

東京大学博士学位論文

タングステンブロンズのソフト化学的合成と
電気物性に関する研究

指導教官 工藤徹一教授

東京大学大学院工学系研究科
応用化学専攻 37175

露本 伊佐男

～ 目次 ～

第1章	序論	7
1.1	ソフト化学の沿革	8
1.2	ソフト化学の研究例	9
1.3	過酸化ポリ酸塩を前駆体とした研究例	12
1.4	本研究の目的と意義	16
1.5	本論文の構成	17
第1章の参考文献		18
第2章	タングステンブロンズのソフト化学的合成	19
2.1	緒言	20
2.2	過酸化ポリタングステン酸の合成とその構造	21
2.3	前駆体の調製	24
2.3.1	過酸化ポリタングステン酸カリウム塩の合成	24
2.3.2	過酸化ポリタングステン酸ルビジウム塩の合成	26
2.4	タングステンブロンズの合成	27
2.4.1	過酸化ポリタングステン酸カリウム塩を前駆体に用いた場合	27
2.4.2	過酸化ポリタングステン酸ルビジウム塩を前駆体に用いた場合	33
2.5	第2章の結論	34
第2章の参考文献		35
第3章		
新規手法で合成したタングステンブロンズのキャラクタリゼーション		37
3.1	緒言	38
3.2	ICP 発光分析による K/W 比の決定	39
3.2.1	はじめに	39

3. 2. 2 実験	40
3. 2. 3 結果と考察	40
3. 3 結晶構造の Rietveld 解析による精密化	42
3. 3. 1 はじめに	42
3. 3. 2 実験	48
3. 3. 3 結果と考察	48
3. 4 SEM による観察	51
3. 4. 1 はじめに	51
3. 4. 2 実験	51
3. 4. 3 結果と考察	54
3. 5 表面積測定	55
3. 5. 1 はじめに	55
3. 5. 2 実験	55
3. 5. 3 結果と考察	56
3. 6 XPS による分析	57
3. 6. 1 はじめに	57
3. 6. 2 実験	57
3. 6. 3 結果と考察	58
3. 7 その他のキャラクタリゼーション	64
3. 7. 1 密度測定	64
3. 7. 2 融点測定	64
3. 8 第 3 章の結論	65
第 3 章の参考文献	66
 第 4 章 新規手法で合成したタンゲステンブロンズの抵抗率の感湿特性	69
4. 1 緒言	70
4. 2 水蒸気による抵抗率変化	70
4. 2. 1 はじめに	70

4. 2. 2	測定方法	71
4. 2. 3	抵抗率の感湿特性	75
4. 3	水の吸着特性と熱力学的考察	91
4. 3. 1	はじめに	91
4. 3. 2	測定方法	91
4. 3. 3	実験結果と熱力学的考察	93
4. 4	複素インピーダンスプロットによる考察	113
4. 4. 1	はじめに	113
4. 4. 2	測定方法	113
4. 4. 3	実験結果と導電機構の考察	116
4. 5	粉末 XRD スペクトルによる考察	121
4. 5. 1	はじめに	121
4. 5. 2	測定方法	121
4. 5. 3	水の吸着に伴う粉末 XRD スペクトルの変化	124
4. 6	IR による分析	125
4. 6. 1	実験	125
4. 6. 2	結果と考察	128
4. 7	水の吸着に伴う体積変化	129
4. 7. 1	実験	129
4. 7. 2	結果と考察	129
4. 8	感湿メカニズムについて	131
4. 8. 1	従来のタングステンブロンズの電気物性	131
4. 8. 2	タングステン酸化物の水和水に関する概説	133
4. 8. 3	タングステン複合酸化物の超格子に関する概説	137
4. 8. 4	感湿メカニズムの考察 ～層状構造モデル～	140
4. 9	第 4 章の結論	145
	第 4 章の参考文献	147

第5章 湿度センサへの応用の可能性と問題点	149
5.1 緒言	150
5.2 湿度センサとしての応用	150
5.2.1 湿度センサとしての性能評価	150
5.2.2 高温動作型の湿度センサとしての可能性	151
5.3 水蒸気検知器としての応用	152
5.4 新しい作動原理の化学センサの提案	154
5.5 第5章の結論	155
第5章の参考文献	156
 第6章 総括	 157
 あしがき	 164
 業績リスト	 168
 謝辞	 170

第 1 章

序論

第 1 章

本章では、本研究の背景となるソフト化学について概説する。ソフト化学の研究例について紹介した後、本研究の意義及び目的について述べる。

1.1 ソフト化学の沿革

1970 年代半ばより、固体化学分野でソフト化学 (Soft Chemistry) が脚光を浴びてきている。ソフト化学は、均質な前駆体 (precursor) を原料に用いることによって、従来よりも低温のマイルドな条件下で合成することを特徴としており、従来の高温での固相反応法などでは合成できなかった新規物質の合成を可能とするものである。低温での準安定相は高温では別の物質に変化してしまうため、ソフト化学的合成法で初めて合成可能となった。

「ソフト化学」の名称は 1970 年代、あるフランスの学会で Rouxel と Livage によって提案されたのが始まりであるとされている [1]。以降、低温プロセスによる新規物質の合成が広く行われるようになり、最近では固体化学の国際学会でこの名を冠したセッションが開かれるまでになっている。ソフト化学は英語では "soft chemistry"、フランス語では "chimie douce" と呼ばれるが、ソフト化学の概念の発祥地がフランスであり、研究の大部分がフランスで行われてきたため、"chimie douce" の語も英語圏の関連研究者の間で日常的に使われるようである。

従来の高温での固相反応法を主体とする方法をハード化学 (Hard Chemistry) と呼ぶとすれば、1970 年代以降ハード化学とソフト化学は相補的に発展し、今日に至ったと言える。例えば、本研究で取り上げるタングステン複合酸化物について見てみると、電気伝導率測定用の単結晶合成には従来の固相反応法が使われてきている [2] が、新規物質の合成目的では従来法では出尽くした感があるためソフト化学的方法がとられてきている [3][4]。このように、それぞれの利点を生かした目的にそれぞれの合成法が利用されているのである。

1.2 ソフト化学の研究例

材料には大きく分けて構造材料と機能材料があるが、ソフト化学の目指すところは機能材料の開発である。ソフト化学による機能材料の開発には大きく分けて二つの方向性がある。一つは新規な方法で新規な構造をもつ物質を合成し、その物性評価を行う場合。もう一つは、従来の方法によるものと同様のものを、より簡単な別の合成経路で合成することに意義を見いだす場合である。後者の場合では、一見従来と同様のものでありながら、合成経路の違いのために新規物性を発現する場合もある。例えば、電池の電極材料などには合成経路が異なるだけで、著しく性能の違うものが多く報告されている。

ソフト化学的合成法はマイルドな条件での合成を特徴とし、合成経路には様々な化学反応が考えられる [5]-[7]。例えば、前駆体分解、非晶質塩の結晶化、水熱合成、インターカレーション/デインターカレーション、脱水、加水分解、イオン交換、酸化還元などである。このように多岐にわたるソフト化学の例を全て述べることは困難なので、これらの中からいくつかの例について紹介する。

1979 年、Gerand らは新規な酸化タングステン三分の一水和物 ($\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$) を前駆体として用い、 400°C という比較的低温で熱分解を行うことにより、六方晶構造 (hexagonal) の三酸化タングステン (WO_3) を合成した (Fig.1-1)[8]。この構造は六員環の中に何も入っていない構造をしており、高温では不安定な準安定相である。この物質は、従来の酸化タングステン一水和物 ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) を原料にする方法では合成不可能であった。酸化タングステン一水和物 ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) の熱分解では、最終的な安定相の ReO_3 型結晶構造の WO_3 しか得られなかったのである。生成物の骨格に近い前駆体を用いて、topochemical な反応を進行させることによって、初めてこの物質は合成可能となった。Gerand らはこれを機に、新規な WO_3 - MoO_3 系の準安定相について系統的にまとめあげた [9]。以降、これらの化合物について電気化学的あるいは化学的インターカレーショ

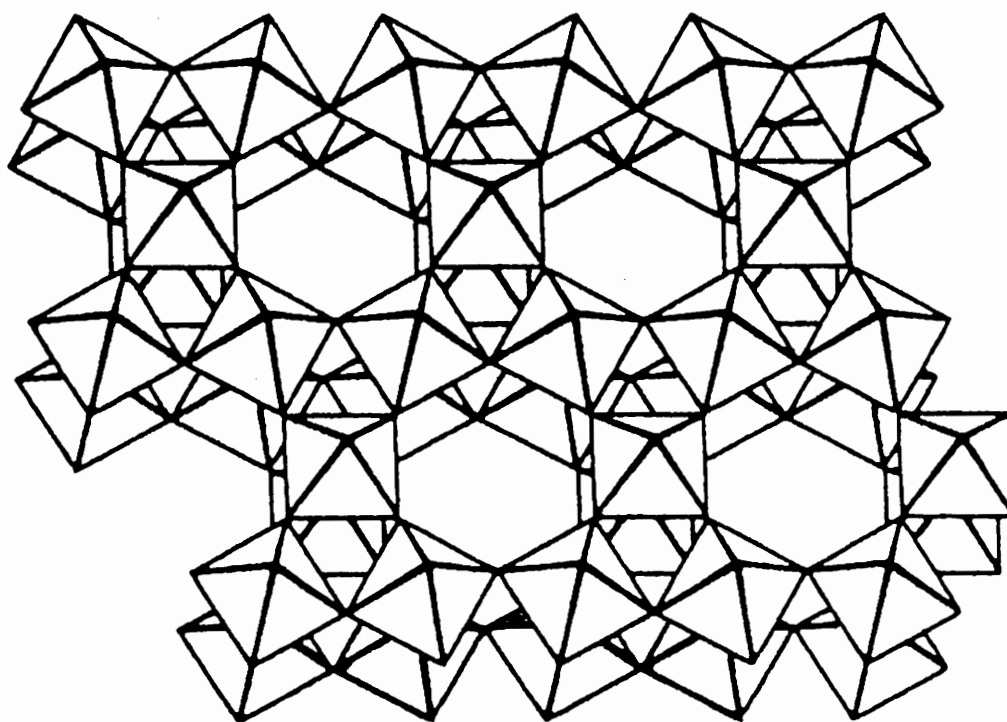


Fig. 1-1 Structure of hexagonal WO_3 showing the one-dimensional tunnels running along the c-axis [8].

ンの研究が広く行われるようになった。Gerand らのソフト化学への貢献度は非常に大きいと言える。

1970 年代から始まったゾル - ゲル法もソフト化学の好例である [10][11]。この方法では、まず金属アルコキシドにアルコールや水を加えた溶液中で反応を進行させ、ゾルを経由してゲルを合成する。このゲル粉末の成型体を、600 °C 前後でホットプレスすることにより、ガラスディスクを作ることができる。同様のガラスディスクの調製には従来、1600 °C という高温で融解させる方法がとられていたので、このように著しい低温で作られたことは、当時の専門家に強い衝撃を与えた。高温で固相反応を進行させると不純物の混入や特定成分の蒸発などの不都合が起きる可能性があるが、このように低温で合成すれば、そのようなことはなく純粋で均一な組成のガラスをつくることができる。

従来の固相反応法で新規物質を合成した報告が多く見られるのは 1970 年代までである。それ以降は、従来の合成手法では新規物質が出尽くした感があるために、ソフト化学的手法に比重が移ってきている。実際、近年報告される新規な構造の物質、あるいは新規な物性をもつ物質はそのほとんどがソフト化学的手法で合成されたものである。

1.3 過酸化ポリ酸塩を前駆体とした研究例

我々の研究室では、5 族、6 族の金属粉末 (V, Nb, Ta, Mo, W) を過酸化水素水に作用させたときに得られる過酸化ポリ酸を原料として用いたソフト化学的合成法により様々な物質を合成してきた。その研究例について以下に紹介する。

1992 年、大井らは過酸化ポリタングステン酸を原料に用いることにより、Gerand らと同じ六方晶 WO_3 (hexagonal WO_3) を従来よりも簡便な方法で合成することに成功した [12]。Gerand らの水熱合成法を始めとするそれ以前の方法では、合成時に特別な雰囲気や実験操作が必要とされる上、反応時間も数日から二週間という長時間を要していたが、大井らの手法では特別な装置を必要とせず、大気雰囲気下で簡便に短時間で行えるという大きな特色を有している。この合成法の概要について以下に説明する (Fig. 1-2)。

金属タングステン粉末に過酸化水素水を作用させると過酸化ポリタングステン酸水溶液が得られる [13]。この水溶液に水酸化アンモニウム (NH_4OH) を含む水溶液を混合した後、pH などを制御すると、過酸化ポリタングステン酸アンモニウム塩が沈殿する。この塩を前駆体として 400°C の空气中で焼成すると、目的の六方晶 WO_3 が得られる。この六方晶 WO_3 は六角形のトンネル構造を有しているため、トンネル内に金属イオンなどをインターカレートすることができ、電池の正極材料としての応用も期待できる。

1993 年、大井らは過酸化ポリタングステン酸セシウム塩を前駆体として用いる方法により、パイロクロア (pyrochlore) 構造 (Fig.1-3) のセシウムタングステンブロンズを初めて合成することに成功した [14]。過酸化ポリタングステン酸水溶液に臭化セシウム水溶液を Cs/W 比が 2 になるように混合し、Cs/W 比が 0.48 の前駆体を沈殿させる。その前駆体を 700°C の水素雰囲気中で焼成することにより、新規なパイロクロア (pyrochlore) 構造のセシウムタングステ

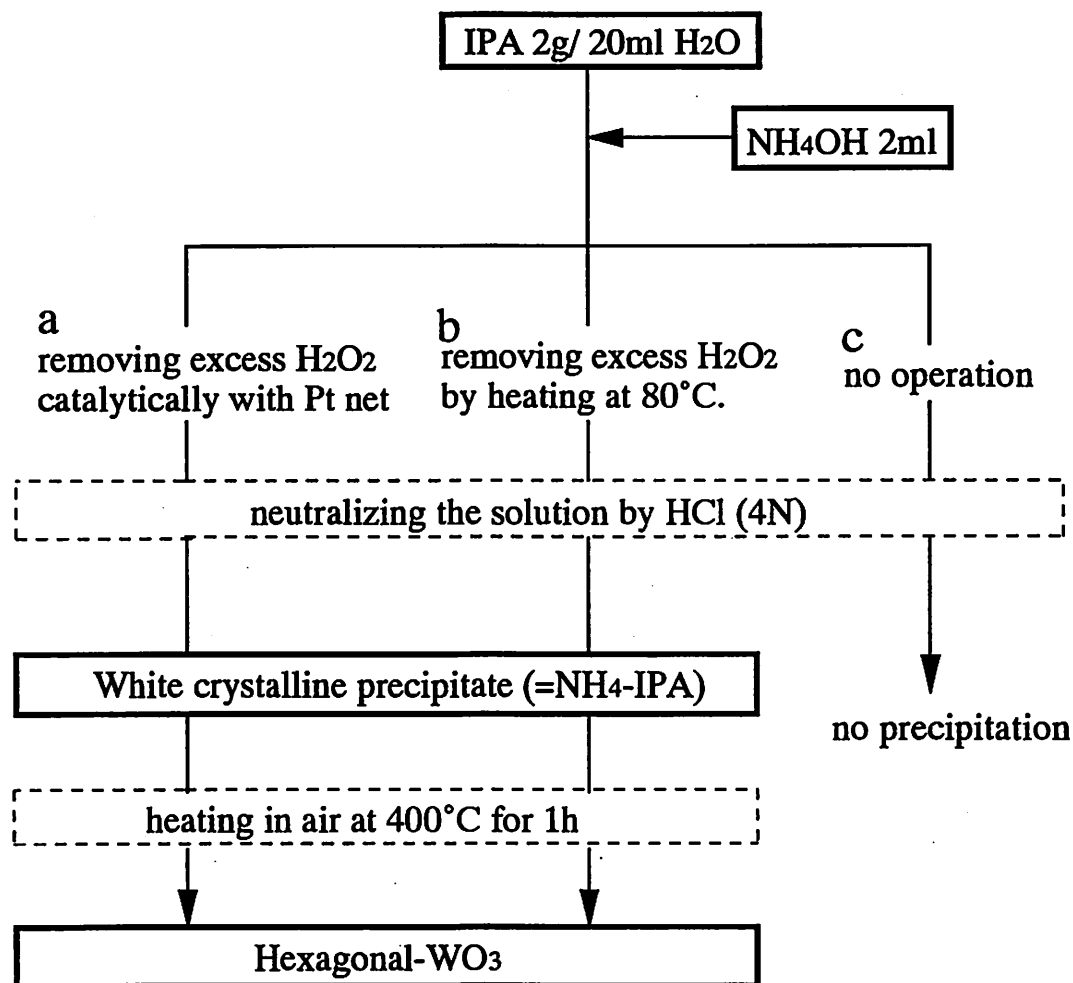


Fig. 1-2 New synthetic procedure of hexagonal WO_3 derived from IPA (peroxo-polytungstic acid) by Oi *et al.* [5]

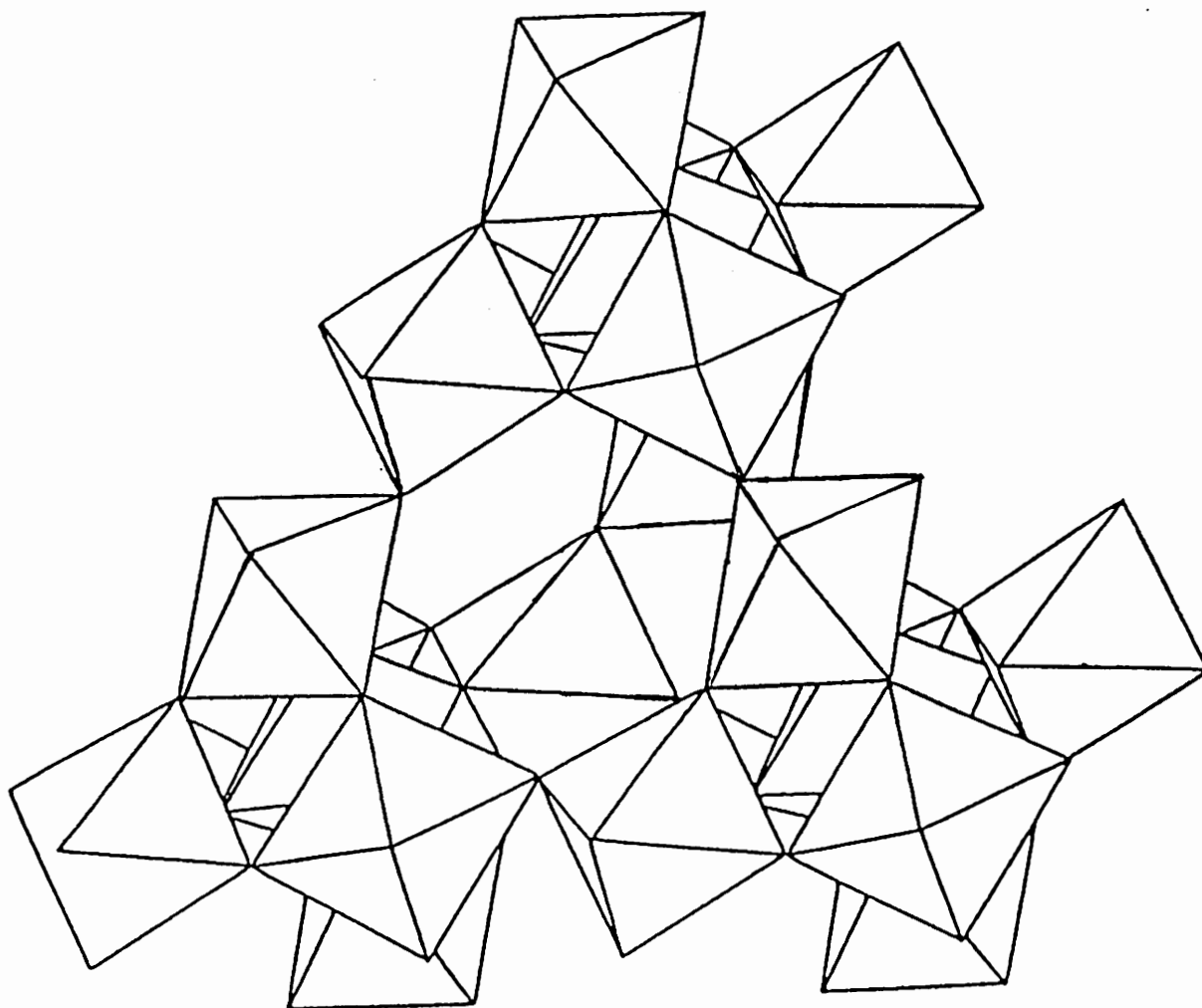


Fig. 1-3 Schematic view of pyrochlore structure. An octahedron corresponds to WO_6 . These octahedra are linked with one another by sharing their corners, forming six-membered ring. Alkali ions are located in the hexagonal tunnel.

