

酸素分圧0.25気圧下でのBaO-CrO_x系複合酸化物井上 健*・藤原 弘康*²・岩瀬 正則*²Complex Oxides between BaO and CrO_x at an Oxygen Partial Pressure of 0.25 Atm

Takeshi INOUE, Hiroyasu FUJIWARA and Masanori IWASE

Key words : complex oxide ; BaO ; valency ; chromium.

1. 緒言

クロムの価数は、通常、3価または6価であり、約973K以上、1気圧以下ではクロム酸化物としては、3価のCr₂O₃と6価のCrO₃がよく知られている。

Cr₂O₃、CrO₃以外にも、CrO₂、Cr₂O₅など多数の酸化物が存在する。これらの酸化物中のクロムの見かけの価数は、CrO₂=4価、Cr₂O₅=5価などである。ただしクロム酸化物が他の酸化物と複合酸化物を作る場合には、これらのクロム酸化物中の個々のクロム原子が、4価あるいは5価で存在するとせず、CrO₂=(1/5)[CrO₃·2Cr₂O₃]、Cr₂O₅=(1/3)[4CrO₃·Cr₂O₃]などのように、3価のCr₂O₃と6価のCrO₃の整数比で記述することが多い。

Fig. 1に掲げたBaO-CrO₃-(1/2)Cr₂O₃組成三角形中では、見かけの価数とCrO₃/Cr₂O₃整数比との関係を示した。

Kubota¹⁾が報告しているCr-O系の温度-圧力ダイアグラムによれば、大気中で、700K以上の広い温度範囲にわたって安定なクロム酸化物は3価のCr₂O₃である。しかし、クロムが高塩基性酸化物と複合酸化物をつくる場合には、クロムは、大気中で、6価でも存在しうる。たとえば、Ca-Cr-O系には、9CaO·4CrO₃·Cr₂O₃、3CaO·2CrO₃·2Cr₂O₃、CaO·CrO₃などが存在する²⁾。

ところが、Gordeev and Serdyukov³⁾は、大気中、1300K以上、約1710K以下で安定なBa-Cr-O系の複合酸化物は、3BaO·Cr₂O₃ (Ba/Crモル比=3/2、Cr=3価)とBaO·Cr₂O₃ (Ba/Crモル比=1/2、Cr=3価)の、2つであると報告している。Fig. 2に彼等の状態図を示す。

しかしながら、BaOのような高塩基性の酸化物を含む複合酸化物中で、しかも大気中で、すべてのクロムが3価で存在するとは非常に考えにくい。

そこで、本研究では、熱重量法と化学分析により、Ba-Cr

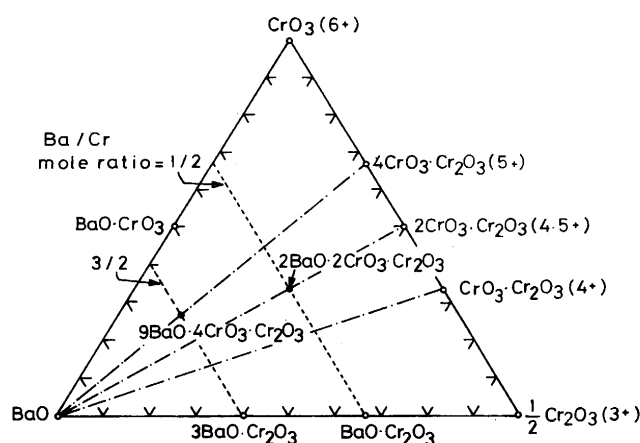


Fig. 1. Composition triangle of the system BaO-CrO₃-(1/2)Cr₂O₃. Composition is expressed by mole fraction.

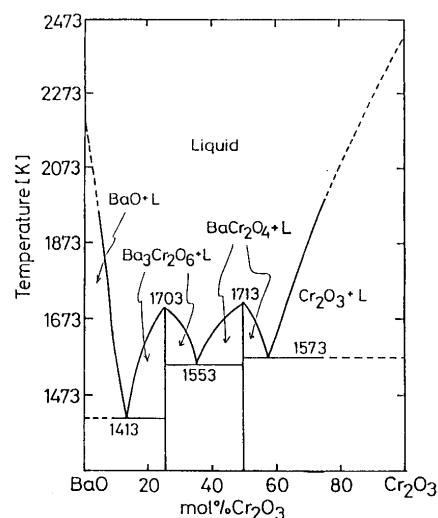


Fig. 2. Phase diagram of the system BaO+Cr₂O₃ under ambient atmosphere after Gordeev and Serdyukov.³⁾

平成6年1月7日受付 平成6年4月8日受理 (Received on Jan. 7, 1994; Accepted on Apr. 8, 1994)

* 京都大学大学院生 (現: (株)神戸製鋼所) (Graduate Student, Kyoto University, now Kobe Steel, Ltd.)

