線的に無定形である Nb₂O₅ ゲルを290~1075°C, 2500psiの条件下での水熱処理によって結晶化させ、Nb₂O₅の多形のいずれが生成するか調べた。その結果は空気中での Nb₂O₅の加熱¹⁶⁾の場合とほぼ同様であった。すなわち290°Cから T-Nb₂O₅ の弱い結晶化が始まり、380°Cまで単一相として存在する。これより高温では M-Nb₂O₅も生成するようになるが、T-Nb₂O₅は540°Cまで共存する。1060°C以上になると M-Nb₂O₅→H-Nb₂O₅の転移が起るようになる。これらの結果から彼らは、T-Nb₂O₅ はM-Nb₂O₅に対して準安定であって、また1060°C以上で M-Nb₂O₅ と H-Nb₂O₅の自由エネルギーが逆転すると結論した。

しかし Nb₂O₅ ゲルの単なる水熱処理においては、Nb₂O₅の溶解度は非常に小さく、結晶化の活性化エネルギーの低い準安定相の結晶が形成されても、熱水による溶解は起らずマクロな結晶へと

* 本研究は第7 (TiO₂) 研究グループとの協同研究として実施されたものである。

そのまま成長して行くと考えられる。我々は $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ の熱水による加水分解反応：



を利用して Nb_2O_5 の安定相について検討した。反応式(1)で生成する HCl は準安定相の結晶核の溶解度を高めることによってその生成を妨害し、より溶解度の低い熱力学的安定相が出現すると予想される。

表5 $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ の水熱処理反応条件と生成物

温度 (°C)	圧力 (atm)	時間 (hour)	生成物
200	300	162	$\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$
250	300	115	$\text{P-}, \text{R-Nb}_2\text{O}_5 \gg \text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$
300	300	94	$\text{R} > \text{P} > \text{B}$
370	500	115	B
500	1000	112	B

実験結果を表5に示した。370°C、500°Cにおける生成物は $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$ のみであり、ともに結晶化は完全であった。370°Cでは結晶の成長力が小さく微結晶であったが、500°Cの場合化学輸送法で合成されるものと全く同じ形態の、条線のある約0.2mmの板状単結晶が得られた。小玉等による Nb_2O_5 の多形の相対安定度に関する研究⁸⁾では、750°C以下は $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$ の安定領域であって、 $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ あるいは $\text{M-Nb}_2\text{O}_5$ は準安定相であることが論じられている。本研究の結果はこの考察とよく一致しており、既に述べたように高い水素イオン濃度のために準安定 Nb_2O_5 の結晶化が抑制され、熱力学的安定相が成長したものと見なすことができる。

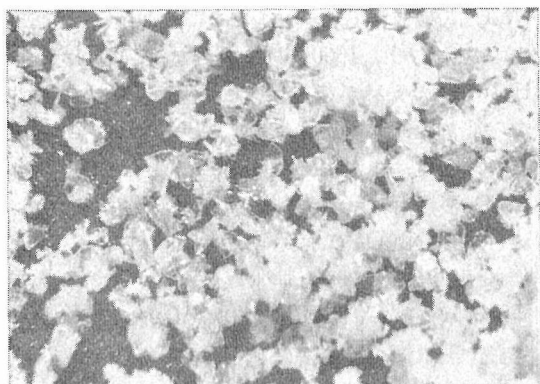


図8 $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$ 単結晶

$\text{Nb}_3\text{O}_7\text{Cl}$ の加水分解反応は、250°C以上の温度

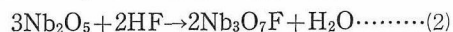
になると十分速い速度で進行するようになる。250°C、300atmの条件下では完全な結晶化は起らなかったが、 P- 及び $\text{R-Nb}_2\text{O}_5$ の混合物が生成し、 $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$ の生成は認められなかった。比較的低温における $\text{P-Nb}_2\text{O}_5$ の出現は、小玉、菊地及び後藤⁸⁾の提唱した P-T ダイアグラムの予想と一致している。しかし温度が300°Cに上昇すると $\text{R-Nb}_2\text{O}_5$ が主として結晶化する。 $\text{P-Nb}_2\text{O}_5$ と $\text{R-Nb}_2\text{O}_5$ の結晶構造が互いに類似していることを考慮すれば、 $\text{R-Nb}_2\text{O}_5$ の生成も起って不思議ではないが、この条件下でいずれが安定であるか、あるいはそれぞれの固有の安定領域が存在するのかについてはまだ検討の余地がある。

5.2.2 フッ素化合物との水熱反応

周期表 IVA 族に属する Ti(IV) 、 Zr(IV) 、 Hf(IV) の二酸化物は、 HF 、 NH_4F 及び KF 水溶液を使用して、いずれも単結晶が水熱合成されている^{17,18)}。これらの4価イオンは Pearson の H SAB 理論¹⁹⁾によれば硬い酸に分類されるため、 F- イオンのような典型的な硬い塩基との反応性は非常に大きく、溶解、析出反応は容易に起りうる。

VA 族の Nb(V) についても同様の合成が可能でないかと考え、二重金カプセル法によって水熱実験を行った。 HF 、 NH_4F を溶媒とする場合、高温になるほど一般に酸化物の溶解度が減少する傾向（逆溶解現象）が知られているので、出発物質の Nb_2O_5 ($\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ と $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ の混合物) は小さい穴のある小カプセル (4mmφ) に入れ、大カプセル (5mmφ、長さ7cm) の低温部に固定した。すなわち原料の Nb_2O_5 は低温部で溶解され、対流によって高温部へ輸送されたあと、過飽和となって析出するわけである。実験結果を表6に示す。

50% $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 15$ および $1 : 4$ の希釈溶液との反応生成物は、それぞれ ReO_3 タイプ (斜方晶系, $a = 20.67\text{Å}$, $b = 3.833\text{Å}$, $c = 3.927\text{Å}$, Cmmm), U_3O_8 タイプ (斜方晶系, $a = 3.927\text{Å}$, $b = 10.514\text{Å}$, $c = 6.475\text{Å}$) の $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$ であった。



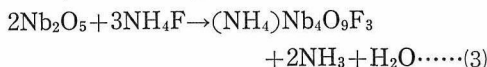
後者は Wilhelmi 等²⁰⁾によって850~1100°C, 25kbで合成された、六配位の他に七配位 Nb を含む高圧相であり、前者と比較して14%もの体積減少を示す。この高圧変態が500°C、1000atm程度の比

表 6 Nb₂O₅ とフッ素化合物との水熱反応条件と生成物

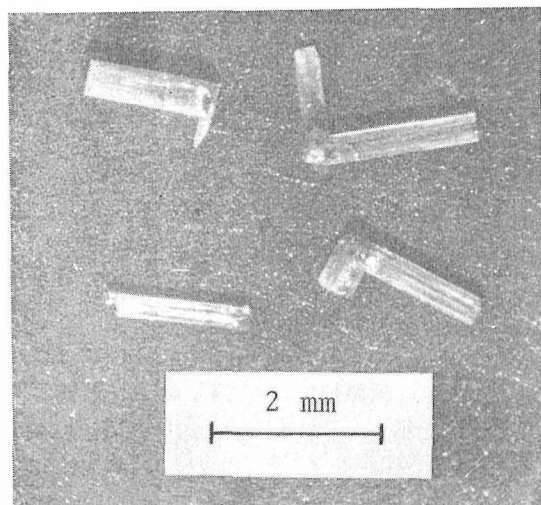
溶媒 (wt%)	温度 (°C)	圧力 (atm)	時間 (hour)	生成物	結晶の特徴
3.1%HF	500	1000	210	Nb ₃ O ₇ F (ReO ₃ タイプ)	黒みがかった透明単結晶集合体
10%HF	500	1000	70	Nb ₃ O ₇ F (U ₃ O ₈ タイプ)	帯青黒色柱状単結晶. 長さ0.5mm, a軸方向に伸長
5%NH ₄ F	500	1000	113	(NH ₄)Nb ₄ O ₉ F ₃	かっ色透明柱状単結晶. 長さ2mm, c軸方向に伸長
2.5%NH ₄ F	500	1000	118	?	ホイスキーないし針状結晶
10%KF	600	1000	161	KNbO ₃ +?	その場で結晶化. 結晶性悪い

較的 mild な条件下で結晶化したこと、また HF 濃度のみの変化に伴って、2種の変態がそれぞれ純粋な形で生成することは注目に値する。U₃O₈ タイプの Nb₃O₇F は本実験の温度・圧力のもとでは準安定であると推定されるが、高濃度の HF が存在すると、より疎な構造を持つ ReO₃ タイプの結晶核の溶解度が増加し、密にパッキングされ HF の攻撃に対して安定な U₃O₈ タイプが選択的に成長するのであろう。

NH₄F との反応においても、その濃度によって生成物が全く異なることが見出された。5%NH₄F から得られたのは、KNb₄O₉F₃²¹⁾ と同構造の (NH₄)Nb₄O₉F₃ であった (六方晶系, a=7.46Å, c=7.66Å, P6₃/mcm)。



K⁺ イオンの代りに NH₄⁺ イオンが置換していることは、IR スペクトルの約 3,000cm⁻¹ のブロードな吸収及び 1,400cm⁻¹ の吸収から明らかである²²⁾。この新化合物については、現在 X 線構造解析を行

図 9 (NH₄)Nb₄O₉F₃ 六角柱状単結晶

いつつある (図 9)。

2.5%NH₄F の場合、わずかの (NH₄)Nb₄O₉F₃ を伴って無色透明な whisker あるいは whisker が束になって互いに平行に成長した針状多結晶が生成した。この物質の粉末 X 線パターンは、ブロック構造の特徴をもつ、Nb₁₇O₄₂F や Nb₃₁O₇₇F に類似したものであった。その組成・構造については現在検討中である。

KF の場合輸送を伴う析出反応は起こらなかったが、粉末 X 線によれば出発物質の T-, H-Nb₂O₅ のピークは消滅し、主として KNbO₃ のブロードな反射が観測されただけであった。

Nb(V) は IVA 族元素と比較して酸素との親和性がかかなり小さく、過飽和状態からの析出時に加水分解が完全に進行しないことが以上の結果からわかった。また反応系に H⁺ 以外の陽イオンが存在すると、結晶格子中に入りこみやすい傾向が認められた。

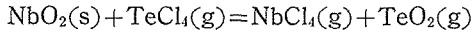
5.3 NbO₂ 単結晶の育成に関する研究

最近 NbO₂ の電気的性質や電気伝導の機構が、坂田²³⁾ や Roberson 及び Rapp²⁴⁾ などにより研究されている。彼らの研究は NbO₂ の粉末試料によっているが、この種研究は良質の結晶を用いて行うのが望ましいのはいうまでもない。NbO₂ の単結晶は Marinder²⁵⁾ (1961) がアーク炉によって合成したのが最初である。つづいて Schäfer²⁶⁾ (1962) は、



の反応を利用した化学輸送法による NbO₂ 結晶の育成を報じた。この反応は発熱反応で、NbO₂ は反応管の低温帯から高温帯へ輸送される。しかしその輸送速度は極めて遅く、Schäfer はこれによって、同反応に伴う発熱量はほとんど無視できるほど少ないと結論している。最近坂田等は²⁷⁾ Te

Cl₄を輸送剤とする新しい輸送反応を用いてNbO₂の単結晶を得た。それは、



の反応を利用したもので、これによるとNbO₂は高温から低温帯へ移送される。したがってこの反応は吸熱反応であろう。しかし現在までに、臭化物を輸送剤とした育成法は報告がないし、また塩化物や沃化物輸送剤についても、より有効な物質の系統的な検討が必要と思われる。この見地から本研究ではTeBr₄、NH₄Br、NH₄Cl、NbCl₅、NH₄I及びI₂を輸送剤としたNbO₂単結晶育成を試み、その効果を比較検討した。

