ノ ー ト

粉末 X 線回折によるホウケイ酸鉛ガラスに対する VO₂ の溶解挙動の測定

岡 部 勝 也・光 石 知 国*・佐々木義智

(群馬大学工学部電子工学科, 376 桐生市天神町 1-5-1
* 上武大学経営情報学部経営情報学科, 370-13 群馬県多野郡新町字中原 270)

Measurement of Dissolution Behavior of VO₂ in Lead Borosilicate Glasses by X-Ray Powder Diffraction

Katsuya OKABE, Tomokuni MITSUISHI* and Yoshisato SASAKI

(Faculty of Engineering, Gunma University, 1-5-1, Tenjin-cho, Kiryu-shi, Gunma 376
* Department of Management and Information Science, Jobu University, Shinmachi, Tano-gun, Gunma 370-13)

As a basic study on the temperature-sensitive switching element of VO₂ system, dissolution behavior of VO₂ in lead borosilicate glass was measured. X-ray diffraction intensity of VO₂ was measured by the internal-standard method. A mixed powder of VO₂ and lead borosilicate glass was annealed in nitrogen atmosphere, for 10 min at 100°C steps from 600° to 900°C, and quenched into liquid nitrogen from the annealing temperature. The X-ray diffraction intensity was found to be proportional to the VO₂ concentration in lead borosilicate glass. Dissolution quantity of VO₂ was obtained as 0, 19, 38 and 46 g per 100 g glass at 600°, 700°, 800° and 900°C respectively.

[Received July 10, 1989; Accepted September 18, 1989]

Key-words : VO₂, Temperature-sensing, Switching element, X-ray powder diffraction, Vanadium glass, Internal-standard method, Dissolution quantity

1. 緒 言

VO₂ は 68°C 付近に相転移点を有し¹⁾, 良質の単結晶においては, 転移点の前後での電気抵抗は約 4 けた急変することが知られている^{2), 3)}. この電気抵抗の急変特性を利用して, 火災報知器, 家庭電化製品あるいは自動車の電装品等の感温スイッチング素子として実用化されている^{4), 5)}. これらの VO₂ 系感温スイッチング素子はいずれもガラス質の中に多量の VO₂ の微結晶が入っている. しかも, この微結晶は電極間でチェーンや網目などなんらかの形で接続経路を作らなければスイッチング素子にはならない⁶⁾. 一方, ガラス質は VO₂ の一次相転移に伴う結晶歪みを吸収することと, VO₂ を空気及び雰囲気から遮断することにより素子の安定化という重要な役割をになっている^{4), 7), 8)}. しかしながら, 実用化を行うには試行錯誤的に多くの実験を行い, 素子の改良を模索しているようであり, 最良の素子の開発にはなおいたっていない. 一方, 導体と抵抗体 (あるいは絶縁体) の混合物系において, 組成比に対する電気抵抗を統計的にあつかった理論に実効媒質理論 (有限の 2 種類の抵抗体の混合物を対象にする)⁹⁾, パーコレーション理論 (絶縁体と有限の抵抗体の混合物を対象にする)¹⁰⁾ などが報告されている.

そこで, これらの理論のいずれかを適用することによって, VO₂ 系感温スイッチング素子の設計を容易にすることが可能になると著者らは考えた. しかしながら, これらの理論を適用させるためには, 少なくとも① VO₂ の相転移前と後の抵抗値, ②混合するガラスの抵抗値, ③ガラスに対する VO₂ の溶解量の 3 種類の値が必要である. このうち, ①の VO₂ の抵抗値はすでに報告されている^{2), 3)}. また②のガラスの抵抗値は参考になりうる報告¹¹⁾はある. しかし, VO₂ のガラスに対する溶解量に関する報告を著者らは知らない.

本研究は VO₂ 系感温スイッチング素子の設計に上記理論を取り入れて, 素子の開発を系統的に行うための基礎的データを提供することにある. そこで, 前記の目的の手がかりとなるための実験精度が得られ, しかも, 簡便な分析方法のひとつである粉末 X 線回折法を用いて, 次の実験を行った.

