

# Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系ガラスの構造

\*1岡山大学保健環境センター  
\*2岡山大学大学院環境学研究科

難波 徳郎<sup>\*1,\*2</sup>・崎田 真一<sup>\*1</sup>・三浦 嘉也<sup>\*2</sup>

## Structure of bismuthate glasses

Tokuro Nanba<sup>\*1,\*2</sup>, Shinichi Sakida<sup>\*1</sup>, Yoshinari Miura<sup>\*2</sup>

<sup>\*1</sup>Health and Environment Center, Okayama University

<sup>\*2</sup>Graduate School of Environmental Science, Okayama University

### Abstract

Structure of bismuthate glasses in the systems, Li<sub>2</sub>O-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, has been investigated. Bi ions in these glasses were commonly in a trivalent state, and in the Li<sub>2</sub>O-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses a number of positive electron holes were present on oxide ions. Coordination number of Bi ions was 6~7, and the BiO<sub>n</sub> polyhedra built (Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup> double layers sharing their edges rather than corners. The (BiO) layers were interconnected by the continuous chains of Si-O-Si bridges, which were indispensable in the glass formation of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system.

## 1. はじめに

鉛含有ガラスは高屈折率、低軟化点などの性質を有するため、食器、光学レンズ、ハンダガラスなど様々な用途に利用されてきた。しかし、鉛の有毒性（頭痛、貧血、四肢や肝機能の障害等の慢性毒性、蓄積性）が問題となり、使用が禁止されたり制限されるようになった。このため、鉛代替材料の開発が盛んに行われ、合金メッキやハンダ、電池では鉛フリー化がほぼ完了したと言えるが、ガラスについては未だに開発段階にあると言える。チタンや錫などいくつかの元素が鉛代替として検討されてきたが、ビスマスもそのひとつである。周期律表で Bi

と Pb は隣合っており、Bi<sup>3+</sup> と Pb<sup>2+</sup> は共に 6s<sup>2</sup> 電子配置をとる。このため両者は共に高い分極率を有するなど多くの性質に類似性が認められる。毒性に関しては Bi が無害というわけではないが、Pb と比較すれば毒性は低いと言える。

このような背景から鉛代替としてビスマス系ガラスの探索が行われてきた。よく知られているように、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は単独ではガラス化しないが、他の酸化物と組み合わせることによりガラス化できるようになる。Bi<sup>3+</sup> の 6s<sup>2</sup> 電子は、孤立電子対として Bi 上に局在し Bi-O 結合には参加しないとされている。この Bi6s<sup>2</sup> 孤立電子対により BiO<sub>n</sub> 多面体は大きく歪み特異的な構造をとるとされている。Bi 系ガラスの構造研究は赤外吸収<sup>1)~5)</sup> やラマン散乱<sup>6)~10)</sup> といった分光法を中心に行われ、Bi は 6 配位の状態で存在しているとされてきた。回折法を用いた研究報告

〒700-8530 岡山市津島中 3-1-1  
岡山大学環境理工学部  
TEL 086-251-8896  
FAX 086-251-8910  
E-mail: tokuro\_n@cc.okayama-u.ac.jp

はそれ程多くないが、Dimitriev ら<sup>11)</sup>は  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  系ガラスでは  $\text{BiO}_6$  ユニットがガラス網目に参加しているとしている。また、Miyaji ら<sup>12)</sup>は  $80\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 20\text{Ga}_2\text{O}_3$  ガラスについて  $\text{BiO}_5$  および  $\text{BiO}_6$  ユニットから成る層状構造モデルを提案している。Stone ら<sup>13)</sup>は  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  系ガラスについて中性子線回折法により主に  $\text{BO}_n$  ユニットの变化について報告している。

本稿では筆者らの研究グループが行ってきた  $\text{Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  および  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  系ガラスについて主として回折法により得た知見をまとめた。Bi 周辺の配位構造に加え、中距離域の構造についても検討し、ガラス中での Bi の構造的役割について考察を行った。

## 2. $\text{Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ 系ガラス<sup>14)~16)</sup>

$x\text{Li}_2\text{O}\cdot(100-x)\text{Bi}_2\text{O}_3$  系のガラス化範囲についてはいくつかの報告がなされており<sup>17)~22)</sup>、通常の熔融急冷法では  $x=20\sim 40$  および  $70\sim 80$  mol% におけるガラス化が報告されている。ガラス化は熔融温度や時間などの熔融条件に非常に敏感で、わずかな条件の変化によりガラス化しない場合も多く見られた。さらに、赤外吸収測定により高  $\text{Li}_2\text{O}$  領域ではガラス中に多量の炭酸基の存在が認められ、炭酸基がガラス化に影響を与えている可能性が示唆された。ここでは、炭酸基を含まない低  $\text{Li}_2\text{O}$  領域のガラスについてのみ述べる。

