

## $V_xMo_{1-x}O_2$ 系の1373 Kにおける相関係

新居淳二\*・大森雅彦\*\*

### Phase Relations in the $V_xMo_{1-x}O_2$ System at 1373K

Junji NII and Masahiko OHMORI

#### ABSTRACT

Phase relations in the  $V_xMo_{1-x}O_2$  system were investigated by a powder X-ray diffractometry for samples quenched from 1373K. The results are shown in Fig. 4 together with those reported by Marinder. Two types of crystal structures were found in this system. One was  $MoO_2$ -type ( $M_1$ ) and another was rutile-type (R) structure. Boundary of  $M_1$  and R was estimated as  $x=0.32$  by X-ray diffraction patterns of the samples (Fig. 1). At  $x=0.20$ , two phases with same  $MoO_2$ -type structure coexisted, and the two-phase region was estimated as  $0.18 \leq x \leq 0.22$  (Fig. 2). Lattice parameters for  $M_1$  and R are illustrated as functions of composition in Fig. 3. Variation of c-parameter in R was explained by the cation distribution in the  $V_xMo_{1-x}O_2$  and interaction of d-electrons in the cations.

#### 序 論

$VO_2$ との間ではほぼ全率固溶体を形成する二酸化物として、 $TiO_2$ 、 $NbO_2$ 、 $MoO_2$ および $WO_2$ が知られている。 $VO_2$ と $TiO_2$ あるいは $NbO_2$ との間で形成される固溶体は、高温においてはその全組成範囲にわたって、ルチル型構造をとることが知られている(1, 2)が、 $MoO_2$ あるいは $WO_2$ との間で形成される、 $V_xMo_{1-x}O_2$ あるいは $V_xW_{1-x}O_2$ 系においては、ルチル型構造に関連した多くの相が存在し、非常に複雑な相関係を有している。このうち $V_xW_{1-x}O_2$ 系の相関係は、Israelssonら(3)および著者ら(4)によりほぼ明らかにされた。 $V_xMo_{1-x}O_2$ 系については、Marinder(5)により、 $0 \leq x \leq 0.55$ の組成範囲における1273 K以下の温度域での相関係が報告されている。それによると、この系にはルチル相以外に、 $MoO_2$ 型変形ルチル

ル相( $M_1$ )および $M_1$ とは異ったタイプの変形ルチル相( $M_2$ )が存在しており、しかも驚くべきことには、二つの $M_1$ 型構造を持つ相が存在している。また未同定の相の存在も示唆されており、この系の相関係の複雑さがうかがえる。

本研究では、粉末X線回折法を用いて、1373 Kにおけるこの系の全組成範囲にわたる相関係を明らかにした。さらにこの結果を、以前明らかにした $V_xW_{1-x}O_2$ 系の相関係(4)と比較検討した。

#### 実験方法

$V_xMo_{1-x}O_2$ 系固溶体は次の方法により調製した。まず、それぞれ試薬特級のバナジン酸アンモニウムおよびモリブデン酸アンモニウムを3回乃至6回再結晶して精製し、出発試料とした。これらの出発試料を空气中で熱分解してそれぞれ $V_2O_5$ および $MoO_3$

\* 三重大大学教育学部

\*\* 兵庫教育大学大学院

を得た。次にこれら酸化物を水素還元して  $V_2O_3$  および  $Mo$  とし、 $V_2O_3$  と  $V_2O_5$  および  $Mo$  と  $MoO_3$  とをそれぞれ二酸化物の組成になるよう混合して 900 K ~ 1000 K でおよそ 7 日間真空加熱して  $VO_2$  および  $MoO_2$  を得た。得られた各二酸化物は、重量分析を行ない、それぞれその酸素組成が  $2.000 \pm 0.002$  のものを固溶体の調製に用いた。所定のモル比になるように精秤した  $VO_2$  と  $MoO_2$  とを、メノウ乳鉢中でアセトンを加えて湿式混合し、真空乾燥させた後、石英管中に真空封印した。この封印混合物を、その組成  $x$  が 0.3 より大きい試料については 20 日間、それ以外の試料については 35 日間 1373 K の温度に保ち、その後室温まで急冷して取り出した。なお再結晶により精製していない出発試料を用いた場合、加熱により石英管は直ちに白濁し、特にモリブデン含量の大きい試料では石英管のほとんどが 2 日から 5 日程で割れてしまった。これは、出発試料中に含まれる極微量の不純物により、石英ガラスの結晶化が促進され脆くなって割れたものと考えられる。

