

# メスbauer分光法を用いた 導電性バナジン酸塩ガラスの キャラクタリゼーション



**松田 弘賢**  
Matsuda Kouken  
(首都大学東京)



**久富木 志郎**  
Kubuki Shirou  
(首都大学東京)



**西田 哲明**  
Nishida Tetsuaki  
(近畿大学)

## 1 はじめに

近年の材料開発では、特に新素材の開発や新機能性を探索する研究が推進されており、強力磁石や高温超伝導体、超微粒子、人工格子、高機能性ポリマーなど、様々な分野で優れた成果が報告されている。本稿で紹介するバナジン酸ガラスは優れた導電性材料として注目されている。酸化バナジウムを主成分とするバナジン酸塩ガラスの電気伝導率 ( $\sigma$ ) は室温で  $10^{-5} \sim 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  程度のガラス半導体であるが、これを熱処理（再加熱）することにより  $\sigma$  の値を最大 10 万倍上昇させることができる<sup>1-5)</sup>。

ガラスの内部には原子やイオン、分子を取り込むことが可能な“スペース”が存在するため、導入する元素の種類により光、電気、磁気などの物性・機能性を目的に応じて設計・制御することができる。導電性バナジン酸塩ガラスでは、ガラスペースト（銀ペーストなど）、低融点ガラス（接着剤）、イオナイザー用放電針、ナノテク材料（MEMS など）、超微細加工材料、静電気防止材料、ガラスヒータ、曇止め材料などの分野で実用化が始まっている。本稿では導電性バナジン酸塩ガラスの材料開発において

“原子核をプローブとする”鉄 ( $^{57}\text{Fe}$ ) やスズ ( $^{119}\text{Sn}$ ) のメスbauer分光法が極めて有効であることを紹介する。

## 2 メスbauer分光法の無機材料化学への応用

メスbauer分光法は、原子核による  $\gamma$  線無反跳共鳴効果を利用し、試料内に存在するメスbauer核種 ( $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  など) をプローブとする状態分析法である。この手法を用いると多くの固体物質の短距離構造を解明することができる。代表的なメスbauerパラメータとして知られる異性体シフト (Isomer Shift,  $\delta$ )、四極分裂 (Quadrupole Splitting,  $\Delta$ )、内部磁場 ( $H_{int}$ ) などから層状構造や鎖状構造、電子構造、化学結合、配位構造、局所ゆがみ、構造相転移、分子間相互作用、磁気構造、磁気転移等に関する貴重な情報が得られる。これらの情報は、結晶のみならずガラスやゲルなどの非晶質材料でも得られることが大きな特長である。

### 3 導電性バナジウム酸塩ガラスの構造緩和と電気伝導率の大幅な上昇

バナジウム酸塩ガラスでバナジウムと鉄は網目形成イオン (NWF) としてガラス骨格を構築する<sup>1-5)</sup>。バナジウムの配位数は4又は5, 鉄の配位数は4で, 図1に示すように, ガラス骨格中で鉄とバナジウムは頂点酸素を介して連結しているため,  $\text{FeO}_4$ 四面体のゆがみは周囲の $\text{VO}_4$ 四面体のゆがみと同程度とみなされる<sup>5)</sup>。

熱処理 (再加熱) によりバナジウム酸塩ガラスの電気伝導率が上昇する<sup>1-5)</sup>。その際, ガラス骨格を構築する $\text{FeO}_4$ 四面体のゆがみが減少すると,  $^{57}\text{Fe}$ メスバウアースペクトルの四極分裂 ( $\Delta$ ) が減少する。この構造変化は,  $\text{FeO}_4$ 四面体の4個の頂点酸素を共有して互いに連結している $\text{VO}_4$ 四面体についても同様である。すなわち, 熱処理による電気伝導率の大幅な上昇は, ガラス骨格のゆがみが小さくなる (構造緩和) ことに起因すると結論される<sup>1-5)</sup>。

筆者らは, 電気伝導率の更なる向上を目的として, イオン伝導が期待されるリチウムイオンとメスバウアー核種のスズを添加したリンバナジウム酸塩ガラス  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$  を作製し,  $^{57}\text{Fe}$  及び  $^{119}\text{Sn}$  のメスバウアースペクトル測定を行った<sup>6)</sup>。ここで  $\text{P}_2\text{O}_5$  は, スズの溶解を容易にする目的で少量添加している。図2に  $500^\circ\text{C}$  で100分熱処理した  $15\text{Li}_2\text{O}\cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SnO}_2\cdot 60\text{V}_2\text{O}_5\cdot 5\text{P}_2\text{O}_5$  ガラスのメスバウアースペクトルを示す。

