

Fe₂₀3 を含むアルカリ珪酸塩ガラスの電気伝導

太田, 能生
福岡工業大学電子工学教室

安達, 充
九州大学大学院 | 三井アルミニウム工業株式会社

森永, 健次
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

柳ヶ瀬, 勉
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17536>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 3 (2), pp.109-116, 1981-12-30. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン :
権利関係 :

Fe₂O₃ を含むアルカリ珪酸塩ガラスの電気伝導

太田能生*・安達 充**
森永健次・柳ヶ瀬 勉

(昭和56年10月23日 受理)

Electrical Conductivity of Alkali-silicate Glass containing Fe₂O₃.

Yoshio Ohta*, Mitsuru Adachi**
Ken-ji Morinaga, Tsutomu Yanagase

Electrical resistivity (ρ) of Alkali-Silicate glasses has been measured to find out the behavior of Fe-ion in these glasses. ρ depends mainly upon the Fe²⁺/Fe total-ratio, and has the minimum peak. The behavior of Fe-ion at the minimum of ρ is discussed by the results of Mössbauer-spectra in terms of the oxygen-coordination number of Fe³⁺-ion.

The mechanism of electrical conductance in these glasses is assumed to be the valence electron transfer between Fe²⁺ and 6-fold oxygen Fe³⁺.

1. 緒 言

一般に酸化系電子伝導性ガラスの比抵抗値を支配する因子は遷移金属酸化物の含有量であるが、電子伝導性ガラスの伝導機構を考察する上においては、異種原子価イオンの存在比も重要な因子である。ガラス中に Fe₂O₃ で加えられた Fe は、熔融雰囲気、温度および、ガラス組成に平衡な Fe²⁺/Fe³⁺ の値を示す。Fe²⁺ は、酸素 6 配位 8 面体の中心に位置すると考えられるが、Fe³⁺ は、酸素 4 配位 4 面体（網目形成イオン）の中心と酸素 6 配位 8 面体（網目修飾イオン）の中心の双方に位置することができる¹⁾。

Fe₂O₃ を含む珪酸塩ガラスの伝導機構の解明には、異種原子価イオンの存在比のみならず、Fe³⁺ に酸素配位数を異にするイオン種が存在するため、この問題を複雑にしている。

Hansen, Dozier らは、55 FeO-45 P₂O₅ ガラスの比抵抗と Fe²⁺/Fe total の関係を調べ Fe²⁺/Fe total = 0.5 で、比抵抗の極小値を得た²⁾³⁾。しかし Kinser らは FeO-Fe₂O₃-P₂O₅ 系 ガラスにおける比抵抗の

Fe²⁺/Fe total 依存性について調べ、Fe 量が増すにつれて、比抵抗の極小値の位置が Fe²⁺ の少ない組成から Fe²⁺ の多い組成へ移行するのを見出している⁴⁾。Fe₂O₃ 含有ガラスの場合、最も原子価交換確率が高いと見られる低原子価イオン (Fe²⁺) と高原子価イオン (Fe³⁺) の存在比が、1:1 の所では必ずしも比抵抗は最小とはなっていない。

これについては、(1) 微視的不均一構造に起因すると思われる説と、(2) Fe イオンの酸素配位数によるとの説がある。(1) については、ガラス中に伝導に関与しない遷移金属イオンを含む部分ができるためであると Kinser らは報告している⁴⁾。(2) については、伝導に寄与するのが網目形成イオンであるか網目修飾イオンであるか議論の分かれるところである。吉田らは、酸化還元平衡の実験結果と比抵抗の結果から Fe²⁺ は、酸素 4 配位も取り得るとし、伝導は Fe²⁺ 網目形成イオンと Fe³⁺ 網目形成イオンの間における原子価交換が主であるとした⁵⁾。また、宗像も Fe²⁺ と Fe³⁺ はエネルギー状態が近いことが必要であるとして、Fe²⁺ がその近傍に Fe²⁺ を引き寄せて、網目形成イオンとして働き、Fe³⁺ 網目形成イオンとの間において原子価交換は行われるとしている⁶⁾。

一方、Yudim, Tsekhomskin らは、EPR を用い

* 福岡工業大学電子工学教室

** 九州大学大学院 (現: 三井アルミニウム工業㈱)
九州大学総合理工学研究科材料開発工学専攻

て、 Fe_2O_3 含有ガラスの測定を行い、伝導には Fe^{3+} 網目修飾イオンが必要であるとしている⁷⁾。

本研究では、珪酸塩ガラス中の Fe^{2+}/Fe_{total} 比と比抵抗の関係、およびメスバウアースペクトルによる Fe イオンの酸素配位数の計算機解析の結果⁸⁾ から Fe_2O_3 を含む珪酸塩ガラスの伝導に寄与するイオン種について検討した。

