

# $V_2O_5$ - $Bi_2O_3$ - $TeO_2$ 系ガラスの構造

森 英嗣\*<sup>2</sup>・坂田浩伸\*<sup>1</sup>

## Structural Study on $V_2O_5$ - $Bi_2O_3$ - $TeO_2$ Glasses

by

Hidetsugu MORI and Hironobu SAKATA

(Received on Sept. 19, 1994)

### Abstract

Structural study was carried out for  $V_2O_5$ - $Bi_2O_3$ - $TeO_2$  glasses by infrared absorption spectroscopy. The glass composition range was  $V_2O_5$ =20-69 mol%,  $Bi_2O_3$ =6-25 mol% and  $TeO_2$ =6-74 mol%. IR peaks due to V=O ( $1010\text{ cm}^{-1}$ ), V-O<sub>2</sub> ( $900\text{ cm}^{-1}$ ) and V-O<sub>3</sub> ( $650\text{ cm}^{-1}$ ) were observed, and with increase in  $V_2O_5$  content these absorptions became larger. From these results, the glass structure was interpreted to become dominantly a layered structure of VO<sub>5</sub> for larger  $V_2O_5$  contents. The absorption at  $860\text{ cm}^{-1}$  attributed to BiO<sub>6</sub> octahedra for all the  $Bi_2O_3$  contents. When  $TeO_2$  content decreased, the peak at  $700\text{ cm}^{-1}$  was observed, being attributable to trigonal-pyramidal TeO<sub>3</sub>, while the peaks appeared at  $635\text{ cm}^{-1}$ ,  $650\text{ cm}^{-1}$  and  $600\text{ cm}^{-1}$  with increase in  $TeO_2$  content were ascribed to tetragonal-pyramidal TeO<sub>4</sub>. It is considered that the glasses with stated composition have a structure in which the structural units of layered VO<sub>5</sub>, BiO<sub>6</sub> octahedra, and trigonal-pyramidal TeO<sub>3</sub> and/or tetragonal-pyramidal TeO<sub>4</sub> were incorporated independently.

**Keywords :**  $V_2O_5$ - $Bi_2O_3$ - $TeO_2$  glasses, Infrared absorption, Layered VO<sub>5</sub> units, BiO<sub>6</sub> octahedra, Trigonal-pyramidal TeO<sub>3</sub>, Tetragonal-pyramidal TeO<sub>4</sub>, Glass structure

### 1. 緒 言

$V_2O_5$  などの遷移金属酸化物を含有する半導体ガラスは高い導電率を示すことが知られ<sup>1)~10)</sup>, それらの電気伝導機構は Mott らの small polaron hopping (SPH) 理論<sup>11),12)</sup>に基づいて検討されている。

著者らはこれまでに  $V_2O_5$ - $TeO_2$  系 2 成分系ガラスに  $Sb_2O_3$ <sup>6),7)</sup>,  $SnO$ <sup>8),9)</sup>,  $Bi_2O_3$ <sup>10)</sup> および  $ZnO$ <sup>11)</sup> を添加させた 3 成分系テルライトガラスにおける電気的性質を検討してきた。また応用的試みとして酸素感ガス特性の検討

から,  $O_2$  ガスセンサーの応用可能性を指摘した<sup>12)</sup>。

一方, ガラス構造に関する研究においてテルライトガラスは三角錐または四角錐の層状構造をとることが知られ<sup>13)~15)</sup>, 正四面体を基本とするリン酸塩ガラスとの比較から興味を持たれている<sup>15)</sup>。

しかし従来のテルライトガラスの構造に関する研究報告は  $TeO_2$  を含む 2 成分系ガラスが主であり<sup>13),14)</sup>, 3 成分系テルライトガラスの報告は少ない<sup>15)</sup>。このような観点から本報告では電気的性質の検討を行った 3 成分系ガラスとして  $V_2O_5$ - $Bi_2O_3$ - $TeO_2$  系ガラス<sup>10)</sup> の構造を赤外

\* 1 工学部工業化学科教授      \* 2 工学研究科博士課程後期工業化学専攻

吸収スペクトルから検討し、結果をもとにガラス構造とガラス化範囲との関係について検討した。またガラス構造を酸素イオンモル体積とガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) の見地から検討することも本研究の関心事であった。

## 2. 実験方法

ガラス試料は基本的に既報<sup>10)</sup>における作製方法と同様にして作製した。試薬としてそれぞれ粉末試薬 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (フルウチ化学, 純度99.9%), Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (和光純薬工業, 99.9%) および TeO<sub>2</sub> (フルウチ化学, 純度99.99%) を使用しこれを所定量 (バッチ量5g) 混合した。これらのバッチを釉薬なし磁製坩堝の中に入れ大気中 750 °C で電気炉を用いて1時間溶融した。その後、溶融物を銅板プレスで急冷し試料ガラス (厚さ約1 mm) を得た。

赤外吸収スペクトルは赤外分光光度計 (島津製作所, IR-435 型) を用い, KBr 錠剤法により波数400~4000 cm<sup>-1</sup> の領域で測定した。ガラス試料は粉末にして10 mg を用いた。ガラス転移温度 T<sub>g</sub> および結晶化温度 T<sub>c</sub> は示差熱重量分析装置を用いて昇温速度10 °C min<sup>-1</sup> として測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 本系の IR 測定結果と吸収ピーク