5.3.1 TeBr₄ 及び NH₄Br による方法²⁸⁾

〔実験〕 TeBr₄を輸送剤とする方法では、まずNbO₂とTeBr₄の粉末混合物を110~120mm長、10mmφの石英管に入れ、管内圧を10⁻²torr程度まで引いてから融封する。NbO₂はNb₂O₅(99.97%)を還元して作ったものを用いた。石英封管は横型電気炉中で表7に掲げた種々の温度条件下で加熱した。表7にはNbO₂とTeBr₄の混合比、育成日数、観測された輸送速度も示してある。NH₄Brを輸送剤として用いた実験も全く同様の方法で行われた。その諸元を表8に掲げる。育成の良く行われた温度設定例として表8、No.4の実験例を図示すると図10のごとくである。Br₄

表 7

実験番号	装入量		温度		成長時間 (日)	輸送速度 (mg/day)
	NbO ₂ 重量 (g)	Te ₄ Br ₄ 重量 (mg)	T ₂ (°C)	T ₁ (°C)		
1	1.40	70	1110	1000	13.7	20.0
2	1.40	101	1115	1010	13	35.6
3	1.07	111	1115	1010	11	38.5
4	1.41	142	1110	1005	6.3	84.1
5	1.48	151	1105	990	10	90.5

表 8

実験番号	装入量		温度		成長時間 (日)	輸送速度 (mg/day)
	NbO ₂ 重量 (g)	NH ₄ Br重量 (mg)	T ₂ (°C)	T ₁ (°C)		
1	1.03	22	1100	930	5	56.1
2	1.08	37	1100	930	7	66.2
3	1.01	53	1090	945	8	75.9
4	1.02	70	1095	930	4	176.8
5	1.98	91	1100	950	6	254.3

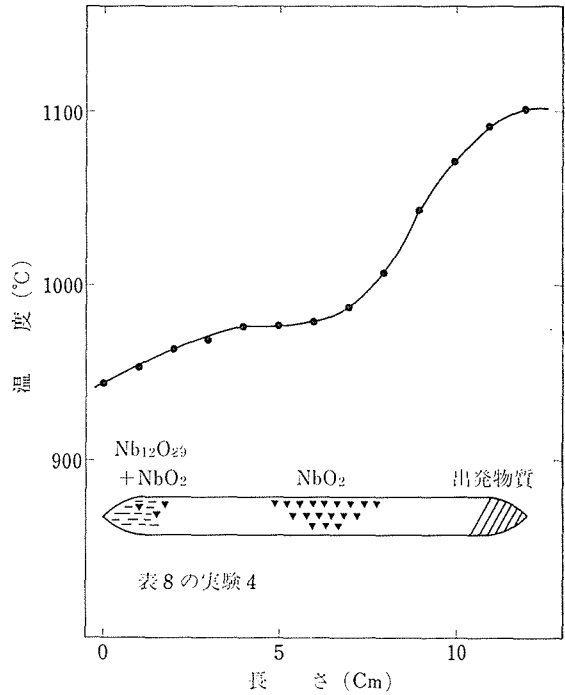
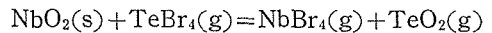
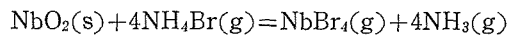


図 10

〔〔実験結果及び考察〕 両方の実験とも、NbO₂は高温帯から低温帯へ移送される結果を示した。推定される輸送反応はTeBr₄の場合は、



またNH₄Brの場合は



で、ともに吸熱反応であろう。TeBr₄の場合、反応終了後、石英管の腐食が認められ、したがって生成結晶がSiやTeを不純物として含む可能性があると思われた。そこで、NbO₂結晶をKOH及びHFで処理したのち、X線蛍光法で分析したが、これら元素の痕跡は認められなかった。NbO₂の輸送速度は反応系中のBrの濃度に従属する。その様子を図11(TeBr₄を用いた場合)及び図12(NH₄Brを用いた場合)に示す。

両実験共、低温帯に晶出するのはNbO₂だけではなく、多少のNb₁₂O₂₉結晶が共生してくる結果を示している。このNb₁₂O₂₉結晶は、図10に見られるとおり、低温帯のうちでも、より低温側に生ずる傾向を示し、その量は全輸送量の10~30w%に達する。

NbO₂結晶は青黒色の八面体として現れ、最大径2mmほどになる(図13)。またNb₁₂O₂₉は青

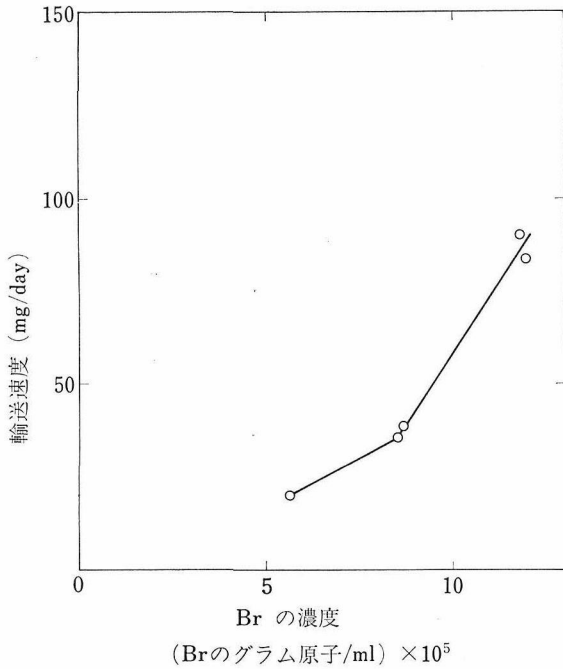


図 11

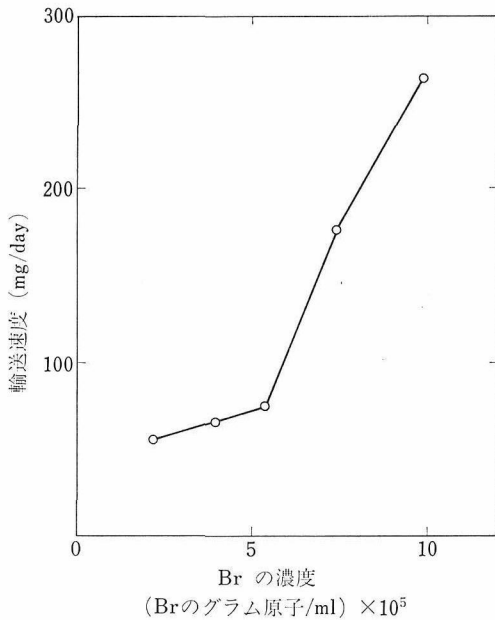


図 12

黒色テーブル状の晶相を示し、最大径 5 mm ほどのものが得られた (図14)。両者の同定は、単結晶の場合にはワイゼンベルグ写真法、粉末の場合にはX線回折法によった。この際対比に用いた結晶学的データには、Norin²⁹⁾、及び Magneli 等³⁰⁾により得られたものを使用した。

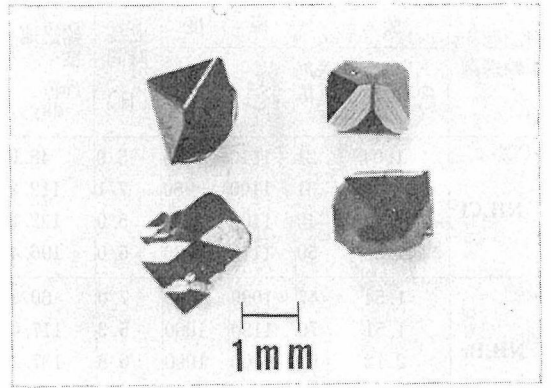


図 13 Nb₂O₅ 単結晶

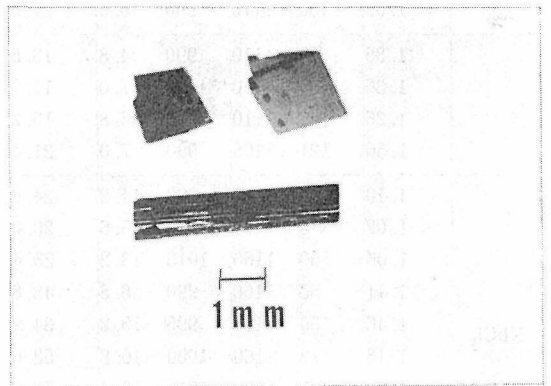


図 14 Nb₁₂O₂₉ 単結晶

TeBr₄ による育成と NH₄Br による育成では、得られた結晶の寸法には大差がなかったが、NH₄Br のほうがより大きな輸送速度を示した。また TeBr₄ に見られる容器の腐食も NH₄Br では起らないなどの点で NH₄Br のほうが優れた輸送剤である。

5.3.2 その他の輸送剤による方法³¹⁾

〔実験〕 実験方法は前項 TeBr₄ 及び NH₄Br を用いた場合と全く同じである。輸送剤として NH₄Cl, NH₄Br, NH₄I, I₂ 及び NbCl₅ を用い、その育成効果を比較検討した。これらのうち NH₄Br²⁸⁾ 及び I₂²⁶⁾ は既に知られた輸送剤であるが、同一条件における比較の目的で実験材料に加えたものである。実験諸元を表 9 に掲げる。

〔実験結果とその考察〕 輸送剤の相違によって輸送速度がどのように異なるかを示したのが図15

表 9

輸送剤	装入量		温 度		成長時間 (日)	輸送速度 (mg/day)
	NbO ₂ の重量 (g)	輸送剤 の重量 (mg)	T ₂ (°C)	T ₁ (°C)		
NH ₄ Cl	1.04	21	1110	1015	5.0	48.0
	1.51	31	1100	980	7.1	112.2
	1.60	40	1105	980	5.0	132.2
	1.58	50	1110	980	5.0	196.4
NH ₄ Br	1.54	47	1090	990	7.0	60.5
	1.51	70	1180	1000	5.3	117.0
	2.12	91	1100	1000	6.8	137.2
	1.58	82	1090	1000	5.0	118.7
NH ₄ I	1.45	60	1105	1000	6.8	22.7
	1.43	89	1110	990	6.7	48.8
	1.71	120	1105	980	7.0	79.3
	1.69	150	1110	990	6.9	97.8
I ₂	1.36	69	1110	990	4.8	13.5
	1.36	89	1110	1000	7.0	11.9
	1.26	103	1110	1000	6.8	15.2
	1.56	121	1105	990	7.0	21.4
NbCl ₅	1.10	27	1170	990	14.2	24.6
	1.02	42	1170	1020	15.6	30.0
	1.05	50	1160	1015	13.2	25.4
	1.11	55	1160	990	8.8	48.8
	1.46	50	1155	995	15.2	34.9
	1.16	72	1160	1000	10.8	58.6
	1.03	91	1130	1015	12.4	76.6
	1.18	78	1140	980	11.0	79.2
	1.54	78	1160	980	11.7	53.3
	1.05	70	1160	1030	10.8	67.0

及び図16である。図16には前項の TeBr₄ の結果も比較のために載せておいた。これらの図からわかるように、輸送速度はNH₄Cl>NH₄Br>NH₄I>NbCl₅>I₂の順序になっている。すべての実験において NbO₂ は高温帯から低温帯へ移送される。また NbO₂ だけでなく Nb₁₂O₂₉ が共生してくる傾向も前項の実験と同様である。ただし NbO₂ と Nb₁₂O₂₉ の量比は輸送剤の種類と量によって変化する。例えば NbCl₅ を用いた場合、輸送された物質はほとんど NbO₂ として晶出するが、I₂ を用いると Nb₁₂O₂₉ が大量に現れてくる。