(1) VO₂ とホウケイ酸鉛ガラスの混合物の X 線回折強度の組成依存性を内部標準法で求めた.

(2) VO₂ の微結晶をホウケイ酸鉛ガラスに添加し, N₂ 雰囲気中で 600°, 700°, 800°, 900°C の各温度で 10 分間の熱処理を行い, 急冷し, これを粉碎した後, X 線解

折によって残留VO₂量を定量した。この値を元にホウケイ酸鉛ガラスに対するVO₂の溶解量を実験的に求めた。

2. 実験の方法

出発原料として5酸化バナジウム(V₂O₅)をN₂雰囲気中で熱処理を行い、還元生成された2酸化バナジウム(VO₂)とホウケイ酸鉛ガラスを用いた。以下に溶解量の測定方法、原料及び試料の作製方法について述べる。

2.1 X線回折による溶解量測定

本研究においてはまず、内部標準法で校正曲線を求めた。この結果を基にVO₂の定量を行った¹²⁾。ホウケイ酸鉛ガラスの回折線は極めてブロードな回折線が予想される。そこで、試料の重量、X線の管電流と電圧、計数装置などの実験条件を一定に保ち、ガラスによる回折線を弱いバックグラウンドと考えると、次式が成立する。

$$I_{VO_2} = K W_{VO_2} \quad (1)$$

ここで、 I_{VO_2} はVO₂からの回折積分強度、 K は上記実験条件を一定にして、内部標準法の校正曲線から得られた比例定数。 W_{VO_2} は試料重量に対するVO₂の重量の比である。(1)式によれば、VO₂がガラスの中に原子状態で溶解するか、他の化合物に変化すれば、VO₂による回折X線強度の減少はVO₂の溶解量に比例すると考えられる。X線の波長はCuK α の1.5472 Åを用いた。

2.2 VO₂粉末の調製

V₂O₅粉末(純度99%以上)30gを白金ボートに入れて、N₂雰囲気中で、1050°C 8日間の加熱還元を行った。この還元物をボートごと、80°CのNa₂CO₃飽和溶液に50時間浸し、未還元物質を溶かした後、80°Cの脱イオン水で10回洗浄を行った。洗浄後、青黒い金属光沢を有した柱状の還元生成物が得られた。この生成物をN₂雰囲気中で平均粒径が2 μmになるまで粉碎した。この粉末はX線回折の測定からVO₂¹³⁾であると同定されたので、VO₂の出発原料とした。以後、VO₂を含む系の粉碎と混合はVO₂が酸化されないように、すべて窒素雰囲気中で行った。

2.3 ガラス

ガラスはサーミスタ製造用に用いられている低軟化点(590°C)のホウケイ酸鉛ガラスである。調合組成比(wt%)はそれぞれSiO₂:BaO:Na₂B₄O₇:Pb₂O₄:Bi₂O₃:Al₂O₃=39.12:27.52:11.68:8.34:8.34:5.00である。

2.4 校正曲線の作成

(1)式が、VO₂-ホウケイ酸鉛ガラス系において成立するかどうかを確認するために、次に示す内部標準法で校正曲線を求めた。

VO₂粉末とホウケイ酸鉛ガラスを0~100(wt%)まで10 wt% 間隔に混合した11個の校正用試料を作製し

Fig. 1. Relationship between the composition of VO₂/(VO₂+glass) in wt% and the X-ray diffraction intensity I/I_0 for mixed powder without heat treatment. ●, ■ and ▲ are the diffraction intensities of (011), (202) and (222) plan of VO₂ respectively.

た。X線回折による定量分析において(1)結晶の配向、(2)局部吸収、(3)消衰などの問題が生じやすい。これらの問題からできるかぎりのがれるために、成分粉の平均粒径が2 μmになるまで粉碎した後、秤量し、更に、十分に分散するまで混合した。