図 1 に大気中および窒素雰囲気中で測定した  $30\text{Li}_2\text{O}\cdot 70\text{Bi}_2\text{O}_3$  ガラスの TGA 曲線を示す。大気中では温度の上昇とともに重量は増加しているのに対して、窒素中では逆に減量が認められる。低  $\text{Li}_2\text{O}$  領域のガラスは水や炭酸基を含まないため、重量変化は Bi イオンの価数変化によるものと理解するのが自然である。窒素雰囲気下での減量を 5 価の Bi イオンの 3 価への還元に伴う酸素の放出によるものと仮定すると、室温では 23% の Bi が 5 価で存在していることになる。

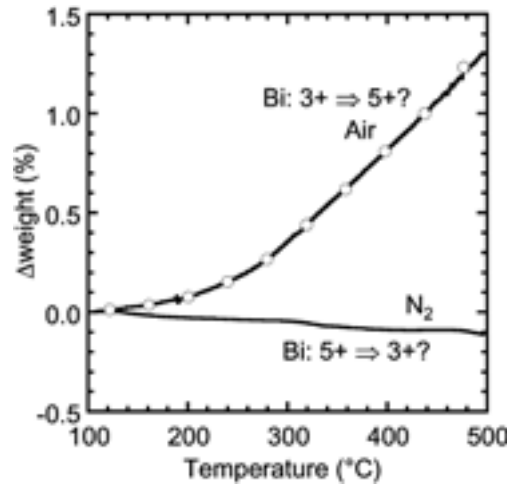


図 1  $30\text{Li}_2\text{O}\cdot 70\text{Bi}_2\text{O}_3$  ガラスの大気中および窒素気流中における熱重量変化

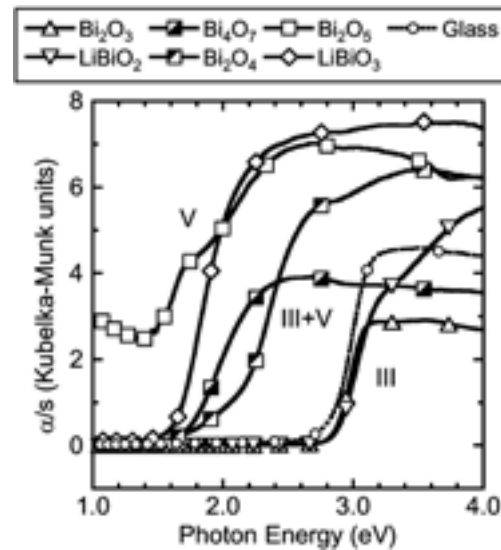


図 2  $30\text{Li}_2\text{O}\cdot 70\text{Bi}_2\text{O}_3$  ガラスおよび  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系結晶の光吸収スペクトル

図 2 に  $30\text{Li}_2\text{O}\cdot 70\text{Bi}_2\text{O}_3$  ガラスと関連結晶の光吸収スペクトルを示す。ガラスの吸収端は 3 価の Bi のみから成る  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  および  $\text{LiBiO}_2$  結晶と同じ位置に現れている。熱重量変化から見積もった室温における 5 価 Bi の量は 23% であり、この割合は 25% の 5 価 Bi を含む  $\text{Bi}_4\text{O}_7$  結

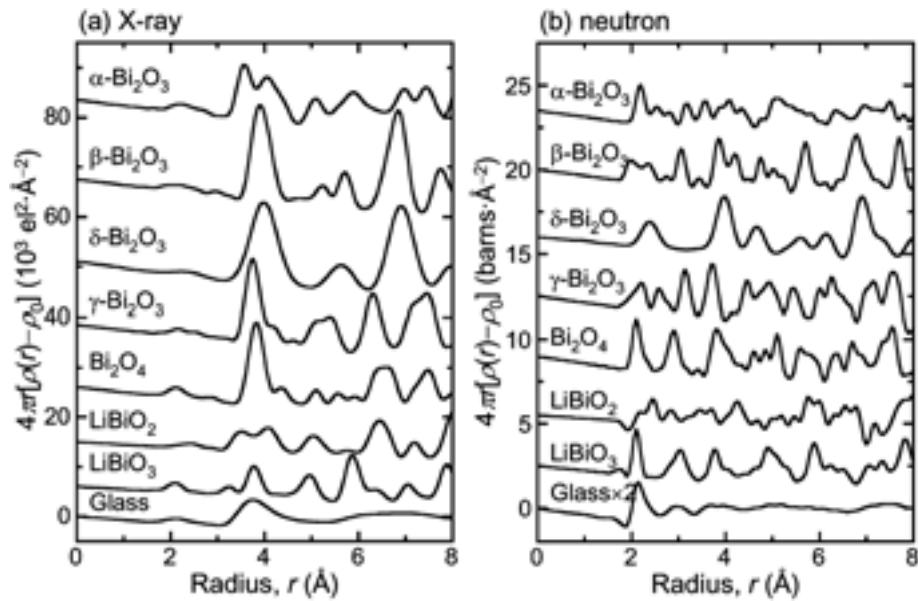


図3 30Li<sub>2</sub>O·70Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスおよび Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系結晶の示差動径分布関数  $D(r)$