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> 系ガラスの赤外吸収スペクトルの測定結果を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。Fig. 1 は V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : TeO<sub>2</sub> = 69 : 6 : 25 mol %, 60 : 6 : 34 mol % および 20 : 6 : 74 mol % を, また Fig. 2 は V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : TeO<sub>2</sub> = 69 : 6 : 25 mol %, 69 : 15 : 16 mol % およ

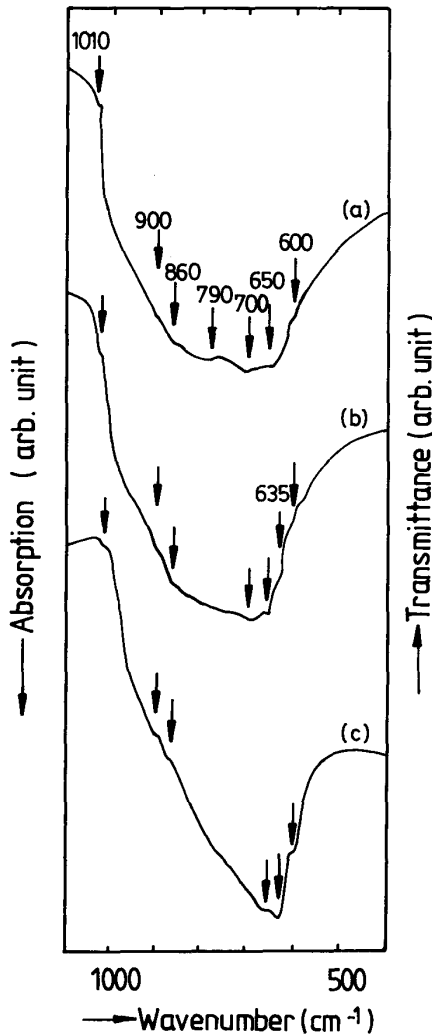


Fig. 1 Infrared absorption spectra of (a) 69V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·6Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·25TeO<sub>2</sub> glass (mol%), (b) 60V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·6Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·34TeO<sub>2</sub> glass and (c) 20V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·6Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·74TeO<sub>2</sub> glass.

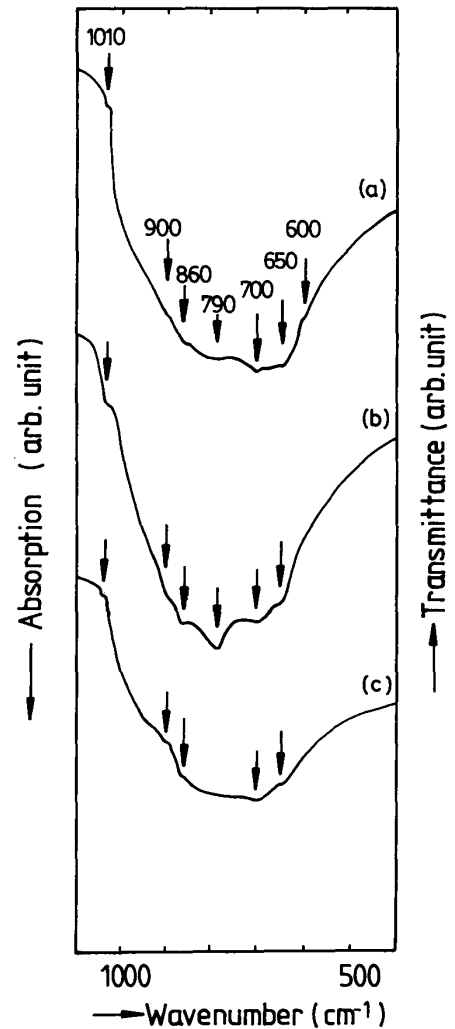


Fig. 2 Infrared absorption spectra of (a) 69V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·6Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·25TeO<sub>2</sub> glass (mol%), (b) 69V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·15Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·16TeO<sub>2</sub> glass and (c) 69V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·25Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6TeO<sub>2</sub> glass.

び69:25:6 mol %のガラスの場合をそれぞれ示してある。

まず Fig. 1 において波数1010  $\text{cm}^{-1}$  付近で吸収ピークが見られた。また900  $\text{cm}^{-1}$  付近においてもピークが見られ、これらのピークは  $\text{V}_2\text{O}_5$  の濃度が減少するにしたがい小さくなった。さらに860  $\text{cm}^{-1}$  付近にも吸収ピークは認められるがこれらは  $\text{V}_2\text{O}_5$  の濃度の変化に関係なくピークの変化は見られなかった。700  $\text{cm}^{-1}$  において各  $\text{V}_2\text{O}_5$  濃度で吸収ピークの変化が確認できた。このピークは  $\text{V}_2\text{O}_5$  の濃度の減少にともない小さくなり、 $\text{V}_2\text{O}_5=20$  mol % でピークは認められなくなった。650  $\text{cm}^{-1}$  においても吸収ピークが観察された。 $\text{V}_2\text{O}_5:\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TeO}_2=60:6:34$  および  $20:6:74$  mol % において635  $\text{cm}^{-1}$  付近でピークが認められた。600  $\text{cm}^{-1}$  においても吸収ピークが認められ、 $\text{V}_2\text{O}_5$  濃度の減少にともない増大している。

