V₂O₅-P₂O₅ 系ガラスの耐水性に及ぼす Sb₂O₃ 添加の効果

内藤 孝・滑川 孝・加藤 明・前田邦裕

(株)日立製作所日立研究所, 317 日立市幸町 3-1-1

Effect of Sb₂O₃ Addition on Water Durability of V₂O₅-P₂O₅ Glass

Takashi NAITOH, Takashi NAMEKAWA, Akira KATOH and Kunihiro MAEDA

Hitachi Research Laboratory, Hitachi, Ltd., 3-1-1, Saiwai-cho, Hitachi-shi 317

[Received September 27, 1991; Accepted January 24, 1992]

In V₂O₅-P₂O₅ glass system containing a large amount of V₂O₅, addition of Sb₂O₃ was very effective to improve the water durability. To clarify this effect, the influence of Sb₂O₃ addition on the glass structure was studied. The added Sb₂O₃ acted particularly on V-ions in the glass, and caused the following redox reaction.

Decrease in V⁵⁺-ions forming a layered structure and increase in V⁴⁺-ions not forming this structure were considered to transform the glass structure from layered to three-dimensional network, which prevented water molecules from penetration. Further, this structural transformation decreased the number of sites which were attacked easily by water molecules, i. e., quasi-double bonding oxygens and three-coordinate oxygens in V₂O₅, P-O-P bonds and non-bridging oxygens, and increased stable two-coordinate oxygens (bridging oxygens). Both of the structural transformation and the increase in bridging oxygens were considered to be effective to inhibit the erosion of V₂O₅-P₂O₅ glasses with Sb₂O₃ addition by water. Further, the addition of Sb₂O₃ did not increase the characteristic temperatures of glass remarkably, because packing density of oxygens remain unchanged by the addition.

Key-words: V₂O₅-P₂O₅ glass, Water durability, Bonding glass, Glass structure, Layered structure, Three-dimensional network structure, V₂O₅, VO₂, Sb₂O₃, Sb₂O₅

1. 緒 言

電子伝導性ガラスとしてよく知られている V₂O₅ を多く含む V₂O₅-P₂O₅ 系ガラス^{1)~5)}は、転移温度や変形温度が低く、しかも熱膨張係数が比較的小さいことから^{4),5)}、磁気ヘッド等に使用する低温接合用ガラスとして非常に興味がある。しかし、耐水性が著しく悪く、更に結晶化を起しやすいという欠点があるために、接合用ガラスとしてはあまり検討されていなかった。そこで、これらの欠点を改善するために、組成及び添加物を詳細に検討した⁶⁾。その結果、Sb₂O₃ の添加が耐水性向上に非常に有効であること、及び配合モル比で V₂O₅/P₂O₅ の割合が大きいくほど転移温度や変形温度が低いが、V₂O₅/P₂O₅ ≤ 7/3 にすることによって結晶化を制御できることが分かった⁶⁾。70V₂O₅·30P₂O₅ (mol%) の配合組成のガラスでは70°Cの温水浸漬処理に

おける重量減少率が非常に大きかったのに対し、この組成に Sb₂O₃ を添加したガラスではその添加量の増加とともに重量減少率が顕著に低下し、約 7 mol % 以上の添加でほぼ 0 となるまでに耐水性が向上した⁶⁾。更に転移温度、変形温度及び熱膨張係数に与える影響が小さいこと⁶⁾から、Sb₂O₃ の添加は低温接合用ガラスとして非常に有効である。しかし、Sb₂O₃ の働きに関しては十分に解明されていない。V₂O₅ を多く含むガラスの構造は V₂O₅ 結晶に類似した層状構造であると言われている^{7)~14)}が、Sb₂O₃ の添加による構造的な影響については不明な点が多い。そこで、本研究では Sb₂O₃ の添加による耐水性向上の原因を究明するために、Sb₂O₃ の添加がガラス構造に与える影響を調べた。