ンブロンズが得られた。

驚いたことに、この報告の一ヶ月後、同じジャーナル (Journal of Solid State Chemistry) で Bell 研究所の Cava らが同一のパイロクロア (pyrochlore) 構造のセシウムタングステンブロンズの合成を報告した [15]。Cava らは Cs_2WO_4 , WO_2 , WO_3 の混合体の固相反応により合成しており、生成物には金属タングステンの不純物相が含まれている。一般に、固相反応に用いられる原料を、ソフト化学的合成法で用いるマイルドな条件で焼成したときは、未反応の原料が残ったり、不純物相が生成物に混じったりすることが多い。低温での生成物の均一性 (ここでは不純物を含まないの意) が良好なのはソフト化学的手法の特徴である。

1. 4 本研究の目的と意義

本研究は上に述べてきたようなソフト化学の研究の流れの中に位置づけることができる。我々の研究室では過酸化ポリタングステン酸塩を前駆体として空気雰囲気中で焼成し、導かれる物質の構造と物性を評価していた。空気雰囲気中で焼成した場合はタングステンが完全酸化状態の6価となるため、電気伝導性は期待できない。そこで、本研究ではソフト化学的手法で合成した物質の電気的物性を評価することを目的とし、前駆体を還元雰囲気中で焼成することに着目した。還元雰囲気中で焼成すれば、タングステンが5価と6価の混合原子価状態となるため、電子伝導性の発現を期待することができる。また、ソフト化学的合成法によるものの特有の欠陥構造のため、新規な電気的物性の発現も期待することができる。

これらを念頭におき、過酸化ポリタングステン酸アルカリ金属塩を様々な条件で焼成し、様々な結晶構造を有する複合酸化物を合成していたところ、この新規な方法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズの抵抗率が湿潤雰囲気下で著しく上昇していることを発見した。湿潤雰囲気中で抵抗率が減少する例は多く報告されているが、増加する例の報告は見当たらない。また、抵抗率の増加も3桁以上と従来の湿度センサのメカニズムでは説明できないものであった。

本研究の目的は、この現象のメカニズムの解明と湿度センサへの応用の検討である。この現象のメカニズムには、従来法よりも低温のマイルドな条件で合成したことに由来する欠陥構造が深く関わっていると考えられる。

従来法によるものにはない、ソフト化学的合成法によるものの特有の電気特性を見いだしたことや、従来の湿度センサとは全く違うメカニズムの感湿特性を見いだしたことで本研究の意義は大きいと考えている。

1.5 本論文の構成

本論文の題目は「タングステンブロンズのソフト化学的合成と電気物性に関する研究」である。本論文の構成について以下に示す。

第1章は序論であり、ソフト化学の沿革および概念について概説した後、ソフト化学における代表的な研究例や過酸化ポリ酸塩を前駆体として用いた研究例について述べた。また、その中で本研究の学術上の意義について述べた。

第2章では、タングステンブロンズの新規なソフト化学的合成法について述べ、従来の固相反応法との比較を行った。

第3章では、新規手法で合成したタングステンブロンズについてキャラクターゼーションを行った結果について述べた。従来の固相反応法によるタングステンブロンズと比較し、基本的性質における相違点を明らかにした。

第4章では、新規手法で合成したタングステンブロンズの抵抗率の感湿特性について述べた。水蒸気による抵抗率変化の挙動について述べた後、抵抗率変化のメカニズムについて様々な手法で分析し、考察を行った結果について述べた。

第5章では、湿度センサへの応用の可能性と問題点について述べた。特に、従来の湿度センサにない利点について、詳しく述べた。

第6章は総括であり、本研究を要約し、得られた研究成果をまとめた上で、今後の展望について述べた。

第 1 章 参考文献

- [1] M. Figlarz, *Chimica Scripta*, **28**, 3 (1988).
- [2] L. H. Cadwell, R.C. Morris and W. G. Moulton, *Phys. Rev. B*, **23**, 2219 (1981).
- [3] K. P. Reis, A. Ramanan and M. S. Whittingham, *J. Solid State Chem.*, **96**, 31 (1992).
- [4] A. Driouiche, F. Abraham, M. Touboul and M. Figlarz, *Mat. Res. Bull.*, **26**, 901 (1991).
- [5] M. Figlarz, *Chemica Scripta*, **28**, 3 (1988).
- [6] M. Figlarz, B. Gerand, A. Delahaye-Vidal, B. Dumont, A. Coucou and F. Fievet, *Solid State Ionics*, **43**, 143 (1990).
- [7] M. S. Whittingham, Jing-Dong Guo, Rongji Chen, T. Chirayil, G. Janauer and P. Zavalij, *Solid State Ionics*, **75**, 257 (1995).
- [8] B. Gerand, G. Nowogrocki, J. Guenot and M. Figlarz, *J. Solid State Chem.*, **29**, 429 (1979).
- [9] M. Figlarz, *Prog. Solid State Chem.*, **19**, 1 (1989).
- [10] 作花济夫, 化学, **44**, 597 (1989).
- [11] C. D. Chandler, C. Roger and M. J. Hampden-Smith, *Chem. Rev.*, **93**, 1205 (1993).
- [12] J. Oi, A. Kishimoto and T. Kudo, *J. Solid State Chem.*, **96**, 13 (1992).
- [13] T. Kudo, *Nature*, **312**, 537 (1984).
- [14] J. Oi, A. Kishimoto and T. Kudo, *J. Solid State Chem.*, **103**, 176 (1993).
- [15] R. J. Cava, R. S. Roth, T. Siegrist, B. Hessen, J. J. Krajewski and W. F. Peck, Jr., *J. Solid State Chem.*, **103**, 359 (1993).

第 2 章

タングステンブロンズの ソフト化学的合成

本章では、タングステンブロンズの新規なソフト化学的合成法について述べ、従来の固相反応法との比較を行う。

2.1 緒言

タングステンブロンズ (M_xWO_3) は非常に古くから知られる物質で、1950 年代の文献に既に hexagonal 構造のカリウムタングステンブロンズ (K_xWO_3) の結晶構造の報告が見られる [1][2]。タングステンブロンズはタングステンの原子価が 5 価と 6 価の混合原子価状態にあるため、金属光沢を有し、金属的な電気伝導性を有している。ブロンズの名で呼ばれるのはその金属光沢所以である。タングステンブロンズの合成法としては、金属酸化物などを化学量論比で混合し、850 ~ 1000 °C 前後の真空封管中で焼成する方法がよく知られている [3]。本研究では、過酸化ポリタングステン酸塩を原料に用いることにより、従来よりも低温 (500 °C ~ 700 °C) でタングステンブロンズを合成することに成功した。均質な前駆体を原料にすることにより、低温合成が可能になったものと考えられる。本章ではこの合成法について詳しく述べる。

タングステンブロンズでは、タングステン原子が一部 5 価に還元された状態となっている。これを「還元体」と呼ぶことにすれば、タングステン原子がすべて 6 価の完全酸化状態となった「酸化体」もよく知られている。この「酸化体」はタングステートと呼ばれ、タングステンブロンズと同様の結晶構造を有することで知られている。タングステンブロンズが 1950 年代以前から知られていたのに対して、タングステートは比較的歴史が浅く、1967 年の Deschanvres らによる報告が初めてである [4]。Hussain らは、タングステンブロンズとタングステートとの結晶構造の類似性に着目し、両者の間の相変化についての研究を報告している [5]。本研究では、タングステンブロンズの合成法を検討する過程で、この「酸化体」のタングステートも合成されたので併せて報告する。

タングステートのソフト化学的合成については他の研究グループが多く報告している [6][7][8] が、タングステンブロンズのソフト化学的合成の報告はほとんどなく、筆者らの報告の前後に、何件か見られるだけである [9]。

2.2 過酸化ポリタングステン酸の合成とその構造

本研究で用いる前駆体の調製には、過酸化ポリタングステン酸が出発原料となる。本節ではその過酸化ポリタングステン酸の合成法について述べる。

タングステン粉末 (三津和化学薬品, 粒径 $1.2 \mu\text{m}$, 純度 99.9%) 11.03g を 2 l ~ 3 l の大きさのビーカーに入れ、そこに 15% 過酸化水素水溶液 70ml を混合する。数十秒後に激しく酸素の泡を出しながら反応し、2 ~ 3 分後に沈静化する。この反応の際、激しく発熱するので、ビーカーの底をあらかじめ水につけておいたり、激しく発泡しているときに純水を少量注入したりして、過熱を防ぐ。過酸化ポリタングステン酸は熱に弱いので、この過程で冷却の工夫を行わないと、 70°C 以上にまで温度が上昇し過酸化ポリタングステン酸が分解してしまう。過酸化ポリタングステン酸が分解してしまうと、酸化タングステン二水和物 ($\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) の黄色沈殿が生成する。

反応終了後、数十分静置した後、白金黒付き白金網を用いて、水溶液中に過剰に存在する過酸化水素を触媒的に分解除去する。この際、分解しすぎると、タングステン原子に配位している過酸化水素分子まで分解してしまい、過酸化ポリタングステン酸水溶液の分解を招くことになる。

過酸化水素の分解による酸素の発泡がほぼおさまった段階で、白金黒付き白金網を取り出し、孔径 $0.1 \mu\text{m}$ の濾紙を用いて吸引濾過し、未溶物を除去する。そうすると、黄色透明な強酸性水溶液 ($\text{pH} < 1$) が得られる。この水溶液の状態

ではやや不安定で長期間の保存はできない。長期間、水溶液の状態で放置すると、過酸化ポリタングステン酸の分解を招くことになってしまう。

この水溶液を約 30℃でロータリーエヴァポレーターを用いて、減圧蒸留すると、黄色ガラス状固体の過酸化ポリタングステン酸が得られる。これは一種の固体酸であり、



で表されることがわかっている [10]。

ポリタングステン酸には莫大な種類のもものが報告されている [11]。ペロキソ基を有する過酸化ポリタングステン酸に限ってみても、その種類は非常に多い [12]。上述の方法で合成された過酸化ポリタングステン酸は、1984年に工藤らによって報告された新規なものである [13]。この過酸化ポリタングステン酸は非晶質として得られるため、正確な構造決定は困難であるが、1991年難波らによって報告されたモデルが最も確かであると考えられている。難波らは X 線動径分布関数 (RDF) により、Fig. 2-1 に示すような



で表されるポリアニオン構造を有していると解析した [14]。この構造では、 WO_6 八面体だけでなく、 WO_6 八面体の酸素原子の一部がペロキソ基に置換された $\text{WO}_5(\text{O}_2)$ 擬八面体も構成単位となっている。このポリアニオンは、 $\text{WO}_5(\text{O}_2)$ 擬八面体が頂点を共有する形で形成した六員環を、 WO_6 八面体が稜を共有する形で形成した三員環で上下から挟み込んだ形となっている。

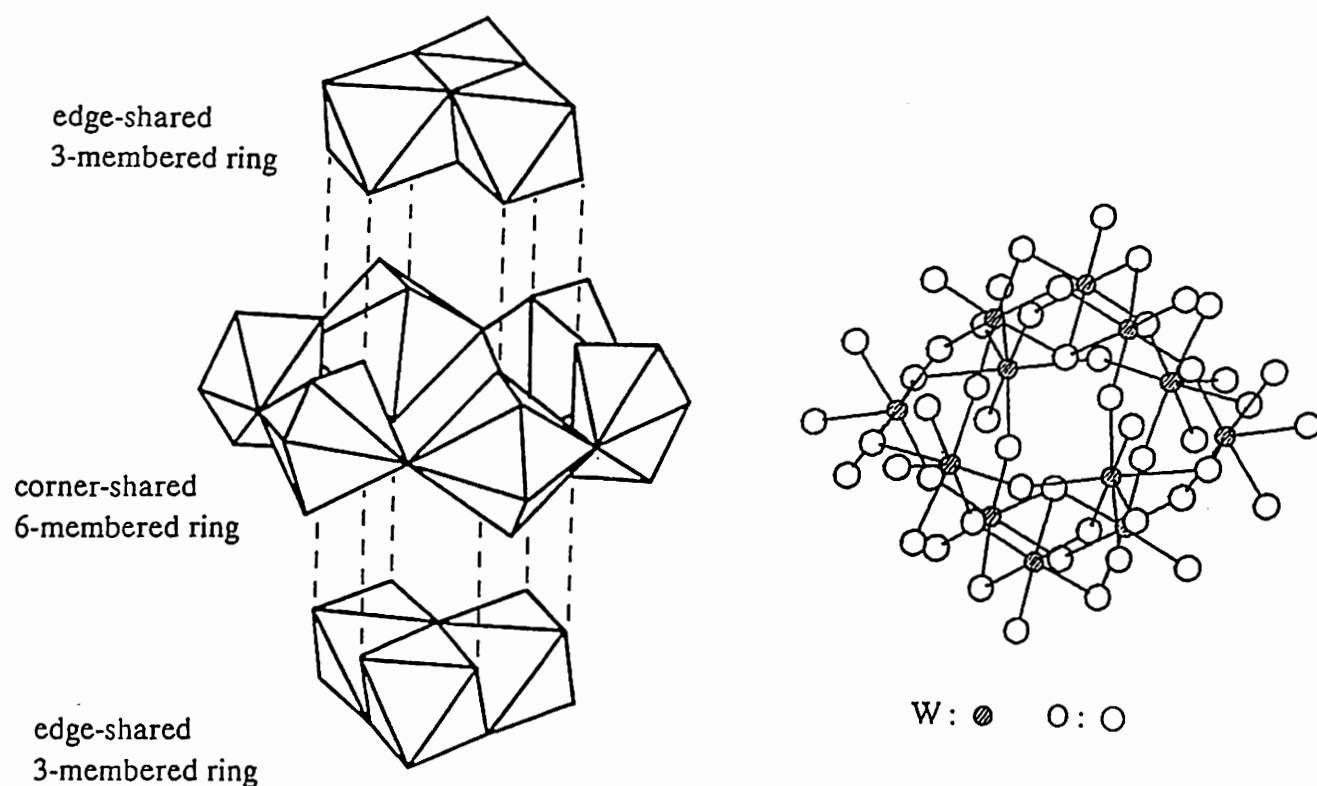


Fig. 2-1 Structure model of peroxo-polytungstic acid (IPA) anion by Nanba *et al.* [14]

2.3 前駆体の調製

本研究では合成時の前駆体として過酸化ポリタングステン酸塩を用いている。本節では過酸化ポリタングステン酸塩の合成法について述べる。

2.3.1 過酸化ポリタングステン酸カリウム塩の合成

過酸化ポリタングステン酸カリウム塩の合成方法を以下に示す。

2.2 で述べた方法で過酸化ポリタングステン酸を合成し、タングステンに対するモル濃度で 0.6mol/l となる過酸化ポリタングステン酸水溶液を 50ml 調製する。この水溶液に、同じ 0.6mol/l の濃度の臭化カリウム (KBr) 水溶液 50ml を混合する。ほぼ混合と同時に淡黄色の過酸化ポリタングステン酸カリウム塩の沈殿が生じる。一昼夜静置した後、孔径 0.2 μ m のセルロース濾紙で濾過する。濾過後、沈殿を 70 ~ 80 $^{\circ}$ C で乾燥させ、メノウ製の乳鉢で十分に粉碎し所望の前駆体、過酸化ポリタングステン酸カリウム塩を得る。

二つの水溶液を混合するときは臭化カリウム水溶液をスターラーで攪拌しているところに、過酸化ポリタングステン酸水溶液をすばやく注ぎ込むようにする。生成する沈殿が混合時の K/W 比によって異なるものになる可能性がある。混合途中に一時的に K/W 比の異なる状態になるのを最小限にするためである。臭化カリウム水溶液に過酸化ポリタングステン酸水溶液を注入すれば、一時的に W に対して K 過剰の状態を経由することになる。逆に、過酸化ポリタングステン酸水溶液に臭化カリウムを注入すれば、K に対して W 過剰の状態を経由することになる。過酸化ポリタングステン酸水溶液は K イオンが少量混じったときには、酸化タングステン二水和物 ($\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) の沈殿が共沈することもあるので、前者の混合手順をとる方がよいと考えた。また、混合時には臭化物イオンとペロキソ基との副反応も進行し、臭化物イオンがペロキ