次に  $\text{V}_2\text{O}_5:\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TeO}_2=69:6:25$  mol %, 69:15:16 mol % および 69:25:6 mol % の各ガラスの赤外吸収スペクトルの測定結果を見る。Fig. 2 より波数1010  $\text{cm}^{-1}$  付近に吸収ピークが観察できた。 $\text{Bi}_2\text{O}_3=6$  mol %, 15 mol % および 25 mol % で900  $\text{cm}^{-1}$  および860  $\text{cm}^{-1}$  で吸収ピークが認められる。しかし  $69\text{V}_2\text{O}_5\cdot 25\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 6\text{TeO}_2$  ガラスで同ピークは  $69\text{V}_2\text{O}_5\cdot 6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 25\text{TeO}_2$  および  $69\text{V}_2\text{O}_5\cdot 15\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 16\text{TeO}_2$  ガラスと比較して小さくなった。一方、700  $\text{cm}^{-1}$  においてはそれぞれのガラスにおいて吸収ピークが存在している。また650  $\text{cm}^{-1}$  においてもピークが見出された。さらに  $\text{V}_2\text{O}_5:\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{TeO}_2=69:6:25$  mol %, 69:15:16 mol % において790  $\text{cm}^{-1}$  にピークが観察された。

### 3.2 ガラス中の $\text{V}_2\text{O}_5$ , $\text{Bi}_2\text{O}_3$ および $\text{TeO}_2$ の単位構造

Fig. 1 および Fig. 2 より IR 吸収スペクトルと本系のガラス構造について検討する。まず1010  $\text{cm}^{-1}$  付近および900  $\text{cm}^{-1}$  においてピークが観察されている。さらに650  $\text{cm}^{-1}$  においてもピークが見られる。一般に  $\text{V}_2\text{O}_5$  を含有するガラスは1010  $\text{cm}^{-1}$  付近、900  $\text{cm}^{-1}$  および650  $\text{cm}^{-1}$  において吸収ピークが確認されている<sup>15),16)</sup>。本系の場合においても  $\text{V}_2\text{O}_5$  を含有することから Fig. 1 に現れた吸収ピーク値 (1010  $\text{cm}^{-1}$ , 900  $\text{cm}^{-1}$  および650  $\text{cm}^{-1}$ ) は  $\text{V}_2\text{O}_5$  によるものと解釈できる。ここで各ピーク値に現れた  $\text{V}_2\text{O}_5$  の構造に着目すると、本系の場合1010  $\text{cm}^{-1}$  でピークが得られていることから、V イオン一つに対して二重結合の O が存在していると解釈できる ( $\text{V}=\text{O}_1$ )。900  $\text{cm}^{-1}$  における構造は2配位 ( $\text{V}-$

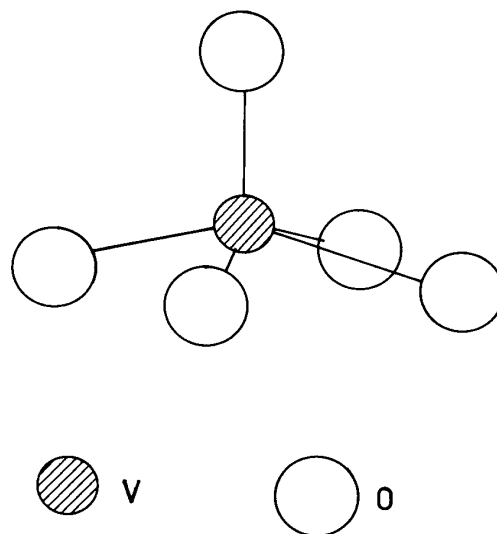


Fig. 3 Schematic of the coordination for  $\text{VO}_5$  unit<sup>17)</sup>.

V atom is five-coordination by oxygen atoms at distance ranging from 1.585 to 2.021 Å<sup>16)</sup>.

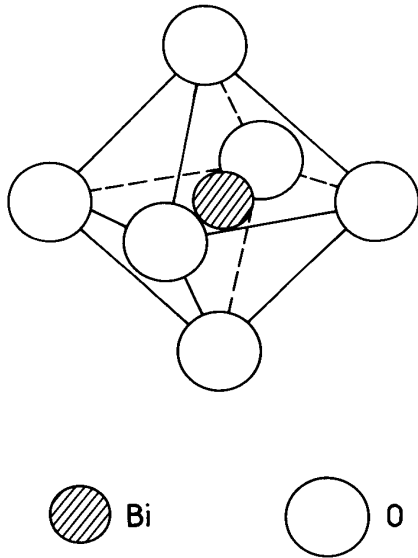
$\text{O}_2$ ) の O が一つおよび3配位の O ( $\text{V}-\text{O}_3$ ) を示す。同様に650  $\text{cm}^{-1}$  においても  $\text{V}-\text{O}_3$  結合の伸縮振動によるものとされている<sup>16)</sup>。

一方、 $\text{V}_2\text{O}_5$  結晶においてはイオンに着目した場合、V イオン一つに対して二重結合 O ( $\text{V}=\text{O}_1$ ) が一つ、2配位の O ( $\text{V}-\text{O}_2$ ) が一つおよび3配位の O ( $\text{V}-\text{O}_3$ ) が三つからなる<sup>16)</sup>。内藤ら<sup>16)</sup> はそれぞれの V と O の結合間隔は  $\text{V}_2\text{O}_5$  結晶において  $\text{V}=\text{O}_1$  結合が1.585 Å,  $\text{V}-\text{O}_2$  結合が1.780 Å および  $\text{V}-\text{O}_3$  結合が1.878 Å ~ 2.021 Å と報告している。Fig. 3 に  $\text{VO}_5$  のユニット構造を示す<sup>17)</sup>。ガラスにおける  $\text{V}_2\text{O}_5$  は上記のような結晶の  $\text{V}_2\text{O}_5$  と類似した構造をとり、 $\text{VO}_5$  ユニットからなる層状構造を形成すると考えられている<sup>15),16)</sup>。このことから本系のガラス中の  $\text{V}_2\text{O}_5$  においても1010  $\text{cm}^{-1}$ , 900  $\text{cm}^{-1}$  および650  $\text{cm}^{-1}$  のピークが観察されたことにより  $\text{VO}_5$  ユニットの構成していると解釈できる。

