



|              |                                                                                                                                                 |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | 二酸化クロムおよび関連化合物の合成ならびに相関係                                                                                                                        |
| Author(s)    | 芝崎, 靖雄                                                                                                                                          |
| Citation     | 大阪大学, 1973, 博士論文                                                                                                                                |
| Version Type |                                                                                                                                                 |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/30703">https://hdl.handle.net/11094/30703</a>                                                             |
| rights       |                                                                                                                                                 |
| Note         | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

# [9]

|         |                                                     |
|---------|-----------------------------------------------------|
| 氏名・（本籍） | しば 芝      ぎき 崎      やす 靖      お 雄                   |
| 学位の種類   | 理 学 博 士                                             |
| 学位記番号   | 第 2 7 3 1 号                                         |
| 学位授与の日付 | 昭 和 48 年 3 月 24 日                                   |
| 学位授与の要件 | 理学研究科無機及び物理化学専攻<br>学位規則第5条第1項該当                     |
| 学位論文題目  | 二酸化クロムおよび関連化合物の合成ならびに関係係                            |
| 論文審査委員  | (主査)<br>教授 小泉 光恵<br><br>(副査)<br>教授 桐山 良一    教授 関 集三 |

## 論文内容の要旨

CrO<sub>2</sub>（二酸化クロム）は酸化物としてはめずらしく、フェロ磁性を示すクロム(Ⅳ)の酸化物で正方晶系の構造を持っている。この化合物の合成法は主にクロムの高原子価(Ⅵ)化合物であるCrO<sub>3</sub>や塩化クロミル及びこれらの水溶液を耐圧容器にて熱分解させることにより行なわれてきた。しかし、クロムの3価の化合物から4価のCrO<sub>2</sub>を合成する研究は、系統的に行なわれていないので、この種の研究を行なうことにより磁気材料とくに磁性粉末の開発に有用な種々の興味ある新しい知見を得ることができると考えられる。

この研究を進めるにあたって、1気圧以上の酸素圧が有力な研究手段になると考えたので、著者及び共同研究者は新しい高酸素圧発生装置(常温、 $P_{O_2} \leq 1000$ 気圧)を開発した。この装置を用いて、クロムの低原子価(Ⅲ)化合物を酸素圧下で熱分解させて、CrO<sub>2</sub>を合成する研究を行なった。

本実験では出発物質に、3価のクロムを含む化合物として、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、六方晶系CrOOH、斜方晶系CrOOH及び無定形Cr(OH)<sub>3</sub>を用い、温度は最高650℃、酸素圧は0.2気圧から最高2100気圧の条件下でCrO<sub>2</sub>の合成を行なった。その結果を出発物質別にまとめて見ると以下ようになる。

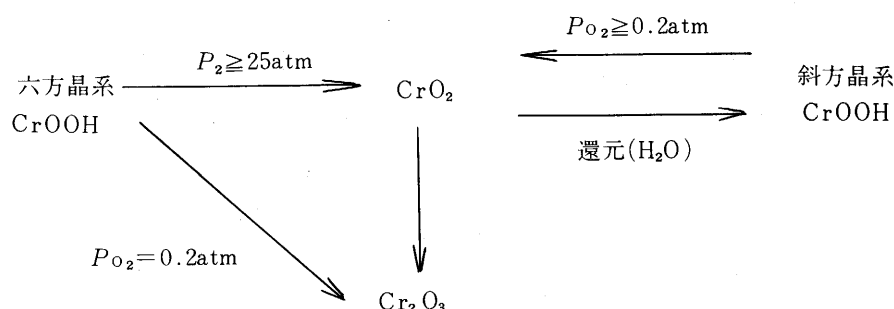
(i)六方晶系CrOOHは空气中 ( $P_{O_2}=0.2$ 気圧)では340℃以上でCrOOHからCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に分解するが、酸素圧が25気圧以上ではCrO<sub>2</sub>が生成する。種々の温度及び酸素圧下での合成実験の結果、六方晶系CrOOHからCrO<sub>2</sub>への分解温度は $P_{O_2}=25$ 気圧以上では圧力に依存せず、CrO<sub>2</sub>からCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>への反応では酸素圧と温度の関係は $\log P_{O_2}=7.16-3579/T$ の式に従っていることが判明した。

(ii)Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を酸化させることは困難であったが、非常に結晶性の悪いCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を酸素圧1000気圧、温度500℃以上で処理した時に、少量のCrO<sub>2</sub>が得られた。CrO<sub>2</sub>を水熱条件 ( $P_{H_2O}=500$ 気圧、温度350℃)で還元すると、六方晶系CrOOHや、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は生成せず、InOOHと同形である斜方晶系CrOOHが生成した。この斜方晶系CrOOHの合成、生成機構及びCrO<sub>2</sub>との関係についての詳細な報告はないので、こ