この内部標準法によるX線回折強度の組成比による比較を図1に示す。VO₂からの(011)面(●印)、(202)面(■印)及び(222)面(▲印)について、それぞれ独立に求めた結果が示されている。VO₂の回折積分強度の最大誤差は、それぞれ(011)面で±2%、(202)面で±4%、(222)面で±5%、以内である。最大誤差は積分強度の大きい回折面ほど小さな値であるので、積分値(面積)の測定による要因が大きいと考えられる。また、回折X線積分強度は、VO₂の組成比にほぼ比例している事が確認され、 K =一定とみなされる。更に、VO₂の最強線である(011)面からの回折線が最も積分強度の計測が行いやすいので、以後この面からの回折線により計測を行うことにした。

2.5 試料の調製

組成比[VO₂/(VO₂+ホウケイ酸鉛ガラス)]を20, 40, 60及び80 wt%の各組成比に秤量し、これらをN₂雰囲気中で十分にかくはん分散させた後、白金の容器に5 gずつ入れて、N₂雰囲気中、600°, 700°, 800°及び900°Cで10分間の熱処理を行い、それぞれ白金容器ごと液体窒素中に落下させて急冷を行った。これを平均粒

径が2 μm になるまで粉碎して粉末X線回折試料とした。

3. 結果と考察

3.1 X線回折

組成比 $[\text{VO}_2/(\text{VO}_2 + \text{ハウケイ酸鉛ガラス})]$ を20, 40, 60 及び80 wt% の各組成比に秤量した試料について、 N_2 雰囲気中で、600°, 700°, 800°, 900°C の各温度で、10 分間の熱処理を行い、これらの粉末X線回折を行った。図2に出発原料のハウケイ酸鉛ガラス、 VO_2 と組成比40 wt% についての各熱処理温度の回折図を示した。同図において、それぞれ○印は VO_2 、●印は VO_2 以外による回折線を示す。回折X線積分強度は、600°C のものは熱処理前とほぼ同じであるので図示を行わなかった。同図Aには VO_2 のみが示され、すべての回折線には○印が付けられている。熱処理温度700°C (同図B) による回折線には○印が付いている。しかし、 VO_2 の(011)面からの回折X線積分強度は熱処理前の約43%に減少した。

熱処理温度800°C (同図C) による回折線には○印のほかに新しい回折線(●印)が数多く発現した。しかも、 VO_2 の(011)面による回折X線積分強度は熱処理前の約4%に減少した。熱処理温度900°C (同図D) による回折線においては新しい回折線(●印)によるものだけになった。すなわち、 VO_2 相は観察されない。ハウケイ酸鉛ガラスの回折線(同図E)は $2\theta = 27^\circ \pm 9^\circ$ にきわめてブロードな分布を示す。

熱処理温度600°と700°Cにおいては、すべての回折線は VO_2 と同定される。すなわち、これらの温度で熱処理された後の物質は VO_2 とバナジウムを含むガラス質のみであると推定される。一方、800°Cの熱処理によ

Fig. 2. X-ray powder diffraction pattern for starting material and after heat treatment by furnace. $\text{CuK}\alpha$ line is used as the X-ray source. A: VO_2 a powder, B, C, D: mixed powder of 40 wt% of with glass of which annealing temperatures were 700°, 800° and 900°C respectively. E: lead borosilicate glass. ○ are the identified VO_2 lines, ● are newly appeared lines in the mixture.

て発現した新しい回折線(●印)は VO_2 相以外の物質によるものと考えられる。更に、900°Cの熱処理においては新しい回折線のみになった。

そこで、この回折線は原料と雰囲気中に含まれる元素、すなわち、V, Si, Na, B, Pb, Bi, Al, Ba, O, N のなんらかの化合物の混合物から生じたと考え、ASTM カードの検索を行ったが著者らには解析できなかった。したがって、新しく生じた回折線の解析は今後の課題である。

3.2 溶解量の測定

VO_2 の(011)面からの回折線の積分強度に対する熱処理前の組成比の関係を図3に示した。同図によれば、600°, 700°及び900°Cの各温度の測定値は概略0と100%を結んだ線に平行になった。しかし、800°Cの傾きは前記の三つに比較してはるかに少ない。この理由は新相の発現となんらかの関係がありそうだが理由はわからない。しかし、これらのデータ点を元に直線を引き、外挿して横軸との交点を求めて、それぞれの温度における溶解量を求めた。その結果、600°, 700°, 800°及び900°Cの各温度における溶解量はそれぞれ、ガラス100 gあたり0, 19, 38 及び46 gの値が得られた。図3から得られた溶解量の温度依存性を図4に示す。同図によれば、600°Cにおける溶解量の測定値は零である。また、700°と800°Cを直線で結び外挿すると、低温側は600°Cで横軸に交わる。これについて考察すると、ハウケイ酸鉛ガラスの軟化点590°Cよりわずかに高温側の600°Cを超えないと VO_2 はハウケイ酸鉛ガラスに実験誤差範囲以上は溶解しない。他方、高温側の900°Cに