次に  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  について単位構造を検討する。一般に860  $\text{cm}^{-1}$  における吸収ピークは  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  添加によるものとされている<sup>19)</sup>。本系においても860  $\text{cm}^{-1}$  に吸収ピークが観察できたことから  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  によるものと解釈できる。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  において、Bi 原子は一般的に6配位であり多くの結晶酸化物において歪んだ  $\text{BiO}_6$  八面体を構成している<sup>18)</sup>。例えば  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ <sup>19)</sup> または  $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ <sup>20)</sup> が挙げられる。このような結晶には  $\text{BiO}_6$  八面体において6つの Bi-O 結合が存在し、二つに分類される。すなわち短い結合 Bi-O (2.0~2.2 Å) と長い結合 (2.5~2.8 Å) である<sup>19),20)</sup>。このような Bi イオンの Bi-O 伸縮振動に着

目すると860 cm<sup>-1</sup>の波数は短い結合距離のBi-Oが三つ存在するBiO<sub>6</sub>八面体に起因<sup>18)</sup>, 例えば, Bi<sub>4</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>結晶<sup>20)</sup>で知られている。Biを陽イオンとして八面体を構成したモデルをFig. 4に示す。

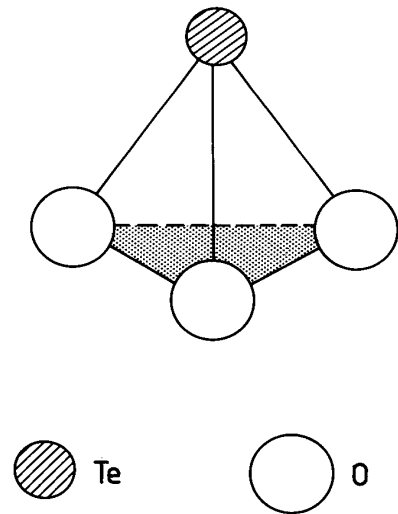
本系のガラスにおいても860 cm<sup>-1</sup>でピークが認められたことからガラス中にBiO<sub>6</sub>八面体が存在していると



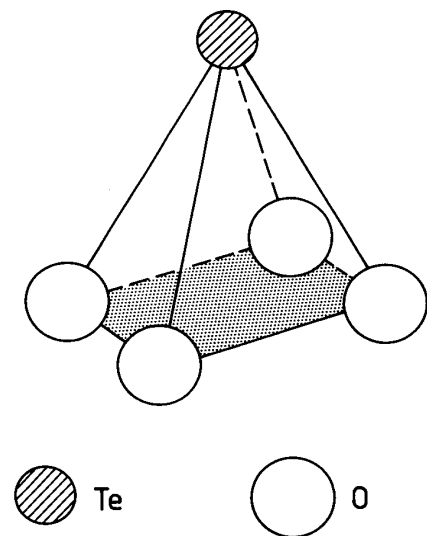
**Fig. 4** Schematic of the coordination for octahedra BiO<sub>6</sub>. Bi atom is six-coordination by oxygen atoms at distance ranging from 2.0 to 2.8 Å<sup>19),20),21)</sup>.

推定できる。Miyajiら<sup>18)</sup>の報告によればBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO-CuOガラスにおいて860 cm<sup>-1</sup>でBiO<sub>6</sub>八面体によるBi-O伸縮振動の吸収ピークが現れていることが確認され、このことからガラスは三つの短いBi-Oを持つと結論している<sup>18)</sup>。従って本系のガラス中のBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はBiO<sub>6</sub>八面体構造で存在していると解釈するのが妥当である。

テルライトガラスはTeO<sub>3</sub>三角錐型またはTeO<sub>4</sub>四角錐型のTeO<sub>2</sub>を単位構造とするガラス構造を持つ<sup>13)-15)</sup>。Figs. 5aおよびbにTeO<sub>3</sub>三角錐型, TeO<sub>4</sub>四角錐型の結晶における立体モデル図<sup>19),20),21)</sup>を示す。Figs. 5aおよびbにおけるモデル図で頂点にTeイオンが占める。Fig. 5aの構造単位はLi<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub><sup>22)</sup>, PbTeO<sub>3</sub><sup>23)</sup>において確認され、一方Fig. 5bの構造はCuTe<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>24)</sup>で知られている。ガラス中においてもこのような単位構造がnetworkを構成すると考えられており、このようなテルライトガラスではTeO<sub>3</sub>三角錐またはTeO<sub>4</sub>四角錐による層状構造のnetworkが形成される<sup>13)-15)</sup>。赤外吸収ピークにおいて、TeO<sub>3</sub>三角錐のTe-O伸縮振動による吸収は790 cm<sup>-1</sup>および700 cm<sup>-1</sup>に生ずると考えられてい



**Fig. 5a** Schematic of the coordination for trigonal-pyramidal TeO<sub>3</sub>. Te atom is three-coordination by oxygen atoms at distance ranging from 1.85 to 2.10 Å<sup>13),14)</sup>.