れについての研究を行なった。

(iii)斜方晶系 $\text{CrOOH}$ は $\text{CrO}_2$ を還元する方法によって合成することが出来る。この還元雰囲気を作り出す方法には、還元剤を用いて行なう方法と、アルカリ金属イオンを共存させて、 $\text{CrO}_2$ を表面より溶解し、熱水溶液中で、クロム(IV)イオンを酸化してクロム酸(VI)イオンを作るために、固相の $\text{CrO}_2$ が還元される方法の2種類があることが判明した。又、単結晶の $\text{CrO}_2$ を還元剤を用いて水熱処理( $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1000$ 気圧、 $350^\circ\text{C}$ )することにより、単結晶状の斜方晶系 $\text{CrOOH}$ を得た。これをワイセンベルグ写真によって解析した結果、 $\text{CrO}_2$ と斜方晶系 $\text{CrOOH}$ の間には、 $a_{\text{CrO}_2} \wedge a_{\text{CrOOH}} = a_{\text{CrO}_2} \wedge b_{\text{CrOOH}} = 1.7^\circ$   $c_{\text{CrO}_2} \parallel c_{\text{CrOOH}}$ の軸的關係が存在することが判明した。斜方晶系 $\text{CrOOH}$ は $P_{\text{O}_2} = 0.2$ 気圧、 $340^\circ\text{C}$ にて逆反応を起こして $\text{CrO}_2$ に変わった。(i)で述べた式に従うと、この温度では $\text{Cr}_2\text{O}_3$ が安定である。

(i)(ii)(iii)の結果は次のように結論される。斜方晶系 $\text{CrOOH}$ は $\text{CrO}_2$ と非常によく似た結晶構造を持つために、両者の間に可逆反応が成立するが、六方晶系 $\text{CrOOH}$ は斜方晶系 $\text{CrOOH}$ ほど $\text{CrO}_2$ の結晶構造との間に類似性がないために、六方晶系 $\text{CrOOH}$ は高酸素圧下での酸化反応のみによって生成すると考えられる。六方晶系及び斜方晶系 $\text{CrOOH} \rightarrow \text{CrO}_2$ の反応はいずれも脱水素反応であり、これらの四者の関係は以下になる。



(iv)無定形 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ を用いた時には、 $150 \sim 350^\circ\text{C}$ の温度範囲で、中間相として六方晶系 $\text{CrOOH}$ とクロム酸溶液が生成した。生成したクロム酸イオンの量(濃度)は酸素圧に依存したが、固相の六方晶系 $\text{CrOOH}$ は出発物質の $\text{Cr}(\text{OH})_3$ と同程度の粒子の大きさ( $0.05 \sim 0.1\mu$ )を示した。さらに $380^\circ\text{C}$ 以上で、単一相として $\text{CrO}_2$ が得られた。低圧( $P_{\text{O}_2} \leq 300$ 気圧)で作成した $\text{CrO}_2$ は六方晶系 $\text{CrOOH}$ と同程度の大きさを示したが、高い酸素圧( $P_{\text{O}_2} \geq 300$ 気圧)中で得られた $\text{CrO}_2$ は著しい結晶成長を示し、その結晶の大きさは $60 \times 40 \times 40\mu$ に達した。

(v)クロム酸溶液が $\text{CrO}_2$ の結晶成長に寄与していると考えられたので、クロム酸溶液の安定性について調べた。クロム酸溶液は酸素圧が150気圧以上あれば、 $350^\circ\text{C}$ までは安定に存在し、その温度以上ではゆっくりと分解して、溶液より $\text{CrO}_2$ を析出する。この現象が $\text{CrO}_2$ の結晶成長を起こしていることが判明した。無定形 $\text{CrFe}(\text{OH})_3$ を酸素中にて分解して得た $\text{CrO}_2$ のキュリー温度は出発物質中に鉄イオンを10%まで増加するに従って、 $125^\circ\text{C}$ から $160^\circ\text{C}$ まで高くなった。又、 $\text{CrO}_2$ に固溶する鉄イオンの量は反応時の酸素圧の大きさによってことが判明した。

(vi)本研究で得た斜方晶系 $\text{CrOOH}$ は反強磁性( $T_N = 110\text{K}$ )を示し、六方晶系 $\text{CrOOH}$ は $77\text{K}$ 以上で常磁性であった。各々の常磁性キュリー温度と有効ボーア磁子は斜方晶系 $\text{CrOOH}$ においては、 $-180\text{K}$ 、 $3.86\mu_B$ 、六方晶系 $\text{CrOOH}$ では $-280\text{K}$ 、 $3.88\mu_B$ であった。