2. 実験方法

2.1 ガラスの作製

Sb₂O₃ を添加するベースガラス組成としては転移温度や変形温度が低く、しかも結晶化を起しにくいことから 70V₂O₅·30P₂O₅ (mol %) を選定した⁶⁾。ガラス原料には和光純薬工業製の特級試薬 V₂O₅、P₂O₅ 及び一級試薬 Sb₂O₃ を用い、所定量配合した混合物約 100 g をアルミナるつぽに入れ、電気炉により大気中、1050°C で 2 時間熔融した。その際、ガラスの均質化を図るために、この熔融物をアルミナ棒で十分にかくはんした。そして、この熔融物を 150°~200°C に保持した黒鉛治具に流し込み、60×20×20 mm サイズのガラスブロックを作製した。次に、このガラスブロックを更に加熱し、徐冷することにより歪取りを行った。ガラス化の判定は、光学顕微鏡又は走査型電子顕微鏡 (SEM; 日立製作所製, E-102) の観察により均質であること、及び X 線回折 (装置; 理学電機製, RV-200) により回折ピークが認められないことによった。

2.2 耐水性に及ぼす Sb₂O₃ 添加の効果

耐水性に対する Sb₂O₃ の効果を更に調べるために、前報で報告した水による重量減少率の測定方法⁶⁾と同様に、5×5×5 mm の立方体に加工したガラス片を 70°C の蒸留水 40 cc に 0.5 時間浸漬させ、ガラスから水中へ溶出した陽イオン元素を化学分析した。その分析方法はバナジウム (V) とアンチモン (Sb) は ICP 発光分析法、リン (P) は

ICP 発光分析法又はモリブデン青吸光度法によった。また、水中浸漬後のガラス表面の状況も SEM により観察した。

2.3 ガラス構造の解析

耐水性とガラス構造の関係を明らかにするために、作製したガラスの IR 吸収スペクトル、V イオンの還元イオン分率 ($[V^{4+}]/[V_{total}]$)、X 線光電子スペクトル (ESCA) 及び密度を測定した。IR 吸収スペクトルの測定は、KBr 錠剤法で作製した測定試料とニコレ製 170SX 型フーリエ変換赤外分光装置を用い、透過法で行った。V イオンの還元イオン分率は、鉄鋼中のバナジウム定量方法 JIS-G1221 に準じ、酸化還元滴定法により 4 価の V イオン量 $[V^{4+}]$ と全 V イオン量 $[V_{total}]$ を分析して求めた。なお、この際の分析値はガラス内の V イオンが V⁵⁺ と V⁴⁺ の 2 とおりから構成されるものとして測定した。ESCA の測定は、クラトス社製 XSAM800 型 X 線光電子分光分析装置を用い、真空度 1×10^{-6} Torr、加速電圧 2.5 kV 及び励起電流 15 mA の条件で、ガラス表面を Ar⁺ スパッタエッチングしながら深さ方向について行った。なお、束縛エネルギーの補正は付着 C の C1s スペクトルによった。密度の測定はアルキメデス法によって行った。

3. 結果と考察

3.1 耐水性に及ぼす Sb₂O₃ 添加の効果

図 1 に Sb₂O₃ を添加した 70V₂O₅·30P₂O₅ ガラスから水中へ溶出した陽イオン元素の分析結果を示す。Sb₂O₃ の添加量の増加とともに、V 元素及び P 元素の溶出量は前報で報告したガラスの水による重量減少率の結果⁶⁾と同様に著しく減少し、7 mol % 以上の添加で溶出量の減少の割合は小さくなった。また、Sb₂O₃ 無添加の場合には V 元素の溶出量が P 元素の溶出量より多かったが、約 0.5~2 mol % の添加ではこれらの溶出量の大小関係は逆転した。更に添加量を増加すると、無添加の場合と同様に V 元素の溶出量が P 元素の溶出量より多くなった。Sb 元素の溶出量は V 元素及び P 元素の溶出量ほどではないが、

Fig. 1. Effect of Sb₂O₃ addition on amounts of dissolved elements into water from 70V₂O₅·30P₂O₅ glass.