**Fig. 5b** Schematic of the coordination for tetragonal-pyramidal TeO<sub>4</sub>. Te atom is four-coordination by oxygen atoms at distance ranging from 1.85 to 2.10 Å<sup>13),14)</sup>.

る<sup>13)-15)</sup>。一方、635および650 cm<sup>-1</sup>の吸収も同様にTeO<sub>2</sub>含有ガラス個有の吸収ピークとされており<sup>13),14)</sup>, TeO<sub>4</sub>四角錐に帰因するものと解釈されている<sup>13),14)</sup>。さらに600 cm<sup>-1</sup>の吸収はTeO<sub>4</sub>四角錐による吸収であることが知られている<sup>13),14)</sup>。本系においても同様の解釈ができるが、TeO<sub>2</sub>の濃度の増減にともないこれらの吸収ピーク値は増減する (Fig. 1およびFig. 2)ので次にガラス組成とIRスペクトルの変化について検討する。

**Table 1** Glass compositions and physical properties of glass samples<sup>10)</sup>.

Glass composition (mol%)			Cv * = $\frac{[V^{4+}]}{[V^{4+}]+[V^{5+}]}$	Density $d^{**}$ [gcm <sup>-3</sup> ]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TeO <sub>2</sub>		
69	6	25	0.012	3.53
60	6	34	0.021	3.82
30	6	64	0.025	4.65
20	6	74	0.091	5.04

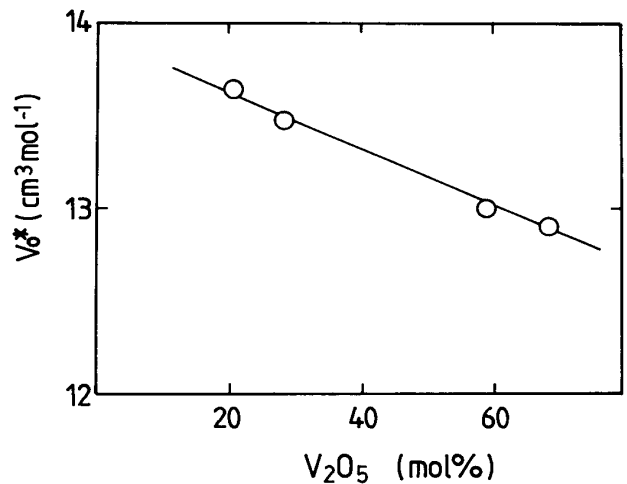
\* Determined by titration using KMnO<sub>4</sub> and FeSO<sub>4</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions (ref.10).

\*\*Density was measured at 293K with a Gay-Lussac pycnometer using toluene (ref.10).

### 3.3 ガラス組成と構造の関係

本系のガラス組成とIR吸収スペクトルの波数変化の関係について検討する。Fig. 1において、1010 cm<sup>-1</sup>付近に吸収ピークが見出されているが、これは先述したV=O<sub>1</sub>結合に対応する。さらに900 cm<sup>-1</sup>においても吸収が見られ、これはV-O<sub>2</sub>の結合に対応する。さらに650 cm<sup>-1</sup>においてもピークが見られる。1010 cm<sup>-1</sup>の吸収ピークはV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>濃度の低下とともに減少している。したがってTeO<sub>2</sub>の添加とともにV=O<sub>1</sub>およびV-O<sub>2</sub>が主体となるVO<sub>5</sub>ユニットの層状構造は形成しにくくなるものと判断される。これはTeO<sub>2</sub>の添加量の増加とともにTeO<sub>2</sub>がガラスネットワーク構造の主体を構成するようになるためと解釈できる。そこでTeO<sub>2</sub>ガラスのガラス構造に着目する。

Fig. 1において69V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・6Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・25TeO<sub>2</sub>ガラスで790 cm<sup>-1</sup>の吸収ピークが見られたことから、テルライトガラスの構造はTeO<sub>3</sub>三角錐であると考えられる。しかし600 cm<sup>-1</sup>でもTeO<sub>4</sub>四角錐のピークが見られていることからこのガラスではTeO<sub>3</sub>三角錐およびTeO<sub>4</sub>四角錐の共存による構造をなしていると解釈できる。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の濃度が減少していくにしたがい700 cm<sup>-1</sup>における吸収が減少している。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の濃度が50 mol%以下、すなわちTeO<sub>2</sub>の濃度が増大すると700 cm<sup>-1</sup>の吸収ピークは認められなくなった。これは本ガラス中にTeO<sub>4</sub>四角錐のネットワークが増大するためと解釈できる。60V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>・6Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・34TeO<sub>2</sub>ガラスにおいては600 cm<sup>-1</sup>以下でピークが認められるが(Fig. 1)、これはTeO<sub>3</sub>三角錐のTe-O伸縮振動による700 cm<sup>-1</sup>の吸収が強くなるため635 cm<sup>-1</sup>の吸収が波数の大きい側に著しくシフトしたものと考えられる。このことは持田ら<sup>13),14)</sup>の結果と一致し



**Fig. 6** Effect of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content on oxygen ion molar volume V<sub>o</sub>\*<sup>10)</sup>.