晶とはほぼ等しいが、Bi<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 結晶とガラスの吸収端には 1 eV 程度の隔りがある。これより、ガラス中の Bi イオンは 3 価の状態が存在しており、5 価の Bi は存在しているとしても微量であり無視できる程度でしかないと言える。

Li イオンの価数が変化するとは考えにくいので、可能性としては残るのは酸化物イオン上の正孔ということになる。ガラスでは、非架橋酸素上の正孔が NBOHC (non-bridging oxygen hole center) としてよく知られている<sup>23)</sup>。Bi 系結晶においても酸化物イオン上の正孔が確認されており、Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub><sup>24),25)</sup> や BaPb<sub>x</sub>Bi<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub><sup>25)</sup> では ESR 測定から正孔が対を成していることが示されている。本系ガラスの ESR スペクトルにおいても  $g=2.1$  と  $4.3$  に三重項中心によるシグナルを確認することができた<sup>15)</sup>。しかし、ESR から見積もった正孔量は熱重量変化から大まかに見積もった結果とは全く異なるものであった。ESR で観測することのできるのは局在化した正孔あるいは正孔対に限られることから、ガラス中の正孔のほとんどは非局在化して

いると言える。

熱重量変化の再現性も乏しいことから、最終的に正孔量は XPS 測定により見積もった。真空槽内でガラス試料を破断し、その直後から O1s と Bi4f シグナルを交互に測定し、両者の強度比が変化しなくなるまで測定を繰り返した。測定開始から約 6 時間後、強度比の変化が認められなくなったが、この間 Bi4f シグナルのシフトは観測されなかった。これより、ガラス中の Bi イオンは 3 価のまま状態変化は起こっておらず、O1s シグナルの強度変化から見積もった過剰酸素量は酸化物イオン上の正孔量を直接反映した量であると判断した。このようにして見積もった酸化物イオン上の正孔量は、Li<sub>2</sub>O が 30 mol% のガラスでは Li<sub>30</sub>Bi<sub>70</sub>O<sub>133.25</sub> L<sub>26.5</sub> となる。ここで L が正孔である。5 個に 1 個の割合で酸化物イオン上に正孔が存在することになる。

図 3 に 30Li<sub>2</sub>O·70Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ガラスと関連結晶の示差動径分布関数  $D(r)$  を示す。結晶の動径分布関数は結晶構造から直接算出した。X 線

回折では電子を多く含む重金属元素が大きな散乱因子を持つため、重金属元素に関する構造情報が主として得られ、Liのような軽元素の情報はほとんど得られない。これに対して、中性子線回折では散乱長の絶対値が同程度であることに加えて、Liは負の散乱長を有するため、Li-OやLi-Biといった正の散乱長を持つ原子との組み合わせの場合、動径分布関数は負のピークを示す。中性子線  $D(r)$  で  $2 \text{ \AA}$  から立ち上がっている Bi-O 対のピークの手前に小さな負のピークが認められるが、これが Li-O 対によるものである。動径分布関数をピーク分離することにより配位数を見積もったところ、Biに配位する酸素は 6.6、酸素に配位する Bi は 3.9, Liに配位する酸素は 6.0 となった。酸素に配位する Bi 数が約 4 と高いことから、 $\text{BiO}_n$  多面体は稜共有により連結されていることが分かる。

ガラスと結晶の動径分布関数を比較すると、 $\text{Bi}_2\text{O}_4$  と  $\text{LiBiO}_3$  結晶の各ピークがガラスと比較的に近い位置に現れていることが分かる。Li-BiO<sub>3</sub> 結晶の X 線  $D(r)$  では、 $5 \text{ \AA}$  にガラスには見られないピークが現れている。この  $5 \text{ \AA}$  ピークは  $\text{BiO}_n$  多面体が形成する四員環の対角に位置する Bi-Bi 対によるものである。 $\text{Bi}_2\text{O}_4$  結晶にもこの四員環は存在するが、稜共有した  $\text{BiO}_n$  多面体の三量体が四員環よりも高い割合で存在するため、 $5 \text{ \AA}$  ピークの強度が相対的に低下する。 $\text{BiO}_n$  多面体の連結において、頂点共有の割合が高ければピーク強度も高くなり、逆に稜共有の割合が高ければ強度は低下すると言える。

最終的に、低  $\text{Li}_2\text{O}$  領域のガラスは  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  結晶に類似した骨格構造を有していると結論付けた。図 4 に  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  結晶の構造<sup>26)</sup>を示したが、Bi は 3 価と 5 価の混合原子価状態にあり、空間群 C2/c 中の 4c サイトを 5 価の Bi が、4e サイトを 3 価の Bi が占めており、それぞれ層を成している。 $\text{Bi}_2\text{O}_4$  結晶とは異なり、ガラスでは Bi は全て 3 価であり、また Li と酸素上の正