得られた試料は、粉末 X 線回折法により、相の同定ならびに格子定数の測定を行なった。相の同定には理学電機のガイガーフレックスを、格子定数の測定には同社のロータフレックスを使用した。両者とも  $CuK\alpha$  線により、回折角は主に  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  の範囲で測定した。格子定数の計算は、最小二乗法によった。

## 結果と考察

$V_xMo_{1-x}O_2$  系固溶体は、1373 K において組成  $x$  が 0.3 以下では  $MoO_2$  型変形ルチル構造 ( $M_1$ ) を、また

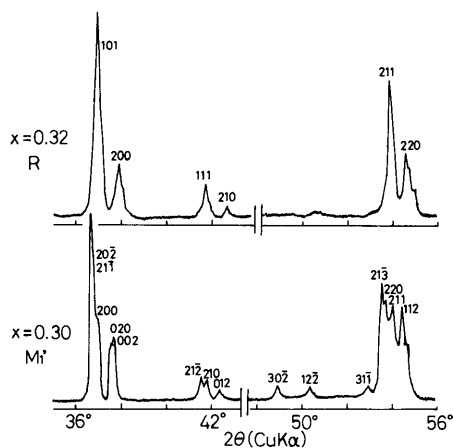


Fig. 1 Powder X-ray diffraction patterns of the  $V_xMo_{1-x}O_2$  at  $x=0.30$  and  $x=0.32$ .

$x$  がおよそ 0.3 以上で歪みのない正方ルチル構造 ( $R$ ) を持つことが明らかになった。Fig. 1 に  $M_1$  と  $R$  との境界付近の組成を持つ試料の X 線回折パターンを示す。 $x=0.30$  の回折パターンは明らかに  $M_1$  型のそれを示している。一方  $x=0.32$  のものは、 $x=0.30$  で見られたピークのいくつかが消滅しており、 $R$  型に移行したことを示している。しかし、この  $x=0.32$  のピークは、さらにバナジウム含量の多い組成のそれと比較すると、幾分ブロードであり、痕跡量の  $M_1$  を含む二相共存の可能性もある。ただしこの二相共存領域は非常に狭いと考えられ、 $M_1$  と  $R$  との境界は  $x=0.32$  と見なして差しつかえないものと考えられる。Marinder は、この  $M_1$  と  $R$  との境界については、再現性が悪いということでは明示していない。

$M_1$  型構造を持つ領域である  $x=0.20$  近傍の回折パターンを Fig. 2 に示す。 $x=0.20$  の回折パターンに

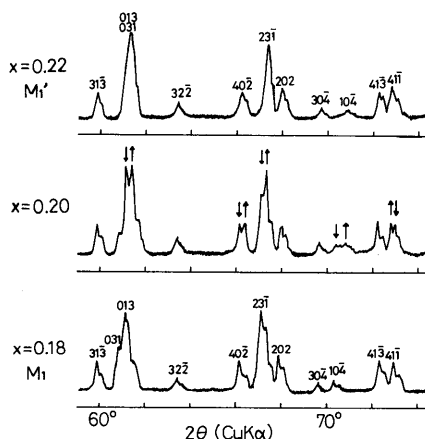


Fig. 2 Powder X-ray diffraction patterns of the  $V_xMo_{1-x}O_2$  at  $x=0.18$ ,  $x=0.20$  and  $x=0.22$ .