ている。従って、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の濃度減少およびTeO<sub>2</sub>の濃度上昇はTeO<sub>3</sub>三角錐のみからTeO<sub>3</sub>三角錐およびTeO<sub>4</sub>四角錐の共存した構造、そしてTeO<sub>4</sub>四角錐のみの構造をとると考えられる。このことはTeO<sub>4</sub>四角錐のピークである635 cm<sup>-1</sup>および650 cm<sup>-1</sup>が目立って認められることから分かる。しかし650 cm<sup>-1</sup>におけるピークはV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のピークの波数とも一致している<sup>15)</sup>ので四角錐の伸縮振動に直ちに帰属させることはできないが、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>濃度の減少とともに600 cm<sup>-1</sup>にもピークが目立ってきていると確認できたことから四角錐のピークであると解釈できる。従ってこの結果よりTeO<sub>2</sub>の添加すなわちV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の濃度の減少に従いTeO<sub>2</sub>はTeO<sub>3</sub>三角錐構造からTeO<sub>4</sub>四角錐構造に移行すると解釈できる。この解釈を確認するためにガラス構造をガラス中の酸素イオンモル体積(V<sub>o</sub>\*)の立場から検討した。

一般にテルライトガラスにおける TeO<sub>3</sub> 三角錐を持つ構造は TeO<sub>4</sub> 四角錐を持つそれよりも緻密になり、四角錐をとるガラスになるにしたがいガラス構造は開放的になる<sup>13)-15)</sup>。そこで著者らは既報<sup>10)</sup>で示した V<sub>0</sub>\* を用いてこの構造とガラス組成の関係を検討した。ここで V<sub>0</sub>\* は次式によって表すことができる<sup>10)</sup>。

$$V_0^* = \frac{(M_{V_2O_5} - 16C_V)X + M_{TeO_2}Y + M_{Bi_2O_3}Z}{d\{(5 - C_V)X + 2Y + 3Z\}} \quad (1)$$

ここで、M は分子量、X、Y、Z はそれぞれ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TeO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のモル分率を、また C<sub>V</sub> はバナジウムイオン還元分率 (C<sub>V</sub> = [V<sup>4+</sup>]/([V<sup>4+</sup>] + [V<sup>5+</sup>])) を表す。V<sub>0</sub>\* の算出に用いたパラメータ C<sub>V</sub> およびガラスの密度 d を Table 1 に示した。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の濃度と V<sub>0</sub>\* の関係を Fig. 6 に示す。図より V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が減少すなわち TeO<sub>2</sub> の濃度が上昇するにしたがいガラス構造は開放的になることが確認できた。このことから TeO<sub>2</sub> 濃度の増大はガラス中の TeO<sub>2</sub> が TeO<sub>3</sub> 三角錐から TeO<sub>4</sub> 四角錐に移行すると結論できた。

一方、860 cm<sup>-1</sup> におけるピークは Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加によるものと解釈でき、ガラス中での Bi イオンは BiO<sub>6</sub> の八面体構造単位として存在していると考えられている<sup>18)</sup>。Fig. 1 のガラス組成では Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 6 mol % 一定であるため V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、TeO<sub>2</sub> の濃度を変化させてもこのピーク位置は変化していない。

次に Fig. 2 から V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 69 mol % 一定のときに Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の濃度を変更したときのガラス構造の変化を検討する。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> に関する吸収ピーク V=O<sub>1</sub> における 1010 cm<sup>-1</sup> および V-O<sub>2</sub> における 900 cm<sup>-1</sup> のピークの吸収値は V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : TeO<sub>2</sub> = 69 : 6 : 25 mol %, 69 : 15 : 16 mol % および 69 : 25 : 6 mol % において変化しなかった。これは V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 69 mol % 一定であるため V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の構造に変化を生じなかったための解釈できる。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に関する 860 cm<sup>-1</sup> のピーク値に着目した場合、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : TeO<sub>2</sub> = 69 : 6 : 25 mol % における 860 cm<sup>-1</sup> の吸収は Fig. 1 の他のガラスすなわち V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : TeO<sub>2</sub> = 60 : 6 : 34 mol % および 20 : 6 : 74 mol % における相当ピークと比較して吸収の波数および深さに変化がなかった。しかし Fig. 2 においては Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加に従い 860 cm<sup>-1</sup> ピークの吸収値は変化している。例えば、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : TeO<sub>2</sub> = 69 : 15 : 16 mol % において 860 cm<sup>-1</sup> は 69 : 6 : 25 mol % と比較して強い吸収ピークを得ていることが見出された (Fig. 2)。一方、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : TeO<sub>2</sub> = 69 : 25 : 6 mol % では 860 cm<sup>-1</sup> の吸収は V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> および TeO<sub>2</sub> のそれらと比べ目立たなくなった。

TeO<sub>2</sub> 成分による吸収ピークに着目すると 700 cm<sup>-1</sup> の

ピークは各ガラスにおいて認められた (Fig. 2)。さらに 790 cm<sup>-1</sup> のピークにおいても吸収が観察された (69 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 6 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 25 TeO<sub>2</sub> および 69 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 15 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 16 TeO<sub>2</sub> ガラス)。69 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 6 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 25 TeO<sub>2</sub> ガラスにおいては TeO<sub>3</sub> 三角錐および TeO<sub>4</sub> 四角錐の共存して構造をなしていると前に述べた。一方、69 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 15 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 16 TeO<sub>2</sub> ガラスにおいて 790 cm<sup>-1</sup> のピークが 69 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 6 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 25 TeO<sub>2</sub> ガラスと比較して強い (Fig. 2)。これは TeO<sub>4</sub> 四角錐が TeO<sub>2</sub> 濃度の低下にともない減少し TeO<sub>3</sub> 三角錐のみが存在しているための解釈できる。このことは Folger<sup>22)</sup> の報告による TeO<sub>3</sub> 三角錐のみの場合、吸収ピークは 790 cm<sup>-1</sup> に現れることと一致している。69 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 25 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 6 TeO<sub>2</sub> ガラスでは 790 cm<sup>-1</sup> でピークが現れなかった。しかし 700 cm<sup>-1</sup> において吸収ピークが見られたため、構造は TeO<sub>3</sub> 三角錐によるものと考えられる。このガラスにおいて 790 cm<sup>-1</sup> でピークが現れなかった理由は以下に説明できる。すなわち TeO<sub>3</sub> 三角錐の含有率が 69 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 15 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 16 TeO<sub>2</sub> ガラスと比較して減少したため、ピークが 790 cm<sup>-1</sup> から 700 cm<sup>-1</sup> に移行したためと解釈できる。