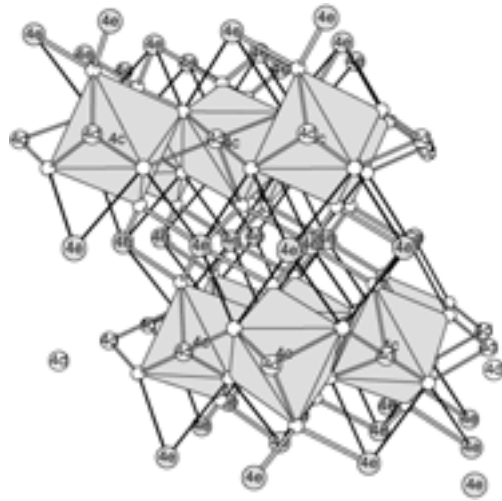


図 4  $\text{Bi}_2\text{O}_4$  結晶の構造<sup>26)</sup>

孔も存在している。Liの存在位置については、Liの半数が5価Biの4cサイトに入り、残りのLiが空の4dサイトに入ると仮定したモデルが動径分布関数で最も良い一致を示した。ガラス中には、酸素やBiの空孔も存在することから、これらの構造欠陥がランダムに分布することでガラス構造が形成されていると結論付けた。

### 3. $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 系ガラス<sup>27),28)</sup>

$x\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{SiO}_2$  ( $x = 35 \sim 65 \text{ mol\%}$ ) 組成のガラスを作製した。熱重量分析を大気中と窒素気流中に行ったが、重量変化は観測されなかった。また光吸収スペクトルから見積もった吸収端は約  $3 \text{ eV}$  であり、3 価の Bi のみを含む  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  および  $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$  結晶とほぼ同じ値であった。これより、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  系ガラスでは  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系ガラスと同様に Bi は 3 価の状態が存在するが、酸化物イオン上の正孔や酸素欠陥については熱重量分析の定量限界以下であることが分かった。

本系ガラス中には Si-O-Si, Si-O-Bi, Bi-O-Bi の三種の酸素が存在すると予想されるが、

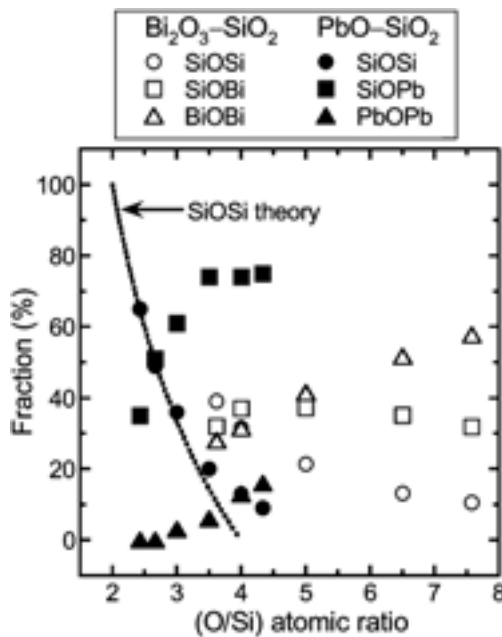


図5  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR スペクトルから求めた各結合中の酸素の分率  
(破線は  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  や  $\text{PbO}$  を網目修飾体と仮定した場合の架橋酸素の分率)

XPS 測定により得た  $\text{O}1s$  スペクトルは二つのピークから成り立っていた。また、 $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR 測定を行い、ピーク分離を試みた。NMR のピーク分離結果から見積もったガラス中の  $\text{Si-O-Si}$  結合中の酸素量は  $\text{O}1s$  スペクトルの高束縛エネルギー成分の相対強度とはほぼ一致した。これより、 $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR スペクトルのピーク分離は妥当であり、また XPS の  $\text{O}1s$  スペクトルの低束縛エネルギー成分は  $\text{Si-O-Bi}$ ,  $\text{Bi-O-Bi}$  結合中の酸素によるものであると結論付けた。

$\text{Si}$  NMR から見積もった  $\text{Si-O-Si}$ ,  $\text{Si-O-Bi}$ ,  $\text{Bi-O-Bi}$  結合の割合を図5に示した。また、 $\text{PbO-SiO}_2$  系ガラスについても同様に  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR スペクトルを測定し、各結合の割合を求め図中に併せて示した。 $\text{Bi}$  や  $\text{Pb}$  が網目修飾体 (NWM) としてのみ働く場合、図中の破線で示したように  $\text{O/Si}$  比が 4.0 で全ての酸素はい