育成された結晶の大きさは I₂ を除く他の輸送剤の場合ほぼ等しく、最大2mmまでのものが得られる。I₂ による育成では結晶ははるかに小さ

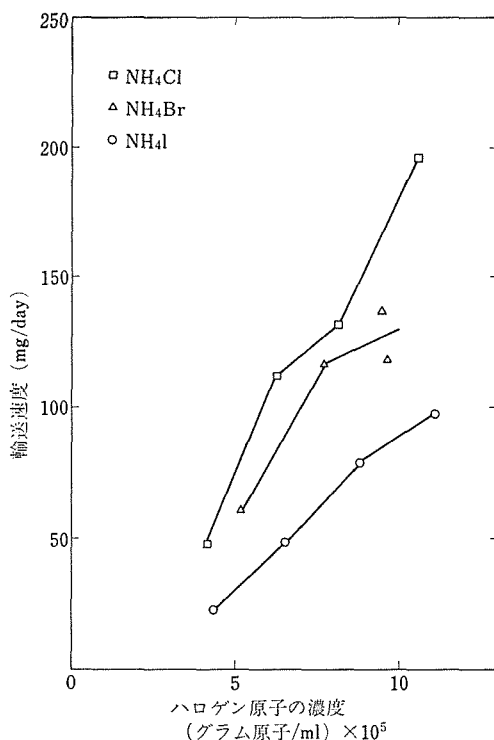


図 15

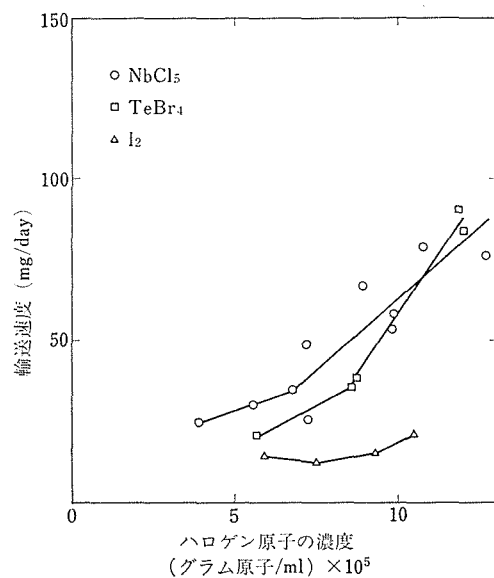


図 16

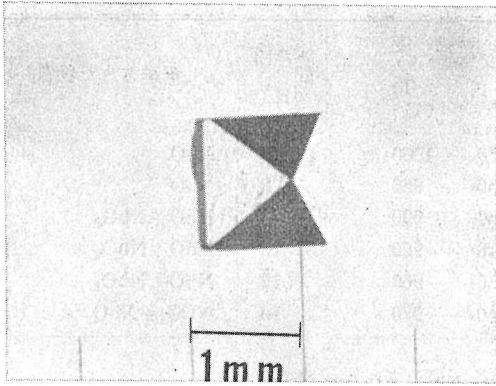


図 17

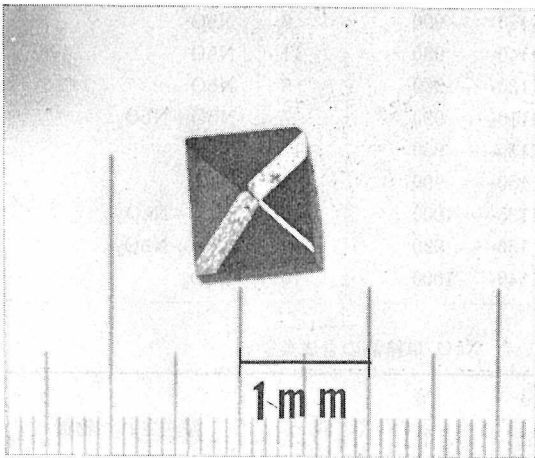


図 18

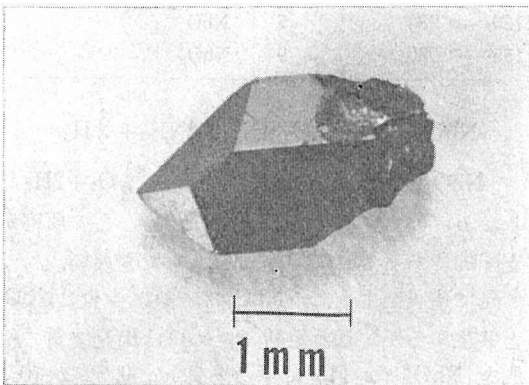


図 19

い、 NbO_2 の晶相は輸送剤の種類に敏感に従属する。 NbCl_5 及び NH_4Cl を用いた場合には (111) 及び (110) からなる正方複錐の晶相 (図17) が優勢であるが、 NH_4Br 、 NH_4I 及び I_2 による育成では (111) 及び (101) の集形の晶相 (図18) が多くなる。また輸送剤の種類に関係なく(111), (101) 及び (110) の集形 (図19) は常に存在する。

5.4 NbO 単結晶の育成に関する研究³²⁾

NbO については最近 Roberson 等²⁴⁾及び Ho-nig 等³³⁾が、その電気的性質について研究を行っているが、単結晶育成に関しての報告は少なく、Schäfer²⁶⁾ の沃素を輸送剤とした化学輸送法による方法、及び Reed 等³⁴⁾ のアーク炉による合成が報告されているに過ぎない。

本研究では NH_4Cl 、 NH_4Br 及び NH_4I を輸送剤とした化学輸送法による NbO 単結晶の合成法を検討し、育成された NbO 単結晶の形態、表面模様の観察等について記述する。

〔実験〕 あらかじめ合成した NbO と輸送剤の粉末混合物、あるいは金属ニオブ+ Nb_2O_5 +輸送剤の混合物を120mm 長、10mmφ の石英管に真空封入 (10^{-2} ~ 10^{-3} mmHg) した。このための NbO は Nb_2O_5 を水素気流中で還元して合成した。 Nb_2O_5 及び金属ニオブ (80mesh) はいずれも Johnson and Matthey 社の高純度試薬で純度はそれぞれ 99.97 及び 99.94wt% のものを使用した。石英管を横型電気炉中に静置し、表10、表11、及び表12に示す条件下で実験を行った。出発物質として NbO を用いても、また金属ニオブと Nb_2O_5 を用いても、NbO の育成結果に差はない。しかし純粋な NbO の合成、特に NbC の共生を防ぐことは非常に手間のかかる作業である。本実験では、したがって、主として金属ニオブと Nb_2O_5 の混合物を出発物質として用いた。

〔実験結果〕 出発物質の組成が丁度 NbO の組成になっている場合には、どの輸送剤を用いても低温帯から高温帯への著しい物質移動が観察される。これは同様の化学輸送法による NbO_2 の育成^{28,31)}の場合、移動が逆方向である事実と興味ある対象を示している。高温帯に晶出する NbO 単結晶には一般に少数の NbO_2 単結晶が共生するが、前者は特徴的な金属光沢を有するので、青黒色の NbO_2 と容易に区別できる。これらの同定は

表 10 NH₃I を輸送剤として用いた NbO 単結晶の合成条件, 矢印は輸送方向を示す.

実験番号	装 入 量				温 度		成長時間 (日)	輸送された物質
	Nb 金属 (mg)	Nb ₂ O ₅ (mg)	NbO (mg)	NH ₄ I (mg)	T ₂ (°C)	T ₁ (°C)		
1	744	267	(NbO _{0.5})	143	1150←	1000	10	NbO
2	661	529	(NbO _{0.76})	140	1150←	960	9	NbO
3			295.9	143	1150←	990	8	NbO+NbO ₂
4	557	532	(NbO _{1.0})	141	1110←	960	13	NbO+NbO ₂
5	509	531	(NbO _{1.1})	140	1150←	960	12	NbO+NbO ₂
6	372	798	(NbO _{1.5})	139	1140←	970	10	NbO ₂ +NbO

表 11 NH₄Br を輸送剤として用いた NbO 単結晶の合成条件

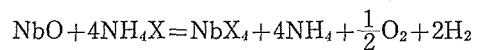
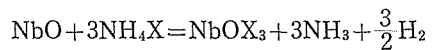
実験番号	装 入 量				温 度		成長時間 (日)	輸送された物質
	Nb 金属 (mg)	Nb ₂ O ₅ (mg)	NbO (mg)	NH ₄ Br (mg)	T ₂ (°C)	T ₁ (°C)		
1	743	266	(NbO _{0.5})	92	1150←	990	8	NbO
2	660	533	(NbO _{0.9})	92	1140←	980	11	NbO
3	557	532	(NbO _{1.0})	90	1130←	960	8	NbO
4			562	80	1110←	990	7	NbO+NbO ₂
5	559	534	(NbO _{1.0})	93	1150←	950	17	NbO
6			412	80	1150←	990	9	NbO
7	499	536	(NbO _{1.1})	89	1135←	1000	10	NbO+NbO ₂
8	374	809	(NbO _{1.5})	92	1150←	990	9	NbO+NbO ₂
9	373	802	(NbO _{1.5})	91	1140←	1000	10	NbO ₂

表 12 NH₄Cl を輸送剤として用いた NbO 単結晶の合成条件

実験番号	装 入 量				温 度		成長時間 (日)	輸送された物質
	Nb 金属 (mg)	Nb ₂ O ₅ (mg)	NbO (mg)	NH ₄ Cl (mg)	T ₂ (°C)	T ₁ (°C)		
1	742	266	(NbO _{0.5})	30	1160←	1010	7	NbO
2	279	266	(NbO _{1.0})	51	1140←	990	4	NbO
3	372	800	(NbO _{1.5})	51	1130←	980	7	NbO
4	373	797	(NbO _{1.5})	50	1135←	980	9	NbO ₂

X線粉末法及びワイセンベルグ法によった. NbO 結晶の育成は高温帯の温度を高くするほど良い結果が得られることが認められた. 逆に高温帯に出発物質を置いた場合には低温帯に微量の粉末状物質を認めるのみである.

Schäfer²⁶⁾ によると石英管中には反応時に各種のニオブ化合物, NbX₄, NbX₅, NbOX₃ 等が気体として存在することが予想される. ここでXはハロゲン元素である. したがって NbO の化学輸送反応として予想される簡単なものとして次のような反応式が可能であろう.



しかし, 熱化学的データ不足のため, どの反応が支配的であるかは決定することはできない.