$^{57}\text{Fe}$  のメスバウアースペクトルでは, 熱処理前後で  $\Delta$  の値が  $0.72\pm 0.02\text{ mm s}^{-1}$  から  $0.56\pm 0.02\text{ mm s}^{-1}$  へ減少し, 熱処理によりガラス骨格が構造緩和することが確認された<sup>6)</sup>。このとき,  $\Delta$  の値は  $5.5\times 10^{-7}\text{ S cm}^{-1}$  から  $1.1\times 10^{-1}\text{ S cm}^{-1}$  まで顕著に上昇し, リチウムの添加は導電性向上に役立つことが分かる。 $^{119}\text{Sn}$  のメスバウアースペクトルでは, 熱処理前後でほとんど変化が見られないことから, スズは網目修飾イオン (NWM) としてガラス骨格の隙間で主としてイオン結合を形成しているため, 再加熱

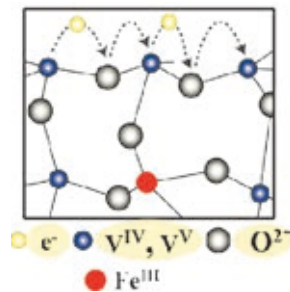


図1 バナジウム酸塩ガラス骨格の模式図<sup>5)</sup>

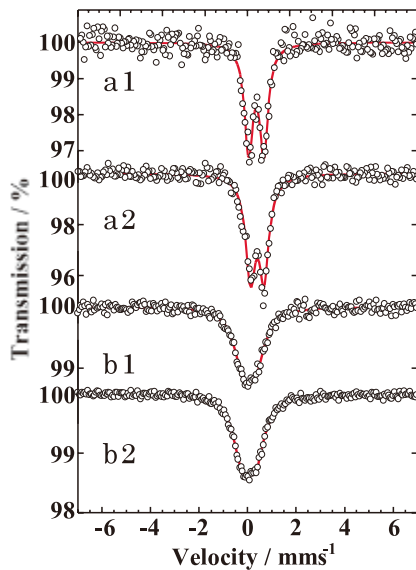


図2  $15\text{Li}_2\text{O}\cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 10\text{SnO}_2\cdot 60\text{V}_2\text{O}_5\cdot 5\text{P}_2\text{O}_5$  ガラスの (a)  $^{57}\text{Fe}$  及び (b)  $^{119}\text{Sn}$  のメスバウアースペクトル 1と2は熱処理前及び熱処理後 ( $500^\circ\text{C}$ , 100分) を示す<sup>6)</sup>

による“ガラス骨格の構造緩和”が反映されにくいと考えられる。

前述の研究成果を踏まえ, リチウムイオンと同様, イオン伝導が期待される銀イオンを含むリンバナジウム酸塩ガラス  $\text{AgI}(\text{or Ag}_2\text{O})-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$  系を作製し, イオン伝導と電子伝導が共存する混合伝導ガラスの電気伝導率と局所構造の相関を解明した。図3に  $10\text{SnO}_2\cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 10\text{P}_2\text{O}_5\cdot x\text{AgI}\cdot (70-x)\text{V}_2\text{O}_5$  及び  $10\text{SnO}_2\cdot 10\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 10\text{P}_2\text{O}_5\cdot x\text{Ag}_2\text{O}\cdot (70-x)\text{V}_2\text{O}_5$  ガラスの熱

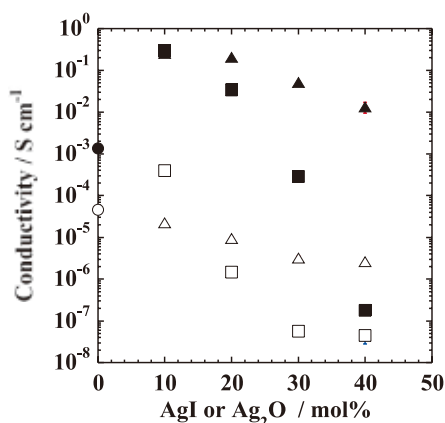


図3 熱処理前（白抜き）及び熱処理後（黒）におけるAgフリー（○）、AgI置換系（△）、及びAg<sub>2</sub>O置換系（□）ガラスの室温での電気伝導率<sup>7)</sup>

処理（500℃，100分）前後に測定した電気伝導率（ $\sigma$ ）の値を示す<sup>7)</sup>。

AgI置換系ではAgI濃度の高い（酸化バナジウム濃度の低い）ガラスにおいてもある程度高い導電性が保持されるのに対し、Ag<sub>2</sub>O置換系ではAg<sub>2</sub>O濃度の増加に伴い、 $\sigma$ の著しい低下が見られる。