Sb₂O₃ の添加量が約 4 mol % までは多く、それ以上の添加では V 元素及び P 元素の溶出量と同じような傾向で減少した。図 2 に 70V₂O₅·30P₂O₅ ガラスと Sb₂O₃ 7 mol % 添加 70V₂O₅·30P₂O₅ ガラスの水中浸漬後のガラス表面を示す。水中浸漬後の 70V₂O₅·30P₂O₅ ガラスでは浸漬前に観察された研磨傷が消滅し、新たに大小多数のくぼみが観察された。このガラスの水による侵食は、水による重量減少率が大きいこと、及び V 元素及び P 元素の溶出量が多いことから分かるように非常に著しい。これに対し、水中浸漬後の Sb₂O₃ 7 mol % 添加 70V₂O₅·30P₂O₅ ガラスでは浸漬前に存在していた研磨傷が目立つようになっただけである。このガラスは水による重量減少率が小さいこと、及び各元素の溶出量が極めて少ないことから分かるように、水により侵食されにくいものと考えられる。

次に、Sb₂O₃ の添加によって、どのような割合でガラス構成元素が溶出するのかを調べるために、上記結果をもとに V 元素と P 元素の溶出割合をモル比で求めた。この結果を図 3 に示す。溶出比 P/V は Sb₂O₃ の添加量が約 2 mol % までは無添加の場合及びガラス配合組成比の P/V に比べ非常に大きい。これは Sb₂O₃ の添加によって、ガラス主要構成元素である V 元素の溶出が P 元素に比べ特に抑制されていることを示唆している。これに対して、添加量が約 2 mol % から約 5 mol % までの範囲では溶出比 P/V は小さくなっており、この段階では V 元素だけではなく、P 元素の溶出抑制効果も大きくなることが分かる。しかし、それでも無添加の場合及びガラス配合組成比の P/V に比べて大きいことから、P 元素よりも V 元素への

Fig. 2. Surfaces of 70V₂O₅·30P₂O₅ glasses containing Sb₂O₃ soaked in water. []: Weight loss in water.

溶出抑制効果の方が大きいと言える。そして、約7 mol %の添加では溶出比 P/V は更に小さくなり、ガラス配合組成比の P/V に近づく。すなわち、ガラスは水に対してほぼ均一に侵食されるようになるものと考えられる。しかし、図1で示したように各元素の溶出量が少ないので、その侵食量はわずかなものである。添加量が約7 mol %を越えると、溶出比 P/V は再び大きくなる傾向が認められる。しかし、この領域では各元素の溶出量が1 ppm 以下と極めて少ないことから分析精度にも問題があり、溶出比 P/V の厳密な議論は難しいと思われる。

以上の結果より、 V_2O_5 - P_2O_5 系ガラスは、 Sb_2O_3 を添加することによって、V 元素と P 元素、特にガラス構成主要元素である V 元素の水中への溶出を著しく抑制するために、耐水性を向上できたものと考えられる。そこで、次にこの耐水性向上の原因を明らかにするために、 Sb_2O_3 の添加がガラス構造に与える影響について調べた。