ソ基で酸化されて臭素が発生する。この副反応の影響については別の研究がある [15]。

沈殿は水溶液の混合とほぼ同時に生じるが、そのまま一昼夜静置する必要がある。混合直後に孔径 $0.2 \mu\text{m}$ の濾紙で濾過すると、沈殿の一部が濾紙を通過してしまうのである。混合直後には極めて小さい粒子が沈殿し、一昼夜静置することで、沈殿のクラスターが成長し、濾紙で濾過できるようになると考えられる。

粉末 X 線回折の結果から、過酸化ポリタングステン酸カリウム塩は非晶質であることがわかっている。赤外スペクトルの測定結果からは、指紋領域が過酸化ポリタングステン酸と類似していることから、基本構造は過酸化ポリタングステン酸と同様であると考えられている [16][17]。カリウムイオンと過酸化ポリタングステン酸イオンが反応して塩を形成する際に、過酸化ポリタングステン酸の基本的なアニオン構造は保持されていることになる。

ICP 発光分析を用いて、この過酸化ポリタングステン酸カリウム塩中の K/W 比を求めた結果、0.3 となった。溶液混合時の K/W 比が 1 であるにも関わらず、沈殿中の K/W 比が 0.3 となったことは、沈殿時に複雑な溶液反応が進行していることを示唆している。沈殿の上澄み液には、相当量のカリウムとタングステンが残っていることがわかっており、上澄み液と沈殿の平衡関係は別の研究テーマとして興味深いものとなるであろう。

また、上の合成法では臭化カリウム水溶液を用いた例を示したが、硝酸カリウムや塩化カリウム水溶液を用いても、同様の過酸化ポリタングステン酸カリウム塩が生成し、前駆体としての性質は臭化カリウム水溶液を用いた場合と変わらないことがわかっている。

2. 3. 2 過酸化ポリタングステン酸ルビジウム塩の合成

2. 3. 1 で述べた過酸化ポリタングステン酸カリウム塩と同様の合成手順で過酸化ポリタングステン酸ルビジウム塩も合成できる。以下に過酸化ポリタングステン酸ルビジウム塩の合成法について示す。

2. 2 で述べた方法で過酸化ポリタングステン酸を合成し、タングステンに対するモル濃度で 0.6mol/l となる過酸化ポリタングステン酸水溶液を 50ml 調製する。この水溶液に、同じ 0.6mol/l の濃度の臭化ルビジウム (RbBr) 水溶液 50ml を混合する。ほぼ混合と同時に淡黄色の過酸化ポリタングステン酸ルビジウム塩の沈殿が生じる。一昼夜静置した後、孔径 0.2 μ m のセルロース濾紙で濾過する。濾過後、沈殿を 70 ~ 80 $^{\circ}$ C で乾燥させ、メノウ製の乳鉢で十分に粉砕し所望の前駆体、過酸化ポリタングステン酸ルビジウム塩を得る。

粉末 X 線回折の結果から、過酸化ポリタングステン酸ルビジウム塩も非晶質であることがわかっている。赤外スペクトルの測定結果からは、指紋領域が過酸化ポリタングステン酸と類似していることから、基本構造は過酸化ポリタングステン酸と同様であると考えられている。ルビジウムイオンと過酸化ポリタングステン酸イオンが反応して塩を形成する際に、過酸化ポリタングステン酸の基本的なアニオン構造は保持されているということである。

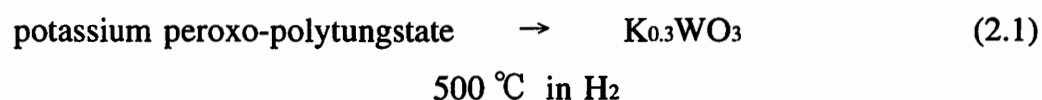
2.4 タングステンブロンズの合成

2.3 で述べた方法で合成した前駆体を 500 °C ~ 700 °C の還元雰囲気中で焼成すると結晶化し、結晶性のタングステンブロンズが生成する (Fig. 2-2)。ここでは、導かれるタングステンブロンズを中心に報告する。

2.4.1 過酸化ポリタングステン酸カリウム塩を前駆体に用いた場合

過酸化ポリタングステン酸カリウム塩を前駆体として様々な条件で焼成した結果、様々なタングステン複合酸化物が導かれた。その結果を Table 2-1 に示す。

過酸化ポリタングステン酸カリウム塩を水素雰囲気 (H_2 10%, N_2 90%) の下、500 °C で 1 時間焼成すると、濃青色のヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズが単相で生成した。



粉末 XRD 測定を行った結果、Magneli らが 1951 年に報告しているもの [1] や、Pye らが 1979 年に報告しているもの [3] と同様の結晶構造を有していた。Magneli らや Pye らの報告は、前駆体を用いたソフト化学的手法ではなく、固相反応法によって合成したブロンズに関するものである。従来の固相反応法では、化学量論比の K_2WO_4 , WO_3 , W を混合し、真空ガラス封管中 850 °C で 72 時間焼成するという方法がとられている。

本研究でのソフト化学的手法を、従来の固相反応法と比較するため、従来法の原料をソフト化学的手法のマイルドな条件で焼成するとどうなるかを調べた。Pye らの方法に従って、 $\text{K}_{0.3}\text{WO}_3$ の組成となる化学量論比の K_2WO_4 , WO_3 , W の混合物を調製し、500 °C の水素雰囲気 (H_2 10%, N_2 90%) で焼成した。

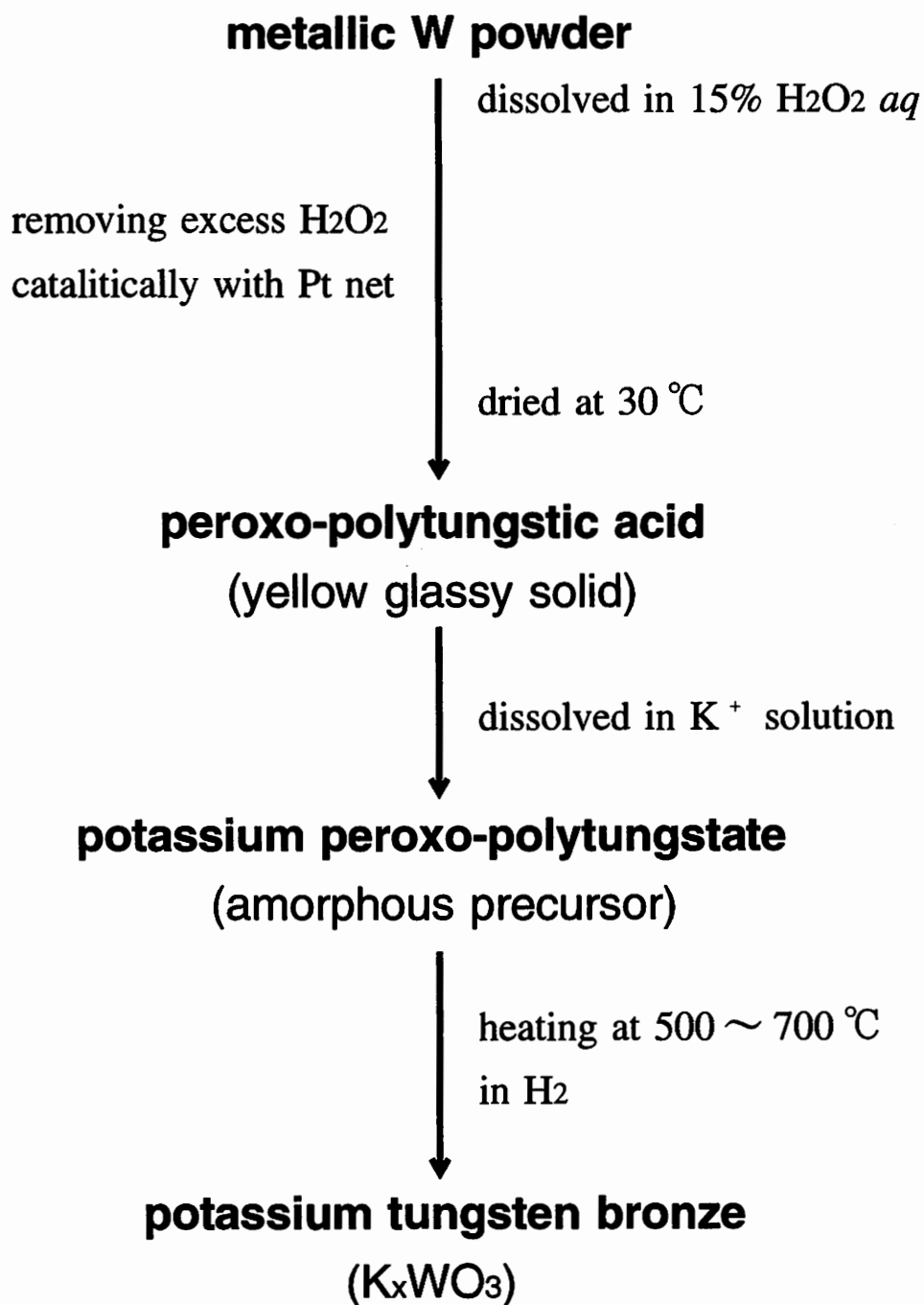


Fig. 2-2 Synthetic procedure of tungsten bronze by new soft-chemical method.

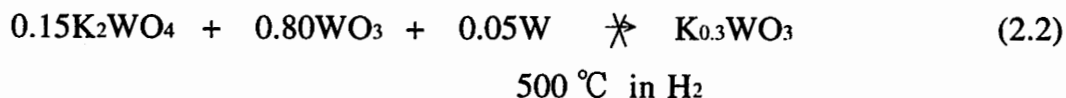
Table 2-1 Compounds synthesized by heating potassium peroxo-polytungstate (amorphous precursor).

heating conditions (N ₂ balance)			products
500 °C	O ₂	20%	HPT
	H ₂	10%	HTB
	H ₂	10%	HTB
700 °C	O ₂	20%	HPT
	H ₂	10%	HTB + TTB + W
	H ₂ 10%, H ₂ O 2%		HTB + TTB
	H ₂ 98%, H ₂ O 2%		TTB + W
800 °C	H ₂ O 2%		HPT
	H ₂ 10%, H ₂ O 2%		HTB + TTB
	H ₂ 98%, H ₂ O 2%		K₂WO₄ + W

HTB = potassium hexagonal tungsten bronze (K_xWO₃, x=0.3)

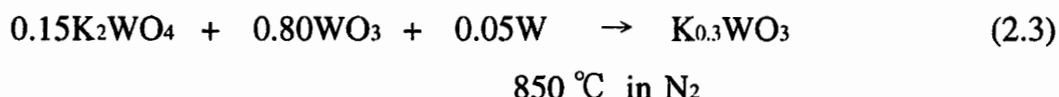
TTB = potassium tetragonal tungsten bronze (K_xWO₃, x=0.57)

HPT = potassium hexagonal tungstate (K_xW_{1-x/6}O₃, x=0.3)



生成物の粉末 XRD を測定したところ、生成物には未反応の原料が多く残っていた。ヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズも一部生成していたが、500 °C では固相反応の進行は困難だったようである。

同様の原料 (K_2WO_4 , WO_3 , W の化学量論比混合物) を用いて、850 °C の不活性雰囲気 (N_2 100%) で 4 時間焼成したところ、ヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズが純度よく生成した。



従来の報告は真空中での合成例が多かったので、850 °C の窒素雰囲気中でヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズが得られたことは意外であった。原料に用いた W パウダーの粒子が過酸化水素との反応に用いる細かいものであったことや、たまたま窒素ガスの純度がよく酸素分圧が低かったので、固相反応がうまくいったものと考えられる。この試料は後で述べる物性評価で、ソフト化学的手法による新規なヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズとの比較のため用いている。

過酸化ポリタングステン酸カリウム塩を 700 °C の水素雰囲気 (H_2 10%, N_2 90%) で焼成するとヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズ (K-HTB) とテトラゴナルカリウムタングステンブロンズ (K-TTB) と金属タングステンの混合物が生成する。K-TTB は赤紫色の結晶粒子で、化学式は $\text{K}_{0.57}\text{WO}_3$ で知られている。K-HTB は化学式が $\text{K}_{0.3}\text{WO}_3$ であるから、高温で K-HTB が K-TTB と金属タングステンに不均化したと考えることもできる。光学顕微鏡で観察したところ、結晶粒子は数十 μm の大きさまで成長していた。

700 °Cの水素雰囲気 (H₂ 10%, N₂ 90%) で焼成した場合は上のように金属タングステンが析出したが、水蒸気を雰囲気に混ぜることによって、還元力を弱めて焼成したところ、金属タングステンは析出しなくなった。水素雰囲気 (H₂ 8%, H₂O 2%, N₂ 90%) で過酸化ポリタングステン酸カリウム塩を焼成したところ、生成物はヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズ (K-HTB) とテトラゴナルカリウムタングステンブロンズ (K-TTB) の混合物となった。一般に、K-TTB は K-HTB よりも K/W 比の大きい組成をもつ。同じ前駆体を用いて、500 °Cでは K-HTB の単相、700 °Cでは K-HTB と K-TTB の二相が得られていることを考えると、500 °Cで得られた K-HTB ではカリウムリッチな相が粒界に存在している可能性がある。この相が700 °Cになると、K-HTB の結晶粒子と反応して、K-TTB に変化するのである。この考え方は後で述べる抵抗率変化のモデルにも関わってくる。

過酸化ポリタングステン酸カリウム塩を 500 °C～700 °Cの空気雰囲気で焼成すると淡黄色のヘキサゴナルカリウムタングステートが生成する。これはヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズを酸化状態にしたもので、ブロンズと同様の骨格構造を有し、ブロンズにくらべて酸素の多い構造をもつ。この過剰の酸素の存在位置については諸説があり、様々なモデルが提唱されている [9][18]。

タングステートとタングステンブロンズは過剰酸素以外は結晶構造が同じで、両者間は骨格構造を保ったまま、可逆的に酸化還元される (Fig. 2-3)。この酸化還元反応が過剰酸素の出入りだけで説明のつく topochemical な反応なのか、大幅な結晶構造の再編 (reconstruction) を伴う反応なのかは非常に興味深いところである。このことについて Hussain らは、酸化還元反応を光学顕微鏡で観察し、結晶構造の再編を伴っていると主張している [5]。酸化時に酸素同位体を使い、還元時に放出される水分子を MS スペクトルで調べる実験により明らかにすることを筆者らは考えている。これはまた別の研究テーマとなるだろう。

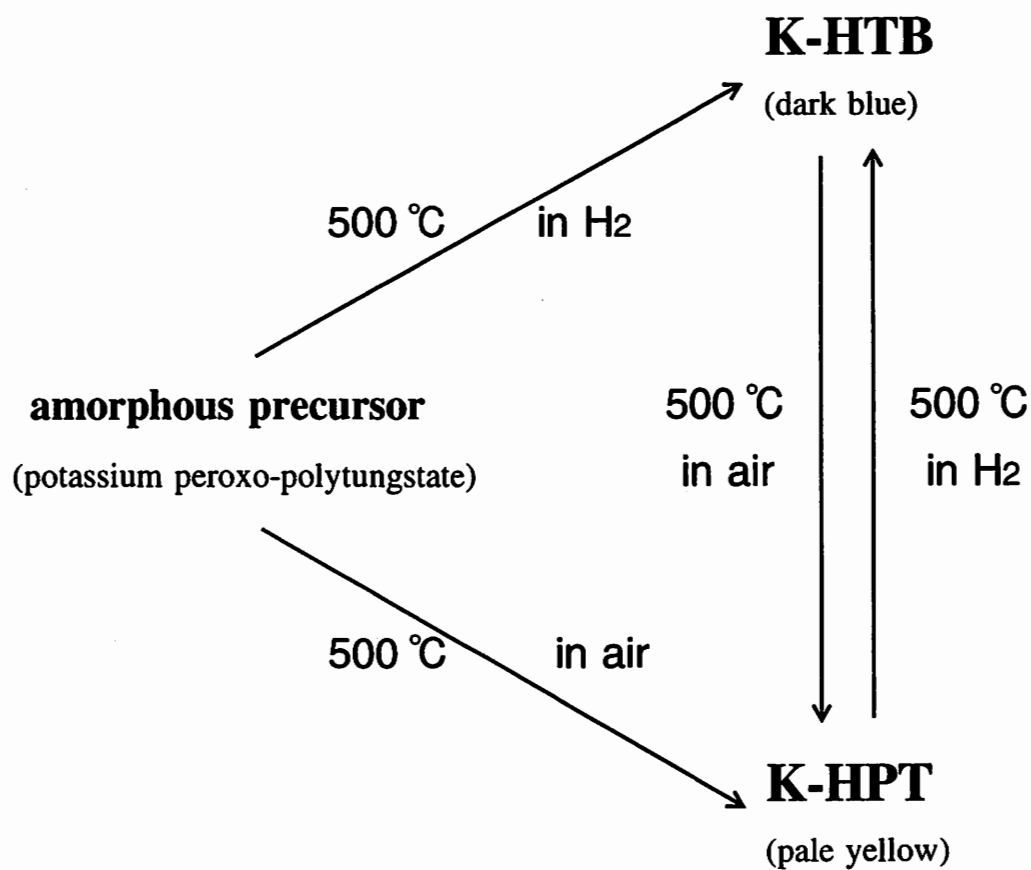


Fig. 2-3 Redox reaction between potassium hexagonal tungsten bronze (**K-HTB**, K_xWO_3 , reduced form) and potassium hexagonal tungstate (**K-HPT**, $K_xW_{1-x/6}O_3$ or $K_xWO_{3+x/2}$, oxidized form). Redox reaction occurs reversibly between these two phase keeping their crystal structures.

