

一次粒子は、互にくつついて第二次粒子を生成することが分る。第一次粒子の生成には次の機作が考えられる。(1) WO_3 より還元された、還元熱の發生で運動エネルギーを多分に持つた W 原子が、核となつている結晶格子の末端部のポテンシャルエネルギーの最小點¹⁾まで移動して落着く。この様に W 原子の移動が繰返されて1つの粒子が出来る。(2) その揮發性から相當可動性があると考へてよい WO_3 、又は低級酸化物分子が、W 結晶核上を移動して、核上の上記の末端部に來て、この點で還元され、W 結晶格子の成長に與る。(3) WO_3 分子は1箇づつ還元される許りでなく、數箇が同時に還元される場合があり得る。(4) 第一次粒子の大きさに限度があるのは、1つの既存の核に向つての W 原子又は酸化物分子の移動能に限度があるためと考へる。この様に考へる時、第一次粒子は W 原子1箇1箇が W の融點以下の溫度に於て、1つの固體えと集まり生長したものであり、これは原子燒結現象 (atomic sintering) と呼ぶことが出来る。

1箇の WO_3 結晶内で atomic sintering により生成した多くの第一次粒子は、或る程度互に接着して第二次粒子を作る。この接着の程度は還元溫度が高い程大きい。多量の酸化タングステン粉末を同時に還元する場合は、個々の WO_3 結晶内に生じた第一次粒子は、第二次粒子を作ると同時に他の結晶内に生じた第一次粒子とも結合するものがあつて、更に大きい第三次、第四次等の高次の粒子を作る。還元溫度が充分高い場合は、第一次粒子間の完全な sintering により、第二次又は高次の粒子が1箇の完全な粒子となるだろうが、普通の還元溫度では起り得ない。

従來1箇の粒子として、その大きさを測定しているものは、一般に第二次粒子、第三粒子等の高次の粒子、或はそれ等が機械的に完全に又は不完全に分割された、第一次粒子及び第一次粒子の集まりを、慢然と問題にしていたということが出来る。

1) I. N. Stranski: Z. phys. Chem. B, 11 (1931) 342,

(昭和 24 年 7 月 9 日 受理)

6. 酸化タングステンの水素還元の研究

(第 2 報) 還元過程の X 線的及び電子顯微鏡的研究

佐々木申二, 上田 隆三

酸化タングステンの還元過程を X 線及び電子顯微鏡により調べた。

酸化タングステンとして、パラタングステン酸アンモニウムを空氣中で 900°C に 8 時間加熱したものをを使用した。このものは $3\sim 5\mu$ 程度のきれいな良く發達した結晶面を持つた酸化物粒が集つたものである。この酸化物の大きさは X-ray では約 10μ と推定され、電子顯微鏡では約 3μ の粒子が集つたものであることが分つた。この試料 0.5g を小型磁製ボートに取り、水素を通じ乍ら、 450°C 、 500°C 、 600°C 、 700°C にそれぞれ 3 時間、 800°C 、 900°C にそれぞれ 1 時間還元した。還元後、ボートを爐の水冷却部に送り、冷却後空氣中へ取出した。各還元生成物の還元率及び色を第 1 表に示した。(還元生成物は空氣中へ取出した爲に、目に見えないが幾分酸

化を受けてゐる。このことはスプリングバランスを用いて、水素気流中で還元率を測定し、常温に於いて空気による再酸化を測定した他の実験結果より明らかである。これ等の還元生成物を光學顯微鏡で観察すると、450°Cでは元の酸化タングステンと殆んど變らない。500°Cでは結

第 1 表

| 試料 | 還元温度 °C | 還元時間 hr | 還元率 % | 色 |
|----|------------|------------|----------|-----------|
| 1 | 450 | 3 | 0.86 | 緑 青 色 |
| 2 | 500 | 3 | 43.4 | 青味を帯びた灰黒色 |
| 3 | 600 | 3 | 73.5 | 灰 黒 色 |
| 4 | 700 | 3 | 100.0 | 灰 色 |
| 5 | 800 | 1 | 100.0 | 〃 |
| 6 | 900 | 1 | 101.0 | 〃 |

晶面は不規則な形に變つてゐる。600°Cでは結晶面の痕跡が見えるが大部分第一次粒子から出来ている。700°C, 800°Cでは完全に第一次粒子のみから成立つてゐることが分る。900°Cでは第一次粒子2箇がくつついて、ひょうたん形になつたものも認められる。

これ等の還元生成物のX線廻折像よりその組成を調べた。450°Cでは大部分は WO_3 であるが、 W_4O_{11} , WO_2 , W も含まれてゐる。500°Cでは W_4O_{11} が主成分であり、 WO_3 , WO_2 , W が含まれてゐる。600°Cでは WO_2 , W が主成分で僅かに W_4O_{11} が存在してゐる。700°C以上のものは何れも完全に還元されて W のみである。また450°Cのものは班點の連続したDebye-ringを示し、粒子の大きさは約 10μ 位と推定される。500°CではDebye-ring中に班點があり、粒子の大きさは約 5μ である。600°C, 700°C, 800°CではDebye-ring中に班點なく粒子は相當細かくなり、lineの濃度曲線より粒子の大きさを計算すると、600°Cでは約 $0.2\sim 0.3\mu$, 700°C, 800°Cでは約 0.5μ となつてゐる。900°Cで再び班點が現われ、粒子は大きくなり約 $3\sim 5\mu$ と考えられる。

又これ等の還元生成物を電子顯微鏡で観察すると、450°Cのものはもとの酸化タングステンと變化なく、大きさは約 3μ である。500°Cでも粒子の外形に變化はないが、主成分の W_4O_{11} が昇華し易いためか、コロジオン支持膜上に蒸着のあとが見られた。600°Cでは粒子の大きさは矢張り $2\sim 3\mu$ であるが、その表面に 0.1μ 程度の凹凸が生じてゐる。(X線像では粒子は非常に細かいことを示してゐる)。700°, 800°Cでは $0.2\sim 0.6\mu$ の第一次粒子より成立つた第二次粒子(又は高次の粒子)が観察され、900°Cでは第一次粒子が大きくなり、 $1\sim 2\mu$ となつてゐる。

X線及び電子顯微鏡より得られた結果は、何れも光學顯微鏡では観察結果と同一傾向を示し酸化タングステンは700°Cで完全に約 0.5μ 以下の第一次粒子となることを認めた。900°Cで還元して出来た粒子のX線像より測定した大きさは、電子顯微鏡で観察した大きさより相當大である。もしX線像より測定した大きさが正しいとすれば、互にくつついてゐる第一次粒子の結晶方向が同一であると考えねばならぬ。このことは元の酸化タングステン結晶についても同様である。結晶方向の異つてゐる第一次粒子が2箇くつついてゐる場合、温度が高くなれば粒子の形はそのまゝで、2箇の第一次粒子の結晶方向が同一になることが考られる。このものは電子顯微鏡では2箇として見ることが出来るが、X線像では2箇の大きさを1箇として示すことになる。この様な粒子を2箇と見るか1箇と考えるかはさておき、この現象はSinteringの一つの過程と考えることが出来る。

終りに臨み、本實驗は松下電器産業株式會社京都工場内京都大學無機化學研究室分室内で行つたものであり、種々便宜を計つて下さつた松下電氣株式會社、並びに御助言を給つた同社技師長馬淵治博士に感謝の意を表す。尚、X線像は松下電器産業(株)、室善助氏に、電子顯微鏡寫眞は電子科學研究所黒田徹氏に撮影して戴いたものであり、御禮申上げる。

(昭和24年7月9日受理)