わゆる非架橋酸素 (NBO), ここでは  $\text{Si-O-(Bi, Pb)}$  結合になるはずである。しかし実際には、 $\text{O/Si}=4.0$ , つまり  $40\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 60\text{SiO}_2$  組成においても約 30% の  $\text{Si-O-Si}$  結合が存在している。 $\text{Si-O-Si}$  結合の存在量が破線から逸脱するという事は  $\text{Si}$  に結合していない酸素の生成, すなわち  $\text{Bi-O-Bi}$  結合による  $\text{Bi}$  の網目形成を意味する。高  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  領域では 50% 以上の酸素が  $\text{Bi-O-Bi}$  結合中に存在していることが分かる。しかしさらに注目すべきは、ガラス化範囲の上限においても  $\text{Si-O-Si}$  結合が存在していることである。この事実はガラス化に  $\text{Si-O-Si}$  結合が不可欠であることを示唆するものである。

$\text{PbO}$  系と比較してみると、 $\text{O/Si}$  比を指標にした場合  $\text{PbO}$  系のガラス化範囲は  $\text{O/Si} < 4.5$  であり、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系よりも狭いと言える。また、 $\text{Si-O-Si}$  結合の存在量は  $\text{O/Si} < 3$  ( $\text{PbO} < 50 \text{ mol}\%$ ) の領域ではほぼ破線に沿って変化しており、 $\text{Pb-O-Pb}$  結合はほとんど生成していない。これより、 $\text{PbO}$  含有量が 50 mol% を越える組成域においてのみ  $\text{Pb}$  は網目形成体 (NWF) として働くと言える。これに対して、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  系ではガラス化範囲全体において  $\text{Bi-O-Bi}$  結合が存在しており、なおかつガラス化範囲が重複している領域においても  $\text{Bi-O-Bi}$  結合は  $\text{Pb-O-Pb}$  結合よりも多く存在している。これより、 $\text{Pb}$  より  $\text{Bi}$  の方が NWF として作用する傾向が高いと言える。

図6に X 線回折測定より得た  $x\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot(100-x)\text{SiO}_2$  ガラスの示差動径分布関数  $D(r)$  を示す。 $\text{Si}$  の散乱因子が  $\text{Bi}$  に比較して小さいため、本来  $1.6 \text{ \AA}$  付近に現れるはずの  $\text{Si-O}$  対によるピークは見られない。また、 $\text{Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$  系ガラスと同様に  $5 \text{ \AA}$  付近のピーク強度が低くなっていることが分かる。ピーク分離より求めた  $\text{Bi}$  の酸素配位数は  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  量とともに増加し、 $x=50 \text{ mol}\%$  では 6.3 であった。図中には  $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$  ( $x=40$ ),  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  ( $x=50$ ) および  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  ( $x=86$ ) 結晶の  $D(r)$  を破線で示した。 $r=3.8$  と  $5 \text{ \AA}$  付近のピーク強度を比較す

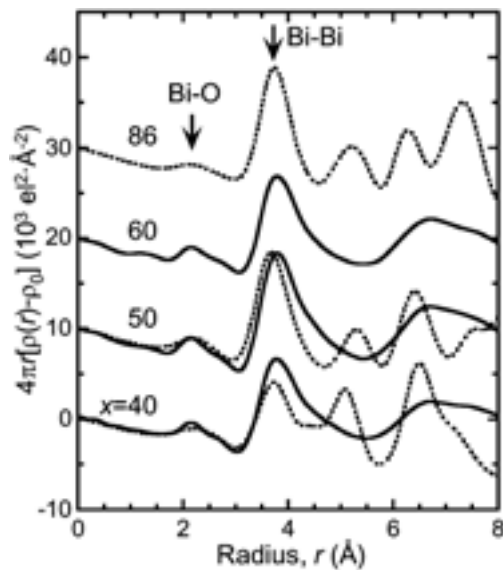


図6  $x\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{SiO}_2$  ガラスおよび結晶の示差動径分布関数  $D(r)$   
(実線：ガラス，破線：結晶)

ると、 $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ 結晶では3.8 Å付近のピーク強度が実測のピーク強度に比べて相対的に小さく、5 Å付近のピークについては逆に相対的に大きくなっていることが分かる。 $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ 結晶については、ピーク位置にわずかなずれが見られるものの、実測のガラスに最も近いピークプロファイルを与えている。これより、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスの基本骨格構造は $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ 結晶に類似していると言える。

$\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ と $\text{Bi}_{12}\text{Si}_{20}$ 結晶はSi-O-Bi結合中の酸素をNBOと見なすならば、 $\text{SiO}_4$ 四面体は全て $\text{Q}^0$ 構造となる。しかし、 $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ 結晶<sup>29)</sup>には $\text{Q}^2$ 構造のみ存在し連続的な一次元網目を形成し、 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 二重層を連結している(図7)。また、酸素には3つのサイトがあり、Si-O(1)-Si=20%、Si-O(2)-Bi=40%、Bi-O(3)-Bi=40%である。この割合はNMRから見積もったO/Si=5における各酸素の分率(図5)とほぼ一致する。以上の結果より、 $50\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{SiO}_2$ ガラスは同組成の $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ 結晶に類似した構造を有しており、 $\text{BiO}_n$ 多面体は綾を共有しなが