2. 4. 2 過酸化ポリタングステン酸ルビジウム塩を前駆体に用いた場合

過酸化ポリタングステン酸ルビジウム塩を 500 °C ～ 600 °C の水素雰囲気 (H_2 10%, N_2 90%) で焼成すると、ヘキサゴナルルビジウムタングステンブロンズ (Rb-HTB) が単相で得られる。これは従来の固相反応法で合成されていたものと同様の結晶構造を有している [19]。

過酸化ポリタングステン酸ルビジウム塩を 500 °C ～ 700 °C の空気雰囲気で焼成すると、ヘキサゴナルルビジウムタングステートが得られる。これも従来報告されていたものと同様の結晶構造を有する。

ヘキサゴナルルビジウムタングステンブロンズ、ヘキサゴナルルビジウムタングステートは、それぞれヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズ、ヘキサゴナルカリウムタングステートと同様の結晶構造を有しており、イオン半径の違いによる格子定数の違いが若干見られるだけである。

2.5 第 2 章の結論

ヘキサゴナルタングステンブロンズは新規なソフト化学的手法により、次のように合成できることがわかった。過酸化水素水に金属タングステン粉末を作用させると激しく発泡して溶解し、過酸化ポリタングステン酸水溶液が得られる。この溶液にアルカリ金属イオンを含む水溶液を混合すると、非晶質の過酸化ポリタングステン酸アルカリ金属塩が沈殿する。この非晶質の塩を 500 °C の水素雰囲気で焼成すると、ヘキサゴナルタングステンブロンズが生成する。ヘキサゴナルタングステンブロンズは従来、1000 °C 近くの高温での固相反応法により合成されていたが、均質な過酸化ポリタングステン酸塩を調製し前駆体として用いることにより、従来法よりも著しく低温の 500 °C で合成することが可能になった。また、同様の前駆体を用いて、焼成条件を変えることにより、テトラゴナルタングステンブロンズなど、別の相も合成できることがわかった。

第2章 参考文献

- [1] A. Magneli and B. Blomberg, *Acta Chem. Scand.*, **5**, 372 (1951).
- [2] A. Magneli, *Acta Chem. Scand.*, **7**, 315 (1953).
- [3] M. F. Pye and P. G. Dickens, *Mat. Res. Bull.*, **14**, 1397 (1979).
- [4] A. Deschanvres, G. Desgardin, B. Raveau and J. C. Thomazeau, *Bull. Soc. Chim. France*, **12**, 4537 (1967).
- [5] A. Hussain, L. Kihlborg and A. Klug, *J. Solid State Chem.*, **25**, 189 (1978).
- [6] Jing-Dong Guo, K. P. Reis and M. S. Whittingham, *Solid State Ionics*, **53-56**, 305 (1992).
- [7] K. P. Reis, A. Ramanan and M. S. Whittingham, *J. Solid State Chem.*, **96**, 31 (1992).
- [8] A. Driouiche, F. Abraham, M. Touboul and M. Figlarz, *Mat. Res. Bull.*, **26**, 901 (1991).
- [9] K. P. Reis, E. Prince and M. S. Whittingham, *Chem. Mater.*, **4**, 307 (1992).
- [10] T. Kudo, H. Okamoto, K. Matsumoto and Y. Sasaki, *Inorg. Chim. Acta*, **L27**, 111 (1986).
- [11] M. T. Pope, *"Heteropoly and Isopoly Oxometalates"*, Springer Verlag (1983).
- [12] M. H. Dickman and M. T. Pope, *Chem. Rev.*, **94**, 569 (1994).
- [13] T. Kudo, *Nature*, **312**, 537 (1984)
- [14] T. Nanba, S. Takano, I. Yasui and T. Kudo, *J. Solid State Chem.*, **90**, 47 (1991).
- [15] 宮崎英敏, 東京理科大学卒業論文 (平成5年度)
- [16] 大井潤子, 岸本昭, 工藤徹一, 日本化学会誌, **10**, 1296 (1991).
- [17] T. Kudo, J. Oi, A. Kishimoto and M. Hiratani, *Mat. Res. Bull.*, **26**, 779 (1991).
- [18] P. Goodman, *Acta Cryst.*, **B32**, 3280 (1976).
- [19] A. J. Bevolo, H. R. Shanks, P. H. Sidles and G. C. Danielson, *Phys. Rev. B*, **9**, 3220 (1974).

第3章

新規手法で合成したタングステンブロンズの キャラクターゼーション

第 3 章

本章では、新規なソフト化学的方法で合成したタングステンブロンズのキャラクター化について、従来のタングステンブロンズと比較しながら述べる。

3.1 緒言

タングステンブロンズやタングステートなどタングステン複合酸化物に関する研究は 1970 年代に集中的に行われ、従来法で合成されたものの構造解析や物性評価などは 1980 年頃までにはほぼ一段落している。その後、1980 年代後半から新規なソフト化学的方法で合成したものの報告が徐々に見られることになる。

タングステンブロンズ (M_xWO_3 ; $M=H, Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Ba, Sr, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Cu, Ag$ etc.) は金属光沢を有し、金属的な電子伝導性を示すことから、古くから電気物性の研究対象となってきた。1975 年には、ヘキサゴナルルビジウムタングステンブロンズ (Rb_xWO_3) の超伝導状態への転移温度が、酸でエッチング処理することにより、7.7K まで上昇するという報告が見られる [1]。この理由は定かではないが、合成経路の違いによる新規物性の発現を示唆する好例である。本研究では合成経路の違いによる新規物性の発現を期待して、タングステンブロンズを低温合成法で合成した。本研究の場合、低温合成に由来する格子欠陥が新規物性発現に深く関わることになると考えられる。

本章では、既に報告されているタングステンブロンズについてまとめながら、新規な方法で合成したタングステンブロンズについて考察していくことにする。新規なソフト化学的手法で合成されたタングステンブロンズの内、低温で単相で得られたのは、ヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズとヘキサゴナルルビジウムタングステンブロンズの 2 種である。本研究では、キャラクター化をヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズを中心に行った。ヘキ

サゴナルルビジウムタングステンブロンズの構造解析と物性評価については、現在別の研究室員が実験を進行中である。

本研究では合成法を検討する過程で、酸化体のタングステートも合成された。タングステート [2]-[4] はタングステンブロンズと違って電気良導体ではないが、結晶構造はタングステンブロンズと同様で、近年のソフト化学分野の研究報告ではタングステンブロンズとタングステートを明確に区別せずに報告しているものもある [5]。タングステンブロンズのキャラクターゼーションには、タングステートに関する報告 [2]-[4] も参考にする必要がある。

ヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズのキャラクターゼーションの過程で、その抵抗率が湿潤雰囲気中の水蒸気的作用で増加することを見いだしたが、これについては後の第 4 章でまとめて述べる。本章では抵抗率以外のキャラクターゼーションの結果について述べることにする。

3. 2 ICP 発光分析による K/W 比の決定

3. 2. 1 はじめに

ヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズは K_xWO_3 という化学式で表される濃青色の物質である。カリウムイオンの存在によってタングステンが 5 価と 6 価の混合原子価状態となっているため金属光沢も有している。 K_xWO_3 の x の範囲は 0.18 ～ 0.31 のものが報告されている。 x の値によって、格子定数は若干異なるが、格子定数の値や Rietveld 解析の結果から x の値を求めることは困難である。そこで、ICP 発光分析 (誘導結合高周波プラズマ分光分析 inductively coupled plasma spectrometry) で K/W 比を求めることにより、 x の値を決定した。

ICP 発光分析とは、不活性気体（アルゴンなど）の気流中においたコイルに 4 ～ 50MHz, 出力 2 ～ 10kW の高周波発信器から高周波電流を流すときに発生する無極放電プラズマの中に、主として溶液状の試料を噴霧して行う発光分光分析法のことである。試料の利用効率がよく、高感度の多元素同時定量ができるという特徴がある。直流アークやスパーク光源を利用する分析法に比較して、検出感度が 1 桁くらい高い。多くの金属元素の検出感度は $10^{-4} \sim 10^{-3} \mu\text{g/cm}^3$ で、 $10^{-3} \sim 10^{-2} \mu\text{g/cm}^3$ の範囲の定量が可能である。

3. 2. 2 実験

新規な手法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズを 3 % の過酸化水素水溶液に溶解させて、測定用溶液とした。標準試料としては、原子吸光分析用の市販のカリウム標準溶液とタングステン標準溶液（和光純薬工業）を用いた。測定溶液中のカリウムとタングステンの両方の発光強度を測定し、標準溶液から作成した検量線を用いて濃度を求めた。

また、新規な手法によるヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズの K/W 比を合成時に制御する目的で様々な試みを行った。過酸化ポリタングステン酸カリウム塩を沈殿させる際に、混合する臭化カリウム水溶液の濃度を変えたり、臭化カリウムでなく、塩化カリウムや硝酸カリウムを用いたりして、最終的に生成するヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズの K/W 比を求めた。これらの結果についてもここで述べる。

3. 2. 3 結果と考察

本研究で通常用いた、カリウムとタングステンのモル濃度比が 1:1 になるように、臭化カリウム水溶液と過酸化ポリタングステン酸水溶液を混合して沈殿させた過酸化ポリタングステン酸カリウム塩を前駆体として用いて合成したヘ

キサゴナルカリウムタングステンブロンズの K/W 比は 0.29 ～ 0.30 と決定された。本研究で、キャラクターゼーションや感湿特性の評価に用いたヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズの化学式は $K_{0.3}WO_3$ であることがわかった。

前駆体の過酸化ポリタングステン酸カリウム塩を沈殿させる際に、塩化カリウムや硝酸カリウム水溶液を用いて、混合時の溶液中の K/W 比が 1 となるようにした場合も、臭化カリウム水溶液を用いた場合とほぼ変わりなく、生成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズの K/W 比は 0.3 前後であった。

ヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズの K/W 比の上限は構造的には 0.33 であり、その値を越えるとカリウムイオンの存在する場所が構造中になくなってしまっているので、ヘキサゴナル以外の相となる。この合成手法では混合時の溶液中の K/W 比が 1 のときに、生成物のヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズの K/W 比が 0.3 とほぼ上限に等しくなっている。そこで、K/W 比の小さいヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズを合成する目的で、臭化カリウム水溶液の濃度を小さくして沈殿の調製を行った。

溶液混合時の臭化カリウム水溶液の濃度を小さくした場合、つまり混合時の溶液中の K/W 比を小さくした場合 (K/W=0.1, 0.3, 0.5)、沈殿は極微量にしか生じなかった。この溶液を長時間放置すると、タングステン酸化物水和物の沈殿が進行したようであった。このようなことから、K/W 比の小さいヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズの合成は断念した。

なお、沈殿後の上澄み液を ICP 発光分析にかけると、相当量のカリウムとタングステンが残っていることがわかっており、前駆体の沈殿時には溶液相と沈殿相との間に複雑な平衡関係が成立していると考えられる。

3. 3 結晶構造の Rietveld 解析による精密化

3. 3. 1 はじめに

カリウムタングステンブロンズ (K_xWO_3) については、ヘキサゴナル (hexagonal) 以外に、正方晶 (tetragonal) のもの、立方晶 (cubic) のもの (欠陥ペロブスカイト型)、斜方晶 (orthorhombic) のもの (インターグロウス構造) が報告されている [6]-[11]。これらの K/W 比の範囲と結晶構造の関係について Table 3-1 に示した。いずれの構造も ReO_3 型が基本となっており、 WO_6 八面体がすべての頂点酸素を共有して、3 次元的につながっている。そのため、W と O の比は 1:3 である。

ヘキサゴナルタングステンブロンズの結晶構造の鳥瞰図を Fig. 3-1 に示した。図の中の八面体一つが WO_6 に相当し、八面体の頂点部分に酸素原子、八面体内部の中心部にタングステン原子が位置する。この WO_6 八面体が頂点の酸素原子を共有する形で連結し、六員環を形成する。そして、これと同様の部分構造が上下左右前後につながっていくことで結晶構造が形成される。カリウムイオンは六員環のトンネル中に存在する。カリウムイオンが六員環のトンネル中に全て埋まったときの、K/W 比は 0.33 である。

この結晶構造の単位格子は Fig. 3-2 に示したように、底面がひし形となる四角柱をとる。単位格子の底面としてはタングステン原子の並ぶ面をとるのが通常である。単位格子の高さ (c 軸方向の格子定数) としては、 WO_6 八面体の並ぶ層の 2 層分をとる。酸素原子はタングステン原子と同じ面内に位置するもの

Table 3-1 Relationship between crystal structure of potassium tungsten bronze and potassium content (x in K_xWO_3).

x in K_xWO_3	crystal structure	reference
$x \leq 0.10$	orthorhombic (intergrowth)	Hussain <i>et al.</i> [6]
$0.13 \leq x \leq 0.31$	hexagonal	Banks <i>et al.</i> [7]
$0.40 \leq x \leq 0.60$	tetragonal	Reau <i>et al.</i> [8]
$0.81 \leq x \leq 0.92$	cubic (defect perovskite)	Hagg [9] and Magneli [10]

Reported potassium content (x) of hexagonal crystal structure is up to 0.31 though it is theoretically possible up to 0.33. Orthorhombic type has an intergrowth crystal structure of hexagonal and cubic type, which has recently been reported by Hussain *et al.*

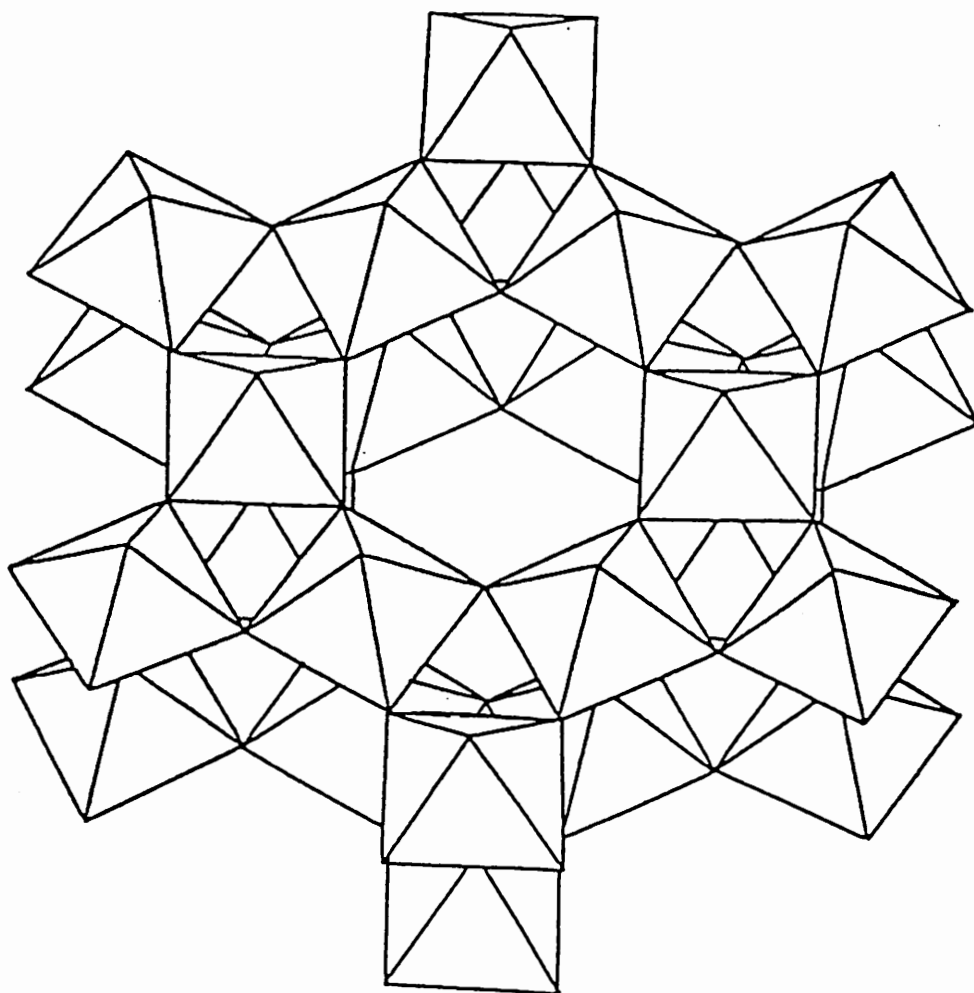


Fig. 3-1 Schematic view of crystal structure of potassium hexagonal tungsten bronze (K-HTB). An octahedron corresponds to WO_6 . These octahedra are linked with one another by sharing their corners, forming six-membered ring. Potassium ions are located in the hexagonal tunnel.

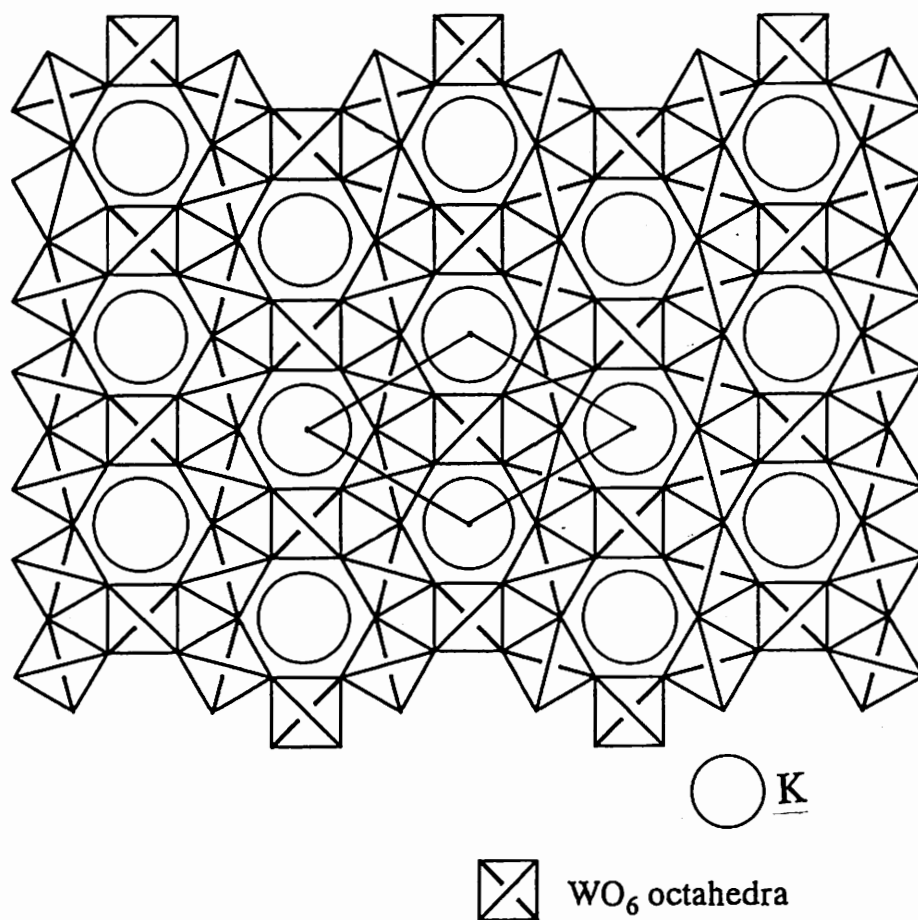


Fig. 3-2 Structure of potassium hexagonal tungsten bronze (K-HTB) projected along c axis ($[001]$ axis).