Fig. 3. Relationship between composition of $\text{VO}_2/(\text{VO}_2 + \text{glass})$ in wt% and the X-ray intensity.

Fig. 4. Relationship between the heat treatment temperature and quantity of VO₂ dissolved in glass. SG (590°C) is the softening point of lead borosilicate glass. The mark a is value of dissolution quantity at 900°C as the extrapolation.

おける外挿値は57%となり、実験値の46%より11%大きな値となる。すなわち、800°Cを超えると飽和していく可能性が有る。しかし、800°Cから新しい相が発現するという事実（3章1節）もあるので、800°Cから残存VO₂相が温度に比例してガラス質になるのではなく、生成物質は不明であるが、新しい結晶性化合物になるものと推定される。

4. まとめ

VO₂系感温スイッチング素子を設計するための基礎研究として、近似的な仮定を行い、粉末X線解析による方法によって、ホウケイ酸鉛ガラスに対するVO₂の溶解量を求める実験を行い、次のことが明らかにされた。

(1) 熱処理温度が高くなるほど溶解量は増加する傾向にあるが、800°Cを超えると温度に対して溶解量は比例しなくなる。すなわち、600°, 700°, 800°及び900°Cにおけるホウケイ酸鉛ガラス100gあたりに対するVO₂の溶解量の測定値は、それぞれ0, 19, 38及び46gが得られた。

(2) 内部標準法で求めたホウケイ酸鉛ガラスとVO₂の混合粉末によるX線回折強度比は次式のように示される。

$$I_{VO_2} = K W_{VO_2}$$

ここで、 K (=一定) は上記実験条件を一定にして、内部標準法の校正曲線から得られた比例定数、 I_{VO_2} はVO₂結晶によるX線回折積分強度比、 W_{VO_2} は試料全体の重量(ホウケイ酸鉛ガラス+VO₂)に対するVO₂結晶の重量比(wt%)である。

(3) 800°及び900°CにおいてVO₂相以外の回折線が発現した。この物質の解析は今後の課題である。

謝 辞 本研究をまとめるにつき、助言と閲読を賜ったいわき明星大学・田沼静一教授、群馬大学・住吉義博教授に厚く御礼を申し上げます。

文 献

- 1) F. J. Morin, *Phys. Rev. Lett.*, **3**, 34-36 (1959).
- 2) H. Sasaki and A. Watanabe, *J. Phy. Soc. Jpn.*, **19**, 1748 (1964).
- 3) C. H. Neuman, A. W. Lawson and R. F. Brown, *J. Chem. Phys.*, **41**, 1591-95 (1964).
- 4) H. Futaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **4**, 28-41 (1965).
- 5) 西田進一, 大塚勝洋, 小林 進, *エレクトロニク・セラミックス*, **12**, 62-68 (1973).
- 6) 岡部勝也, 佐々木義智, 光石知国, *セラミックス*, **96**, 856-62 (1988).
- 7) T. Mitsuishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **6**, 1060-71 (1967).
- 8) 岡部勝也, 佐々木義智, 光石知国, *応用物理*, **8**, 811-23 (1986).
- 9) R. Landauer, *J. Appl. Phys.*, **23**, 779-84 (1952).
- 10) S. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.*, **45**, 574-88 (1973).
- 11) 宗像元介, *電気試験所研究報告*, 第638号 (1963).
- 12) カリテイ著, 松村源太郎訳, “X線回折要論”, アグネ(1972) pp. 392-402.
- 13) G. Andersson, *Acta Chem. Scand.*, **10**, 628-32 (1956).