2. 試料および実験

2-1. 試料

試料作成には SiO_2 として試薬特級石英砂を、アルカリ、アルカリ土類酸化物は特級試薬の炭酸塩、 Fe_2O_3 は 99.9% の特級試薬を用いた。それぞれを目的組成になるように精秤し、充分混合した後、所定温度、所定時間、空気雰囲気中で白金ルツボを用いて溶融し、ステンレス製の形に流し出し、直径 20 mm、厚さ 10 mm 程度の円板状ガラス化試料を得た。 Fe^{2+} の多い試料は、 FeO として加え、溶解時間を調節して Fe^{2+}/Fe_{total} を調節した。以上のようにして得られたガラス試料は、試料のわれを防ぐため 300°C にて 5 時間焼きなましを行い、電極面をエメリーペー

パー、ダイヤモンドペーストで研磨し、比抵抗測定用試料とした。

2-2. 実験

比抵抗の測定は、円板状試料の両面に主電極、対向電極、ガード電極を銀ペーストを用いて取り付け、エレクトロメータを用いて定電圧 (100 V 一定) で電流を測定し、室温から 200 °C までの範囲で体積抵抗の測定を行った。比抵抗の算出は、試料形状と電極形状により次式を用いて計算した。

$$\rho = \pi \cdot d^2 \cdot R / 4t \quad [Q \cdot cm]$$

ただし、 d は主電極の直径 (0.8 cm)、 t は試料の厚さ、 R は測定電流、電圧から求めた試料の抵抗値である。

Fe^{2+} 、 Fe_{total} の分析は、過マンガン酸カリ滴定法により行った。 Fe イオンの酸素配位数は、メスバウアースペクトルの計算機解析の結果を用いた⁸⁾。

3. 測定結果

3-1. 溶融条件の及ぼす影響

溶融時間、溶融温度を変えて試料を作成し、溶融条

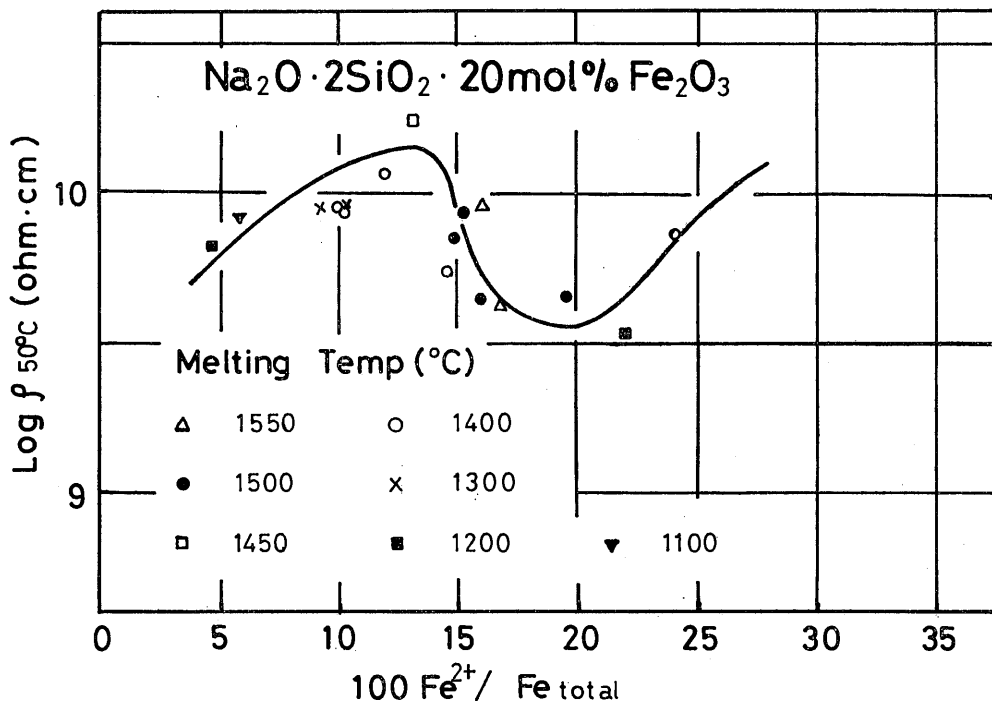


Fig. 1 Effect of molten temperature on resistivity of glasses

件の比抵抗に及ぼす影響について調べた。その結果を Fig. 1 に示す。V₂O₅ ガラス²⁾ の場合と同様に、熔融条件が変わっても比抵抗は、Fe²⁺/Fe total の値に支配され、一つの曲線で近似される。Fe²⁺ の少ない領域では、Fe²⁺/Fe total の増加と共に比抵抗は増加している。この領域は、森谷、土谷らが、Na₂O-Fe₂O₃-P₂O₅ 系ガラスのイオン伝導と電子伝導の相互作用加算性について調べた結果⁹⁾ から推定して、イオン伝導がかなりの割合で加わっていると考えられる。したがって、電子伝導が支配的であると考えられる極小値付近について、原子価交換の機構を考察する対象とした。