先に述べたように, NbO は一般に少量のNbO₂ と共生するが, これを防ぐためには出発物質の組成を NbO_x (x<1) にすると良い. 0.5≤x≤0.9 の組成領域では, NbO 単結晶だけが高温帯に晶出し, NbO₂ は全く生成しない結果を得た. また 1.1≤x≤1.5の組成域では, NbO₂ 単結晶の晶出

が目立つようになる。例えば、 NH_4I を輸送剤として用い、 $x=1.5$ の組成の出発物質を低温帯に置いて化学輸送を行わせると、高温帯に成長する結晶は大部分が NbO_2 で、 NbO は少ない。 NH_4Cl を輸送剤として用いた場合も同様である。ただし同じ組成の出発物質を逆に高温帯に置くと、低温帯には NbO_2 単結晶だけが成長する。

NH_4Br , NH_4Cl , NH_4I を用いた化学輸送法による NbO_2 単結晶の育成は最近小玉及び後藤^{28,31)}によって詳しく研究されたが、この項の最初に触れたとおり NbO_2 はいずれの場合にも高温帯から低温帯にのみ移送された。つまり、同じ輸送剤を用い同様条件下で行われた化学輸送において、出発物質の Nb/O の相違が移送方向を逆転させたわけである。このことは輸送を支配する化学反応式が出発物質の組成によって異なっているのか、あるいは反応式は同一であるが、その反応のエンタルピーが零に近いかのいずれかであろう。

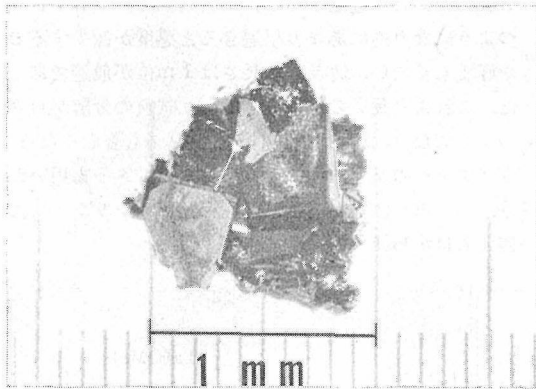


図 20 NbO 単結晶の集合体

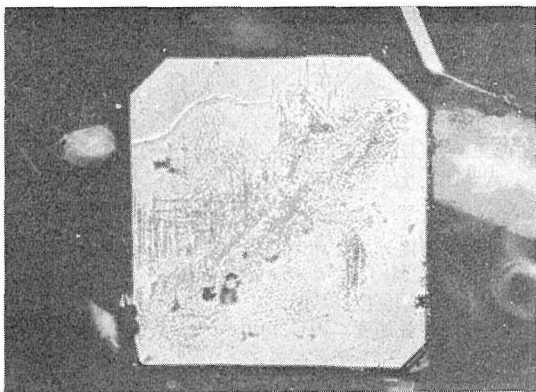


図 21 NbO 単結晶の (100) 面反射位相差写真150倍

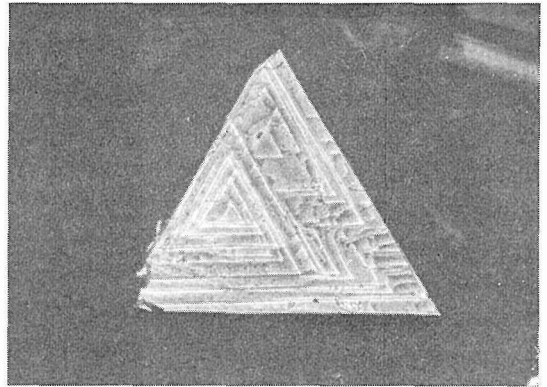


図 22 NbO 単結晶の (111) 面反射位相差写真200倍

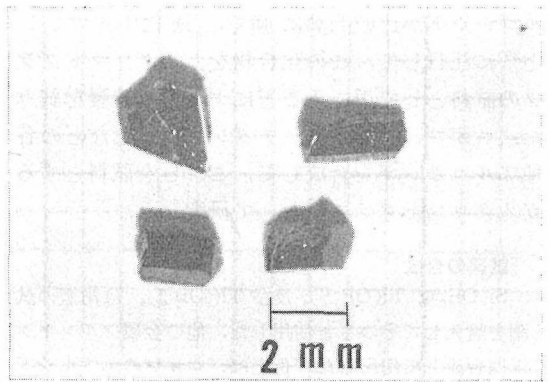


図 23 NbO_2 単結晶

成長した NbO 単結晶の典型的な形態は (100) よりなる立方体、あるいは (111) 面よりなる四角錐である。また (100) と (111) の集形も多い。得られた結晶の最大径は約0.5mmであった。図20に結晶形態の写真、図21及び図22に (100) 面及び (111) 面の反射位相差写真を示す。

NbO に共生する NbO_2 は (110) 面が特に発達した柱状の結晶が主で、 NbO_2 育成を目的とした前節の研究^{28,31)}における (111) と (101) の集形の複錐結晶とは形態上大きな差異を示す。また他に、自形を示さない NbO_2 結晶も多数観察された。これら NbO_2 の写真を図23に示す。

5.5 Nb 化合物の精製に関する基礎的研究³⁵⁾

ニオブ元素とタンタル元素は化学的性質が極めて類似しており、その分離精製について多くの困難が伴う。この二種の元素の分離精製は溶媒抽出法によって行うのが良いとされているがタンタル

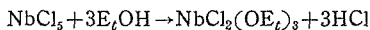
中には最終的に50p. m程度のニオブ元素が抜けきれずに残っている。

この二種類の元素の分離精製を行う方法としては溶媒抽出法によって行う他にガスクロマトグラフを用いる方法も研究されている。試料としては $TaCl_3(hfa)_2$ と $NbCl_4(hfa)^{36)}$ $TaCl_5$ と $NbCl_5^{37)}$ 、及び TaF_5 と $NbF_5^{38)}$ などが使用されて、ある程度の成功を収められている。しかし、金属ハロゲン化物を用いると機器をいためやすく、また、充填剤の選択も大きく制限されるという欠点が生ずる。

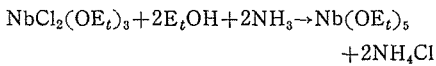
本研究では、ニオブ及びタンタルなどの金属アルコキシドが比較的熱に強く、酸化しやすいこと³⁹⁾に注目して、この化合物をガスクロマトグラフの試料として用いることにより分離精製を試みた。ニオブ、タンタル、チタン、ケイ素などの各種アルコキシドを合成して、これらを試料とするガスクロマトグラフについて研究した。

〔試薬の合成〕

$Si(OEt)_4$ 、 $Ti(OPr)_4$ 、及び $Ti(OBu)_4$ は市販の試薬を購入してそのまま使用した。他の金属アルコキシドは合成して使用した。例えば、ニオブのエトキシドは次の方法によって合成する。最初に五塩化ニオブを水を含んでいないエチルアルコールと反応させると⁴¹⁾



次に、乾燥したアンモニアガスを反応させると⁴⁰⁾



となる。

金属アルコキシドの合成法についての研究は主として Bradley 等によって研究されたが、これらの化合物は極めて加水分解しやすいものが多いので、保存には十分な注意が必要である。一般に、アルキル基の直鎖が長いほど加水分解されにくくなる。

金属アルコキシドの熱的性質について知られていることは、(a)アルキル基の直鎖が長くなるほど熱分解を受けやすくなる、(b)アルキル基の直鎖が短くなるほど蒸発しやすくなることである。ガスクロの試料としては熱的に安定で蒸発しやすいものが適している。したがって(a)と(b)の性質はお互いに相反している。

〔実験条件〕

固定相液体として使用可能なものの条件は最高使用温度が約 200℃ 以上でなければならない。それ以下では、試料の蒸気圧が低く最も蒸発しやすいニオブメト

キシドやタンタルメトキシドですら測定不能が予想される。この条件を満たす市販の固定相液体を多数使用して調べた結果、表に示した固定相液体が有効であることを明らかにした。一般的傾向としては最高使用温度が高いものでも、極性の強いものはテーリングが大きくて不適であった。

表 13

固定相液体	極性	最高使用温度
アピエゾン・オイル・J	無極性	250℃
アピエゾン・グリース・H	〃	300℃
アピエゾン・グリース・M	〃	275℃
アピエゾン・ワックス・W	〃	250℃
マレックス (ポリエチレン)	無極性	240℃
ポリ・フェニル・エーテル	微極性	250℃
ディキシル・300・G・C	弱極性	500℃

使用した機器は市販のガスクロマトグラフであり、検出器には TCD を使用した。キャリアーガスには He を使用した。その流量は毎分 60ml 前後が適当であり、これよりあまり遅過ぎると検出器内部での分解が目立つようになり逆にあまり早過ぎると感度が減少するので好ましくない。カラムの長さは 1 m 位が最適であった。これより長いを使用すると、試料の分解が目立つようになり、またピークのテーリングも著しくなる。ガスクロへの試料の注入は熱分解ピペッターを用いたり、ベンゼンに溶かした試料をマイクロシリンジで液体注入口から注入したりした。

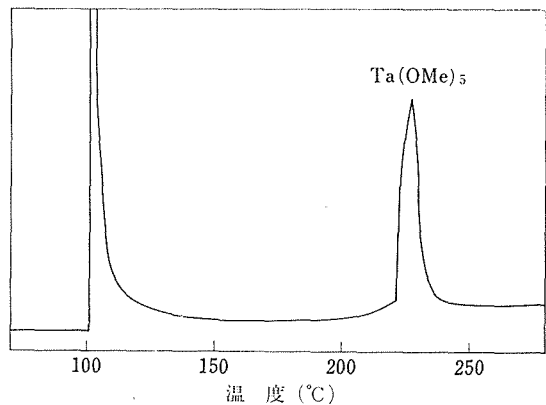


図 24 昇温ガスクロマトグラフィーによる $Ta(OMe)_5$ のクロマトグラム
 初期温度：100℃
 昇温速度：10℃/min
 カラム：アピエゾン・グリースH, 15%, 1m, 3mmφ
 気化室温度：250℃
 キャリヤーガス及び流速：He, 60ml/min

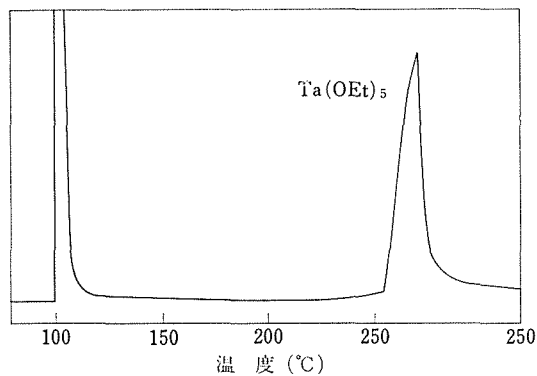


図 25 昇温ガスクロマトグラフィーによる
Ta(OEt)₅ のクロマトグラム
初期温度：100℃
昇温速度：10℃/min
カラム：アピエゾン・オイル J, 15%, 1m
3mmφ
気化室温度：210℃
キャリアーガス及び流速：He, 60ml/min

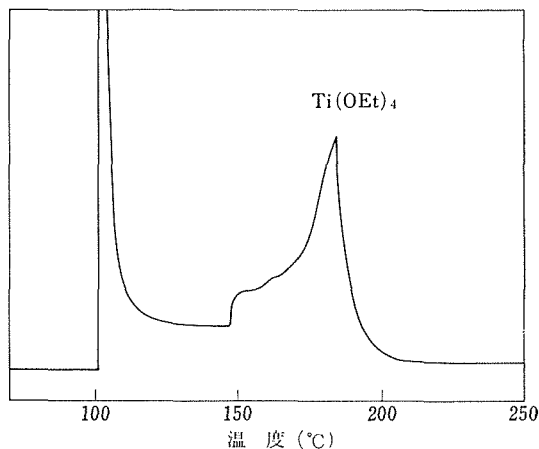


図 27 昇温ガスクロマトグラフィーによる
Ti(OEt)₄ のクロマトグラム
初期温度：100℃
昇温速度：10℃/min
カラム：アピエゾンワックス W 15%
1m, 3mmφ
気化室温度：200℃
キャリアーガス及び流速：He, 60ml/min