3.2 ガラス構造の検討

3.2.1 IR 吸収スペクトル

V_2O_5 を多く含むガラスは、 V_2O_5 結晶に類似した層状構造を形成すると言われている^{7)~14)}。この層状構造はピラミッド型 VO_5 ユニットから構成されており、V イオン一つに対して二重結合性 O ($V=O_1$) が一つ、2 配位の O ($V-O_2$) が一つ及び 3 配位の O ($V-O_3$) が三つからなる^{11)~14)}。それぞれの V と O の結合間隔は V_2O_5 結晶において $V=O_1$ 結合が $1.585 \text{ \AA}$ 、 $V-O_2$ 結合が $1.780 \text{ \AA}$ 及び $V-O_3$ 結合が $1.878 \sim 2.021 \text{ \AA}$ である。3 配位の O は SiO_2 系ガラスなどでは考えにくい、ピラミッド型 VO_5 が稜及び頂点で結合した V_2O_5 結晶には存在し、V と O の結合間隔も 2 配位の O より大きく、V-O 引力は小さい^{11)~14)}。更に、この結合より結合間隔が大きく ($2.785 \text{ \AA}$)、V-O 引力が小さい結合 ($V \cdots O_1$) によって層間を結び付けている。 V_2O_5 - P_2O_5 系ガラスでは、 $[V_2O_5] > 50 \text{ mol \%}$ のとき上記のような層状構造をとり、 PO_4 四面体が V_2

O_5 結晶に似たピラミッド型 VO_5 の頂点に存在する二重結合性 O の位置に入っていると考えられている^{11),12),14)}。このガラスの耐水性が悪い原因は、水分子が層状構造の層間に容易に入り込み、V イオンや二重結合性 O に結合すること、及び水に攻撃されやすい P-O-P 結合を切断することによって層間力が弱まり、層がはがれるようにして水中へ溶出するためであると考えられている^{6)~10)}。また、 $V-O_3$ 結合もその引力が小さいことから、水に攻撃されやすいものと思われる。

図4に Sb_2O_3 を添加した $70V_2O_5 \cdot 30P_2O_5$ ガラスの IR 吸収スペクトルを示す。ここで、約 1000 cm^{-1} の吸収は $V=O_1$ 結合の伸縮振動、約 900 cm^{-1} の吸収は $V-O_2$ 結合の伸縮振動、約 650 cm^{-1} の吸収は $V-O_3$ 結合の伸縮振動によるものとされている^{9),15)~19)}。また、 $1150 \sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ の吸収は P-O 結合の非対称伸縮振動、約 750 cm^{-1} の吸収は P-O-P 結合の対称伸縮振動によるものと考えられている^{16)~19)}。 Sb_2O_3 の添加量の増加とともに、P-O-P 結合の対称伸縮振動及び $V-O_3$ 結合の伸縮振動による吸収が小さくなる一方、 $V-O_2$ 結合の伸縮振動による吸収が大きくなる。また、 $V=O_1$ 結合の伸縮振動による吸収はシャープでなくなり、P-O 結合の非対称伸縮振動による吸収に対して小さくなる傾向がある。すなわち、 Sb_2O_3 の添加によって耐水性に悪影響を及ぼすと考えられる $V=O_1$ 結合、 $V-O_3$ 結合及び P-O-P 結合が減少し、安定な 2 配位の O (架橋酸素) をもつ $V-O_2$ 結合が増加する。これによって、ガラス構造は開放的な層状構造でなくなるため水分子が入り込みにくく、しかも水分子が結合したり、水分子によって切断されやすいサイトが減少するために、耐水性が向上すると思われる。

3.2.2 V イオンの還元イオン分率 ($[V^{4+}]/[V_{\text{total}}]$)

図5に $70V_2O_5 \cdot 30P_2O_5$ ガラスにおける Sb_2O_3 の添加量と $[V^{4+}]/[V_{\text{total}}]$ の関係を示す。 Sb_2O_3 の添加量の増加とともに、 $[V^{4+}]/[V_{\text{total}}]$ は直線的に増加した。これは

Fig. 3. Effect of Sb_2O_3 addition on P/V atomic ratio of dissolved elements into water from $70V_2O_5 \cdot 30P_2O_5$ glass.

Fig. 4. IR absorption spectra of $70V_2O_5 \cdot 30P_2O_5$ glasses containing Sb_2O_3 .

Fig. 5. Influence of Sb₂O₃ addition on fraction of reduced V-ion, $[V^{4+}]/[V_{\text{total}}]$ in 70V₂O₅·30P₂O₅ glass.