3-2. 比抵抗の Fe²⁺/Fe total 依存性

Li₂O · 2SiO₂ · Xmol%Fe₂O₃ 系 (X=5, 10, 15) における比抵抗の Fe²⁺/Fe total 依存性を Fig. 2 に示す。比抵抗の測定値は 50°C 一定で測定したものである。Fe₂O₃ 添加量が 5 mol%, 10 mol%, 15 mol% と増加するに伴い、比抵抗の極小値の位置は 100

Fe²⁺/Fe total が約 10% から約 25% へと Fe²⁺ の多い側へと移動している。すなわち極小値の 100 Fe²⁺/Fe total の値は Fe₂O₃ 5 mol%, 15 mol% では約 25% である。

Na₂O · 2SiO₂ · Xmol%Fe₂O₃ 系 (X=5, 10, 15, 20) における 50°C 測定での比抵抗の Fe²⁺/Fe total 依存性を、Fig. 3 に示す。この系の場合も Li 系と同様に Fe₂O₃ 量の増加に伴い比抵抗の極小値の位置は Fe²⁺ の多い組成へと移動している。その組成は Fe₂O₃ 5 mol% では 100 Fe²⁺/Fe total 12.5% 付近、10 mol% では 15% 付近、15 mol% では 17.5% 付近、20 mol% では 20% 付近である。また比抵抗の温度依存性について室温から 200°C まで測定し、求めた活性化エネルギーは極小値付近の 100 Fe²⁺/Fe total の比をもつ試料が、Li 系、Na 系とも最も小さい値を示した。このことは、比抵抗が極小値を取る Fe²⁺/Fe total において、最も原子価交換反応が行われていることを暗示している。

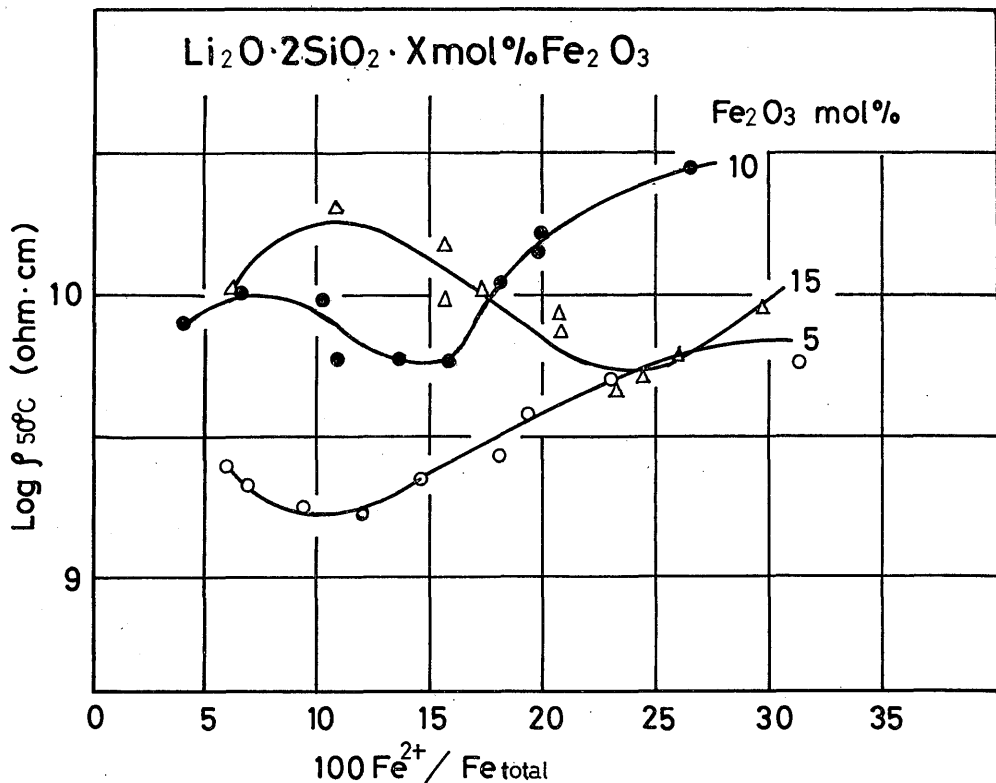


Fig. 2 Relation between resistivity and 100 Fe²⁺/Fe total in Li₂O · 2SiO₂ · Xmol% Fe₂O₃ glasses (X=5, 10, 15)