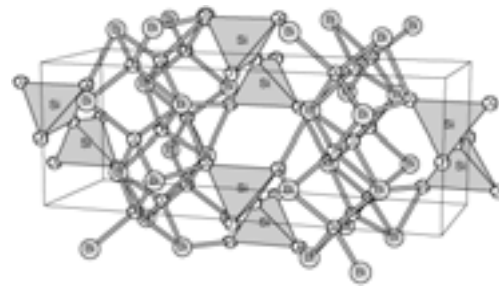


図7  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ 結晶の構造<sup>29)</sup>

ら $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 二重層を形成し、層間を $\text{SiO}_4$ 四面体の $\text{Q}^2$ 一次元鎖が連結していると結論付けた。

#### 4. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラス<sup>30)</sup>

$x\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  ( $x=30\sim 80$  mol%) 組成のガラスを作製した。 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスと同様に、ESR測定では酸化物イオン上の正孔対に基づく $g=2.1$ および4.3のESRシグナルが観測されたが、熱重量分析では大気中、窒素気流中のいずれにおいても重量変化は観測されなかった。さらに、光学吸収端は3 eV以上であることから、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスでは $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスと同様にBiは全て3価の状態で存在し、酸化物イオン上の正孔や酸素空孔などの構造欠陥は存在するものの、その量は熱重量分析の検出限界以下であることが明らかとなった。

図8に $^{11}\text{B}$  MAS-NMRスペクトルを示した。0 ppm付近に四配位ホウ素によるシャープなピークが、また20 ppm付近に三配位ホウ素によるブロードなピークが観測される。ピーク分離により四配位ホウ素の分率 $N_4$ を求めた。図9には動径分布関数 $T(r)$ を示した。 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスとは異なり、ピーク形状の変化が認められる。特に中性子線 $T(r)$ では、2~3 ÅのBi-OおよびO-O対によるピーク形状が低 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 組成と高 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 組成のガラスでは大き

く異なっていることが分かる。  
 中性子線  $T(r)$  のピーク分離によりホウ素の

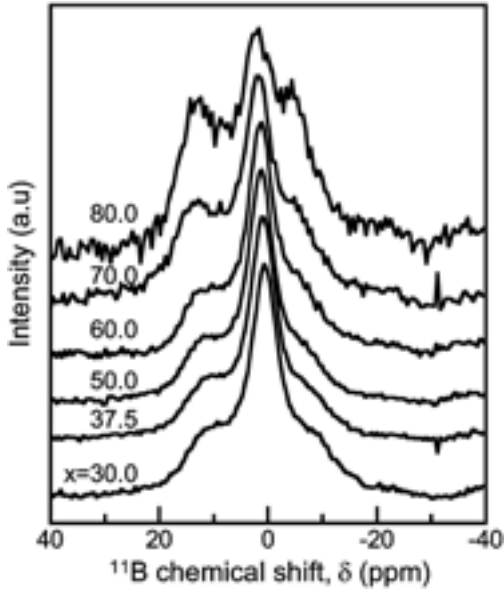


図8  $x\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスの  $^{11}\text{B}$  MAS-NMR スペクトル

酸素配位数を求め、これより算出した四配位ホウ素の分率を NMR の結果とともに図 10 に示した。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含有量が 40 mol% 以下では NMR と回折法により求めた  $N_4$  値はほぼ一致してい

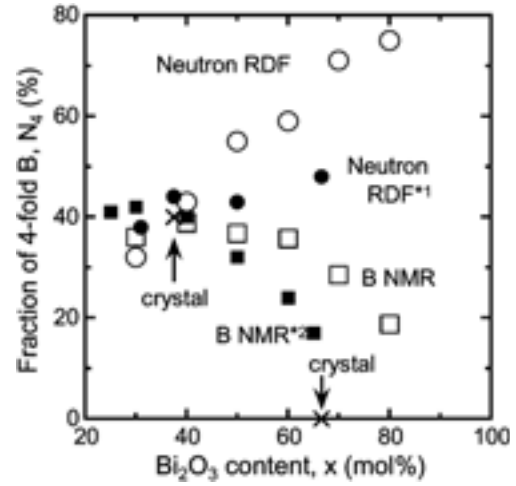


図10 中性子線回折および  $^{11}\text{B}$  MAS NMR から求めた  $x\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  ガラス中の四配位ホウ素の分率,  $N_4$  (\*1: Ref. 13, \*2: Ref. 31)