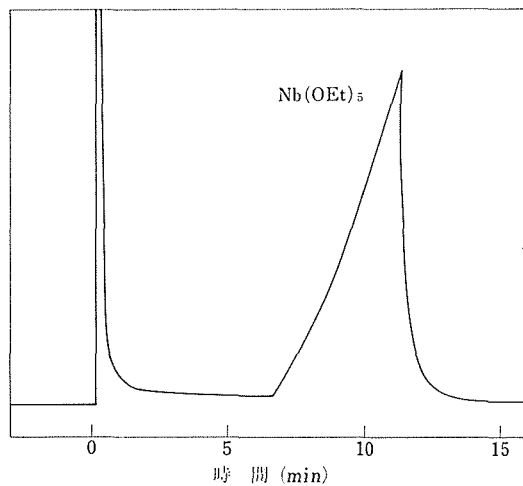


図 26 Nb(OEt)₅ のクロマトグラム
カラム：マレックス 15%, 1m, 3mmφ
操作温度：210℃
キャリアーガス及び流速：He, 60ml/min

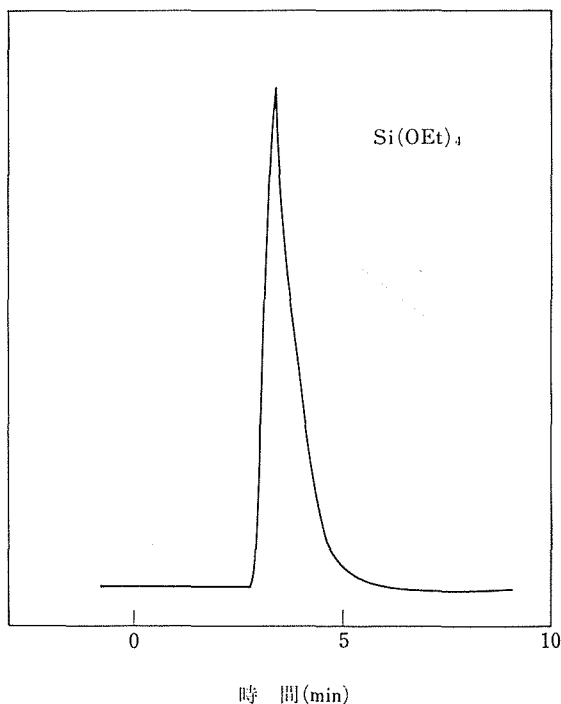


図 28 Si(OEt)₄ クロマトグラム
カラム：マレックス15%, 1m, 3mmφ
操作温度：60℃
キャリアーガスおよび流速：He, 60ml/min

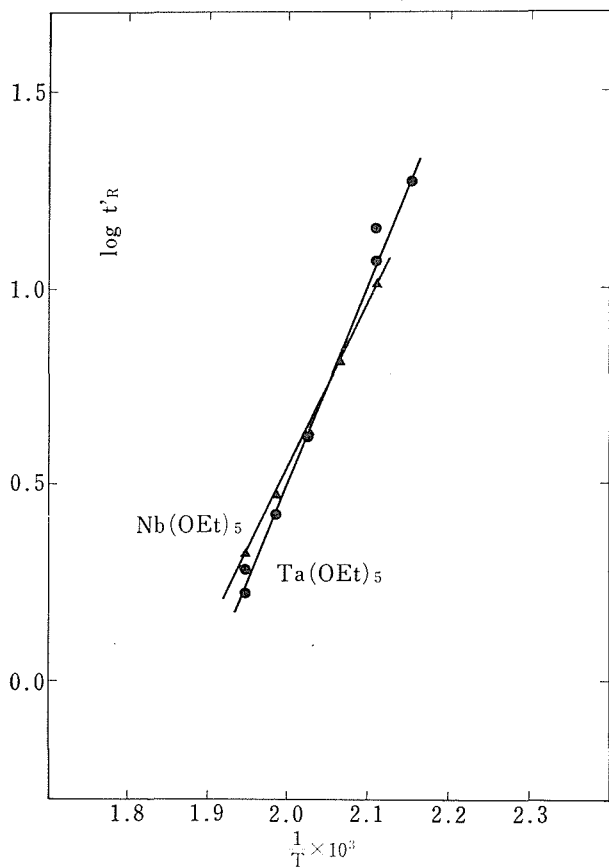


図 29

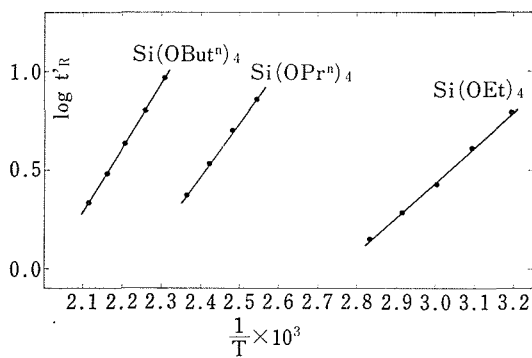


図 30

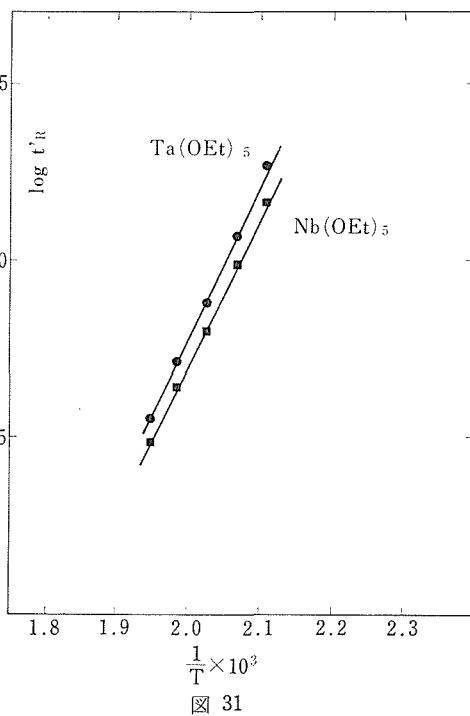


図 31

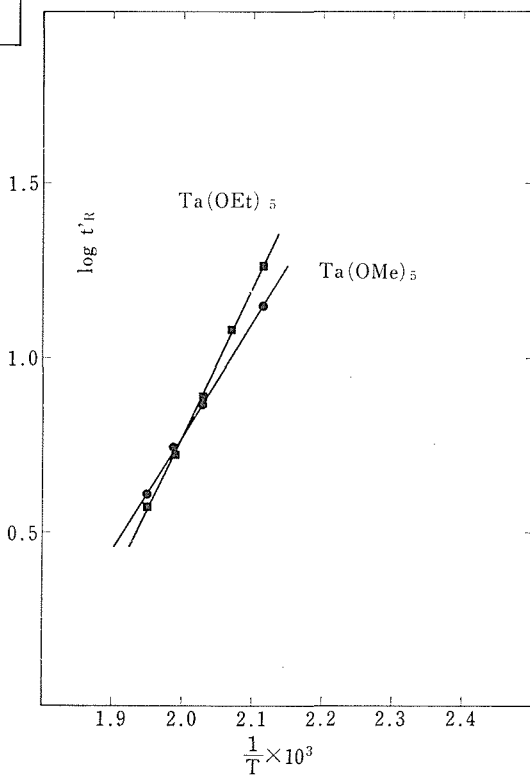


図 32

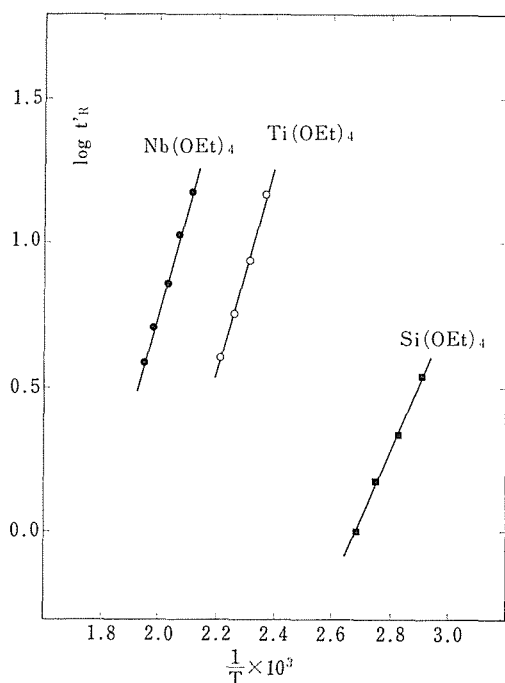


図 33

〔実験結果と考察〕 代表的ガスクロマトグラムを図24~28に示す。一般に比保持容量 V_g と絶対温度の逆数との間には次の関係式が成立する。

$$\partial \log V_g / \partial (1/T) = \Delta H_s / R \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 ΔH_s は固定相液体への気体試料の溶解のエンタルピー、 R は気体定数である。図29~33に各種金属アルコキッドについて測定した $\log t_R$ と $1/T$ の関係を示す。ここで $t_R = V_g \cdot F$ である。またこれらの関係の勾配から式(1)を用いて求めた ΔH_s の値の一部を表14に示す。

表 14 各種金属アルコキッドの H_s

金属アルコキッド	充 填 剤	
	マレックス	アピエゾン・オイル・J
Nb(OEt) ₅	19.1 (kcal/mol)	19.2
Ta(OEt) ₅	20.4	20.1
Si(OEt) ₄	7.7	10.0
Si(OP ⁿ) ₄	11.9	12.1
Si(OB ^{ut}) ₄	14.2	14.9

図24 (Marlex) と図25 (Apiezon Oil J) とを比較して見ると、充填剤としては後者の方が前者

より Nb(OEt)₅ と Ta(OEt)₅ の分離に適していることがわかる。なぜなら、一定温度下での測定では、保持容量の差が大きいほど分離が完全に行われるからである。

次に Nb(OEt)₅ と Ta(OEt)₅ とを混合した試料をアピエゾンオイルJを充填剤として、これら試料を単独でガスクロマトグラフに注入したのと同一条件下でガスクロマトグラフに注入したところ、予想に反して分離した二つのピークが観測されず、ピークは一つであった。このピークは注入した試料中の Nb(OEt)₅ の割合が大きくなると Nb(OEt)₅ の単独ピークに、また Ta(OEt)₅ の割合が大きくなると Ta(OEt)₅ の単独ピークに近づく。この傾向は他の充填剤を用いて実験を行っても観察された。

Nb(OEt)₅ と Ta(OEt)₅ とのピークが分離しない理由としては次のことが考えられる。Nb(OEt)₅ や Ta(OEt)₅ は有機溶媒 (ベンゼン、トルエン、各種アルコールなど) 中に多量体を形成していることが確かめられている。同じことがガスクロの固定相液体中に溶解した試料間で起っているものと思れる。しかもタンタルあるいはニオブエトキッドそれぞれ純粋なものだけから構成される多量体だけでなく、ニオブとタンタルエトキッドの混合した多量体が存在するものと推定される。このために単独では少し分離している二つのピークが全く連続になってしまうものと思れる。

ニオブあるいはタンタルエトキッドとシリコンエトキッドとの混合試料のガスクロマトグラムは、明確に分離した二つのピークを示す。このことはシリコンエトキッドには多量体が存在しないことから説明される。

ニオブあるいはタンタルエトキッドとチタンエトキッドとの混合試料のガスクロマトグラムは分離した二つのピークを示すものの、単独試料のガスクロマトグラムの二つのピークの和には完全にはならず、おたがいに影響しあっている。このことはチタンエトキッドも多量体として存在することから (ただし、三量体になることが多い。これに対し、ニオブやタンタルエトキッドは二量体になることが多い)、ニオブやタンタルエトキッドと相互作用をしているものと思れる。

次に同種の金属元素のアルコキッドの分離につ

いて検討した。例えば、タンタルのメトキシドとエトキシドは図32から明らかなように分離の傾向を示す。ところがこの二つの試料をあらかじめ混合してガスクロマトグラフに注入するとピークは1個しか観察されない。しかもエトキシドの混合割合が大きいとエトキシド単独のピークに、メトキシドの割合が大きいとメトキシド単独のピークに近づく。このことは、前述の各アルコキシドが多量体をつくることから説明されるが、更に、二つの試料が反応して化合物 $Ta(OMe)_{5-x}(OEt)_x$ ($x=1, 2, 3, 4$) が生成しているせいかもしれない⁴¹⁾。