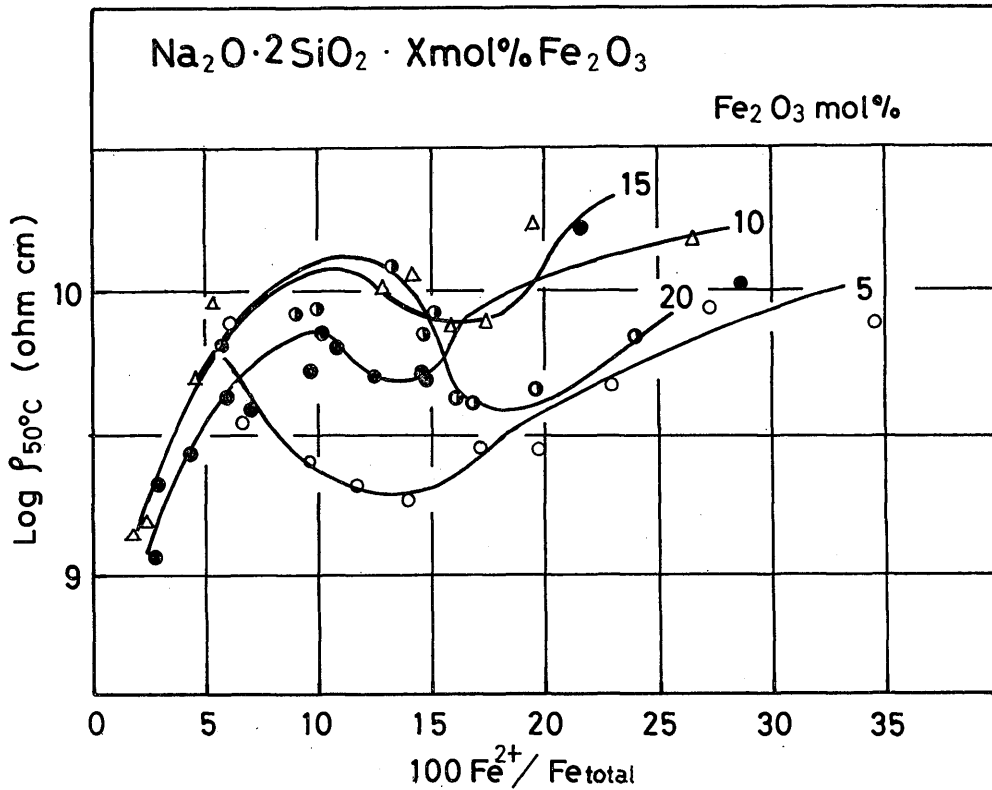


Fig. 3 Relation between resistivity and $100 \text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{\text{total}}$ in $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot X\text{mol}\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ glasses ($X=5, 10, 15, 20$)

3-3. 比抵抗と活性化エネルギー

$(\text{RO}, \text{R}_2\text{O}) \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot X\text{mol}\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系ガラスの Fe_2O_3 の添加に伴う比抵抗 (50°C の値) の変化を Fig. 4 に示す。同様の系における活性化エネルギーの Fe_2O_3 添加に伴う変化を Fig. 5 に示す。所定温度で6時間溶融し、redox 平衡に達したものを試料とした。

Fig. 5 および Fig. 6 において Fe_2O_3 量が増加すると比抵抗および活性化エネルギーは、アルカリガラスにおいては増加し、アルカリ土類ガラスにおいては逆に減少している。アルカリ土類ガラスの場合は、イオン半径が大きく2価であるため、ガラス構造と強く結びついて網目構造の隙間を占有した状態にあると考えられる。そこに Fe_2O_3 が入れば、シリカのネットワークが切断され、構造的ゆるみを生じ、アルカリ土類イオンが動き易くなり、活性化エネルギーおよび比抵抗が減少すると推定される。アルカリ土類ガラスの場合は、アルカリガラスに比べて酸素6配位8面体の

中心に位置する Fe^{3+} が多いこともシリカの切断効果が大きいと考えられる¹⁰⁾。また、Ca系, Sr系, Ba系を比較した場合、Ba系が最も比抵抗が高く、活性化エネルギーも高い。これはイオン半径の大きいものほど動きにくく、かつBa系の方がCa系に比して塩基性が強いから、 Fe^{3+} は酸素4配位4面体を形成する割合が高く、高 SiO_2 組成と同じ状態になるためであると推定される。アルカリガラスの場合も Fe_2O_3 量の増加に伴い、シリカのネットワークは切断され構造的にはゆるむが、アルカリ土類ガラスに比べて、その程度は小さいと思われる。また、アルカリ土類ガラスに比し、塩基性の強いアルカリガラスでは、 Fe^{2+} が少なく、酸素4配位4面体の中心に位置する Fe^{3+} が多いと考えられる。このため、 Fe_2O_3 の添加に伴いアルカリガラスに SiO_2 が入って、アルカリ金属酸化物が減少したのと同じ状態となり、アルカリガラスでは Fe_2O_3 の増加に伴い活性化エネルギー、比抵抗共増加すると推定される。また、アルカリガラスの場合