Sb₂O₃ の添加によって V⁵⁺ が還元されて V⁴⁺ が生成することを示唆しており、その直線の傾きから Sb₂O₃ 1 mol 当たり 2 mol の V₂O₅ が還元され 4 mol の VO₂ が生成することが分かった。この結果は(1)式のような酸化還元反応がガラス作製時に起ることを示唆している。その際に、添加した Sb₂O₃ は酸化され、Sb₂O₅ の状態で存在しているものと思われる。

この反応によって、層状構造を形成するピラミッド型 VO₅ が消滅し、VO₄ 四面体が生成することが考えられる。このために、耐水性に悪影響を及ぼすと考えられる二重結合性 O (V=O₁) と 3 配位の O (V-O₃) が減少し、安定な

2 配位の O (V-O₂) が増加するものと推察される。すなわち、Sb₂O₃ の添加はピラミッド型 VO₅ ユニットからなる開放的な層状構造を破壊し三次元 network 構造へと変化させる働きがあると考えられる。それゆえ、水分子がガラス構造内に入り込みにくく、しかも取り込まれたとしてもガラス構造が簡単に崩壊することはないものと推測される。

図 5 から分かるように Sb₂O₃ が無添加の場合にも V⁴⁺ が生成する。これには V₂O₅ と P₂O₅ の配合比及びガラス作製条件が大きく影響することが知られている^{3)~5), 20)}。すなわち、配合比 V₂O₅/P₂O₅ が小さく、しかも作製温度が高いほど $[V^{4+}]/[V_{\text{total}}]$ が大きくなることが分かっている。この場合、耐水性も向上するが、ガラス特性温度が著しく上昇するため、低温接合用ガラスとしては好ましくない。これに対して、Sb₂O₃ の添加は V⁴⁺ の増加、それに伴う耐水性向上に著しく効果がある上、ガラス特性温度に与える影響が少ないという特徴がある⁶⁾。

3.2.3 X 線光電子スペクトル (ESCA)

耐水性が悪い 70V₂O₅·30P₂O₅ ガラスとこれに Sb₂O₃ を 7 mol % 添加して耐水性を改良したガラスについて、その表面部を ESCA により分析した。両ガラスの V2p_{3/2}, P2p_{3/2}, O1s 及び Sb3d_{3/2} スペクトルを図 6~9 に示す。Sb₂O₃ 7 mol % 添加 70V₂O₅·30P₂O₅ ガラスの V2p_{3/2} スペクトルは、図 6 に示すように 70V₂O₅·30P₂O₅ ガラスのそれより高エネルギー側に観測され、両ガラスとも Ar⁺ スパッタエッチングによって低エネルギー側へシフトした。70V₂O₅·30P₂O₅ ガラスでは数分程度のエッチングで V2p_{3/2} スペクトルは VO₂ の束縛エネルギーにはほぼ一致したのに対して、これに Sb₂O₃ を 7 mol % 添加したガラスでは 40 分のエッチングでも VO₂ の束縛エネルギーには達しなかった。すなわち、Sb₂O₃ を添加しないガラス内の

Fig. 6

Fig. 7

Fig. 8

Fig. 6. V2p_{3/2} photoelectron spectra of 70V₂O₅·30P₂O₅ glasses containing Sb₂O₃.

Fig. 7. P2p_{3/2} photoelectron spectra of 70V₂O₅·30P₂O₅ glasses containing Sb₂O₃.

Fig. 8. O1s photoelectron spectra of 70V₂O₅·30P₂O₅ glasses containing Sb₂O₃.

Fig. 9. $\text{Sb}3d_{3/2}$ photoelectron spectra of $70\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$ glasses containing Sb_2O_3 .