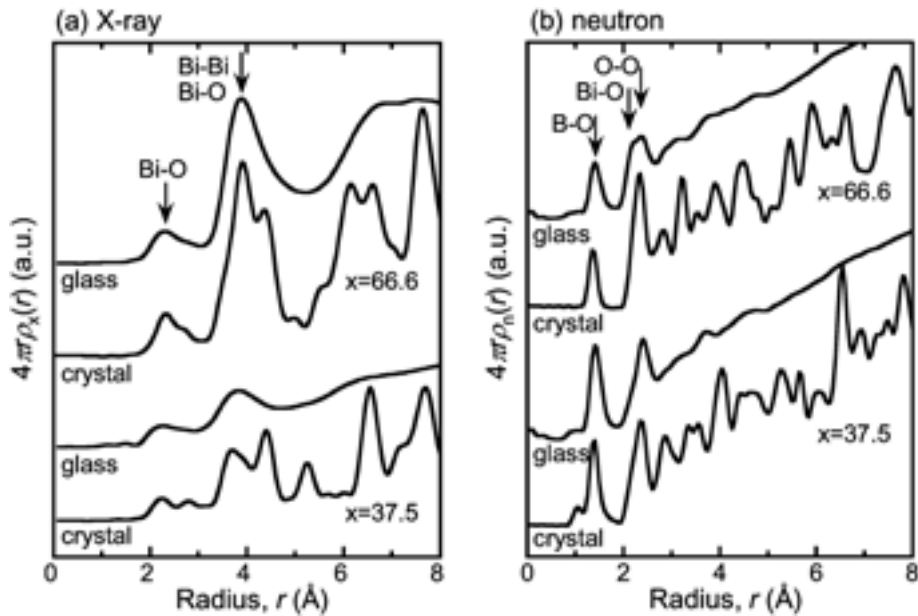


図9  $x\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスおよび結晶の動径分布関数  $T(r)$

るものの、40 mol%を越えた組成域ではNMRから求めた $N_4$ 値が減少しているのに対して、回折法から求めた値は連続的に増加していた。図中にはStoneら<sup>13)</sup>およびTerashimaら<sup>31)</sup>の報告値をあわせて示した。Stoneらの結果は我々の得た中性子線回折とNMRの結果の中間的な値を示しているものの、高 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 組成域ではNMRから得た値との隔たりが大きくなっている。NMRと回折法の結果の相違については、より詳細な検討が必要である。

図10には $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$  ( $x=37.5$ ) および $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  ( $x=66.6$ ) 結晶の $N_4$ 値も示した。 $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$  結晶の $N_4$ 値はガラスとほぼ同じであり、結晶とガラスは類似した構造を有していることが推察される。 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  結晶には四配位ホウ素は存在せず、孤立した $\text{BO}_3$ ユニットのみが存在する。図8に示したように、 $x=70$ 組成のガラスのNMRスペクトルには四配位ホウ素によるシャープなピークが現れており、明らかに四配位ホウ素はガラス中に存在していると言える。 $x=66.6$ 組成の中性子線 $T(r)$ では、 $2\sim 3 \text{ \AA}$ のピーク形状がガラスと結晶で異なっていることが分かる。 $\text{BO}_3$ ユニット中のO-O対の距離はBi-O対とはほぼ同程度の距離であり、 $T(r)$ ではほぼ同じ位置にピークを与える。 $x=66.6$ 組成の結晶中には三配位ホウ素しか存在しないため、 $2\sim 3 \text{ \AA}$ のピークはシャープになる。これに対してガラス中には四配位ホウ素が存在するため、Bi-O対よりも距離の長い $\text{BO}_4$ ユニット中のO-O対の影響により $2\sim 3 \text{ \AA}$ のピークは分裂する。このように、結晶とガラスの $2\sim 3 \text{ \AA}$ のピーク形状の相違は両者の構造の相違を反映したものであると言える。 $x=37.5$ 組成のガラスと結晶についても、X線 $T(r)$ ではBi-Bi対による $4 \text{ \AA}$ 付近のピーク形状が異なっており、ガラスと結晶が全く同じ構造を有しているわけではないと言える。 $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$  結晶<sup>32)</sup>にはdipentaborateグループが存在しているが、連続網目は形成しておらずボレートグループは孤立している。B-O-B

結合による連続網目の有無がガラスと結晶の根本的な相違なのかもしれない。

上述の通り $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスでは、ガラス化にはSi-O-Si網目が不可欠との結果が得られており、この考え方が $\text{B}_2\text{O}_3$ 系についても適用できるのであれば、ガラスにはB-O-Bの連続網目が存在しているはずである。残念ながら $^{11}\text{B}$  NMR、回折法のいずれの手法からも、B-O-B結合の存在量を見積もることができない。XPS測定により求めたO1sスペクトルのピーク分離を試みたが、スペクトルの対称性が高いためB-O-B成分の割合として妥当な値を得ることはできなかった。 $\text{Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ 系および $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系で示唆された $\text{BiO}_n$ 多面体から成る層状構造が $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系においても存在するか否かについても今後の検討課題としたい。

## 5. ま と め

$\text{Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  および $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスについて構造解析を行い、以下の結論を得た。