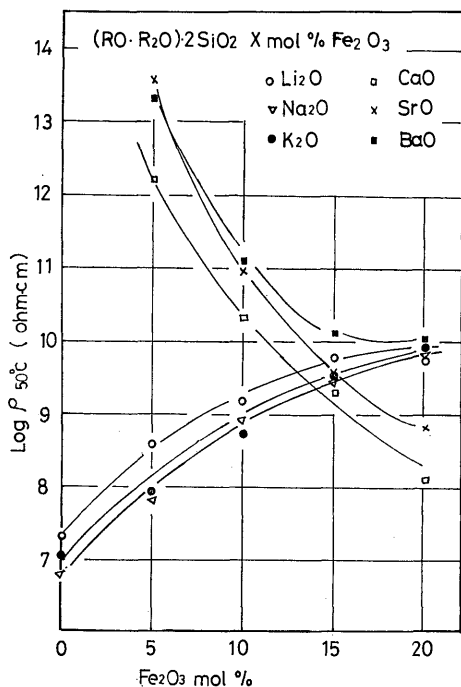


Fig. 4 Resistivity as a function of Fe₂O₃ content in (RO, R₂O) · 2SiO₂ · Xmol% Fe₂O₃ glasses

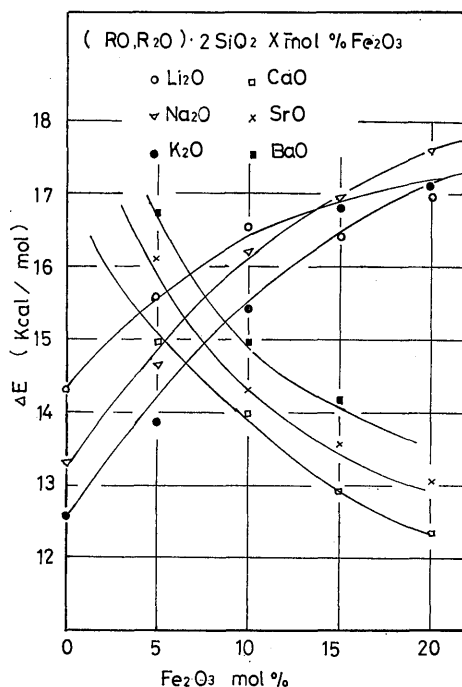


Fig. 5 Activation energy (ΔE) for resistors as a function of Fe₂O₃ content in (RO, R₂O) · 2SiO₂ · Xmol% Fe₂O₃ Glasses

Fe₂O₃ 量が多い組成では、活性化エネルギー、比抵抗の増加率が減少する。このことは、Fe₂O₃ 量の増加に伴い、酸素 4 配位の Fe³⁺ の割合が減少し、酸素 6 配位の Fe³⁺ が増加するためと推定される。

4. 考 察

Fe₂O₃ を含む珪酸塩ガラスの電子伝導は、Fe²⁺ イオンと Fe³⁺ イオンが共存し、Fe イオンが高濃度であるときは、Fe²⁺-O-Fe³⁺ のイオン対が形成され、電子伝導が起るとされている。すなわち、Fe²⁺-O-Fe³⁺ ⇌ Fe³⁺-O-Fe²⁺ により表わされる酸素を介した原子価交換により、電子の移動が起き、電界下では電子伝導として観測される。この様な伝導の場合、原子価交換確率が最大になると考えられる低原子価イオン/高原子価イオン = 1 の組成で、比抵抗は極小値を示さずである。しかし、Fe イオンを含むガラスでは、Fe²⁺/Fe³⁺ = 1 の組成では、比抵抗は極小値を示さない。この原因は、Fe イオンの形態、すなわち異なった酸素配位数をもつ Fe イオンの存在により説明されてきたが^{5)~7)}、伝導に寄与する Fe イオンの種類に

ついて結論は出されていない。

酸素酸塩ガラス中の Fe イオンの形態については、多くの研究が報告されている⁸⁾¹⁰⁾¹²⁾¹⁴⁾。Fe²⁺ イオンは、そのイオン半径から推定して、酸素 6 配位 8 面体の中心に位置し、網目修飾イオンとして存在するものと考えられる⁸⁾¹²⁾。Fe²⁺ イオンが酸素 4 配位 4 面体の中心に位置し、網目形成イオンとして存在する報告もあるが、高 SiO₂ (約 70 mol% SiO₂ 以上)、低 FeO の組成域であり、本研究範囲内では Fe²⁺ イオンは網目修飾イオンとして Fe²⁺ 陽イオンの形態で存在すると思われる。

一方、Fe³⁺ イオンは、そのイオン半径から両性酸化物として挙動し⁸⁾¹²⁾、酸素 4 配位 4 面体の中心に位置する Fe³⁺ イオン (以下 Fe³⁺ (4) と記す。) と酸素 6 配位 8 面体の中心に位置する Fe³⁺ イオン (以下 Fe³⁺ (6) と記す。) の双方の形態をとる。すなわち、酸素酸塩ガラス中の Fe イオンの種類は、Fe²⁺ 陽イオン、Fe³⁺ (4)、Fe³⁺ (6) の三種類と考えられる。著者らは先にメスパウアー・スペクトルの測定からこ

Table 1 Ratio of Fe³⁺(4) to Fe³⁺(6) from Mössbauer spectra of Fe³⁺

Fe ₂ O ₃ -content mol%	Fe ³⁺ (6)/Fe ³⁺ (4)			
	5	10	15	20
Na ₂ O·SiO ₂ glasses	0.07	0.16	0.17	0.32
Na ₂ O·2SiO ₂ glasses	0.12	0.27	0.28	0.35

の三種類の Fe イオンの分布を測定し報告した⁸⁾. これらの結果をもとに, Fe イオンを含む珪酸塩ガラスの電子伝導機構を考察する.