は、本来一本であるべきピークが二本に分裂したものが見られ、(Fig. 2 の矢印)、しかもその一方は  $x=0.18$  のピーク位置に (図中の ↓)、他方は  $x=0.22$  のピーク位置に (図中の ↑)、ほぼ一致することが明らかになった。この事は、 $x=0.20$  の組成においても、ほぼ  $x=0.18$  の一つの  $M_1$  相と、ほぼ  $x=0.22$  のもう一つの  $M_1$  型構造を持つ相 (バナジウム含量の多いこの相を  $M_1'$  相とする) の二相が共存していることを示している。Marinder もこの同じ結晶構造を持つ二相が共存しているという事実を報告しているが、彼の報告した二相共存領域は  $0.15 \leq x \leq 0.25$  と、本研究の結果  $0.18 \leq x \leq 0.22$  よりかなり広い。

$x \leq 0.3$ の組成を  $M_1$  型、 $x > 0.3$ を  $R$  型として回折ピークの指数付けを行ない、最小二乗法によって格子定数を求め、組成に対してプロットしたものを Fig. 3 に示す。元来、 $M_1$  型の構造は  $R$  の  $c$  軸方向に並ぶ

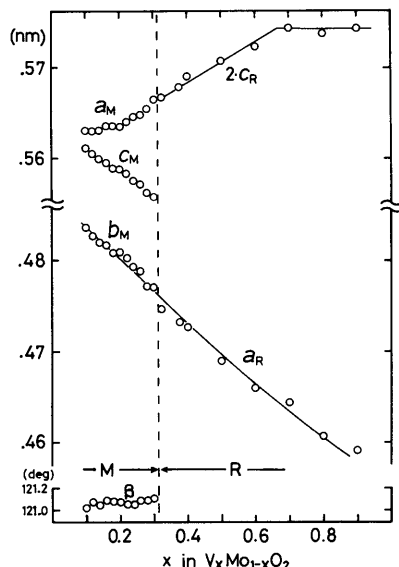


Fig. 3 Lattice parameters of the  $V_xMo_{1-x}O_2$  as functions of composition.

金属イオンが二個ずつ対をなすように歪んだ構造であり、したがってこの方向 ( $M_1$  では  $a$  軸方向) の周期性は  $R$  の場合の二倍となる。一方、 $R$  の  $a$  軸方向 ( $M_1$  では  $b$  軸方向) はこのような変化は見られない。すなわち、 $R$  の格子定数  $a_R$  および  $c_R$  と  $M_1$  の格子定数  $a_M$  および  $b_M$  の間には、 $a_M = 2c_R$ 、 $b_M = a_R$  なる関係が成り立つ。Fig. 3 において、 $a_M$  と  $2c_R$ 、 $b_M$  と  $a_R$  がそれぞれ連続する一本の曲線で表わされているのはそのためである。逆に言えば、これらの格子定数が相境界で不連続にならないという事は、 $M_1'$  相と  $R$  相との二相共存領域はごく狭いことを示している。 $a_R$  は  $x$  の増加に伴ってほぼ直線的に減少し、Vegard 則に従っているが、 $c_R$  の方は  $x = 0.7$  付近までは  $x$  の増加に伴って増加するが、この付近の組成で最大値を持っている。この理由は次のような仮定により説明される。 $V_xMo_{1-x}O_2$  系のカチオンの分配を、 $V_xW_{1-x}O_2$  系のそれから類推して、

$$x \leq \frac{2}{3} \text{ では } V_x^{3+}Mo_{1-\frac{3}{2}x}^{4+}Mo_{\frac{x}{2}}^{6+}O_2$$

$$x \geq \frac{2}{3} \text{ では } V_{\frac{2}{3}-2x}^{3+}V_{\frac{x}{3}-x}^{4+}Mo_{1-x}^{6+}O_2$$

