酸化物ガラス中の遷移金属イオンの原子価制御

環境保全工学専攻 環境無機化学講座 44413133 村山直

. 緒言

様々な遷移金属イオンの中でも Ti³⁺や Cr⁴⁺な どは広帯域発光特性を有することから医療用 レーザや光通信分野など幅広い分野に応用が 期待される発光活性種である。しかしこれらの イオンは不安定であり、結晶中では同じ原子価 のイオンサイトと置換させて安定化する方法 が採られている。これらの活性種を安価で成形 性に優れている酸化物ガラス中で安定化させ ることができれば応用範囲は飛躍的に広がる ので精力的な研究が行われている。

酸化物ガラス中での遷移金属イオンの価数や 存在状態は溶融雰囲気や溶融温度などの作製 条件の他、ガラスの組成(塩基度)やガラス中 の構造欠陥などにも強く依存することが知ら れている。例えば、65CaO·35Al₂O₃ガラス中で は Cr⁴⁺イオンが比較的安定に存在するが、それ は peroxy linkage(-O-O-)などの構造欠 陥の作用であることが知られている[1]。

当研究室においても、塩基度の高い Bi₂O₃-B₂O₃系ガラス中でCrイオンが3価以外 の状態で存在する可能性を示唆する結果を得 ている [2]。ESR 測定の結果、このガラス中に は酸化物イオン上に正孔が存在することが確 認されている。この欠陥は Bi₂O₃-Li₂O 系ガラ スにおいても存在しており[3]、重金属酸化物ガ ラスや CaO-Al₂O₃ 系ガラスなど塩基度の非常 に高いガラスに特有の構造欠陥と言える。さら に、Bi₂O₃-B₂O₃ ガラスでは Cr イオンをドープ することによって欠陥量は減少したが[2]、酸素 イオン上の正孔が遷移金属イオンの酸化で生 成した電子と結合していることを示唆するも のである。

本研究では、重金属酸化物ガラス中の構造欠

陥と遷移金属イオンの価数の関係を検討した。 .実験

ガラスは Bi₂O₃-B₂O₃ ガラスのうちバルク試料 を得ることができる Bi₂O₃ 含有量 30~60mol% の組成を選択し、これに Ti₂O₃、Co₃O₄、NiO を種々の濃度でドープした。

混合試薬を850 で30分溶融し、プレス急冷
 後 Tg 付近で徐冷し、yBi₂O₃・(100-y)B₂O₃に
 xTi₂O₃, x Co₃O₄, または xNiO (x=0~1.5mol
 %)が含有したガラス試料を作成した。ガラス中の構造欠陥はESR スペクトルから検討し、遷
 移金属イオンの価数とガラスの光学特性については光吸収スペクトルから調べた。

. 結果と考察

yBi₂O₃・(100-y)B₂O₃ + xTi₂O₃の光吸収スペク トルを Fig.1 に示す。400nm 付近の吸収端は 30Bi₂O₃・70B₂O₃ガラスの基礎吸収によるもの である。480nm 付近のピークは Ti³⁺イオンの遷 移に帰属され、y の増加とともに減少した。こ れは Bi₂O₃量の増加に伴って塩基度が増加する ことによって redox 平衡が酸化側に寄り、Ti³⁺

Ti⁴⁺ + e で Ti⁴⁺が生成したためでありガラス が塩基性になると酸化体が増す O 型の redox 反応が起こったことを意味する。

Fig.2 には $30Bi_2O_3 \cdot 70B_2O_3$ およびこれに Ti₂O₃を加えたガラスのESRスペクトルを示し た。ホストガラスには g = 4.3 (1600 gauss 付近) のところに強いシグナルが観測されるが、より 広域で見た場合には g=2.1 にも微弱なシグナル が観測された。これらの g 値は以前報告された Bi₂O₃ 含有ガラス中に存在する構造欠陥の g 値 と一致する[3]。



Fig.1 optical absorption spectra of $[yBi_2O_3\text{-}(100\text{-}y)B_2O_3 + Ti_2O_3] \text{ glasses}$



 $\label{eq:Fig.2} Fig.2 \quad ESR \ \text{spectra of } 30Bi_2O_3\text{-}70B_2O_3 \ \text{glasses}$ with and without Ti_2O_3

構造欠陥に帰属した g 値 (4.3 と 2.1) はボレ ート系など典型酸化物ガラス中で Fe³⁺イオン が示す ESR シグナルと酷似しているので帰属 を精査した。 $30Bi_2O_3 \cdot 70B_2O_3$ ガラスに Fe₂O₃ を 0.5, 0.05mol%ドープしたガラスの ESR ス ペクトルを測定し、その結果を Fig.3 に示した。 Fe₂O₃ を 0.5mol ドープした試料には g=3.76 (1900 gauss 付近) に大きなシグナルが観測さ れ、0.05mol ドープした試料では g=3.74 にシ フトした。シグナルの位置やシフトが本実験の $30Bi_2O_3$ -70B₂O₃ ガラスの ESR シグナルの値 (4.3, 2.1)と異なることから、不純物としての Fe イオンのシグナルではないことを確認した。