と、タングステン原子の上下に位置するものがあるが、タングステン原子と同じ面内に位置するものを window oxygen、タングステン原子の上下に位置するものを cavity oxygen と呼ぶ。これは、結晶構造中の六角形のトンネルの中の空間で、タングステン原子と同じ面にある空間を window と呼び、2つの window の間にある比較的広い空間を cavity と呼ぶことから付いた呼び名である。cavity は「かご」の意味で、18 個の酸素原子にあたかも「かご」のように囲まれていることが、その名の由来である。カリウムイオンなどは、この cavity の中心に位置している。

ヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズについては、古くは Magneli が 1953 年に XRD スペクトルに空間群 $P6_3/mcm$ を使用して結晶構造を決定している [10]。コンピューターを利用した Rietveld 法による結晶構造の精密化では、Pye らをはじめとして、Table 3-2 に示したように多くの研究者の手によって行われている [12]-[15]。

これらの結晶構造の精密化の報告の中で目を引くのは Pye らの研究である。Magneli をはじめとする多くの研究者は空間群 $P6_3/mcm$ を用いて結晶構造の精密化を行っているが、Pye らは空間群 $P6_322$ を用いて結晶構造を精密化している。Pye らは固相反応法により単結晶と粉末のヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズ ($K_{0.3}WO_3$) を合成し、単結晶を用いて X 線回折、粉末を用いて中性子線回折を行って構造を精密化している。中性子線回折は X 線回折に比較して原子番号の小さい元素に対して敏感であるから、酸素原子の位置決定には X 線回折よりも有効な手段となる。Pye らは中性子線回折では空間群 $P6_3/mcm$ よりも、 $P6_322$ を使った方が良好な結果が得られたと報告している。 $P6_322$ と $P6_3/mcm$ が異なる点は window oxygen の位置である。 $P6_3/mcm$ では window oxygen は正確にタングステン原子と同じ面内に位置しなければならないが、 $P6_322$ では window oxygen がタングステン原子の面から対称性を保ちながら上下に若干ずれることが許される。Pye らは粉末中性子線回折で $P6_322$ を使った

Table 3-2 Lattice parameters for K-HTBs from previous papers. K-HTBs were synthesized by the conventional solid state reaction methods.

x in K_xWO_3	a (Å)	c (Å)	space group	reference
0.27	7.40	7.56	$P6_3/mcm$	Magneli [10]
0.31	7.37	7.54	$P6_3/mcm$	Magneli [10]
0.26	7.385	7.530	$P6_322$	Pye et al. [12]
0.20	7.3869(3)	7.5101(3)	$P6_3/mcm$	Kihlborg et al. [13]
0.32	7.3835(3)	7.5007(4)	$P6_3/mcm$	Kihlborg et al. [13]
0.26	7.389(1)	7.508(2)	$P6_3$	Schultz et al. [14]
0.20	7.385	7.503	—	Hussain et al. [15]
0.33	7.385	7.534	—	Hussain et al. [15]

結果より、window oxygen は実際にはタングステン原子の面よりも上下にずれていると報告している。window oxygen が交互に上下にずれていることから、彼らはこれを "puckering"(しわよせ)と表現し、従来の報告については "Magneli's failure" とまで言っている。X 線は酸素原子に敏感ではないので、Magneli をはじめとする研究者は酸素原子位置のわずかなずれを検知できなかったのであろう。

本研究では新規な手法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズについて、上に述べたような報告をふまえ、粉末 X 線回折の結果を用いて、空間群 $P6_3/mcm$ と $P6_322$ の両方を用いて精密化を試みた。

3. 3. 2 実験

粉末 X 線回折装置 (理学電機製 RINT, 出力 40kV-20mA) に、線源として Cu K α , Ni フィルターを用い、 $2\theta = 2^\circ \sim 70^\circ$ の範囲を 0.02° のステップでスキニング時間を 5 秒として走査した。Rietveld 解析プログラムとしては、UNIX 上で動く RIETAN を使用した [16]。

3. 3. 3 結果と考察

Magneli や Pye らの文献を参考に空間群 $P6_3/mcm$ と $P6_322$ の両方を用いて精密化を行った結果、 R_f 値は $P6_3/mcm$ で 0.0391、 $P6_322$ で 0.0687 となった。これらの内、 R_f 値の良い $P6_3/mcm$ を採用した。Pye らの主張の通り window oxygen は上下に "puckering" しており、 $P6_322$ が window oxygen にはふさわしいと考えられるのだが、 $P6_322$ の使用には 1 カ所難点があることがわかった。cavity oxygen に使用する適当な site がないのである。 $P6_3/mcm$ では 12k site を cavity oxygen に使用するが、 $P6_322$ には、 $P6_3/mcm$ の 12k site に対応する site は存在しないのである。Pye らは $P6_322$ の 6h site を cavity oxygen に当ててい

るが、この site は $P6_3/mcm$ の 12k site とは対称性が全く異なるので、少し無理があったものと考えられる。cavity oxygen と window oxygen の両方の見地から総合的に見た場合、X 線では空間群 $P6_3/mcm$ の方が適切なのだろう。そのような理由から、本研究では $P6_3/mcm$ を採用した。

新規な手法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズについて、Rietveld 法による結晶構造の精密化を行った結果を Table 3-3 に示した。精密化では各原子の占有率を ICP 発光分析で求めた値に固定し、W 以外の原子の B 値は大井らの文献 [17][18] を参考に適切な値に固定した。cavity oxygen (12k site) が従来のもに比較して若干、理想位置からずれていることがわかったが、それ以外は従来のもとはほぼ同様の結晶構造であった。

Table 3-3 Positional parameters for K-HTB (K_xWO_3 $x=0.3$ from chemical analysis) synthesized by heating potassium peroxo-polytungstate in H_2 at 500 °C .

System				
Space Group		Hexagonal; <i>P6₃/mcm</i> (No. 193)		
<i>Z</i>		6		
<i>a</i>		7.3525(9) Å		
<i>c</i>		7.5357(7) Å		
Atomic Position				
Atom	Site	Parameter	Occupancy	B
W	6g (<i>x</i> , 0, 1/4)	<i>x</i> :0.483(3)	1.0	1.7(8)
O(1)	12k (<i>x</i> , 0, <i>z</i>)	<i>x</i> :0.57(2) <i>z</i> :0.01(6)	0.5	0.59
O(2)	12j (<i>x</i> , <i>y</i> , 1/4)	<i>x</i> :0.22(2) <i>y</i> :0.42(1)	1.0	0.28
K	4e (0, 0, <i>z</i>)	<i>z</i> :0.05(2)	0.45	0.68
Interatomic Distance (Å)				
W-O in WO ₆ octahedron			O(2)-O(2) in hexagonal tunnel	
W-O(1)	1.92	2.06	O(2)-O(2)	2.55 2.80
W-O(2)	1.89		O(2)-O(2) in prism tunnel	
	1.93		O(2)-O(2)	2.72
	1.89		O(2)-O(1) in octahedron	
	2.06		O(2)-O(1)	2.98 3.07
K-O(2)	3.07			2.36 2.47
	3.50			2.40 2.52

3. 4 SEM による観察

3. 4. 1 はじめに

結晶粒子の形状や二次粒子の形状を、従来法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズと比較するために、SEM (走査電子顕微鏡 scanning electron microscope) による観察を行った。一般に新規な無機物質を合成したときには基本的なキャラクターゼーションの一つとして SEM による観察を行う必要がある。このキャラクターゼーションの一環として SEM による観察を行った。第4章で詳しく述べるが、新規な手法によるヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズの感湿特性には結晶粒子や二次粒子の形状の違いが大きく影響していると考えられる。この意味でも SEM による観察は重要であると考えられる。

SEM による観察を行う際に、EPMA (electron probe microanalyzer) によって元素の2次元分布を同時測定することを希望したが装置の都合から、かなわなかった。EPMA による観察ができなかったのは非常に悔やまれる。

3. 4. 2 実験

2. 4. 1 で述べた従来の固相反応法により合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズと、新規なソフト化学的手法により合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズの二種類の試料を用いて SEM による観察を行った。粉末試料を試料台に両面テープで貼り付け、金を表面にスパッタリングし、測定用試料とした。SEM の装置は安井研究室にある日立製 S-700 を用い、4000 倍までの倍率で観察を行った。

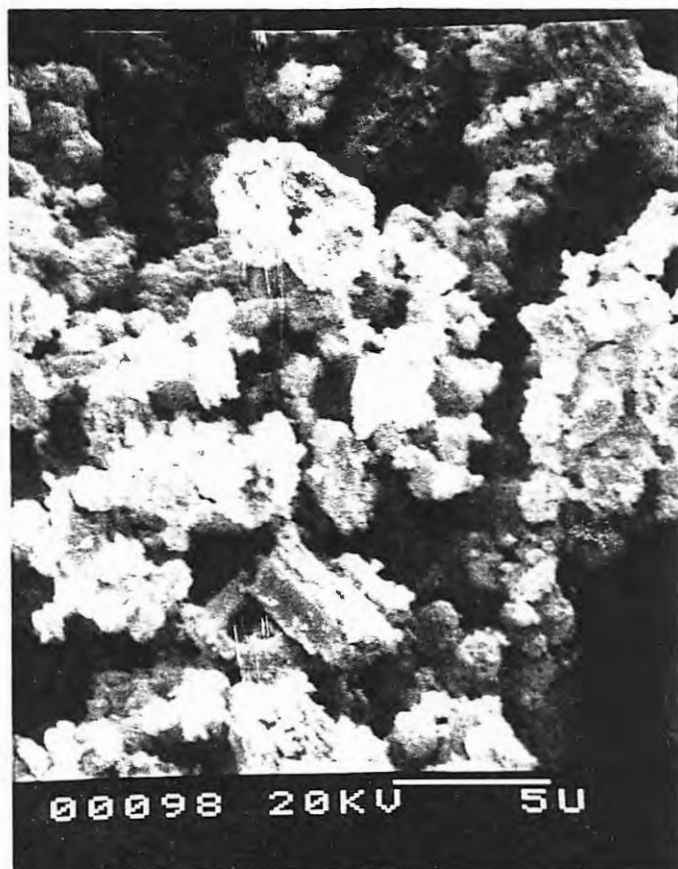


Fig. 3-3a SEM image for the new potassium hexagonal tungsten bronze (K-HTB) synthesized by soft-chemical method at relatively low temperature. (x4000)

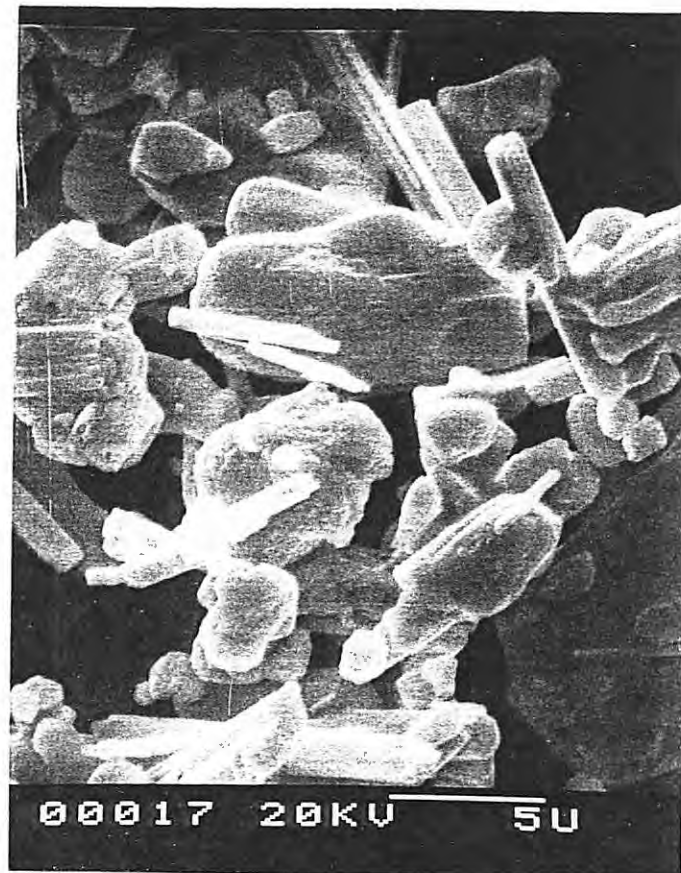


Fig. 3-3b SEM image for the conventional potassium hexagonal tungsten bronze (K-HTB) synthesized by the solid state reaction at 850 °C . (x4000)

3.4.3 結果と考察

SEM 観察の結果を Fig. 3-3a, 3-3b に示した。新規なソフト化学的手法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズは、従来法で合成したものよりも結晶粒子が小さくなっていることがわかった。また、二次粒子の形状も異なっていると言える。従来法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズの結晶粒子の大きさは $10\ \mu\text{m}$ のオーダーだが、新規な手法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズの結晶粒子は $1\ \mu\text{m}$ 以下の大きさである。従来法によるものは結晶粒子の形状をはっきりと SEM 写真により確認できるが、新規な手法によるものは一つの結晶粒子が観察されているのか、結晶粒子の凝集した二次粒子が観察されているのかこの写真からは判断が難しい。

従来のヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズは電子顕微鏡のピントが比較的合いやすく、クリアな SEM 写真が簡単に撮影できたが、新規な手法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズはピントが合いにくく、若干ピントのぼけた SEM 写真となってしまった。これは SEM で撮影している粒子表面の電気伝導性が悪くなっていることを示唆している。

これらの SEM 写真の結果から予測されることは、結晶粒子や二次粒子の形状が従来のものと異なるため、従来と異なる電氣的性質を発現するのではないかということである。後の第 4 章で抵抗率が感湿特性を有することを見いだしたことについて述べるが、当初はこのような SEM 写真の結果から電池の電極材料としての応用を念頭においていた。

3.5 表面積測定

3.5.1 はじめに

SEMによる観察結果より、新規な手法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズは従来のものと、結晶粒子、二次粒子の形状が異なっていることがわかったので、表面積測定を行った。従来のものに比べて、表面積の大きいことが予測される。

ここでも比較のため、新規な手法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズと、従来の方法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズの二種類の試料を用いて測定を行った。研究室内に表面積測定装置がないので、(株)島津製作所試験計測事業部試験センターに依頼する形で測定を行った。

3.5.2 実験

島津製作所製マイクロメリティックス・アサップ 2000 形を用いて、ガス吸着法(窒素ガス)により、比表面積、細孔分布を測定した [19][20]。新規な手法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズと、従来の方法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズの二種類の粉末試料を用いて測定を行った。試料の前処理として、真空下 250 °C で 5 時間加熱した後測定を行った。比表面積の値は BET 法の計算式で求め、平均細孔直径の値は BJH 法の吸着側の値を用いた。

3. 5. 3 結果と考察

従来の固相反応法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズの表面積は $0.6\text{m}^2/\text{g}$ となり、全細孔容積は 0.000cc/g となった。新規な手法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズの表面積は $1.2\text{m}^2/\text{g}$ 、全細孔容積は 0.004cc/g 、平均細孔直径は $0.0141\ \mu\text{m}$ となった。

新規なソフト化学的手法で合成した試料の方が、表面積が大きいのは妥当な結果だと言える。当初は、シリカゲルや活性炭のように非常に大きな表面積 ($500\text{m}^2/\text{g} \sim 1000\text{m}^2/\text{g}$) を有していることも予想していたが、そのような結果は得られなかった。水の吸着がタングステンに対するモル比にして 0.25 前後まで可能であること (第 4 章で詳しく述べる) と、表面積が $1.2\text{m}^2/\text{g}$ とそれほど大きくないことを考えると、粒子の表面のみに水分子が吸着しているとは考えにくい。水分子は粒子などの内部に取り込まれるような形態になっていると予測される。

試料の密度 (測定値 6.68g/cm^3) と表面積 ($1.2\text{m}^2/\text{g}$) から計算すると、結晶粒子が球形をしていた場合、粒子半径は約 $0.37\ \mu\text{m}$ となる。これは SEM による観察結果とも矛盾しない値である。この粒子の表面に水分子が単層で敷き詰められるかたちで吸着しているとすると、タングステンに対するモル比にして数 % のオーダーの水分子しか吸着できない。表面積の測定結果からは、水分子が粒子内部に取り込まれるような形態になっていることが示唆された。

3.6 XPS による分析

3.6.1 はじめに

「3.2 ICP 発光分析」で述べたように、新規な手法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズは、従来のものと同様の K/W 比をもっていることがわかった。しかし、後の第4章で述べるように、新規な手法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズは水を取り込むなど、従来のものにはない性質を示す。新規な手法では低温で焼成するため、粒界などにカリウムリッチな相ができ、その水和力によって水を取り込んでいる可能性がある。そこで、XPS により表面近傍の K/W 比の決定と、カリウムの状態分析を行った。

比較のため、新規な手法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズと従来の固相反応法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズ ($K_{0.3}WO_3$) の両方について測定を行った。

3.6.2 実験

測定は工学部 5 号館 3F にある XPS 装置 (日本電子製 JPS-90SX) を用いて行った。線源は Mg $K\alpha$ (1253.6eV) を用い、出力 10.0kV-10.0mA で測定を行った。EB=0 ~ 1000eV の範囲を分解能 10.0eV で Wide Range Scan した後、調べたいピークについて分解能 0.1eV、1 ステップ 100ms、積算回数 30 回で Narrow Range Scan を行った。pass energy は 50eV で測定した。

比較のため、測定は新規な手法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズと従来の固相反応法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズの両方について行った。当初は 13mm ϕ のペレット試料を 2 つ同時

に試料台に載せてチャンバーの中に入れたが、試料からの脱気が大きく、X線を当てると真空度が下がったため、測定を一旦途中でやめた。真空度が 5×10^{-4} Pa より悪くなると、放電を誘起し故障の原因となるためである。従来の固相反応法によるペレット試料は割って小さくしてから再測定し、新規な手法で合成した試料は 500 °C の水素雰囲気中で再焼成して、水を完全に飛ばしてから再測定した。

3. 6. 3 結果と考察

得られた XPS スペクトルを Fig. 3-4 に示す。この結果より binding energy は Table 3-4 のように求められた [21]。ピーク位置は、C 1s 1/2 のピークを 285.0eV として校正してある（帯電補正は、新規な手法によるヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズで -0.50eV、従来法のもので -2.80eV だった）。