以上の実験結果より、各種金属アルコキシドによる分離を完全に行うためには固定相液体中で単量体であるような化合物を用いることが必要であると思われる。また、ニオブ、タンタル、チタン、シリコンにかぎらず、ジルコニウム、ハフニウム、タングステン、ウランについてもこの方面での研究の発展が期待できる。

参 考 文 献

- *1) H. Kodama and M. Goto, *Z. anorg. allgem. Chem.*(in the press)
- 2) H. Schäfer, E. Sibbing and R. Gerken, *Z. anorg. allg. Chem.* **307** 163 (1961)
- 3) H. Schnering and W. Mertin, *Naturwiss.* **23** 552 (1964)
- 4) M.L. Robinson, *J. Phys. Chem. Solids* **29** 2064 (1967)
- 5) L.K. Frevel and H.W. Rinn, *Acta Cryst.* **9** 626 (1956)
- 6) S. Andersson and A. Åström, *Acta Chem. Scand.* **19** 2136 (1965)
- *7) K. Kato and S. Tamura, *Acta Cryst.* **B31** 673 (1975)
- *8) H. Kodama, T.Kikuchi and M.Goto, *J. Less-Common Metals* **29** 415 (1972)
- 9) A.D. Wadsley and S. Andersson, "Perspectives in Structural Chemistry" **3** 1 (J.D. Dunitz and J.A. Ibers, Eds., John Wiley, New York, 1970)
- 10) L.A. Bursill, *J. Solid State Chem.* **6** 195(1973)
- *11) H. Kodama and M. Goto, *Z. anorg. allgem. Chem.*(in the press)
- 12) G.P. Shulman, T. Trusty and J.H. Vickers, *J. Org. Chem.* **28** 907 (1963)
- 13) D.C. Bradley and M.M. Faktor, *Trans. Faraday Soc.* **55** 2117 (1959)
- *14) F. Izumi and H. Kodama, Unpublished data (to be published)
- 15) M.W. Shafer and R. Roy, *Z. Krist.* **110** 241 (1958)
- 16) G. Brauer, *Z. anorg. allgem. Chem.* **248** 1 (1941)
- 17) V.A. Kuznetsov, *J. Cryst. Growth* **3~4** 405 (1968)
- 18) I.N. Anikin, I.I. Naumova and G.V. Rumyantseva, *Kristallografiya* **10** 172 (1965)
- 19) R.G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **45** 581 643(1968)
- 20) K. Wilhelmi, L. Jahnberg and S. Andersson, *Acta Chem. Scand.* **24** 1472 (1970)
- 21) de Pape et al., *Compt. Rend.* **266** 803 (1968)
- 22) A.E. Baker and H. M. Haendler, *Inorg. Chem.* **1** 127 (1962)
- 23) K. Sakata, *J. Phys. Soc. Japan* **26** 867(1969)
- 24) J.A. Roberson and R.A. Rapp, *J. Phys. Chem. Solids* **30** 1119 (1969)
- 25) B.O. Marinder, *Acta Chem. Scand.* **15** 707 (1961)
- 26) H. Schäfer, *Z. anorg. allgem. Chem.* **317** 321 (1962)
- 27) T. Sakata, K. Sakata, G. Hofer and T.Horiuchi, *J. Cryst. Growth* **12** 88 (1972)
- *28) H. Kodama and M. Goto, *J. Cryst. Growth* (in the press)
- 29) R. Norin, *Acta Chem. Scand.* **17** 1391 (1963)
- 30) A. Magneli, G. Andersson and G. Sunkrist, *Acta Chem. Scand.* **9** 1402 (1955)
- *31) H. Kodama and M. Goto, *J. Cryst. Growth* (in the press)
- *32) H. Kodama and H. Komatsu, To be published in *J. Cryst. Growth*
- 33) J.M. Honig, W.E. Wahnsiedler and P.C. Ekland, *J. Solid State Chem.* **6** 203 (1973)
- 34) T.B. Reed and E.R. Pollard, *Inorg. Syn.* **14** 131 (1973)
- *35) H. Kodama, Unpublished data (to be published)
- 36) R.W. Moshier, "Gas Chromatography of Metal Chelates" (Pergamon Press, 1965)
- 37) G. Guiochon and C. Pommier, "Gas Chromatography in Inorganic and Organometallics" (Ann Arbor Science Publishing Inc., 1973)
- 38) R.S. Juvet and R.L. Fisher, *Anal. Chem.* **37** 1752 (1965)
- 39) F.A. Cotton, "Progress Inorganic Chemistry" **2**, (Interscience Publishing Inc., New York,

酸化ニオブに関する研究

- 1960)
- 40) D.C. Bradley, B.N. Chakravarti and W. Wardlaw, J. Chem. Soc. **1956** 2381 (1956)
- 41) D.C. Bradley, B.N. Chakravarti, A.K. Chatterjee, W. Wardlaw and A. Whitley, J. Chem. Soc. **1958** 99 (1958)

6. Nb_2O_5 の表面化学¹⁾

先に 3.3.5 で述べたとおり $\text{NbO}_2\text{—Nb}_2\text{O}_5$ 系の酸化物では、酸素の欠損に伴う正荷電欠陥、伝導電子及び低原子価状態のニオブイオンが存在することはほとんど疑う余地がない。したがって酸素欠損点を含む Nb_2O_5 に酸化性或は還元性のガスを接触させると、その電気伝導度はガス種並びにガス圧に応じて変化することが期待される。酸素ガスを吸着させた場合を例にとると、吸着酸素分子は伝導電子を結晶表面から奪って自ら負に帯電し、結晶表面の電気伝導度を著しく低下させる。この性質を利用して、酸化錫を主体としたガス感知素子が実用化されている²⁾。一方このような状態で吸着した酸素は、容易に還元性ガスと反応するため、酸化触媒としての利用も期待できるわけである。

本研究では Nb_2O_5 の触媒作用に関する簡単な予備実験と B-型の単結晶を用いた、電気伝導度の吸着ガス圧への従属性の検討等を行った。以下にその概要を記述する。

6.1 触媒作用の予備実験

装置の概要を図 1 に示す。一酸化炭素と酸素を B- Nb_2O_5 粉末を入れた石英管中で反応させると図 2 のごとき結果が得られる。T- Nb_2O_5 粉末を用いると B- Nb_2O_5 で観察されるような二酸化炭素生成への触媒効果はほとんど見られない。使用した粉末の BET 法による表面積測定結果では T- Nb_2O_5 試料のほうが大きな値を示すことから、反応性の違いが表面積の大きさによらないことは明らかである。

図 3 及び図 4 に B- Nb_2O_5 及び T- Nb_2O_5 の粉末試料を、常時バック・グラウンド 10^{-6}torr 程度の真空に引きながら $1,000^\circ\text{C}$ まで昇温させた際のデソープトグラムを示す。図 3 の点線は真空計に記録された系の真空度変化、また実線は各測定温度での質量分析に現れる全ピークの高さを合計したものである。B- Nb_2O_5 の 350°C ピークは試料表面に吸着した CH_4 , C_4H_{10} 系を主とする炭化水素、CO 及び CO_2 等の脱吸着によるもの、また

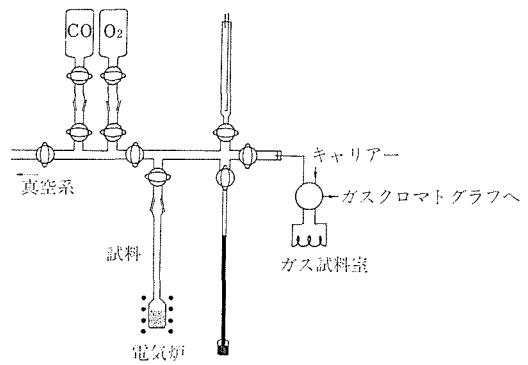


図 1

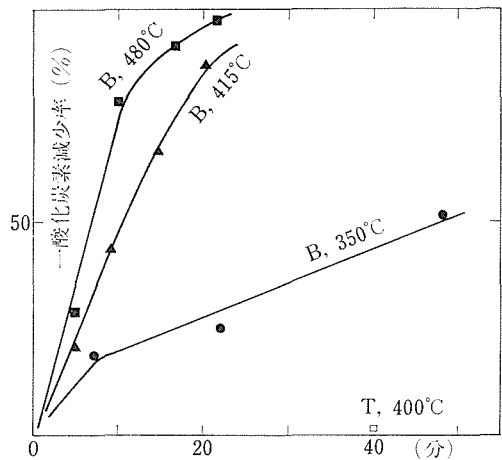


図 2

870°C のピークは B→H 転移に相当するもので、転移に際して結晶中から脱出する酸素が雰囲気中の炭化水素と反応して生ずる CO 及び CO_2 のピークが主なものである。これらを図 5 及び図 6 に示す。

T- Nb_2O_5 の場合は図 4 に見られるとおり、脱吸着ピークは 277°C に緩やかなピークを持つが、

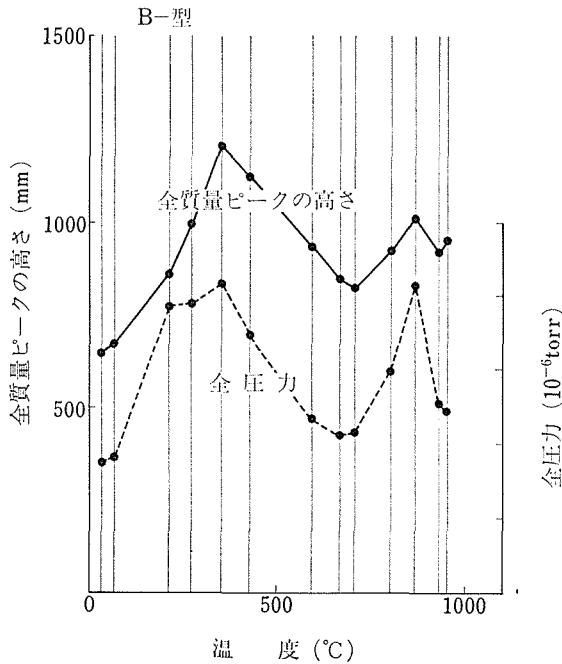


図3 B形五酸化ニオブの質量分析例

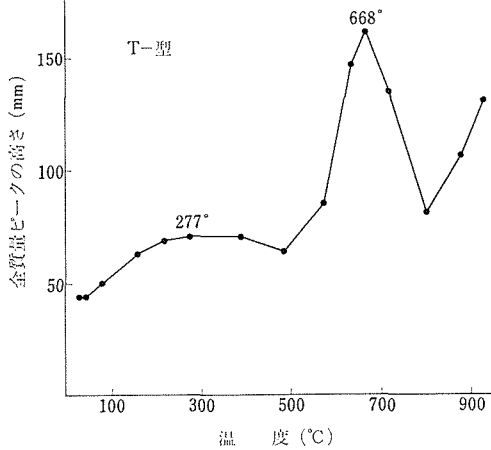


図4 T形酸化ニオブの質量分析例

B-Nb₂O₅ に比し極めて低い。668°C のピークは T-Nb₂O₅ の所謂 M-相 (前述4.3の(2)参照) への転移に際しての構造中からの酸素の脱離に基づくものである。図3及び図4の比較から、B-Nb₂O₅ が吸着に関して T-Nb₂O₅ より活性であることがわかる。また図7には各測定温度における質量分析に現れる各質量ピークのうちから28(N₂, CO)