* 2 京都大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyoto University, Yoshida honmachi Sakyo-ku Kyoto 606-01)

-O系, Ba/Crモル比=1/2と3/2の複合酸化物中のクロムの価数を決定した。

2. 実験

BaCO₃とCr₂O₃をBa/Crモル比=1/2および3/2になるよう精秤・混合し, 圧縮成型によりペレット状にして白金のつぼ内に装入した。それを熱天秤内(精度±0.1mg)に吊りし, Ar+3%H₂混合ガス気流中で1473Kまで加熱し, この温度において, 重量変化を連続的に測定した。なお熱天秤の詳細は既に報告した⁴⁾。

昇温後, まず, BaCO₃の分解(BaCO₃=BaO+CO₂)による重量減少が認められたが, これ以降は, 1473K, Ar+3%H₂混合ガス気流中で140時間以上経過しても重量変化は認められなかった。したがって, この時点で, 装入したクロム酸化物は3価で存在しているとみなした。

つづいて, 熱天秤内の雰囲気をN₂+25%O₂混合ガスに切換えたところ, 顕著な重量増加が認められたので, 重量増加量からクロムの見かけの価数を求めた。

また, 以下の手法により化学分析を行なった。まず試料をHCl水溶液(1+1)に溶解する。硫酸第1鉄アンモニウム標準溶液(Fe²⁺)を過剰に添加して溶液中のCr⁶⁺をCr³⁺に還元し, 過剰のFe²⁺を重クロム酸カリウムで逆滴定してCr⁶⁺を求めた。試料中の全Cr量は, 試料作成時に精秤したCr₂O₃の量より既知であるので, 全Cr量とCr⁶⁺量の差からCr³⁺を算出した。さらにX線回折により相を同定した。

3. 実験結果および考察

Table 1に実験結果を示す。これより, クロムの見かけの価数は, Ba/Crモル比=3/2では5, Ba/Crモル比=1/2では4.5であると考えた。

3.1 Ba/Crモル比=3/2の複合酸化物

Ba/Crモル比=3/2の時, クロムの見かけの価数は5であった。Fig. 1に示したように, クロムの見かけの価数=5のクロム酸化物は, 4CrO₃・Cr₂O₃に相当するので, Ba/Crモル比=3/2の複合酸化物は, 9BaO・4CrO₃・Cr₂O₃あるいはBa₃Cr₂O₈と書けるものと考えられる。なお, Ca-Cr-O系には, 9CaO・4CrO₃・Cr₂O₃が存在することが知られている²⁾。実際, この試料のX線回折パターンは9BaO・4CrO₃・Cr₂O₃の回折パターン⁵⁾と完全に一致し, Gordeev and Serdyukov³⁾が報告

Table 1. Experimental results.

Ba/Cr mole ratio	Apparent valency of Cr	
	Thermogravimetry	Chemical Analysis
3/2	4.9	5.03±0.013
1/2	4.4	4.44±0.004

している3BaO・Cr₂O₃の回折パターン⁶⁾とは一致しなかった。

Gordeev and Serdyukov³⁾は試料の作成にあたって, BaCO₃とCr₂O₃を白金ルツボ内で溶解しているが, BaO濃度が高いので, 溶解時に白金ルツボとBaCO₃が反応したのではないかと考えられる。なお, 白金は酸素の存在下で, BaOと反応して4BaO・PtO₂を生成する⁷⁾。

3.2 Ba/Crモル比=1/2の複合酸化物

Ba/Crモル比=1/2の時, クロムの見かけの価数は4.5であった。Fig. 1に示したように, クロムの見かけの価数=4.5のクロム酸化物は, 2CrO₃・Cr₂O₃に相当するので, Ba/Cr=1/2の複合酸化物のバルク組成はGordeev and Serdyukov³⁾が言うBaO・Cr₂O₃ではなく, 2BaO・2CrO₃・Cr₂O₃あるいはBa₂Cr₄O₁₁と書けるものと考えられる。

ただし, この試料のX線回折パターンはGordeev and Serdyukov³⁾が, BaO・Cr₂O₃のX線回折パターン⁸⁾であると報告しているものとよく一致した。つまりGordeev and Serdyukov³⁾が報告したBaO・Cr₂O₃のX線回折パターン⁸⁾は, 実際には, 2BaO・2CrO₃・Cr₂O₃に対する回折パターンであると考えられる。

以上の結果を総合すると, Gordeev and Serdyukov³⁾が報告した状態図は, Fig. 1中のBaO-(1/2)Cr₂O₃辺上の状態図ではなく, 折れ線BaO-9BaO・4CrO₃・Cr₂O₃-2BaO・2CrO₃・Cr₂O₃-(1/2)Cr₂O₃上の状態図を, BaO-(1/2)Cr₂O₃辺上へ投影したものであると考えられる。

なお, Fig. 1には, 以上2つの複合酸化物の組成をBaO-CrO₃-(1/2)Cr₂O₃組成三角形上に示した。

4. 結論

(1) BaO-CrO_x系の複合酸化物として, クロム3価の3BaO・Cr₂O₃ (Ba/Crモル比=3/2)とBaO・Cr₂O₃ (Ba/Crモル比=1/2)が報告されているが, これらの複合酸化物中のクロムの見かけの価数は, それぞれ5価, 4.5価である。

(2) このことから, 大気下における複合酸化物のバルク組成はBa/Crモル比=3/2では9BaO・4CrO₃・Cr₂O₃, また, Ba/Crモル比=1/2では2BaO・2CrO₃・Cr₂O₃であると考えられる。

文 献

- 1) B. Kubota: J. Amer. Ceram. Soc., **44** (1961), p.247
- 2) W. F. Ford and J. White: Trans. Brit. Ceram. Soc., **48** (1949), p.423
- 3) S. Ya. Gordeev and V. I. Serdyukov: Izv. Acad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater., **3** (1967), p.1653
- 4) M. Iwase et al: Trans. Iron Steel Soc. AIME, **9** (1988), p.144
- 5) JCPDS card, no.21-63
- 6) JCPDS card, no.20-732
- 7) S. J. Schneider and C. L. McDaniel: J. Amer. Ceram. Soc., **52** (1969), p.160
- 8) JCPDS card, no.29-159