ここで Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加の影響を考える。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は先述した通り 860 cm<sup>-1</sup> に現れるピークは短い Bi-O 結合距離 (2.15 Å) を三つ持つ BiO<sub>6</sub> 単位構造に対応している。本系のガラスにおいて Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 15 mol % のテルライトガラスは Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 6 mol % のそれと比較して強い吸収ピークを得ている (Fig. 2)。これは BiO<sub>6</sub> 構造単位の含有量が多くなったためと考えられる。BiO<sub>6</sub> 量が多い場合にはガラスの熱的安定性が増すと報告されている<sup>18)</sup>。このことは Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO-CaO 系ガラスにおいて確認されている<sup>18)</sup>。しかし Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 25 mol % ではピークの存在が極めて小さくなった。この組成は Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のガラス化限界に相当する組成であり、BiO<sub>6</sub> 構造単位が Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 15 mol % と比較して少なくなりガラス化しなくなることと一致する<sup>10)</sup>。

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 6~15 mol % において熱的安定性が増加する可能性を上述べた。そこでこの事を確認するためにこれらのガラスについて示差熱分析を行ってガラス転移温度 T<sub>g</sub> を調べた。例として 69 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 6 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 25 TeO<sub>2</sub> ガラスの DTA-TGA 曲線を Fig. 7 に示す。図より T<sub>g</sub> = 222 °C および結晶化温度 T<sub>c</sub> = 278 °C を得た。またこの温度範囲 (30 °C-450 °C) における TGA 曲線は変化しなかった。V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : TeO<sub>2</sub> = 69 : 0 : 31 mol % および 76 : 14 : 10 mol % において T<sub>g</sub> は 216 °C および 236 °C をそれぞれ与えた。この示差熱分析の結果、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加量が増加するにつれガラスの T<sub>g</sub> 量は上昇す

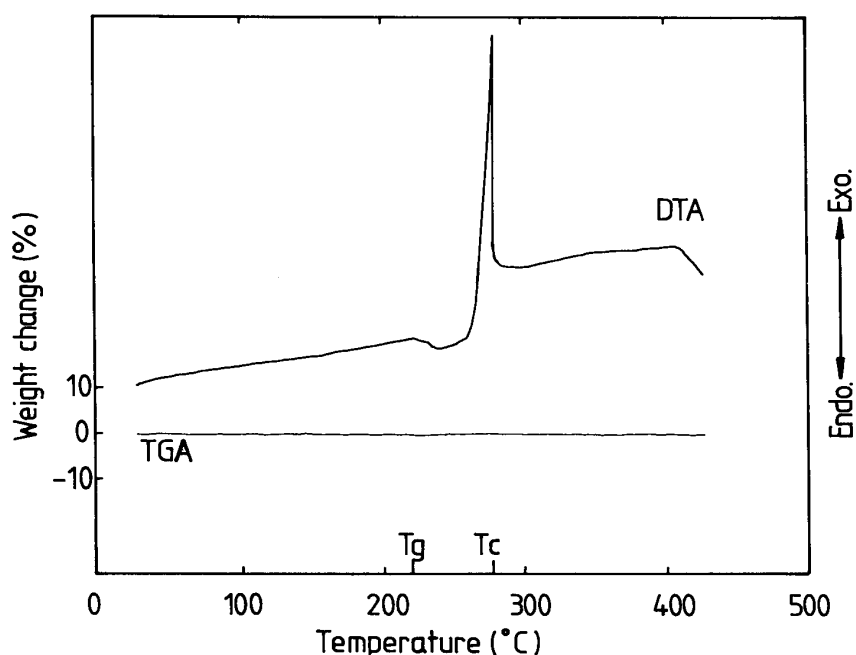


Fig. 7 DTA and TGA curves for  $69\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{TeO}_2$  glass.

ることがわかった。このことから  $\text{BiO}_6$  の増加はガラス中の熱的安定性の増加に寄与すると結論でき、この安定性が増すにつれガラス化範囲が拡大していくと解釈できた。これらのことから本組成範囲における  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TeO}_2$ 系ガラスの構造は  $\text{V}_2\text{O}_5$  層状、 $\text{BiO}_6$  八面体の構造ユニットがそれぞれ組成に対応して独立に組合わさったガラス構造 network を形成することが明らかとなった。この実験結果すなわち独立に組合わさったガラス構造は内藤ら<sup>16)</sup> および Miyaji ら<sup>18)</sup> の結論と一致した。 $\text{TeO}_2$  においては  $\text{V}_2\text{O}_5$  が高濃度すなわち  $\text{TeO}_2$  が低濃度になるに従い  $\text{TeO}_3$  三角錐のみから  $\text{TeO}_3$  三角錐および  $\text{TeO}_4$  四角錐の共存した構造そして  $\text{TeO}_4$  四角錐のみの構造をとると考えられる。