4-1. Fe³⁺(4)/Fe³⁺(6) を支配する因子

著者らは先に珪酸塩ガラス中の Fe のメスバウアー・スペクトルの計算機解析から Fe²⁺ 陽イオン, Fe³⁺(4), Fe³⁺(6) の分布を求め報告した⁸⁾¹¹⁾. その結果, Fe³⁺(4) と Fe³⁺(6) の割合を支配する因子は (1) Fe₂O₃ の含有量 (添加量), (2) Fe₂O₃ が添加された系の塩基度であると結論した. すなわち, Fe₂O₃ 添加量が多くなると Fe³⁺(6) の割合が多くなり, 系の塩基度が高くなると Fe³⁺(4) の割合が多くなると考えられる. その結果の一例を表に示した.

Table 1 に, Na₂O·SiO₂, Na₂O·2SiO₂ ガラス中の Fe³⁺(4) と Fe³⁺(6) の割合と Fe₂O₃ 添加量の関係を示した. 表から明らかなように, 両系とも Fe³⁺(6) の割合が増加している. **Table 2** に Li₂O·2SiO₂, Na₂O·2SiO₂, K₂O·2SiO₂ ガラス中の Fe³⁺(4) と Fe³⁺(6) の割合と Li₂O, Na₂O, K₂O の種類による変化を示した. Li⁺, Na⁺, K⁺ の酸素-イオン間引力 (oxygen-ion attraction)¹³⁾ から Li₂O < Na₂O < K₂O の順に塩基性が強くなると考えられる. 表から Fe₂O₃ が添加された系の塩基性が強くなると, Fe³⁺(4) の割合が増加する.

4-2. 比抵抗の変化と Fe イオン種の関係

Fig. 2, Fig. 3 に示したように, Fe₂O₃ が添加量が

Table 2 Ratio of Fe³⁺(4) to Fe³⁺(6) calculated from the minimum value of resistivity

Fe ₂ O ₃ (mol%)	$\frac{Fe^{2+}}{Fe\ total}$ (%)	$\frac{Fe^{3+}(6)}{Fe\ total}$ (%)	$\frac{Fe^{3+}(4)}{Fe\ total}$ (%)	$\frac{Fe^{3+}(6)}{Fe^{3+}(4)}$
5	12.5	12.5	75.0	0.17
10	15.0	15.0	70.0	0.21
15	17.5	17.5	65.0	0.27
20	20.0	20.0	60.0	0.33

Table 3 Ratio of Fe³⁺(4) to Fe³⁺(6) from Mössbauer spectra of Fe³⁺

15 mol% Fe ₂ O ₃		
Fe ³⁺ (6)/Fe ³⁺ (4)		
Li ₂ O·2SiO ₂	Na ₂ O·2SiO ₂	K ₂ O·2SiO ₂
0.31	0.28	0.11

増加すると, 比抵抗の極小値を示す Fe²⁺/Fe total の値は大きくなる. また, 極小値を示した Fe²⁺/Fe total の値をもつ試料の活性化エネルギーは最も小さな値であった. このことから, 比抵抗が極小値を示す Fe²⁺/Fe total において, 原子価交換が最も起っていると考えられる.

伝導に関与する低原子価イオンは Fe²⁺ 陽イオンであるが, 高原子価イオンの種類については, 議論が多い⁵⁾⁹⁾¹²⁾. しかし, 4-1. で示したように, Fe₂O₃ 添加量の増加により Fe³⁺(6) が増加し, Fe²⁺/Fe total の値が高い組成へと比抵抗の極小値が移行することから, 著者らは, Fe²⁺ ⇌ Fe³⁺(6) の原子価交換による伝導と考える. 伝導が Fe²⁺ と Fe³⁺(6) の間の原子価交換により行なわれていると仮定すると, 比抵抗の極小値では Fe²⁺/Fe³⁺(6) = 1 である. この仮定に基づき, Na₂O·SiO₂·Xmol%Fe₂O₃ 系ガラスの比抵抗の極小値から, Fe²⁺ イオン, Fe³⁺(4), Fe³⁺(6) の割合を求め, **Table 3** に示した. 表に示したように, 上記の仮定から求めた Fe³⁺(4)/Fe³⁺(6) の Fe₂O₃ 添加量による変化は, **Table 1** に示したメスバウアー・スペクトルの解析結果とほぼ一致している. すなわち伝導は, Fe²⁺ ⇌ Fe³⁺(6) の間で行われていると考えられる.