以上の研究から、酸化反応には高い酸素圧が有効にきくことが判明したが、出発物質と生成物の結晶構造の類似性も又、重要な因子であることが判明した。

## 論文の審査結果の要旨

$\text{Cr(IV)O}_2$  (二酸化クロム) はルチル型構造を持ち、酸化物としては、めずらしくフェロ磁性を示す。この化合物の合成は主にクロムの高原子価化合物である  $\text{Cr(VI)O}_3$  や塩化クロミル(VI)及びこれらの水溶液を耐圧容器中にて熱分解させることにより行なわれてきた。しかし、3価のクロムの化合物から4価のクロムを含む  $\text{CrO}_2$  を合成する研究は、系統的になされていない。

芝崎君は3価のクロム化合物から  $\text{CrO}_2$  が生成するのには、0.2気圧以上の酸素圧が反応の進行に有効な因子になると考えたので、高酸素圧発生装置 (常温、 $P_{\text{O}_2} \leq 1200$ 気圧) を用い、3価のクロムを含む各種化合物を最高650℃、2100気圧 ( $P_{\text{O}_2}$ ) の条件下で反応させた。その結果、 $\text{CrO}_2$  の生成に六方晶系  $\text{CrOOH}$  が出発物質として有効であることを見出した。すなわち、六方  $\text{CrOOH}$  は340℃、酸素圧25気圧で容易に  $\text{CrO}_2$  に変化するのに対し、例えば  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は結晶性の悪いものでも340~450℃の温度では高酸素圧下でも  $\text{CrO}_2$  に変化することが出来なかった。この  $\text{CrO}_2$  生成の難易の差は、出発物と生成物との結晶構造の類似性の差によるものと考え、六方  $\text{CrOOH}$  と多形関係にある斜方  $\text{CrOOH}$  と  $\text{CrO}_2$  の関係について研究を行なった。従来この斜方  $\text{CrOOH}$  の合成法は確立されていなかったもので、まずその生成反応についての研究を行ない、有機化合物、あるいはアルカリ金属イオンを還元剤として用いた熱水溶液中で  $\text{CrO}_2$  を処理することによって斜方  $\text{CrOOH}$  を合成する2種類の方法を見出した。単結晶の  $\text{CrO}_2$  から有機還元剤を用いて得られた斜方  $\text{CrOOH}$  のX線解析から、 $\text{CrO}_2$  と斜方  $\text{CrOOH}$  の間には  $a_{\text{CrO}_2} \wedge a_{\text{CrOOH}} = a_{\text{CrO}_2} \wedge b_{\text{CrOOH}} = 1.7^\circ$ 、 $c_{\text{CrO}_2} \parallel c_{\text{CrOOH}}$  の軸的關係が存在することが判明した。一方斜方  $\text{CrOOH}$  は酸素圧0.2気圧、340℃で容易に逆反応を起こしてその条件下では不安定相である  $\text{CrO}_2$  に変化した。

以上の結果から、六方および斜方  $\text{CrOOH}$  から  $\text{CrO}_2$  への変化はいずれも脱水素反応であると考えられ、また、その変化に際しては構造の類似性が反応の難易度を支配していることが判明した。また六方および斜方  $\text{CrOOH}$  から  $\text{CrO}_2$  への分解温度は  $P_{\text{O}_2} = 25$ 気圧以上では圧力に依存しないが、 $\text{CrO}_2$  から  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  への反応では酸素圧と温度の関係は  $\log P_{\text{O}_2} = 7.16 - 3579/T$  の式に従っていることが判明した。

一方  $\text{Cr(OH)}_3$  を出発物質として用いた実験において、高酸素圧下で著しい  $\text{CrO}_2$  の結晶成長が観測されたが、その結晶成長にクロム酸溶液が寄与していると考えられたので酸素圧下の水溶液中におけるクロム(III)イオンの酸化現象、およびクロム酸溶液の高温酸素圧下における安定性を研究した結果、クロム酸溶液は酸素圧が150気圧以上ではゆっくりと分解して溶液より  $\text{CrO}_2$  が析出してその結晶成長が進行することが判明した。

以上、芝崎君の論文は酸素圧を任意に制御した条件下での  $\text{Cr(OH)}_3$ 、六方および斜方  $\text{CrOOH}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_5$ 、 $\text{H}_2\text{CrO}_4$  の安定関係およびこれらの化合物からの  $\text{CrO}_2$  の生成経路を明らかにするとともに、これに関連して  $\text{CrO}_2$  の結晶成長には  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  溶液の存在が必要であること、斜方  $\text{CrOOH}$

HとCrO<sub>2</sub>の間にはtopotacticな関係があることなどの新しい知見を得たものということができる。  
よって本論文は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。