V イオンはほとんど V^{4+} の状態として存在しており、一方 Sb_2O_3 を添加したガラス内の V イオンは V^{4+} と V^{5+} の間の原子価で存在していることが推測されるが、これは前項の化学分析による結果とは反するよう見える。前項の結果からは $70\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスの $[\text{V}^{4+}]/[\text{V}_{\text{total}}]$ が約 20%，これに対して Sb_2O_3 を 7 mol % 添加したガラスでは約 2 倍の 40% であり、 Sb_2O_3 を添加した方が V イオンの原子価は低く現れるはずである。この原因としては、ESCA の測定では Ar^+ スパッタエッチングにより V イオンが還元作用を受けている可能性が十分にある。すなわち、 Ar^+ スパッタエッチングによる V イオンの還元されやすさの差が現れており、 Sb_2O_3 を添加したガラスではその影響が小さいものと考えられる。

図 7 に示した両ガラスの $\text{P}2p_{3/2}$ スペクトルとも Ar^+ スパッタエッチングによる束縛エネルギーの変化はほとんど認められなかった。これらのスペクトルの束縛エネルギーは P_2O_5 と P (metal) の間に位置することから、明らかに配合時 (P_2O_5) の酸化数より低い状態、例えば P_2O_4 や P_2O_3 が混入した状態で存在していることが考えられる。しかし、 Sb_2O_3 を添加したガラスの $\text{P}2p_{3/2}$ スペクトルの方が高エネルギー側に位置していることから、 Sb_2O_3 の添加は P_2O_5 の還元を抑制しているものと思われる。これはガラス構造に対してどのような影響を与えるか、現在のところ不明であるが、IR 吸収スペクトルの結果から分かるように水に弱い P-O-P 結合の減少につながるものと予測される。

図 8 に示した両ガラスの $\text{O}1s$ スペクトルを比較すると、両ガラスとも $\text{V}2p_{3/2}$ スペクトルと同様に Ar^+ スパッタエッチングによって低エネルギー側へシフトするものの、 Sb_2O_3 を添加したガラスの方が高エネルギー側に観測された。また、数分間の Ar^+ スパッタエッチングでは Sb_2O_3 無添加の場合にはスペクトルの非対称性が強く現れているのに対し、 Sb_2O_3 を添加した場合にはその傾向が非常に小さかった。 V_2O_5 を多く含むガラスでは二重結合性 O と 3 配位の O の束縛エネルギーは 2 配位の O (架橋酸素) のそれより小さく、非架橋酸素の束縛エネルギーに近いものと考えられている¹¹⁾。すなわち、 Sb_2O_3 の添加は二重結合性 O や 3 配位の O の減少だけでなく、非架橋酸素の生成

をも抑制している可能性が十分にある。一般に非架橋酸素は水に攻撃されやすいサイトであるので、その存在は耐水性の向上や改善には好ましくない。更に、 Ar^+ スパッタエッチングによる束縛エネルギーの変化は二重結合性 O や 3 配位の O の増加とは考えにくく、図 6 で示した V イオンの還元によって結合力の弱い 3 配位の O が V イオンから切断され非架橋酸素が増加したためであると思われる。 Sb_2O_3 を添加したガラスではこのシフト量が小さいことから、 Ar^+ スパッタエッチングによる非架橋酸素の増加が抑制されているものと推測される。これは Sb_2O_3 を添加しない場合より 3 配位の O が少なく、一方安定な 2 配位の O が多いことを示唆しており、構造的に安定であることが考えられる。

図 9 に示した Sb_2O_3 を 7 mol % 添加した $70\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスの $\text{Sb}3d_{3/2}$ スペクトルは、 $\text{P}2p_{3/2}$ スペクトルと同様に Ar^+ スパッタエッチングによる束縛エネルギーの変化はほとんど認められなかった。その束縛エネルギーは配合時 (Sb_2O_3) の酸化数より高い状態にある Sb_2O_5 のそれにほぼ一致した。この結果より、ガラス構造内の Sb イオンは Sb^{3+} より Sb^{5+} の状態で存在することが分かった。すなわち、先に示したように Sb_2O_3 の添加によって (1) 式の酸化還元反応が、ガラス作製時にガラス化反応の一つとして進行することが明らかとなった。