Fig. 6 に R₂O·2SiO₂·15 mol%Fe₂O₃ 系ガラス (R=Li, Na, K) の比抵抗の Fe²⁺/Fe total による変化を示した. 図から明らかなように, アルカリ金

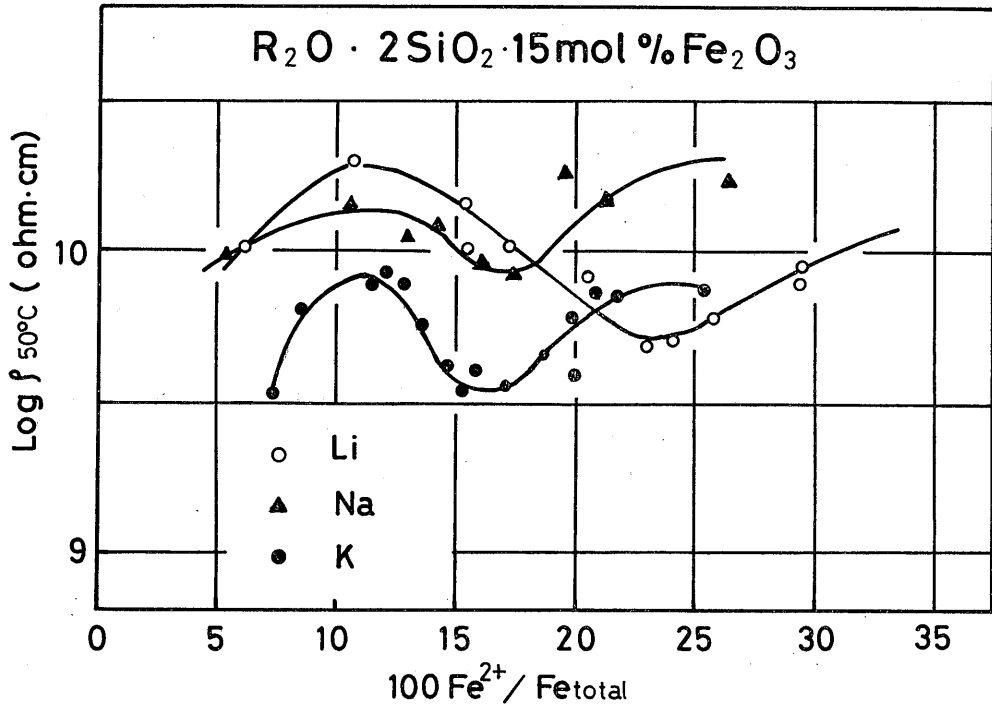


Fig. 6 Relation between resistivity and $100 \text{ Fe}^{2+} / \text{Fe total}$ in $\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 15\text{mol}\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ glasses. ($\text{R}_2\text{O} = \text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$)

Table 4 Ratio of $\text{Fe}^{3+}(4)$ to $\text{Fe}^{3+}(6)$ calculated from the minimum value of resistivity
15 mol% Fe_2O_3

Fe_2O_3 (mol%)	$\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe total}}$ (%)	$\frac{\text{Fe}^{3+}(6)}{\text{Fe total}}$ (%)	$\frac{\text{Fe}^{3+}(4)}{\text{Fe total}}$ (%)	$\frac{\text{Fe}^{3+}(6)}{\text{Fe}^{3+}(4)}$
$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	25.0	25.0	50.0	0.50
$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	17.5	17.5	65.0	0.21
$\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	16.5	16.5	67.0	0.20

属酸化物の種類により、比抵抗の極小値を示す $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe total}$ の位置が変化している。Li系では、 $100 \text{ Fe}^{2+} / \text{Fe total}$ が25%付近に極小値が存在し、Na系では17.5%、K系では、16.5%に存在している。前述した仮定から、Fig. 6の極小値で $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}(6) = 1$ とし、 $\text{Fe}^{3+}(4)$ と $\text{Fe}^{3+}(6)$ の存在割合を計算した。その結果をTable 4に示す。表から明らかなように、塩基性が強くなる $\text{Li}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$ の順に、 $\text{Fe}^{3+}(4)$ の割合が増加し、 $\text{Fe}^{3+}(6)$ が増加している。この結果は、メスbauer・スペクトルから求めた $\text{Fe}^{3+}(4)$ と $\text{Fe}^{3+}(6)$ の存在割合の変化とよく一致し

ている。

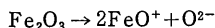
以上により、前述したように、 Fe_2O_3 を含む珪酸塩ガラスの電子伝導は、 $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(6)$ の間での原子価交換により行われていると考えられる。

4-3. $\text{Fe}^{3+}(6)$ の形態について

伝導に関与すると考えた $\text{Fe}^{3+}(6)$ の形態を、メスbauer・スペクトルから測定されるアイソマー・シフト (δ mm/sec.) の変化から考察する。Walkerらが報告¹³⁾ しているように δ は、Feの3d電子軌道への4s電子の混在率を反映し、 $\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$ の結合性を推定できる。