と44(CO₂) を選んでその比28/44をプロットしたものである。質量28のピークは CO の他に N₂ もこれに相当するが、N₂ の濃度は両実験とも等しいと見ることができる。したがって 28/44 はほぼ雰囲気中の CO/CO₂ 比に比例すると見てよからう。B-Nb₂O₅ において常に CO/CO₂ 比が低いことが注目される。

実験に用いた T-Nb₂O₅ は化学的沈澱を空气中で低温で焼成したものであり、酸素欠損量の少ないものと考えられる。他方 B-Nb₂O₅ は化学輸送法で得た単結晶を粉碎したものである。結晶は淡青色の色合いを示し、10⁻⁵(Ω・cm)⁻¹ 程度の電気伝導性があることから、ある程度の酸素欠陥を含むものと推定される(酸素欠損の少ない B-Nb₂O₅ の電導度は 10⁻⁷~10⁻⁶/Ω・cm である)。表面吸着特性に見られる両者の相違はこの点に起因するものであろう。なお同様実験は他のすべての Nb₂O₅ 多形について行われたが、いまだ整理の段階にある。

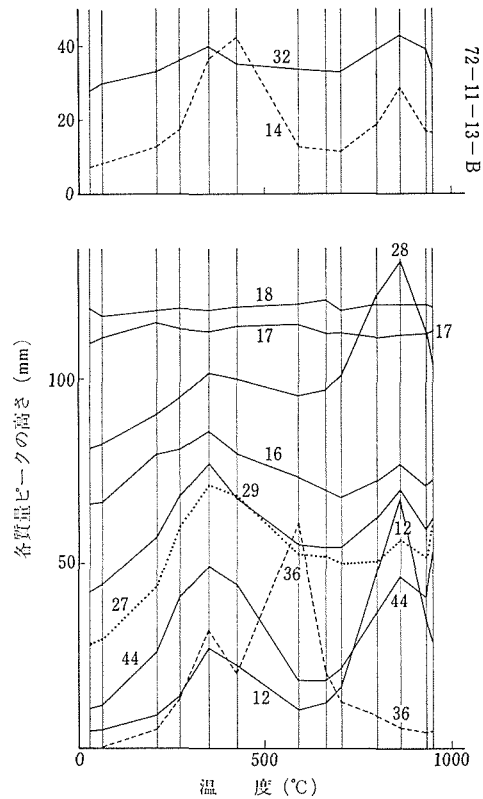


図5

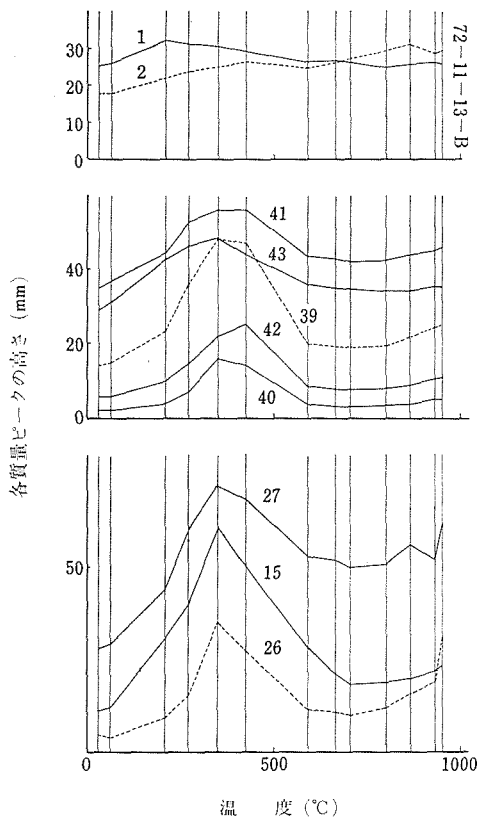


図 6

6.2 二三のガス種を用いた実験

B-型 Hb_2O_5 は比較的容易に大きな単結晶が得られることから、以下に述べる実験を行った。

B-型単結晶は4種類の試料を用意した。すなわち、酸素欠損量の比較的少ない無色のもの、酸素欠損量の多い淡青色に着色したもの、チタンイオンを含むもの、及びタングステンイオンを含むものである。合成条件及び生成物の二三の特徴を

表 1 B型結晶の合成条件*と生成物質

試料の記号	原料組成	ガス雰囲気	生成物質
B S	Nb_2O_5	$\text{NbCl}_5 + \text{Cl}_2$	無色
B X	Nb_2O_5	NbCl_5	暗青色
B W	$99\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{WO}_3$	$\text{NbCl}_5 + \text{Cl}_2$	暗青色 **0.5mol% WO_3
B T	$99\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{TiO}_2$	$\text{NbCl}_5 + \text{Cl}_2$	無色 **0.2mol% TiO_2

* 化学輸送法により 700°C にて育成

** EPMA 法による

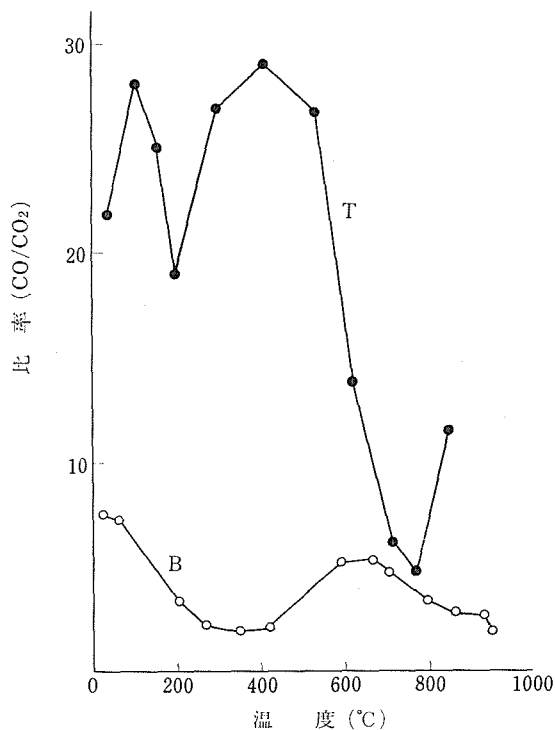


図 7

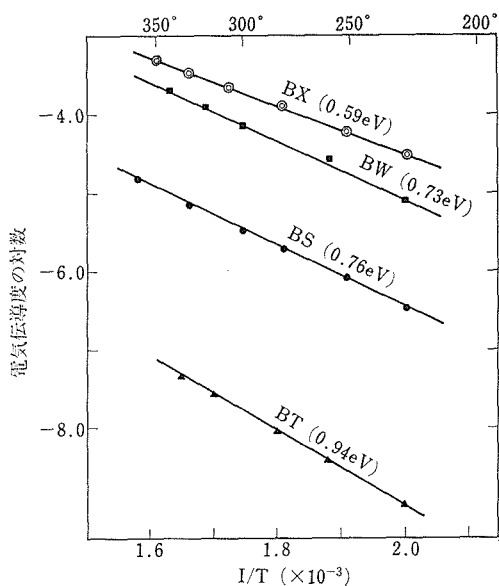


図 8

表 1 に示す。これらの試料を真空装置中で、電気伝導度の測定を行った。電極は試料 (10×5×0.5 mm) の一方の面に 5 mm の間隔をおいて銀ペーストで接着し、400°C で 1 時間真空加熱した。測定結果から判断して、結晶内部の電気伝導が測定値

に及ぼす影響は比較的少ないことが確認された、

試料は一定の真空状態 (0.03 torr air) に長時間保ち、電気伝導度が一定値を維持することを確認したのち、一酸化炭素、水素、空気、酸素及びヘリウムを 1~760 torr の範囲の一定圧で導入し、試料と接触せしめる。試料の電気伝導度は導入したガスの種類に応じた変化を示す。その様子を図 8 に示す。

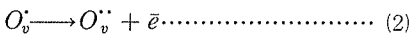
酸素の場合には非常に応答の速い電導度の減少が認められ、ガス圧に従って準平衡的な特定値を持つ傾向が見られる。しかしこれらの値はわずかつつ時間とともに連続的に減少し、その傾向は温度及びガス圧が高いほど急速である。また温度の低い場合は電導度曲線の急斜部分(ガス導入時の)が緩やかな曲線化を示す。導入ガス圧と平衡に長時間保ったのち、再び減圧して元の真空度に戻した場合の平衡電導度値はガス導入実験以前の値と著しく異なる。

一方、水素及び一酸化炭素を用いた場合には、やはり一旦は酸素と同じような電気伝導度の減少が認められるが、その後電導度は増加の方向に変わり、ついには出発時の値を越えて増加する。この場合反応初期の減少ピークは不純物としての酸素の影響とも考えられる。しかしヘリウムを用いた場合には全く生起しなかったことから、むしろ別の原因を考慮すべきであろう。

6.3 電気伝導の温度及び P_{O_2} 依存性

真空中において、温度を変化させて電気伝導度を測定したところ、アルレニウス式を満足するいくつかの結果を得た。これを図 9 に示す。これらのデータによれば電導電子を作るエネルギーは酸素欠損量の少ない試料、及びチタンを含む試料の方が大きい。

電導電子と酸素欠陥 O_v との相互作用は既に 3.3.5 で説明したとおり、



となるが、上記の 2 試料では式(2)の関与が他の試料よりも増加しているものと理解される。この結果は Kevane³⁾ の理論的計算や Wimmer 等⁴⁾ による不純物効果の知見に合致するものである。

先に述べたごとく、一定酸素圧下で電気伝導度

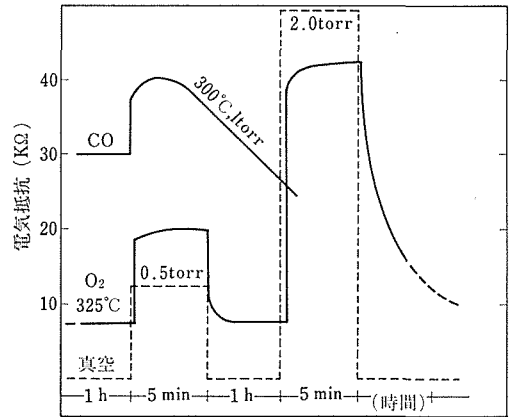


図 9

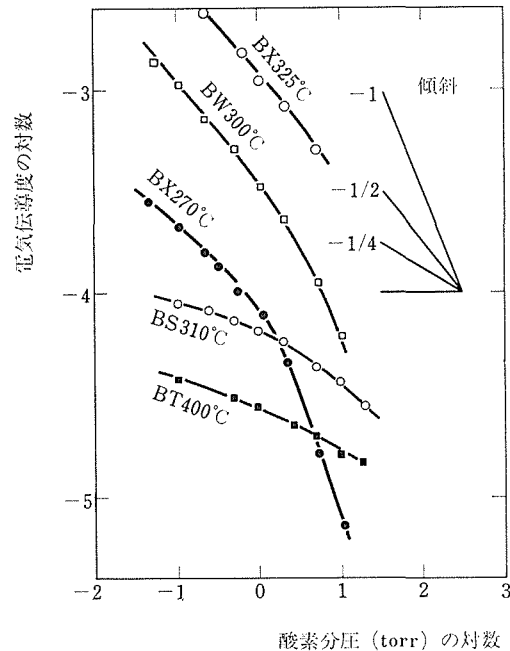


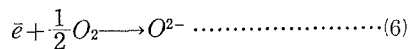
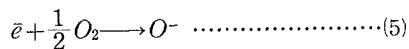
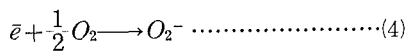
図 10