と仮定すると、 $Mo^{6+}$  の全カチオンに占める割合は  $x =$

$\frac{2}{3}$  で最大となる。ところでルチルの  $c$  軸方向のカチオン間の距離は短かく、カチオンが  $d$  電子を持つ場合には  $d$  軌道の重なりが生じ、このため  $c$  軸が縮むことが知られている。 $V^{3+}$ 、 $V^{4+}$  および  $Mo^{6+}$  はその最外殻にそれぞれ  $d$  電子を持っているが、 $Mo^{6+}$  の 4  $d$  軌道は空である。したがって、この  $d$  電子を持たない  $Mo^{6+}$  の量が増加すれば  $c$  軸方向の相互作用は弱くなり、 $c$  軸の収縮は抑制される。すなわち  $Mo^{6+}$  の割合が最大となる  $x = \frac{2}{3}$  で  $c_R$  の長さは最大になる訳である。一方、ルチルの  $a$  軸方向はカチオン間の距離が大きいために、 $d$  電子の相互作用はなく、 $a_R$  は単純に Vegard 則に従って変化するものと考えられる。

$V_xW_{1-x}O_2$  系においては、 $x = \frac{2}{3}$  の組成を中心に  $c$  軸方向に金属イオンが秩序化したトリルチル相 (TR) が存在している (4)。 $V_xMo_{1-x}O_2$  のカチオン分配が、 $w = \frac{2}{3}$  において上述の如く、 $V_{\frac{2}{3}}^{3+}Mo_{\frac{1}{3}}^{6+}O_2$  であるとすれば、これは TR が生成する条件の一つであり、この系においてもその存在の可能性が考えられる。しかし、本研究における 1373K での結果からは、金属原子の秩序化は認められなかった。また  $V_xW_{1-x}O_2$  系で広範囲にわたって存在している  $M_2$  相も、本研究では見い出せなかった。 $V_xMo_{1-x}O_2$  系においては Marinder が、1000 K 以下のかなり低温でその存在を報告している。さらに興味深いことには、 $Mo$  や  $W$  と同族の  $Cr$  を含む  $V_xCr_{1-x}O_2$  系では、室温以下の低温相として  $M_2$  相が見い出されている (6)。

本研究で明らかにした 1373K における  $V_xMo_{1-x}O_2$  系の相関係を、Marinder が示したより低温での相関係と合わせ、Fig. 4 に示す。1273K 以下の温度では、

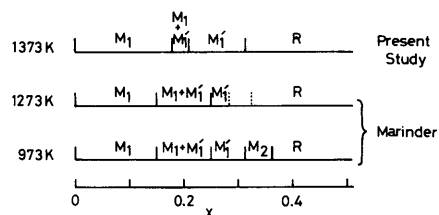


Fig. 4 Phase relations in the  $V_xMo_{1-x}O_2$  system.

$M_1$  と  $M_1'$  との二相共存領域は、温度に依存せず  $0.15 \leq x \leq 0.25$  の範囲にあるが、温度が 1373 K になるとその存在範囲は急速に狭くなり  $0.18 \leq x \leq 0.22$  となっている。さらに 1463 K においてはすでにこの二相共存領域は存在せず、ただ一つの  $M_1$  相がこの領域に存在している。また 1273 K における  $M_1$  相と  $R$  相の境界は不明瞭であるが、1373 K ではかなりはっきり

と  $x=0.32$  に近い組成であることがわかった。

## 謝 辞

粉末X線回折装置の借用を快くお許し下さいました本学工学部の山本治教授、武田保雄助教授、ならびに東京工業大学の谷口雅男教授、脇原将孝助教授に深く感謝の意を表します。また東京工業大学において、実際にX線分析をして頂きました日野出洋文博士に深く謝意を表します。

## References

1. C. N. R. Rao, M. Natarajan, G. V. S. Rao and R. E. Loehman, *J. Phys. Chem. Solids*, **32**, 1147 (1971).
2. W. Rüdorff and J. Märklin, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **334**, 142 (1964).
3. M. Israelsson and L. Kihlborg, *Mat. Res. Bull.*, **5**, 19 (1971).
4. J. Nii, M. Wakihara and M. Taniguchi, *Mat. Res. Bull.*, **14**, 1069 (1979).
5. B. O. Marinder, *Mat. Res. Bull.*, **10**, 909 (1975).
6. M. Marezio, D. B. McWhan, J. P. Remeika and P. D. Dernier, *Phys. Rev.*, **B5**, 2541 (1972).