先に測定した結果から $\text{Fe}^{3+}(4)$ の δ (ニトロプルシッド・ナトリウム基準) は, $0.40 \sim 0.45 \text{ mm/sec.}$ で, $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ の結合は共有結合性が強く, 酸素錯陰イオンを形成していると考えられる. 一方, 珪酸塩ガラスでの $\text{Fe}^{3+}(6)$ の δ は, $0.63 \sim 0.65 \text{ mm/sec.}$ CaO 系ガラスでのそれは, 0.73 mm/sec. であり, 同じ $\text{Fe}^{3+}(6)$ でもその δ の間には, 0.1 mm/sec. の差があり, 状態に差があるものと推定してきた.

すなわち, $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系の $\text{Fe}^{3+}(6)$ は δ が大きく, $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 結合はイオン結合的で, Fe^{3+} 陽イオンとして存在し, 他方, 本実験における珪酸ガラスの $\text{Fe}^{3+}(6)$ は δ はやや小さく, $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$ 結合は, Fe^{3+} 陽イオンより共有結合性が強くなっていると考え, 次式の様な不完全な解離で FeO^+ として存在していると考えられる.



他の研究者も FeO^+ の存在を推定しており, また, 著者らの酸素酸塩ガラス中の $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ redox 平衡式の研究¹⁴⁾¹⁵⁾ から FeO^+ の存在を推定しており, 本実験での $\text{Fe}^{3+}(6)$ も FeO^+ と考えられる.

以上のように, Fe_2O_3 を含むアルカリ珪酸塩ガラスの電子伝導は, $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(6)$ の原子価交換により行われ, $\text{Fe}^{3+}(6)$ の形態は, FeO^+ であると考えられる.

5. 結 言

$\text{R}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Xmol} \% \text{Fe}_2\text{O}_3$ ガラスの比抵抗を測定し次の結論を得た.

(1) 熔融条件の違いは Fe^{2+} と Fe^{3+} の割合を変えただけであり, 比抵抗は Fe^{2+} と Fe^{3+} の比に依存している.

(2) Fe_2O_3 量の増加に伴い, 比抵抗の極小値の位置は Fe^{2+} の多い組成へ移行し, また R_2O の種類による変化は, K_2O , Na_2O , Li_2O , と塩基度が低くなるにつれ, Fe^{2+} の多い組成へと移行した.

(3) 比抵抗の極小値の移行とメスバウアー・スペクトルによる Fe^{3+} イオンの酸素配位数の解析結果から, 電子伝導に寄与するイオン種は Fe^{2+} と $\text{Fe}^{3+}(6)$ であると推定され, $\text{Fe}^{3+}(6)$ の形態は FeO^+ と考えられる.

参 考 文 献

- 1) 森永健次・杉之原幸夫・柳ヶ瀬勉: 日本金属学会誌, 39 (1975), 1312.
- 2) A. W. Dozier, L. K. Wilson, E. J. Friebel and D. L. Kinser; J. Am. Ceram. Soc., 55 (1972) 373.
- 3) K. W. Hansen; J. Electr. Chem. Soc., 112 (1965), 994.
- 4) J. G. Vaughan and D. L. Kinser; J. Am. Ceram. Soc., 58 (1975), 326.
- 5) 吉田哲郎・新井一正・橋本忠浩・岡田有次: 窯業協会誌, 81 (1973), 139.
- 6) 宗像元介: 電気試験所研究報告, 638 (1963), 95.
- 7) G. O. Karapetyan, V. A. Tsekhomskin and D. M. Yudim; Elect. Proper. Struc. Glass, 4 (1970), 139.
- 8) 森永健次・杉之原幸夫・柳ヶ瀬勉: 日本金属学会誌, 40 (1976), 480.
- 9) 土谷敏雄・森谷太郎: 窯業協会誌, 82 (1974), 147.
- 10) 森永健次・杉之原幸夫・柳ヶ瀬勉: 日本金属学会誌, 40 (1976), 775.
- 11) 中村政俊・前田直俊・森永健次: 九大工学集報, 46 (1973), 538., 電気学会論文誌 A, 96 (1976), 333.
- 12) C. R. Kurkjian, E. S. Sigety; Phys. Chem. Glasses, 9 (1968), 73.
G. H. Frishat; Glastech. Ber., 42 (1969), 182, ibid. 44 (1971), 173.
C. H. P. Lupis; Trans. Met. Soc., AIME., (1972), 2093.
- 13) L. R. Walker, G. K. Wertheim; Phys. Rev. Letters. 6 (1961), 98.
- 14) T. A. Sergeera; Stah', 4 (1951), 169.
- 15) 角田成夫・森永健次・柳ヶ瀬勉: 日本金属学会誌, 投稿中.