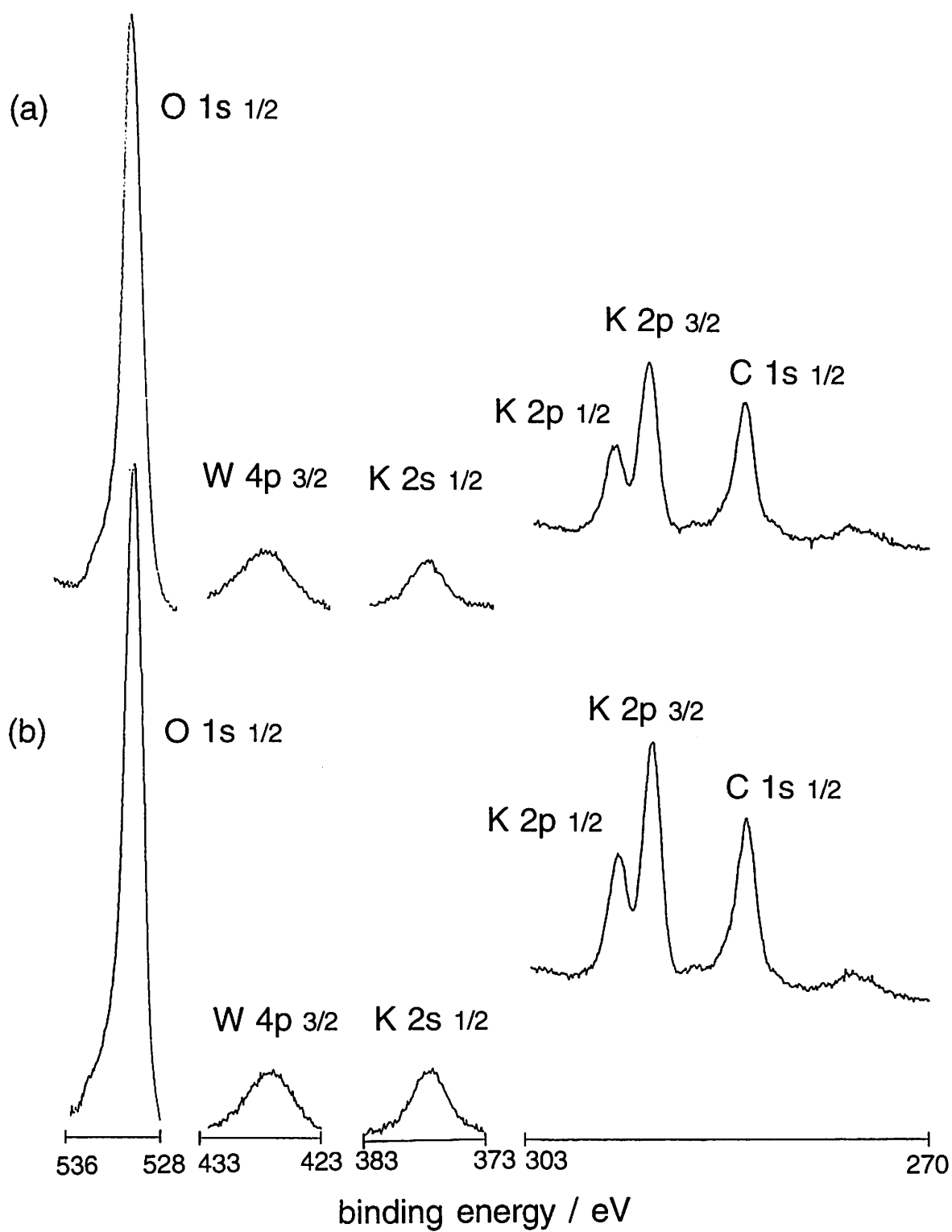
Table 3-4 のピーク面積を用いて、2 種の試料の K/W 比の相対的比較を行うと、比較に用いるピークによって幅があるものの、新規な手法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズの方が、従来法のものよりもカリウム組成が、14.5% ～ 53.6% 多いことが分かった。定量性の良いピーク (W 4f 5/2, W 4f 7/2 と K 2p 1/2, K 2p 3/2) を用いて比較すると、新規な手法のヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズの方が約 19% カリウム組成が多い。

ICP 発光分析でバルク全体の K/W 比を求めた結果からは、新規な手法によるヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズも従来法によるものも、同様に K/W=0.3 であった。XPS 測定で観察しているのは表面から 5 ～ 30 Å の部分だから、新規な手法で低温合成したものは、結晶粒子の表面付近にカリウムの組成の大きい相が存在しているということになる。従来法によるものの表面付近の K/W 比が 0.3 であると仮定すれば、新規な手法によるものの表面付近の K/W 比は 0.34 ～ 0.46 となる。ヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズ

Table 3-4 Binding energies for K, W, O, C in K-HTBs by the softchemical and conventional method determined from XPS study.

K-HTB by softchemical method			K-HTB by conventional method	
	E_B / eV	peak area / a. u.	E_B / eV	peak area / a. u.
O 1s 1/2	530.1	10.714	530.4	9.1435
W 4p 3/2	427.0	1.8982	427.8	1.7833
K 2s 1/2	377.2	1.5916	377.4	0.97365
K 2p 1/2	295.5		295.8	
K 2p 3/2	292.7	4.7304	292.8	3.4025
C 1s 1/2	285.0	2.4614	285.0	1.9861
W 4d 3/2	259.8		259.9	
W 4d 5/2	247.0	10.009	247.3	8.2435
W 4f 5/2	37.5		37.5	
W 4f 7/2	35.3	10.534	35.4	9.0042

K 2p 1/2 と K 2p 3/2、W 4d 3/2 と W4d 5/2、W 4f 5/2 と W 4f 7/2 はピークが重なったので、ピーク面積 (peak area) は 2 つのピークの合計を求めた。



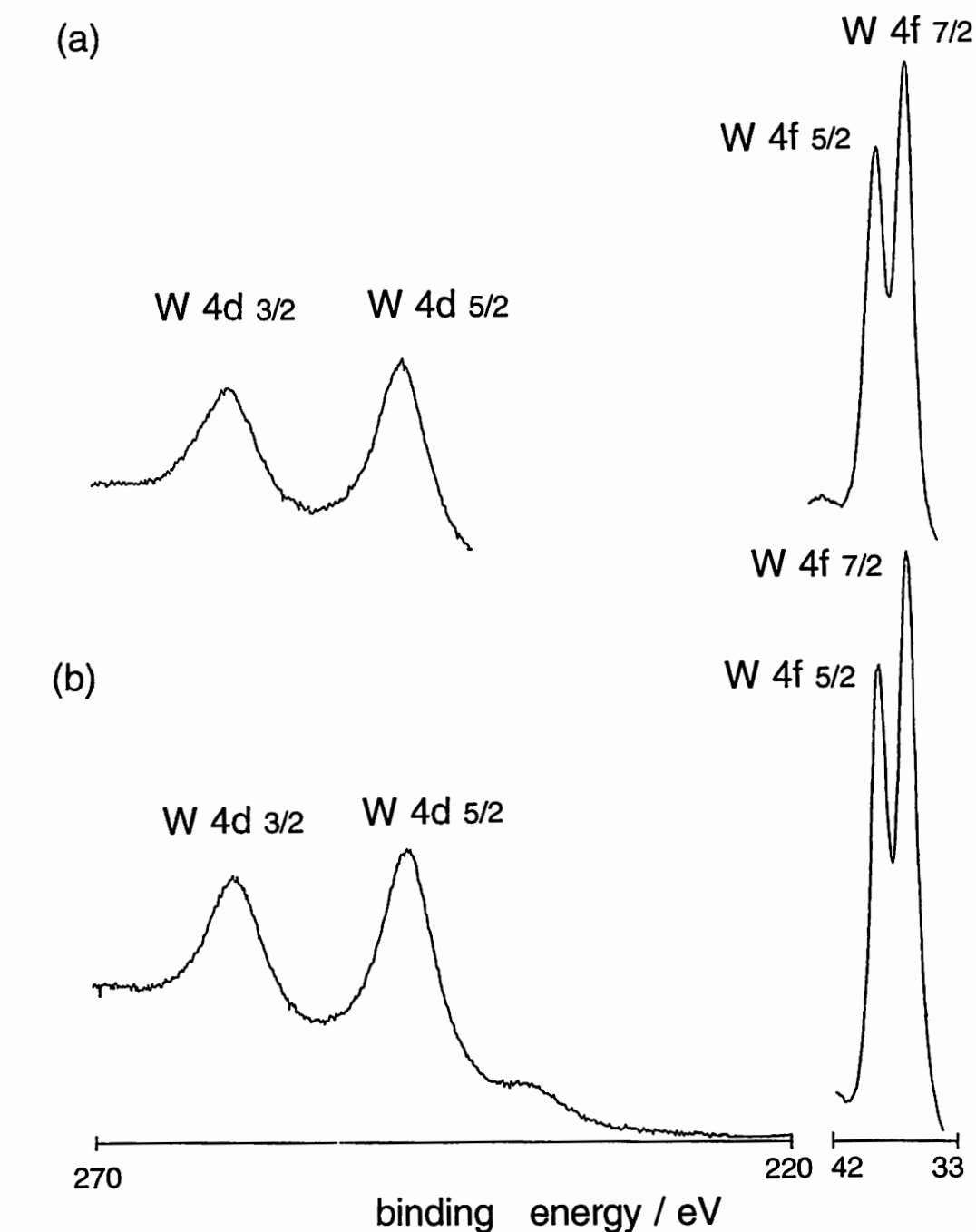


Fig. 3-4 XPS spectra for (a) K-HTB by the conventional solid state reaction and (b) K-HTB by new soft-chemical method.

の結晶構造では、構造化学的に許容される K/W 比は 0.33 以下であり、実際には K/W 比が 0.31 以下のものしか報告されていない [7]。これらを併せて考えると、新規な手法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズの粒子の表面付近や粒界にはカリウムリッチな相が存在していることが考えられる。実際、新規な手法によるヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズを 700 °C の水素雰囲気中で焼成すると、ヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズ (K-HTB) とテトラゴナルカリウムタングステンブロンズ (K-TTB) の混合相になることがわかっている。テトラゴナルカリウムタングステンブロンズ (K-TTB) は K-HTB よりカリウム組成の大きな相として知られている (2. 4. 1 節、3. 3. 1 節参照)。従来法で合成した K-HTB が水を吸着しないのは、高温で合成するため、カリウムリッチな相が存在した場合、結晶粒子とその相が固相反応してしまい、カリウム組成のより大きな結晶相に変化してしまうためだと考えられる。

以上の議論は、従来法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズでは粒子表面、粒子内を問わずカリウムが均一に分布していると仮定して行ったものである。従来法で合成した K-HTB でも粒子表面付近のカリウム組成が変化している可能性は捨てきれないので、この議論は厳密ではない。

そこで、これら 2 種の試料のデータを比較して K/W 比を検討するのではなく、それぞれの試料のデータから、それぞれの試料の絶対的な K/W 比を求めることを試みたが、うまくいかなかった。以下に、その結果について述べる。

XPS のスペクトルで、元素 a と元素 b のピークがある場合、次式が成立する [22]。

$$N_a / N_b = (n_a / n_b)(\sigma_a / \sigma_b)(\lambda_a S_a / \lambda_b S_b) \quad (3.6.1)$$

N はピーク面積、n は単位体積当たりの原子数、 σ はイオン化断面積、 λ は電子の平均自由行程、S は機器因子である。本研究で用いた装置では、 λS

の値が電子の運動エネルギーの 0.75 乗 (～ 0.5 乗) に比例するとされているので、 λS の値としてその値を用いた [23]。イオン化断面積 σ としては、Scofield による Hartree-Slater モデルの計算値を用いた [24]。

W 4p 3/2 と K 2s 1/2 を用いて求めた結果、新規な手法による K-HTB の K/W 比は 1.66、従来法のものの K/W 比は 1.08 という、奇妙な値となった。他のピークを用いても同様に 1～2 前後の値となってしまった。(1) 式は問題ないと考えられるので、 λS を電子の運動エネルギーの 0.75 乗 (～ 0.5 乗) とするところに原因があると考えられる。念のために、同一試料内の同一元素のピークで、(1) 式が上の近似で成立するかを調べてみたところ、K 2s 1/2 と K 2p 1/2 (K 2p 3/2) の比較では、(1) 式は 1.3 以上の値となり、W 4p 3/2 と W 4f 5/2 (W 4f 7/2) の比較でも、(1) 式は 1.6 前後になった。同一元素の値を代入したのだから、(1) 式は当然 1 となるはずである。

電気伝導性が良く自由電子の多い試料なので、電子の平均自由行程を含む項は従来の経験式で近似できなかったのであろう。 λS の改良のために、0.75 乗だけでなく、他の乗数も試みたがうまくいかなかった。他に良い手段がないか理論的検討を行っている。

[参考] イオン化断面積 / 22200 barns ([24] より)

K 2s 1/2	1.95	K 2p 1/2	1.37	K 2p 3/2	2.67
W 4p 3/2	4.03	W 4d 3/2	5.48	W 4d 5/2	8.01
W 4f 5/2	4.52	W 4f 7/2	5.75		

3.7 その他のキャラクターゼーション

3.7.1 密度測定

新規な手法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズ ($\text{K}_{0.3}\text{WO}_3$) の密度測定をヘリウムガス置換法によるピクノメーター (島津製 micromeritics1305) を用いて行った。その結果、理論値 6.85g/cm^3 に対して、測定値 6.68g/cm^3 が得られた。同様の装置で、標準試料としてアルミナ粉末 (Al_2O_3) を用いて密度測定を行うと、理論値 3.99g/cm^3 に対して、測定値が 3.92g/cm^3 なので、ほぼ理論値に近い値が得られていると考えて良いだろう。

3.7.2 融点測定

DTA 測定を利用して、新規な手法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズ (K-HTB) と従来の固相反応法で合成したものの両方の融点測定を行った。その結果、次のようになった。

Table 3-4 Melting points of K-HTBs from DTA analysis.

	melting point in air	melting point in N_2
K-HTB by conventional method	948.6 °C	948.0 °C
K-HTB by softchemical method	955.9 °C	955.1 °C

新規な手法の低温合成で調製した K-HTB の方が約 7 °C 融点が低いことがわかった。両者ともバルク全体の化学式は $\text{K}_{0.3}\text{WO}_3$ で表されるが、XPS 測定の結果から考えると、新規な手法によるものの方はカリウム組成の異なる部分が存在し、不均一になっているため、融点降下 (凝固点降下) の影響で融点が低くなっていると考えられる。

3.8 第3章の結論

新規な手法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズ (K-HTB) について ICP 発光分析を行った結果、バルク全体の K/W 比は 0.3 と求まり、化学式は従来のもと同様 $K_{0.3}WO_3$ と表されることがわかった。結晶構造の Rietveld 解析による精密化を行った結果、従来のもとはほぼ変わらない結晶構造を有していることがわかった。SEM による観察からは従来のもよりも結晶粒子が小さく、二次粒子の形状が異なっていることが示され、表面積測定からも実際に表面積が大きくなっていることがわかった。また、XPS により表面近傍の分析を行った結果、従来のもよりも表面近傍の K/W 比が約 19% 大きくなっており、表面近傍の K/W 比は 0.36 と見積もられた。密度測定を行った結果、理論値とはほぼ同様の値が得られた。融点測定の結果からは、試料中のカリウム組成が不均質なことによる融点降下を示唆された。

第 3 章の参考文献

- [1] D. R. Wanlass and M. J. Sienko, *J. Solid State Chem.*, **12**, 362 (1975).
- [2] W. A. Denne and P. Goodman, *Acta Cryst.*, **B29**, 2314 (1973).
- [3] P. Goodman, *Acta Cryst.*, **B32**, 3280 (1976).
- [4] A. Klug, *Mat. Res. Bull.*, **12**, 837 (1977).
- [5] K. P. Reis, E. Prince and M. S. Whittingham, *Chem. Mater.*, **4**, 307 (1992).
- [6] A. Hussain and L. Kihlborg, *Acta Cryst.*, **A32**, 551 (1976).
- [7] E. Banks and A. Goldstein, *Inorg. Chem.*, **7**, 966 (1968).
- [8] J. M. Reau, C. Fouassier, G. Le Flem, J. Y. Barraud, J. P. Doumerc and P. Hagenmuller, *Rev. Chim. Miner.*, **7**, 975 (1970).
- [9] G. Hagg, *Z. Phys. Chem.*, **B29**, 192 (1935).
- [10] A. Magneli, *Acta Chem. Scand.*, **7**, 315 (1953).
- [11] 小菅皓二, 「不定比化合物の化学」培風館 (1985)
- [12] M. F. Pye and P. G. Dickens, *Mat. Res. Bull.*, **14**, 1397 (1979).
- [13] L. Kihlborg and A. Hussain, *Mat. Res. Bull.*, **14**, 667 (1979).
- [14] A. Schultz and H. Horiuchi, *Acta Cryst.*, **C42**, 641 (1986).
- [15] A. Hussain, L. Kihlborg and A. Klug, *J. Solid State Chem.*, **25**, 189 (1978).
- [16] 泉富士夫, 応用物理, **59**, 2 (1990).
- [17] 大井潤子, 岸本昭, 工藤徹一, 日本化学会誌, **10**, 1296 (1991).
- [18] J. Oi, A. Kishimoto and T. Kudo, *J. Solid State Chem.*, **103**, 176 (1993).
- [19] S. Brunauer, R. Sh. Mikhail and E. E. Bodor, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 451 (1967).
- [20] 鷺尾一裕, 島津評論, **48**, 35 (1991).
- [21] C. D. Wagner, "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", editors D. Briggs and M. P. Seah, John Wiley and Sons (1983).
- [22] T. Nitadori, T. Ichiki and M. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 621 (1988).
- [23] N. Mizuno, M. Yamato, M. Tanaka and M. Misono, *Chem. Mater.*, **1**, 232

(1989).

[24] J. H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **8**, 129 (1976).