#### 4. 結 論

$\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TeO}_2$  系ガラスの構造を  $\text{V}_2\text{O}_5=20$ - $69$  mol %,  $\text{Bi}_2\text{O}_3=6$ - $25$  mol % および  $\text{TeO}_2=6$ - $74$  mol % の濃度範囲について赤外吸収スペクトルから検討し、以下の結論を得た。

$\text{V}_2\text{O}_5$  成分については  $\text{V}=\text{O}_1$  結合、 $\text{V}-\text{O}_2$  および  $\text{V}-\text{O}_3$  結合が認められ、 $\text{V}_2\text{O}_5$  の濃度が大きいときこれらの結合が主体となる  $\text{VO}_5$  ユニットの層状構造をとり、 $\text{V}_2\text{O}_5$  濃度が減少するとともにこの層状構造は形成しにくくなることと解釈された。一方、 $\text{V}_2\text{O}_5=69$  mol % 一定で、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  濃度を変化させた場合、 $\text{V}_2\text{O}_5$  の構造に変化は認められなかった。

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  成分に関してガラス中では  $\text{BiO}_6$  八面体で存在していると解釈できた。吸収ピーク値は  $\text{Bi}_2\text{O}_3=6$  mol % 一定で他成分を変化させても変化せず、一方  $\text{V}_2\text{O}_5=69$  mol % 一定で  $\text{Bi}_2\text{O}_3=6$ - $25$  mol % と変化させたとき  $25$  mol % で明瞭でなくなった。このことは  $\text{Bi}_2\text{O}_3=25$  mol % がガラス化限界であることと一致した。また  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の添加は熱的安定性を増加させることが推定され、このことは別の熱分析による  $T_g$  の測定より確認された。

ガラス中の  $\text{TeO}_2$  は  $\text{V}_2\text{O}_5$  を多量に含む場合に三角錐型の  $\text{TeO}_3$  単位構造を含有し、 $\text{V}_2\text{O}_5$  の減少すなわち  $\text{TeO}_2$  の増加にともない  $\text{TeO}_4$  四角錐単位構造が増大した。これらの実験事実は酸素イオン体積で説明でき、三角錐ではガラス構造は緻密になり一方、四角錐は開放的な構造となることに対応した。結局、本組成範囲における  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{TeO}_2$  系ガラスは  $\text{V}_2\text{O}_5$  層状、 $\text{BiO}_6$  八面体、 $\text{TeO}_3$  三角錐および、または  $\text{TeO}_4$  四角錐の構造ユニットがそれぞれ組成に対応して独立に組合わさったガラス構造ネットワークを形成することが推定された。

#### 参考文献

- 1) V. K. Dhawan, A. Mansingh and M. Sayer : *J. Non-Cryst. Solids*, **51** (1982) 87.
- 2) A. Ghosh and B. K. Chaudhuri : *J. Non-Cryst. Solids*, **83** (1986) 151.
- 3) N. Lebrun, M. Lévy and J. L. Souquet : *Solid State Ionics*, **40/41** (1990) 718.

- 4) H. Hirashima, D. Arai and T. Yoshida : *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (1981) 486.
- 5) L. Murawski, C. H. Chung and J. D. Mackenzie : *J. Non-Cryst. Solids*, **32** (1979) 91.
- 6) H. Mori, T. Kitami and H. Sakata : *J. Non-Cryst. Solids*, **168** (1994) 157.
- 7) 森 英嗣, 坂田浩伸, *J. Ceram. Soc. Japan*, **102** (1994).
- 8) H. Mori, J. Igarashi and H. Sakata : *Glastech. Ber.* (1995) To be published.
- 9) 森 英嗣, 坂田浩伸, *J. Ceram. Soc. Japan*, **102** (1994) 562.
- 10) 森 英嗣, 北見高志, 坂田浩伸, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101** (1993) 347.
- 11) 森 英嗣, 五十嵐淳, 坂田浩伸, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101** (1993) 1351.
- 12) 森 英嗣, 坂田浩伸, *J. Ceram. Soc. Japan*, **103** (1995) 278.
- 13) 持田統雄, 高橋健太郎, 中田耕平, 渋沢 奨, 窯協, **86** (1978) 316.
- 14) 持田統雄, 高橋健太郎, 渋沢 奨, 窯協, **88** (1980) 583.
- 15) 平島 碩, 田中富貴子, セラミックス論文誌, **97** (1989) 1150.
- 16) 内藤 孝, 滑川 孝, 加藤 明, 前田邦祐, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100** (1992) 685.
- 17) F. R. Landsberger and P. J. Bray : *J. Chem. Phys.*, **53** (1970) 2757.
- 18) F. Miyaji, T. Yoko and S. Saka : *J. Non-Cryst. Solids*, **126** (1990) 170.
- 19) G. Malnros : *Acta Chem. Scand.*, **24** (1970) 384.
- 20) D. J. Segal, R. P. Santoro and R. E. Newham : *Z. Kristallogr.*, **118** (1963) 291.
- 21) L. G. Sillen, *Z. Krist.*, **103** (1941) 274.
- 22) F. Folger : *Z. anorg. allg. Chem.*, **411** (1975) 103.
- 23) K. Mariolacos, *Anz. Osterr. Akad. Wiss., Math.-Naturwiss. Kl.*, **6** (1969) 129, *Chem. Abst!*, **72** (1970) 94175x.