σ を測定するとほぼ一定値を得る。 PO_2 と σ を両対数でプロットすると図10の結果が得られる。測定試料の大部分では PO_2 の高い領域で、

$$\sigma \propto PO_2^{-\frac{1}{n}}, n=2 \dots\dots\dots (3)$$

となり低い領域では $n > 2$ となる。

酸素ガスと電導電子の相互作用は、

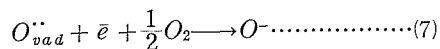


等の場合が考えられる。ただし O^- , O^{2-} 等は吸着酸素イオンの荷電状態を表している。吸着酸素イオン濃度の高い状態、つまり PO_2 の高い状態、では式(4)~(6)における n の値はそれぞれ $n=1, 2$ 及び 4 となり、測定結果は $n=2$ の場合、すなわち式(5)が主反応である場合に相当することを推定させる。二酸化チタンにおいては、両吸着種 O_2^- 及び O^- が電子スピン共鳴装置で確認されたという報告⁵⁾がある所以我々も試みたが決定的な情報を得るに至らなかった。我々は更に反応速度についても若干の検討を行ったが、初期の急激な変化と、後期の緩い変化を満足する反応速度式はいまだ得られていない。現在のところ、後期の緩い反応は結晶内部への酸素拡散を伴う式(6)の反応であろうと推定している。

本研究によれば、 $10^{-1} \sim 10^2$ torr の酸素圧に対して、 Nb_2O_5 の電気抵抗が $10 \sim 10^4 k\Omega$ と大きく変化するので酸素(及び吸着酸素と反応するガス)に対して、簡単な増幅回路による、高感度のガス感知が可能と思われる。本実験によれば、かかる性質が示される温度は $300 \sim 400^\circ C$ であり、温度の低い領域では応答速度が遅くなり、また抵抗の変化の範囲が高抵抗側へずれるので増幅率を大きくせ

ざるを得ない。一方温度がより高くなると式(6)の反応が進み、定量性が悪くかつ経時変動が大きくなる。このため式(6)の反応を何らかの方法で抑制する必要がある。

今試料結晶の表面における酸素のための吸着空席を $O_{vac}^{\cdot\cdot}$ で表すと、前出の式(5)はより一般的な形の式、



$$k = \frac{[O_{vac}^{\cdot\cdot}][\bar{e}]P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{[O^-]} \dots\dots\dots(8)$$

に包含することができる。つまり前出式(5)は式(7)、(8)の $O_{vac}^{\cdot\cdot}$ の濃度が十分に大きい(すなわち吸着空席が多くある)場合にのみ適用される化学平衡式ということになる。式(7)の反応は低温でも十分に起り得るので、他金属イオンの含有量を工夫するなど、原子価制御法によって式(8)の PO_2 , $[\bar{e}]$ 及び $[O_{vac}^{\cdot\cdot}]$ の関係を目的に応じて制御するのが一案であろう。

参考文献

- *1) T. Kikuchi and M. Goto, Unpublished data
- 2) 五百蔵弘典, "エレクトロニクス・セラミクス" **6** 9 (1975)
- 3) C. J. Kevane, Phys. Rev. **133 A** 1431(1964)
- 4) J. M. Wimmer and W. C. Tripp, Aerospace Res. Lab. U. S. A. **73-0157** (1973)
- 5) K. Tanaka and G. Blyholder, J. Phys. Chem. **76** 3184 (1972)

7. 結 語

本研究は、Nb-O系に属する酸化物の総合的物質研究を目標として計画され、その計画に基づいてすべての研究項目を5年間に終了するよう努力してきたものである。しかし、本報文の冒頭にも触れたとおり、物性研究面及びNbO, NbO₂等の低次酸化物の領域についての研究に十分手を伸ばすことができず、したがって多くを今後の研究に残さざるを得ない結果になった点を残念に思っている。

Nb₂O₅を含むNb₂O_{5-x}ホモログス群の結晶化学、特に各種の欠陥や多形の問題については、これ

まで明確に解決されていなかった多くの問題を解決でき、あるいは新しい知見を得て解決に貢献した点があったことでほぼ満足している。しかし、酸素点欠陥やワズレー型欠陥、特にワズレー欠陥の相互作用による安定化の問題、及びこれら欠陥と密接に関連する表面化学的問題は、諸般の事情によって研究の進展が遅れ、研究資料の整理検討になお若干の日時を要する。重要で興味ある知見が得られているので、なるべく早くまとめて、別に報告の機会を得たいと考えている。

8 発表論文リスト (ABC順)

- M. Goto, and Kikuchi, T., Point Defects in Nb_2O_{5-x} Block Structures. "Real Atoms and Real Crystals" (Cryst. Conference, Melbourne, 1973) II 147
- S. Horiuchi, K. Muramatsu and Y. Uchida, Lattice Image of $Nb_{12}O_{29}$ Observed by a 1000-kV Electron Microscope, J. Appl. Phys. **45** 3199(1974)
- S. Hosoya, T. Fukamachi and M. Shimazu, Electron State in AlN Studied by Compton Scattering Measurement, J. Phys. Soc. Japan **30** 202 (1971)
- S. Hosoya, T. Fukamachi and M. Shimazu, Electron State in Some Compounds on the Basis of X-ray Compton Scattering Data, Khim. Svyaz Poluprov. Polumetallakh **1972** 55 (1972)
- S. Iijima, S. Kimura and M. Goto, Direct Observations of Point Defects in $Nb_{12}O_{29}$ by High Resolution Electron Microscopy, Acta Cryst. **A29** 623 (1973)
- S. Iijima, S. Kimura and M. Goto, High-Resolution Microscopy of Nonstoichiometric $Nb_{22}O_{54}$ Crystals. Point Defects and Structural Defects, Acta Cryst. **A30** 251 (1974)
- K. Kato, I. Kawada and K. Muramatsu, Lead Titanate, Acta Cryst. **B30** 1634 (1974)
- K. Kato, I. Kawada, C. Oshima and S. Kawai, Lanthanum Tetraboride, Acta Cryst. **B30** 2933 (1974)
- K. Kato and S. Tamura, Die Kristallstruktur von $T-Nb_2O_5$, Acta Cryst. **B31** 673 (1975)
- K. Kato, Z. Inoue, K. Kijima, I. Kawada H. Tanaka and T. Yamane, Structural Approach to the Problem of Oxygen Content in Alpha Silicon Nitride, J. Am. Ceram. Soc. **58** 90 (1975)
- K. Kato, Structure Refinement of $H-Nb_2O_5$, Submitted to Acta Cryst.
- K. Kato, I. Kawada, N. Kimizuka and T. Katsura, Die Kristallstruktur von $YbFe_2O_4$, Z. Krist. (in the press)
- K. Kato, I. Kawada, N. Kimizuka, I. Shindo and T. Katsura, Die Kristallstruktur von $Yb_2Fe_3O_7$, Submitted to Z. Krist.
- I. Kawada, K. Kato and T. Fujita, $BaWO_4$ -II (A High-Pressure Form), Acta Cryst. **B30** 2069 (1974)
- K. Kijima, K. Kato, Z. Inoue and H. Tanaka, Oxygen Content of $\alpha-Si_3N_4$ Single Crystals, J. Materials Science **10** 362 (1975)
- T. Kikuchi and M. Goto, Oxygen Vacancies in $Nb_{22}O_{54-x}$, $Nb_{25}O_{62-x}$ and $Nb_{28}O_{70-x}$, J. Solid State Chem. **16** (1976)
- 木村茂行, 酸化ニオブ中の点欠陥の直接観察, 日本物理学会誌, **29** 781 (1974)
- S. Kimura, Oxygen Pressure as a Means of Studying the Thermodynamics of Oxides, Proc. Royal Australian Chem. Inst. **Aug**, **239** (1972)
- S. Kimura, Phase Equilibria in the System $NbO_2-Nb_2O_5$: Phase Relations at 1300 and 1400°C and Related Thermodynamic Treatment, J. Solid State Chem. **6** 438 (1973)
- S. Kimura, Melting Point of Niobium Oxides, Real Atoms and Real Crystals, II, 141 (Cryst. Conference, Melbourne, 1974)
- S. Kimura, M. Goto and S. Iijima, Equilibration Problems in the System $NbO_2-Nb_2O_5$, proc. 8th Intern. Congress on Electron Microscopy, Canberra **1** 530 (1974)
- H. Kodama, T. Kikuchi and M. Goto, Relative Stabilities of Several Forms of Niobium Pentoxide, J. Less-Common Metals **29** 415 (1972)
- H. Kodama and M. Goto, The Thermal Decomposition of Nb_5O_7Cl and NbO_2F , Z. anorg. allgem. Chem. **412** (in the press)
- H. Kodama and M. Goto, Thermal Decomposition of $NbCl_2(OCH_3)_3$, Z. anorg. allgem. Chem. (in the press)
- H. Kodama and M. Goto, The Growth of Single Crystals of NbO_2 by Chemical Transport Reactions, J. Cryst. Growth (in the press)
- H. Kodama and M. Goto, Crystal Growth of NbO_2 by Chemical Transport Method, J. Cryst. Growth (in the press)
- H. Kodama and H. Komatsu, Crystal Growth of NbO by Chemical Transport Method, Submitted to J. Cryst. Growth
- S. Matsumoto, Y. Sato, N. Setaka and M. Goto,

- Mass Spectral Analysis of Thermally Desorbed Gases from Diamond Surfaces, Chem. Letters **1973** 1247
- 島津正司, 高温型 Nb_2O_5 と類似構造の系列について (仮想構造を含む), 鉱物雑 **10** 326 (1972)
- M. Shimazu, T. Fukamachi and S. Hosoya, Electron State in Vanadium Oxides Studied by Compton Profile Measurement, Acta Cryst. **A28** 5228 (1972)
- 島津正司, 中沢弘基, 半導体検出器とその X 線回折法への応用, 鉱物雑 **11** 411 (1973)
- 島津正司, 渡辺昭輝, エネルギー分散型測定による非晶質散乱の Compton 成分の実験的除去, 鉱物雑 **12** 45 (1974)
- M. Shimozu and A. Watanabe, Effective Elimination of the Compton Component in Amorphous Scattering by Experimental Means, J. Appl. Cryst. **7** 531 (1974)
- S. Tamura, High-Pressure Phase Research on Nb_2O_5 , J. Meter. Sci. **7** 298 (1972)
- S. Tamura, The Polymorphic Transition of Nb_2NiO_4 from the Monoclinic form to the Tetragonal, J. Phys. Soc. Japan **33** 574 (1972)
- S. Tamura, A New Polymorphic Transition of FeTaO_4 under High Pressure, Solid State Comm. **12** 597 (1973)
- S. Tamura, K. Kato and M. Goto, Single Crystals of $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ Obtained by Slow Cooling Method under High Pressures, Z. anorg. allgem. Chem. **410** 313 (1974)
- O. Terasaki, D. Watanabe, T. Fukamachi, S. Hosoya and M. Shimazu, Electron State in TiO Studied by Measurements of Compton Profile and Scattering Factors, Physics Letters **40A** 357 (1972)
- M. Tsukioka, A. Yamamoto and H. Kojima, Electron Spin Resonance of Cr^{5+} in Phenacite (Be_2SiO_4) Single Crystals, J. Phys. Soc. Japan **33** 681 (1972)
- M. Tsukioka and H. Kojima, Electron Spin Resonance of Cr^{3+} at Tetrahedral Sites in Phenacite (Be_2SiO_4) Single Crystals, J. Phys. Soc. Japan **35** 818 (1973)

無機材質研究所研究報告書第9号

酸化ニオブに関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒300—31 茨城県新治郡桜村大字倉掛
筑波研究学園都市
電話 0298-57-3351