第 4 章

新規手法で合成したタングステン ブロンズの抵抗率の感湿特性

4. 1 緒言

本研究では、新規なソフト化学的手法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンプロンのキャラクターゼーションを行う過程で、抵抗率が感湿特性を有することを見いだした。従来の湿度センサ材料とは異なり、この物質は湿潤雰囲気中の水蒸気によって抵抗率が上昇する性質を示す。言うまでもなく、この現象は従来の方法で合成したタングステンプロンのには全く見られないものである。

本章では、抵抗率の感湿特性について詳しく述べた上で、水の吸着による抵抗率変化のメカニズムについて考察を行った。このメカニズムは従来報告されているセンサ材料の感湿メカニズムとは全く異なるものであると予測される。

4. 2 水蒸気による抵抗率変化

4. 2. 1 はじめに

当研究室での筆者以前の研究者は、過酸化ポリタングステン酸塩を前駆体として空気雰囲気中で焼成し、物性評価を行っていた。空気雰囲気中で焼成すると、タングステン原子が全て 6 価の完全酸化状態となるため、電子伝導性は期待できない。そこで、前駆体を還元雰囲気中で焼成し、タングステン原子を 5 価と 6 価の混合原子価状態にすることにより、電子伝導性を付与し、その電子伝導性を評価することを新しい研究テーマとして考えた。本研究は当初、このような着想で取り組み始めたものである。

第 2 章で述べたように、還元雰囲気中で前駆体を焼成することにより、従来報告されているものと同様のタングステンプロンのが低温で合成できることを見

い出した。抵抗率を測定する目的で、粉末試料を加圧成型してペレットをつくり、合成時と同一条件で再焼成した後、簡単なテスターで抵抗をはかったところ、再焼成直後はテスターで測定できないほどの小さい抵抗だったものが、時間の経過とともに、著しく抵抗が上昇していくことがわかった。予備的な実験を色々試みたところ、水素雰囲気の中に出すと、抵抗が上昇していることがわかり、水蒸気か酸素が抵抗率変化に関わっていることが示唆された。さらに、精密な測定を行ったところ、抵抗率変化に関与しているのは水蒸気であることがわかり、水蒸気による抵抗率変化について深く研究を進めることとなった。

本節では、この新規な手法で合成したタングステンブロンズ特有の抵抗率の感湿特性について詳しく述べる。

4.2.2 測定方法

測定用試料には、第2章で述べた方法で調製したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズ粉末試料を $3 \times 10^7 \sim 6 \times 10^8$ Pa の圧力で加圧成型したペレットを用いた (Fig.4-1)。ペレットに金ペーストを塗布して、 $50 \mu\text{m}$ 径の金線を装着し、合成時と同一の 500°C の水素雰囲気 (H_2 10%, N_2 90%) で1時間再焼成し、その後に抵抗率測定を行った。金ペーストは中温硬化型の徳力化学研究所 No.8570 を用いた。中温硬化型の金ペーストには硬化剤として、ホウケイ酸鉛系ガラスが用いられており、 450°C 以上で加熱し硬化させて用いる。常温硬化型の同メーカー製 No.8560 だと、硬化剤としてポリアクリル系樹脂が用いられており、約 200°C 以上に昇温させると硬化剤が飛んでしまい、ペーストとしての役割をなさなくなる。当初研究室内には常温硬化型の No.8560 しかなかったため、中温硬化型の No.8570 を購入して使用した。2万円～3万円の高くはないものなので、ペーストに関しては用途に応じた使い分けが肝要である。

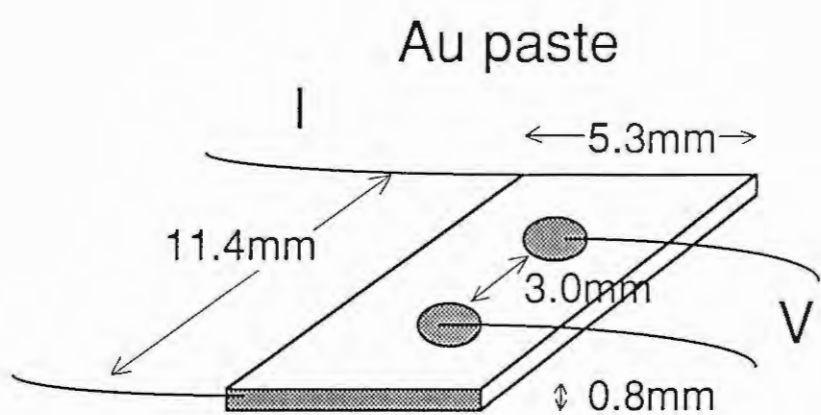
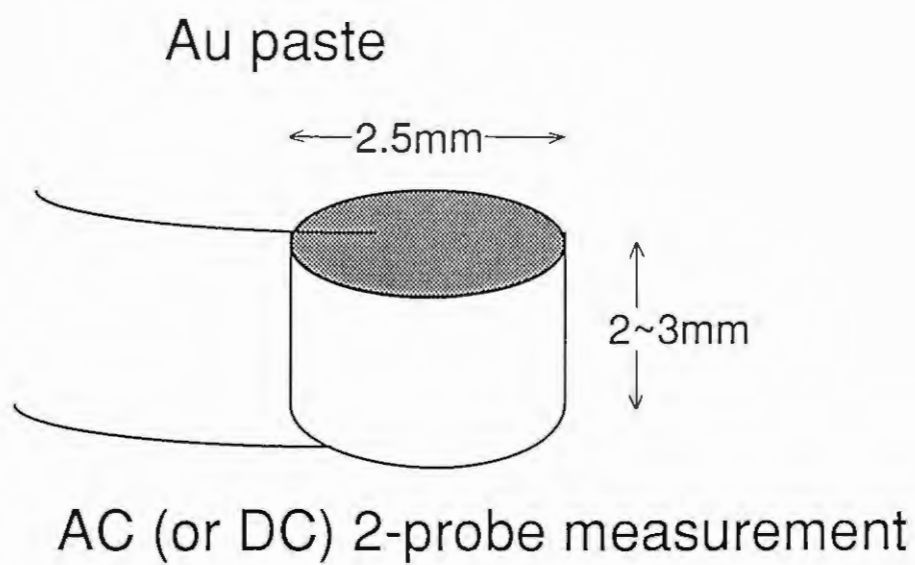


Fig. 4-1 Schematic view of the sample pellet for the conductometry.

抵抗率の測定は直流 4 端子法、直流 2 端子法、交流 2 端子法を併用する形で行った [1]。それぞれの測定方法について以下に示す。

直流 4 端子法では定電流電源 (アドバンテスト社製 TR6143) と電圧計 (ヒューレットパッカード社製 HP3457A) を用いて測定を行った。4 つの電極の内、外側の 2 つの電極間に定電流を流し、内側の 2 つの電極間の電位差を測定した。電流の向きを反転させた場合の測定も行い、順方向と逆方向の電位差が一致していることを確認した上で、抵抗値の計算に用いた。本研究でのヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズのペレット試料の抵抗測定には、0.1mA の電流を用いた。測定に用いた電流値の範囲ではオーミック (ohmic) な関係を有することを前もって確認した。後で述べるヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズのペレット試料の抵抗増加は、この直流 4 端子法で確認したもののなので、抵抗増加は電極とペレットの界面の現象ではなく、ペレット内部の変化による本質的なものであるということが出来る。

直流 2 端子法ではマルチメーター (ヒューレットパッカード社製 HP3457A, HP3478A) の抵抗値測定モードを用いて測定を行った。マルチメーターの抵抗値測定モードでは自動的に、二つの端子間に電流を流し、生じる電位差を測定し、抵抗値を計算するようになっている。流す電流の大きさは、試料の抵抗値によって自動的に切り換わる。例えば、抵抗値が 30 ～ 300 Ω の範囲にあるときは、1mA の電流を流して、電位差を測定するようになっている。本研究で直流 2 端子法を用いたのは予備的な実験を行う場合と、試料の大きさ、形状から電極を 4 カ所に装着できない場合のみである。

交流 2 端子法はインピーダンスアナライザー (ヒューレットパッカード社製 HP4192A) を用いて行った。測定前に、前もって複素インピーダンスプロット (コールコールプロット) をとり、インピーダンスの虚数部分が無視できる周波数を調べた上で、その周波数を用いて抵抗値測定を行った。この測定に用い

たヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズのペレット試料の場合、その周波数は 100Hz であった。したがって、このように測定したインピーダンスは直流 2 端子法で測定した抵抗値と同一のものであるということができる。

通常、抵抗率測定は直流 4 端子法や直流 2 端子法で行うべきものであるが、初期の頃の当研究室では、直流による抵抗率測定の装置一式がなかったので、やむをえず研究室にあったインピーダンスアナライザーで抵抗測定を行ったのが最後に述べた交流 2 端子法である。だから、抵抗の測定結果の内、交流 2 端子法によるものは初期の頃のデータだと思われたい。他の実験でもそうだったが、測定実験はすべて装置の発注、購入、立ち上げなど、ゼロから行うことになったので、苦勞した思い出がある。

以上の測定は、すべてパソコンと GP-IB ケーブルを利用した自動測定で行った。パソコン (NEC 製 PC-9801NS/E) に GP-IB ボード (NEC 製 PC-9801-29n) を拡張して、GP-IB ケーブルで測定装置を接続し、自作の測定プログラムで自動制御・自動測定したものである。

次に、測定のための水蒸気分圧の制御方法について述べる。乾燥ガス (乾燥窒素、または乾燥空気 $P_{H_2O}=0.002\text{mmHg}$) と、洗気瓶中の水をバブリングしたガスを所望の割合でマスフローコントローラー (小島製作所製 KOFLOC model 3510) を用いて混合し、水蒸気分圧をコントロールした。混合後の気体の相対湿度を市販の湿度計を用いて測定し、その相対湿度から計算した水蒸気分圧をデータとして用いた。

なお、上に述べた方法では、高温での質量変化の測定時には気流の影響が出て、誤差の原因となる [2][3]。高温での質量変化測定時には気流の影響をなくすため、真空に近い状態で水蒸気分圧を制御できる方法を用いた。測定室内を真空ポンプを用いて真空に引き、その状態に水を入れたナス型フラスコから水

蒸気を放出し、測定室に装着したバラトロン圧力計で水蒸気分圧を求める方法である。これについては次節の「4.3 水の吸着特性と熱力学的考察」で詳しく述べる。

4.2.3 抵抗率の感湿特性

ヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズのペレット試料を、合成時と同じ 500 °C の水素雰囲気 (H_2 10%, N_2 90%) で再焼成した後、乾燥雰囲気下で放置しておく、従来のヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズと同様の 0.1 Ω cm のオーダーの抵抗率で一定しているが、水蒸気を含む湿潤雰囲気 (室温) に出すと抵抗率が著しく上昇する (Fig. 4-2)。試料によって若干異なるが、Fig.4-2 の試料の場合、約 50 時間の後に 300 ~ 400 Ω cm の抵抗率でほぼ飽和に達する。特徴的なのは抵抗率が 3 桁以上増加するという、従来のセンサ材料で報告されているメカニズムでは説明できない挙動である。

比較のため、第 2 章で述べた従来の方法でヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズを合成し、同様のペレット試料で同様の測定を行ったが、抵抗の湿度依存性は全く見られなかった。ちなみに、従来の固相反応法で作ったものであっても、再焼成前のペレット試料の抵抗率は数百 Ω と大きく、ペレットの状態では再焼成することによって、はじめて 0.1 Ω cm のオーダーの抵抗率にまで減少する。これは、再焼成することによって結晶粒子同士の点接触ができるためであると考えられる。この 0.1 Ω cm のオーダーのペレット試料を湿潤雰囲気下にいくら放置しても、抵抗値は全く変化しなかった。

次に、抵抗率変化に伴う質量変化を精密天秤 (Cahn C-2000) を用いて調べたところ、抵抗率変化と同時に水が取り込まれ、質量が増加していることがわかった (Fig.4-3)。抵抗率変化の場合と同様の手順で、粉末試料を再焼成した後、質量変化の測定を行ったところ、水の吸着が飽和に達するまでに抵抗率の場

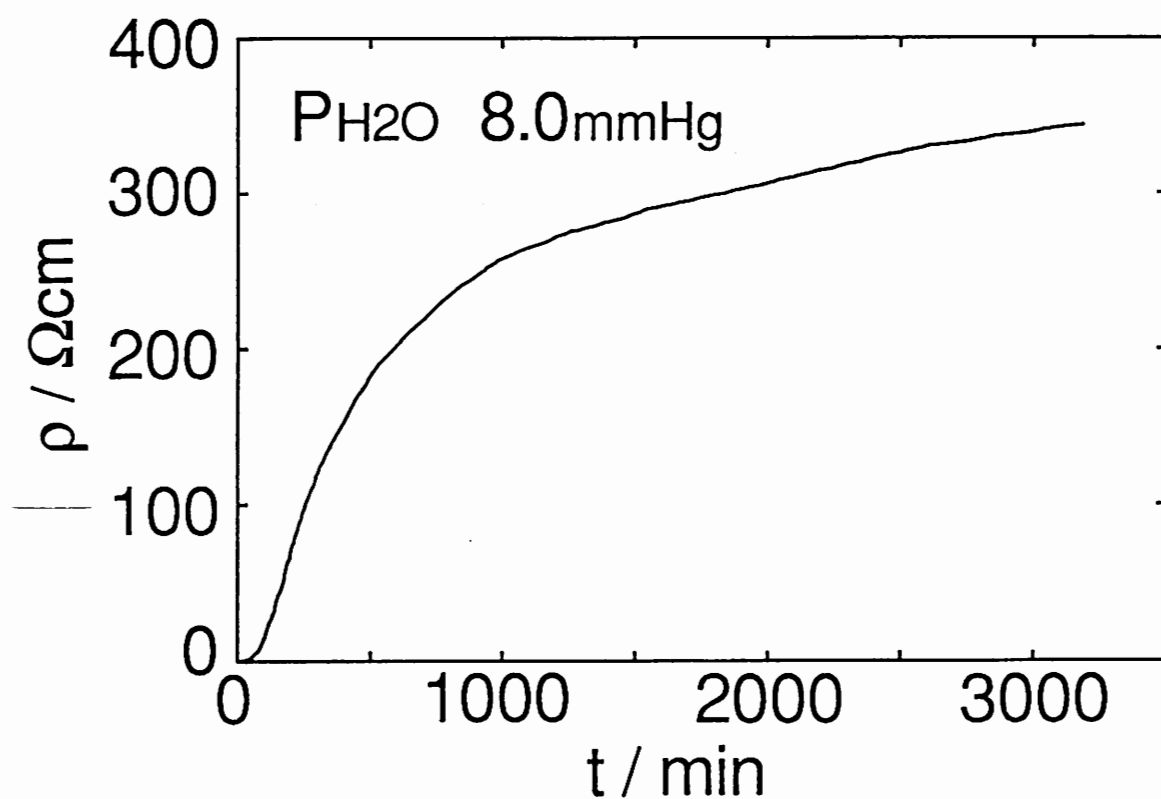


Fig. 4-2 Resistivity change of K-HTB in a humid atmosphere $P_{H_2O}=8.0\text{mmHg}$ at room temperature.

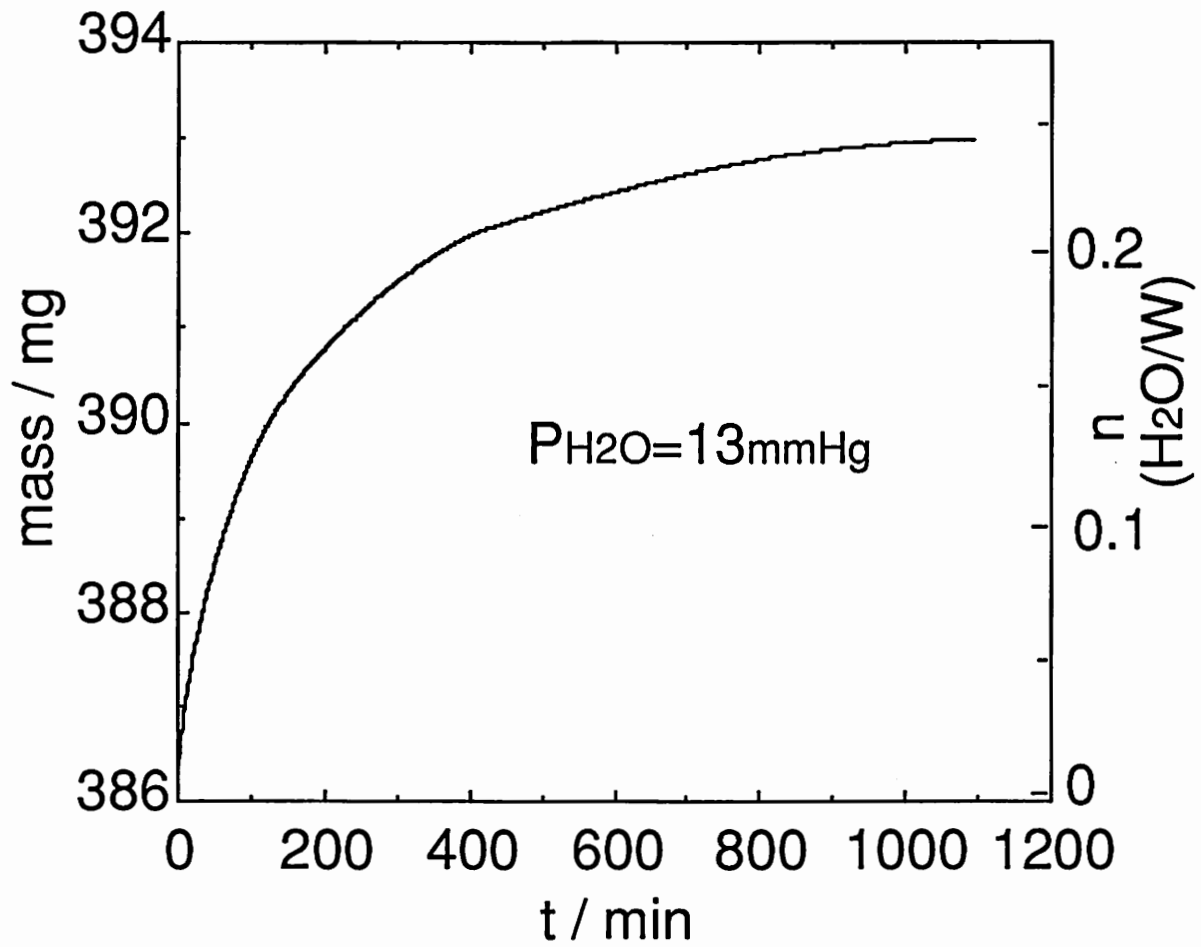


Fig. 4-3 Mass increase of K-HTB by incorporation of water in a humid atmosphere $P_{H_2O}=13\text{mmHg}$ at room temperature.