Fig.3 ESR spectra of Fe ions in $30Bi_2O_3 \cdot 70B_2O_3$

また Fig.2 において、Ti₂O₃を加えたガラスで は g=4.3 のシグナルは微弱になった。このこと は Ti³⁺が構造欠陥量を減少させる効果を示すこ とを意味している。一方、このシグナルは Bi₂O₃ 量の少ない組成でより顕著に減少した。また Fig.1 より Bi₂O₃ 量の少ない組成では Ti³⁺イオ ンが多く存在しており、Ti³⁺イオンの redox に よって欠陥が減少していることが推測される。



Fig.4 optical absorption spectra of $[30Bi_2O_3 \cdot 70B_2O_3 + x Ti_2O_3]$ glasses

そこで最も欠陥の減少が顕著で Ti^{3+} イオン量 が多い $30Bi_2O_3 \cdot 70B_2O_3$ ガラスに様々な量の Ti_2O_3 をドープして検討した。 Fig.4 には $30Bi_2O_3 \cdot 70B_2O_3 + xTi_2O_3$ ガラスの光吸収スペ クトルを示した。 Ti^{3+} イオンによる 480nm 付近 のピークは Ti_2O_3 量 x の増加に伴って増大する が、x 0.5mol%ではピーク強度に変化が見ら れなかった。これは Ti_2O_3 の溶解度に限界があ り、クラスタリングが起こったためと想定され る。

30Bi₂O₃・70B₂O₃ + xTi₂O₃ ガラスの ESR スペ クトルを測定したところ、g=4.3 のシグナルは Ti₂O₃量の増加とともに減少した。

ESR シグナルを CuSO₄によって較正し、Bi 原 子 1mol 当たりの欠陥濃度を算出した。Fig.5 に示すように欠陥濃度はホストガラスでは 8.9 × 10⁻⁶moldef・molBi⁻¹であったが x の増加に伴っ て減少し、x=0.5mol%以上の添加では 2.0 × 10⁻⁶ moldef・molBi⁻¹程度とほぼ一定になった。

30Bi₂O₃・70B₂O₃ガラスに Ti⁴⁺である TiO₂を ドープした試料について ESR スペクトルを測 定したが、欠陥濃度に変化は見られなかった。 よって欠陥の減少は Ti⁴⁺イオンは関係なく Ti³⁺ イオンの酸化反応が関与していることが示唆 された。

Fig.5 defect concentration of $[30Bi_2O_3 \cdot ~70B_2O_3 + x~Ti_2O_3~]~glasses$

ガラス中に Ti₂O₃をドープした際、ガラス中で は Ti³⁺ Ti⁴⁺反応が起こり、その反応量は Ti₂O₃ ドープ量の増加とともに増えるが、Ti₂O₃の溶 解度が限界に達した場合にはガラス中で起こ る反応量は一定になることが予想できる。構造 欠陥の減少は Ti³⁺ Ti⁴⁺反応で生成した電子が 関与したものであることが示唆され、欠陥は正 孔であると推測される。

Fig.6 には 30Bi₂O₃・70B₂O₃ + xCo₃O₄の光吸 収スペクトルを示した。Co₃O₄量 x の増加に伴 なって 400~700nm の Co²⁺イオンによる光吸収 に帰属されるピークは単調に増加し、クラスタ リングを起こすことなくガラス中に溶解して いる。

Fig.7 にはCo₃O₄をドープした場合の欠陥濃度 を示した。Ti₂O₃ ドープでは減少傾向が見られ たのに対して、Co₃O₄ をドープした場合には Co₃O₄ 量に伴なって欠陥が増加する傾向が見ら れた。

ガラス中での遷移金属による redox 反応を考 えた場合、Co₃O₄ は CoO に分解されるが、その 際 Co³⁺ + e Co²⁺反応が起こり、欠陥が増加す るのはこの反応によって母ガラスの酸化が起 こり構造欠陥が増加するものと考えられる。

またこの考察から、Ti₂O₃をドープした場合の 考察と同様に欠陥は正の電荷を持っているこ と示唆された。







Fig.7 defect concentration of $[30Bi_2O_3 \cdot 70B_2O_3 + x Co_3O_4]$ glasses

Fig.8 には 30Bi₂O₃・70B₂O₃ + xNiO の光吸収 スペクトルを示した。800, 1300nm にピークを 持つ吸収は Ni²⁺に帰属され、NiO 量の増加とと もに増加した。



Fig.8 optical absorption spectra of $[30Bi_2O_3 \cdot 70B_2O_3 + x \ NiO \] \ glasses$

[参考文献]

[1]K.Morinaga, J. Non-Cryst. Solids, 220 (19 97) 139-146
[2]森岡仁他, 2002 年日本セラミックス協会年会講演予稿集,p.214.
[3]T. Watanabe et.al.,:Chem. Lett. (2001) 156-1 57





NiO をドープした 30Bi₂O₃・70B₂O₃ ガラスの 欠陥濃度を Fig.9 に示した。欠陥濃度には大き な変化が見られず、NiO をドープすることによ る欠陥量の変化は無いものと思われる。NiO は ガラス中では Ni²⁺イオンとして存在するため に redox 反応が起こらない。このために欠陥量 に変化は見られない。

以上の結果から、遷移金属の redox 反応と関係ある欠陥は正孔であり、redox 反応が酸化反応であれば欠陥量は減少し、逆に還元反応であれば増加した。