図4，5に<sup>57</sup>Feメスバウアースペクトルを示す<sup>7)</sup>。AgI置換系（図4）ではAgI濃度に関わらず、FeO<sub>4</sub>四面体周囲で大きな変化は見られないのに対し、Ag<sub>2</sub>O置換系ではAg<sub>2</sub>O濃度により鉄周囲の環境，すなわちガラスの骨格構造が変化していることが分かる。すなわちAgIはガラス骨格の隙間でマイクロドメインを形成し、ガラスの骨格構造に本質的な影響を与えることなく“イオン伝導体”としてキャリア（Ag<sup>+</sup>）を供給し、導電性を向上させる。これに対してAg<sub>2</sub>OはNWMとしてガラス骨格の隙間に存在し、その割合が高くなるほどFeO<sub>4</sub>，VO<sub>4</sub>及びVO<sub>5</sub>ユニットから成る三次元ネットワーク長が短くなる。その結果，ガラス骨格上における電子伝導の経路/確率が小さくなり，電気伝導率が大幅に低下すると結論される。

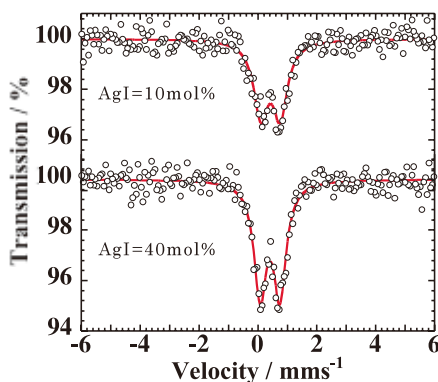


図4 AgI置換系ガラスの熱処理（500℃，100分）後の<sup>57</sup>Feメスバウアースペクトル<sup>7)</sup>

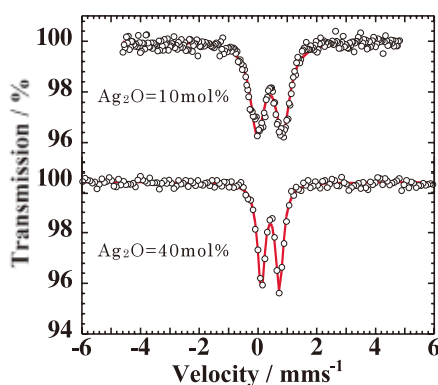


図5 Ag<sub>2</sub>O置換系ガラスの熱処理（500℃，100分）後の<sup>57</sup>Feメスバウアースペクトル<sup>7)</sup>

## 4 おわりに

本稿ではメスbauer分光法を用いた導電性バナジン酸塩ガラスの物性と局所構造の相関解明について紹介した。ここで示したように，機能性材料の開発においてメスbauer分光法は極めて有効な手段となる。今後，導電ガラスをはじめとする，多くの先端材料や環境材料の開発において原子核をプローブとするこの“古くて新しい技術”が大きな戦力となることを願っている。

### 参考文献

- 1) Nishida, T., Kubota, J., Maeda, Y., Ichikawa, F., and Aomine, T., *J. Mater. Chem.*, **6**, 1889–1896

- 
- (1996)
- 2) Fukuda, K., Ikeda, A., and Nishida, T., *Solid State Phenom.*, **90/91**, 215–220 (2003)
  - 3) Kubuki, S., Sakka, H., Tsuge, K., Homonnay, Z., Sinkó, K., Kuzmann, E., Yasumitsu, H., and Nishida, T., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **115**(11), 683–686 (2007)
  - 4) 西田哲明, 「バナジン酸塩ガラス及びバナジン酸塩ガラスの製造方法」特許第 3854985 号 (2006) 及び「バナジン酸塩ガラスの製造方法」特許第 5164072 号 (2012)
  - 5) Nishida, T. and Kubuki, S., “Mössbauer Study of New Electrically Conductive Glass” in *Mössbauer Spectroscopy: Applications in Chemistry, Biology, Nanotechnology, Industry and Environment*, eds. Sharma, V.K., Klingelhöfer, G., and Nishida, T., pp.542–551, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, (2013)
  - 6) Kubuki, S., Masuda, H., Akiyama, K., Homonnay, Z., Kuzmann, E., and Nishida, T., *Hyperfine Interact.*, **219**, 141–145 (2013)
  - 7) Matsuda, K., Kubuki, S., Akiyama, K., Homonnay, Z., Sinkó, K., Kuzmann, E., and Nishida, T., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **123**(3), 121–128 (2015)