以上の結果より、 V_2O_5 - P_2O_5 系ガラスに Sb_2O_3 を添加すると、ガラス内では Sb^{3+} が Sb^{5+} へと酸化する。これによって層状構造を形成する V^{5+} が還元されて V^{4+} が生成するので、ガラス構造は水によって崩壊されにくい三次元 network 構造へと変化する、またこれに伴って水に攻撃されやすいサイト、すなわち V_2O_5 がもつ二重結合性 O と 3 配位の O、及び非架橋酸素を減少させ、一方安定な 2 配位の O (架橋酸素) を増加させる。更に、 Sb_2O_3 の添加は水により簡単に切断されやすい P-O-P 結合を減少させることもできる。これらのことから、 Sb_2O_3 を添加した V_2O_5 - P_2O_5 系ガラスは水による侵食を受けにくく、耐水性が向上できたものと考えられる。

3.2.4 密度

図 10 に $70\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスにおける Sb_2O_3 の添加量

Fig. 10. Influence of Sb_2O_3 addition on density of $70\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$ glass.

Fig. 11. Influence of Sb₂O₃ addition on calculated apparent molar volume of O-ion in 70V₂O₅·30P₂O₅ glass.

と密度の関係を示す。Sb₂O₃ の添加量の増加とともに、ガラスの密度は直線的に増加した。この結果と、前項までの結果並びに配合組成から(2)式を用いて見掛け上の O イオンモル体積 (V_0^*)^{11),14),20)} を計算した。なお、配合組成を用いるに当たっては代表的なガラスの陽イオン元素を化学分析することによって実際の組成とかわりないことを確認した。また、ガラス原料の P₂O₅ に関しては ESCA の結果よりガラス内では低酸化数側へ変化していたが、その状態が明らかとなっていなかったため、計算上 P₂O₅ の状態で存在しているものとした。

$$V_0^* = \{ (M_{V_2O_5} - 16c_V)X + M_{P_2O_5}Y + M_{Sb_2O_3}Z \} / d \{ (5 - c_V)X + 5Y + 5Z \} \quad (2)$$

ここで、 $M_{V_2O_5}$ 、 $M_{P_2O_5}$ 及び $M_{Sb_2O_3}$ は V₂O₅、P₂O₅ 及び Sb₂O₃ の分子量、X、Y 及び Z は V₂O₅、P₂O₅ 及び Sb₂O₃ のモル分率、d は密度、 c_V は V イオンの還元イオン分率である。

図11に70V₂O₅·30P₂O₅ ガラスにおける Sb₂O₃ の添加量と見掛け上の O イオンモル体積との関係を示す。Sb₂O₃ の添加によって O イオンモル体積はほとんど変化しなかった。このことは Sb₂O₃ を添加しても O イオンの充填度があまり変化しないことを示唆している。V₂O₅-P₂O₅ 系ガラスでは、配合比 V₂O₅/P₂O₅ が小さいほど O イオンモル体積が小さくなる、すなわち O イオンの充填度が高くなるので、ガラス構造は緻密な層状構造をとるようになる^{14),20)}。これによって、特性温度が上昇したり、耐水性が向上する。しかし、Sb₂O₃ の添加では特性温度をほとんど上昇させることなく、耐水性を顕著に向上させることができる。特性温度への影響が小さい原因としては Sb₂O₃ を添加しても O イオンの充填度がほとんど変わらないためであると考えられる。また、O イオンの充填度が高くないにもかかわらず、耐水性が向上する原因は明らかに構造変化によるものであると言える。すなわち、ガラス構造が層状構造から三次元 network 構造へと変化することを示唆しているものと考えられる。