- Biはガラス中で3価の状態が存在し、酸素を平均で6~7個程度配位している。
- $\text{BiO}_n$ 多面体間の連結様式は頂点共有よりも稜共有が優勢であり、 $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ 結晶に見られるような $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 二重層状構造を形成している。
- $\text{Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ 系ガラスには酸素上の正孔など多くの構造欠陥が存在し、そのランダムな分布により長距離秩序性が失われている。
- $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系のガラス化にはSi-O-Si連続鎖が必須であり、この鎖がBiO層間を連結している。

## 謝 辞

本稿は当研究室の卒業生、渡辺智大(豊田合成)、畑中秀郁(日本山村硝子)、田淵弘康(ブレインワークス)の学位論文をまとめたものです。ここに謝意を表します。



## 参考文献

- 1) A. Bishay, C. Maghrabi, *Phys. Chem. Glasses* 10 (1969) 1.
- 2) Y. Dimitriev, V. Mihailova, *Proc. ICG XVI*, 3 (1992) 293.
- 3) F. Miyaji, S. Fujimine, T. Yoko, S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids* 150 (1992) 107.
- 4) V. Dimitrov, Y. Dimitriev, A. Montenero, *J. Non-Cryst. Solids* 180 (1994) 51.
- 5) R. Iordanova, Y. Dimitriev, V. Dimitrov, S. Kassabov, D. Klissurski, *J. Non-Cryst. Solids* 204 (1996) 141.
- 6) A. E. Miller, K. Nassau, K. B. Lyons, M. E. Lines, *J. Non-Cryst. Solids* 99 (1988) 289.
- 7) F. Miyaji, S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids* 134 (1991) 77.
- 8) M. Janewicz, J. Wasylak, E. Czerwosz, *Phys. Chem. Glasses* 35 (1994) 169.
- 9) A. A. Kharlamov, R. M. Almeida, J. Heo, *J. Non-Cryst. Solids* 202 (1996) 233.
- 10) A. Moguš-Milankovi, K. Furi, C. S. Ray, W. Huang, D. E. Day, *Phys. Chem. Glasses* 38 (1997) 148.
- 11) Y. Dimitriev, CH. Petkov, E. Gattev, T. Stoilova, G. Gochev, *J. Non-Cryst. Solids* 112 (1989) 120.
- 12) F. Miyaji, T. Yoko, J. Jin, S. Sakka, T. Fukunaga, M. Misawa, *J. Non-Cryst. Solids* 175 (1994) 211.
- 13) C. E. Stone, A. C. Wright, R. N. Sinclair, S. A. Feller, M. Affatigato, D. L. Hogan, N. D. Nelson, C. Vira, Y. B. Dimitriev, E. M. Gattef, D. Ehr, *Phys. Chem. Glasses* 41 (2000) 409.
- 14) 渡辺智大, 岡山大学博士学位論文 (2001).
- 15) T. Watanabe, T. Nanba, Y. Miura, *Chem. Lett.* 2001, 156.
- 16) T. Watanabe, T. Nanba, Y. Miura, *J. Non-Cryst. Solids* 297 (2002) 73.
- 17) K. Nassau, M. Grasso, A. M. Glass, *J. Non-Cryst. Solids* 34 (1979) 425.
- 18) A. M. Glass, K. Nassau, *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 3756.
- 19) J. Fu, H. Yatsuda, *Phys. Chem. Glasses* 36 (1995) 211.
- 20) J. Fu, *Phys. Chem. Glasses* 37 (1996) 84.
- 21) D. Sreenivasu, N. Narsimlu, G. S. Sastry, V. C. Mouli, *Phys. Chem. Glasses* 37 (1996) 268.
- 22) M. Mayhew, D. Hogan, K. Woods, S. Feller, M. Affatigato, *Phys. Chem. Glasses* 40 (1999) 1.
- 23) D. L. Griscom, *J. Non-Cryst. Solids* 31 (1978) 241.
- 24) S. K. Misra, S. I. Andronenko, R. R. Andronenko, L. P. Mezentseva, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 9442.
- 25) A. Yakubovskii, S. Gudenko, A. Rusakov, A. Golovashkin, S. Verkhovskii, *Physica C* 282-287 (1997) 1929.
- 26) N. Kumada, N. Kinomura, P. M. Woodward, A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* 116 (1995) 281.
- 27) 田淵弘康, 岡山大学修士学位論文 (2003).
- 28) T. Nanba, H. Tabuchi, Y. Miura, *Proc. ICG XX* (2004) P-10-011 (CD-ROM).
- 29) J. Ketterer, V. Kramer, *Neues Jb. Miner. Monat.* 1986 (1) 13.
- 30) 畑中秀郁, 岡山大学修士学位論文 (2001).
- 31) K. Terashima, T. Hashimoto, T. Uchino, S. Kim, T. Yoko, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 104 (1996) 1008.
- 32) A. Vegas, F. H. Cano, S. Garcia-Blanco, *J. Solid. Chem.* 17 (1976) 151.