4. 結 論

V₂O₅ を多く含む V₂O₅-P₂O₅ 系ガラスの耐水性向上に有効な Sb₂O₃ の添加の効果を明らかにするために、Sb₂O₃

の添加がガラス構造に与える影響について検討し、以下の結論を得た。

(1) Sb₂O₃ の添加は V 元素と P 元素、特にガラス主要構成元素である V の水中への溶出を著しく抑制する。

(2) Sb₂O₃ の添加によって、層状構造を構成するピラミッド型 VO₅ の二重結合性 O と 3 配位の O、及び非架橋酸素が減少し、一方安定な 2 配位の酸素（架橋酸素）が増加する。更に、水により切断されやすい P-O-P 結合が減少する。

(3) Sb₂O₃ を添加することによって、2V₂O₅+Sb₂O₃→4VO₂+Sb₂O₅ の酸化還元反応が起こり、層状構造を形成する V⁵⁺ 量が減少し、一方 V⁴⁺ の生成量が増加する。

(4) Sb₂O₃ を添加しても見掛け上の O イオンモル体積はほとんど変化しない。これは O イオンの充填度にあまり変化がないことを示唆している。

(5) 以上の結果より、Sb₂O₃ の添加によってガラス構造は開放的な層状構造から三次元 network 構造へと変化するために、構造内に水分子が侵入しにくくなり、またこれとともに水に攻撃されやすいサイトも減少するので、水による侵食を受けにくくなり、耐水性が向上したものと考えられる。更に、Sb₂O₃ の添加による O イオンの充填度の変化が小さいために、ガラス特性温度に与える影響が小さいものと推察される。

文 献

- 1) P. L. Baynton, H. Rawson and J. E. Stanworth, *Nature*, **173**, 1030-32 (1954).
- 2) P. L. Baynton, H. Rawson and J. E. Stanworth, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 207-40 (1957).
- 3) G. S. Linseley, *J. Non-Cryst. Solids*, **4**, 208-19 (1970).
- 4) 平島 碩, 三橋 実, 吉田哲郎, 窯協, **90**, 411-19 (1982).
- 5) H. Hirashima, K. Nishi and T. Yoshida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 704-08 (1983).
- 6) 内藤 孝, 滑川 孝, 山田誠一, 前田邦裕, セラミックス論文誌, **97**, 834-41 (1989).
- 7) J. Livage, P. Pineau, M. C. Leroy and M. Mickaud, *Phys. Status Solidi A*, **39**, 73-8 (1977).
- 8) A. C. Wright, *Philos. Mag. B*, **30**, L23-28 (1984).
- 9) L. Rivoalen, A. Revcolevschi, J. Livage and R. Collongues, *J. Non-Cryst. Solids*, **21**, 171-79 (1976).
- 10) J. Livage, *Mat. Res. Soc. Sym. Proc.*, **32**, 125-34 (1984).
- 11) 平島 碩, 田中富美子, セラミックス論文誌, **97**, 1150-54 (1989).
- 12) F. R. Landsberger and P. J. Bray, *J. Chem. Phys.*, **53**, 2757-68 (1970).
- 13) H. G. Bachman, F. R. Ahmed and W. H. Barnes, *Z. Kristallographie*, **115**, 110-31 (1961).
- 14) H. Hirashima, H. Kurokawa, K. Mizobuchi and T. Yoshida, *Glastech. Ber.*, **61**, 151-56 (1988).
- 15) 平島 碩, 小山隆司, 吉田哲郎, 窯協, **93**, 554-60 (1985).
- 16) A. Satsuma, A. Hattori, A. Furuya, A. Miyamoto, T. Hattori and Y. Murakami, *J. Phys. Chem.*, **92**, 2275-82 (1988).
- 17) T. P. Moser and G. L. Schrader, *J. Catalysis*, **92**, 216-31 (1985).
- 18) G. Centi, F. Trifiro and G. Poli, *Applied Catalysis*, **19**, 225-39 (1985).
- 19) E. Bordes and P. Courtine, *J. Catalysis*, **57**, 236-52 (1979).
- 20) T. Szorenyi, K. Bali and I. Hevesi, *J. Non-Cryst. Solids*, **70**, 297-300 (1988).