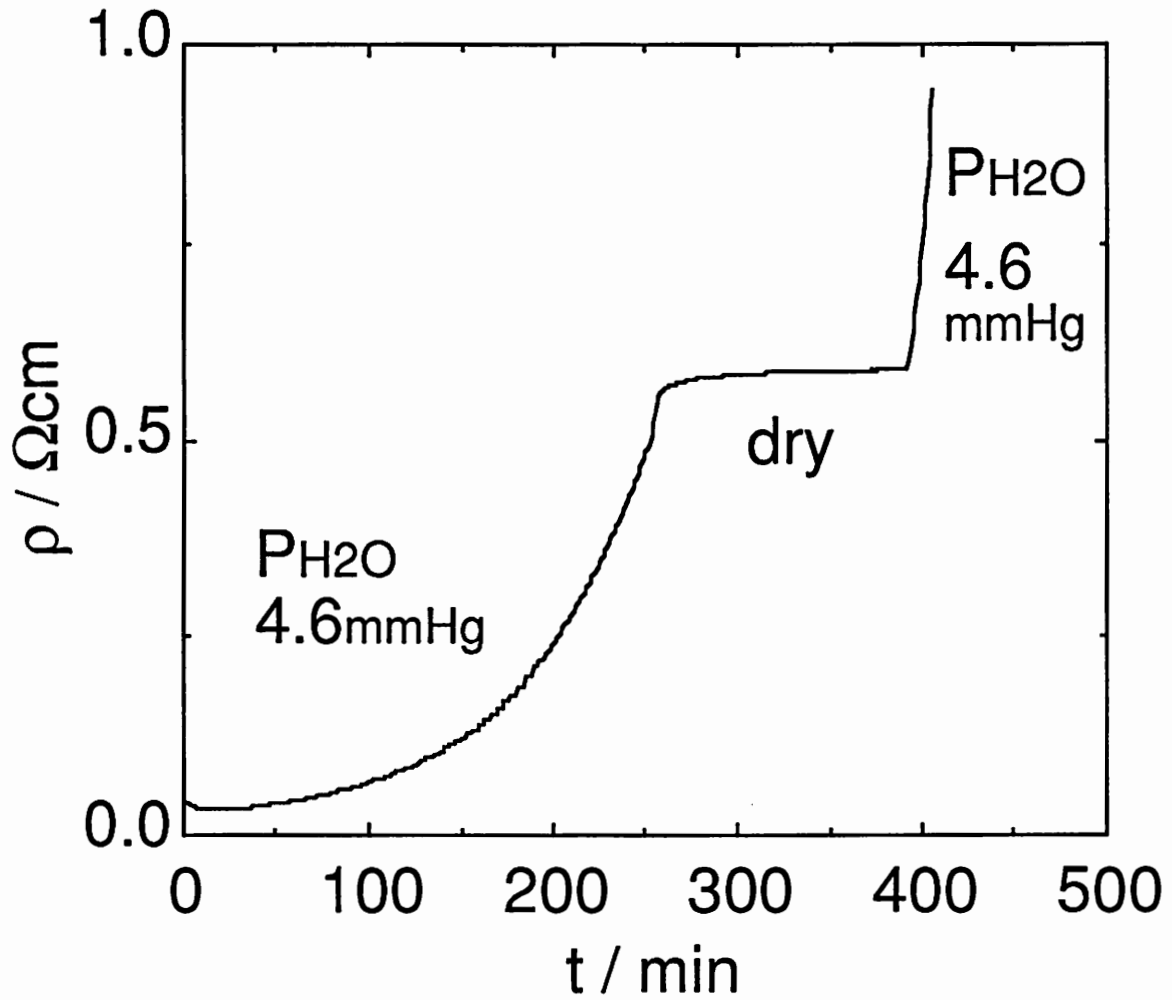


Fig. 4-4 Resistivity change of K-HTB when a dry gas was introduced at the initial stage of water incorporation.

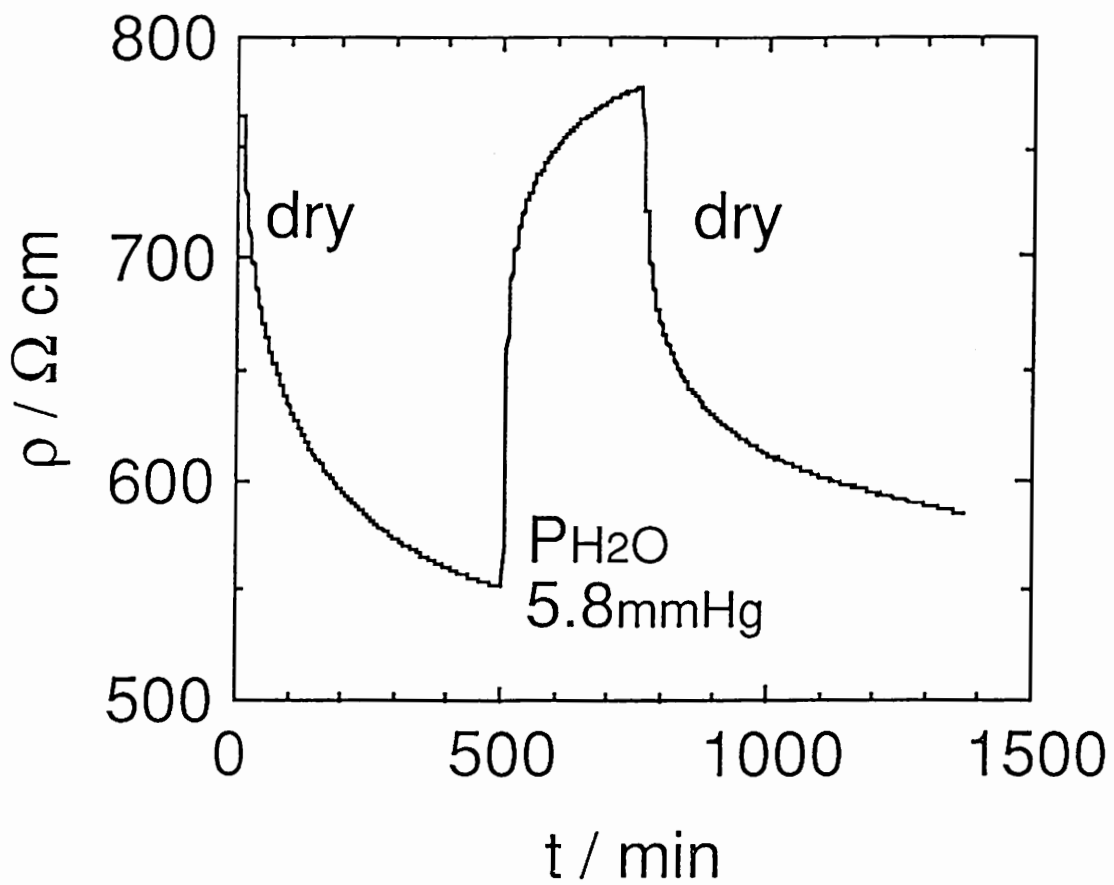


Fig. 4-5 Resistivity change of K-HTB when a dry gas was introduced at the saturated stage of water incorporation.

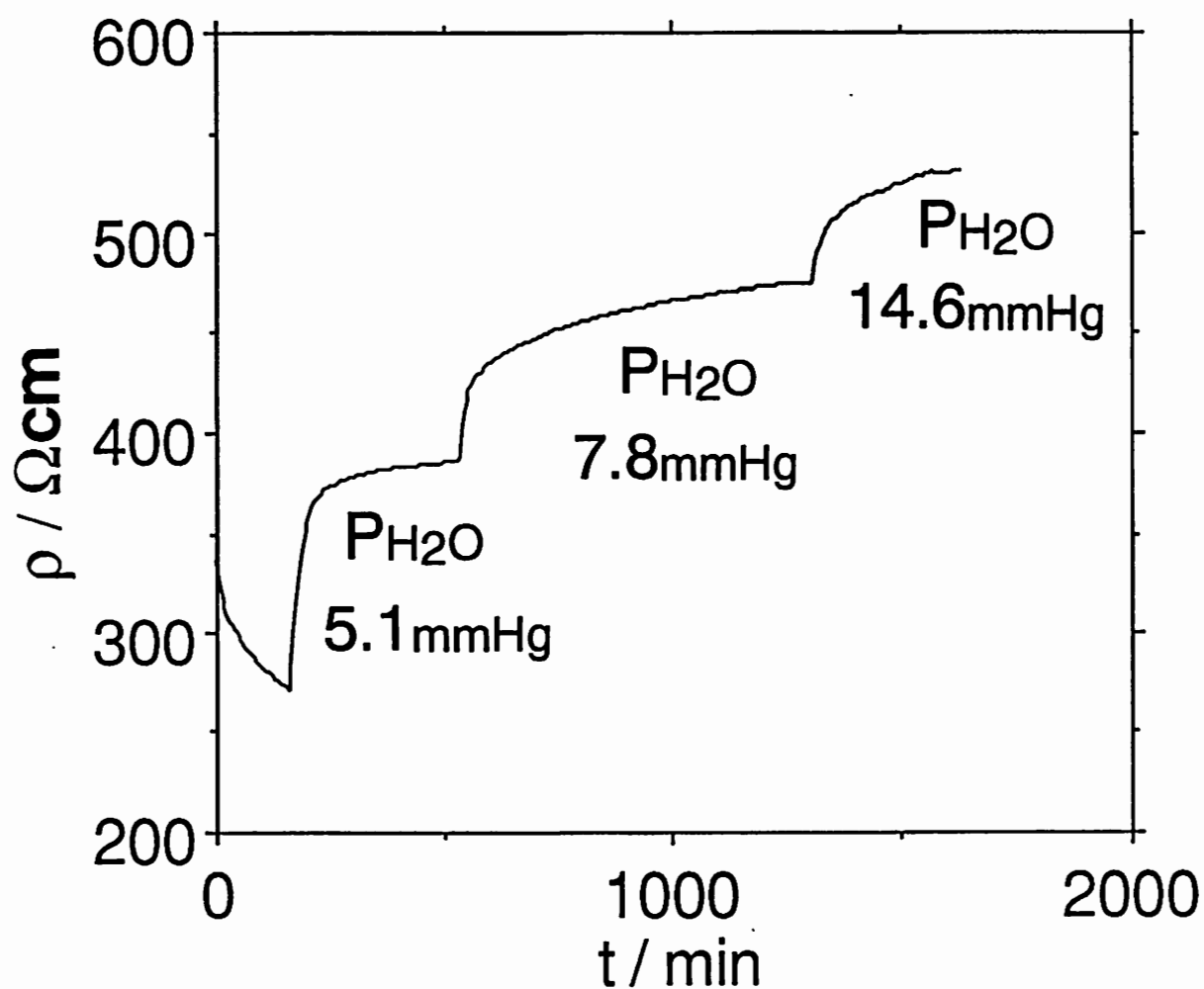


Fig. 4-6 Resistivity change of K-HTB at room temperature when $P_{\text{H}_2\text{O}}$ was increased stepwise (DC 4-probe measurement).

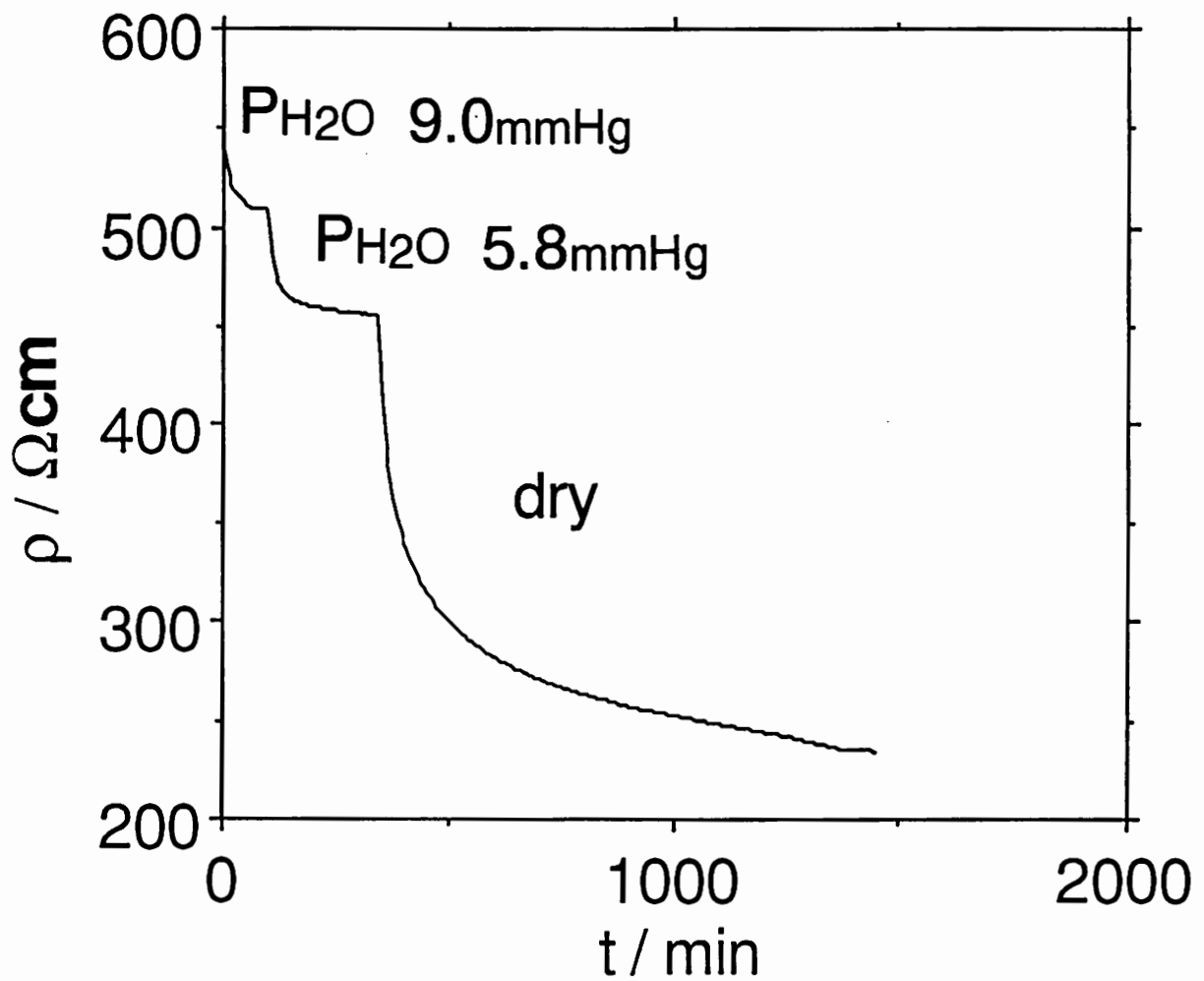


Fig. 4-7 Resistivity change of K-HTB at room temperature when $P_{\text{H}_2\text{O}}$ was decreased stepwise (DC 4-probe measurement).

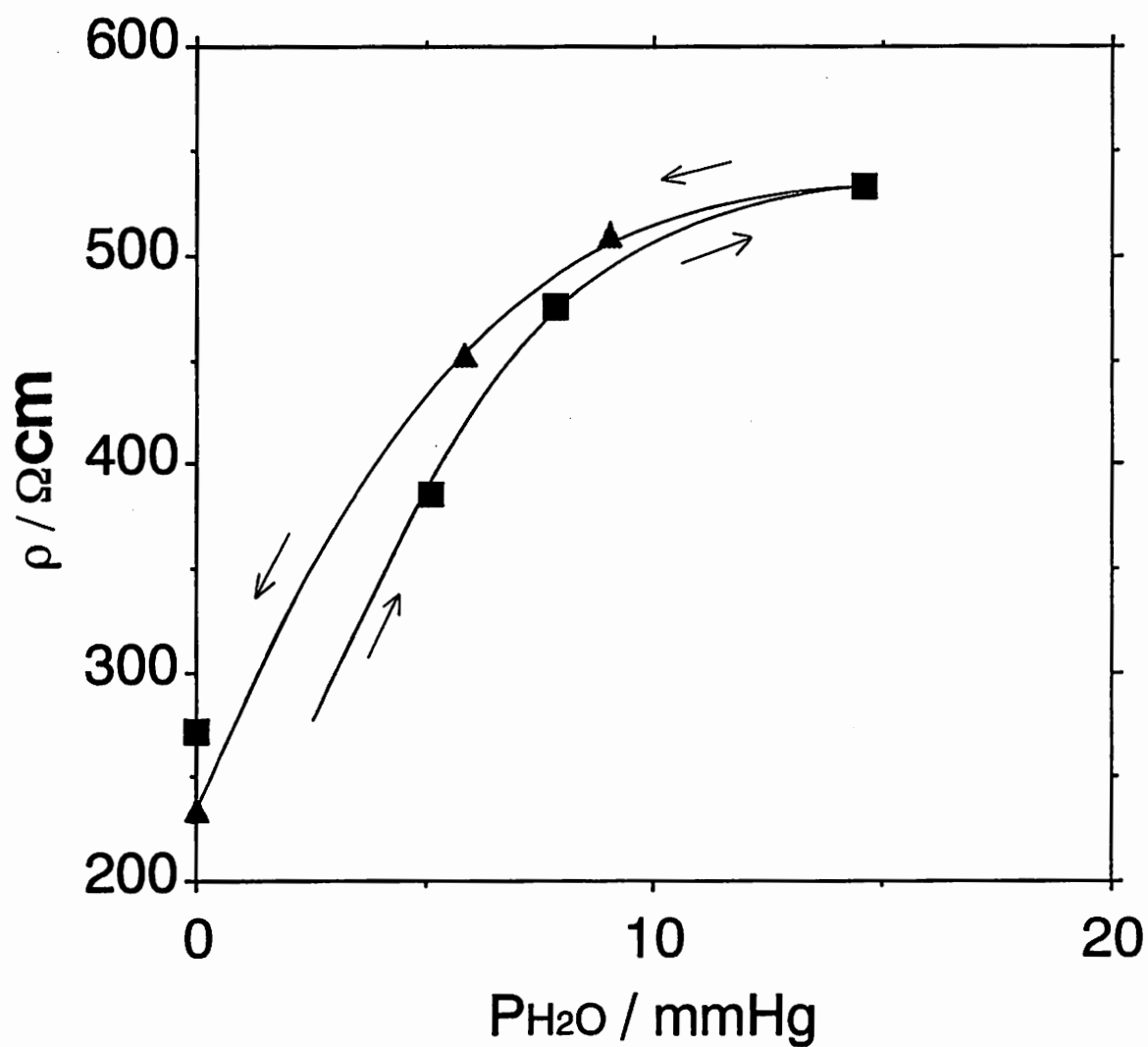


Fig. 4-8 Relationship between resistivity and $P_{\text{H}_2\text{O}}$.

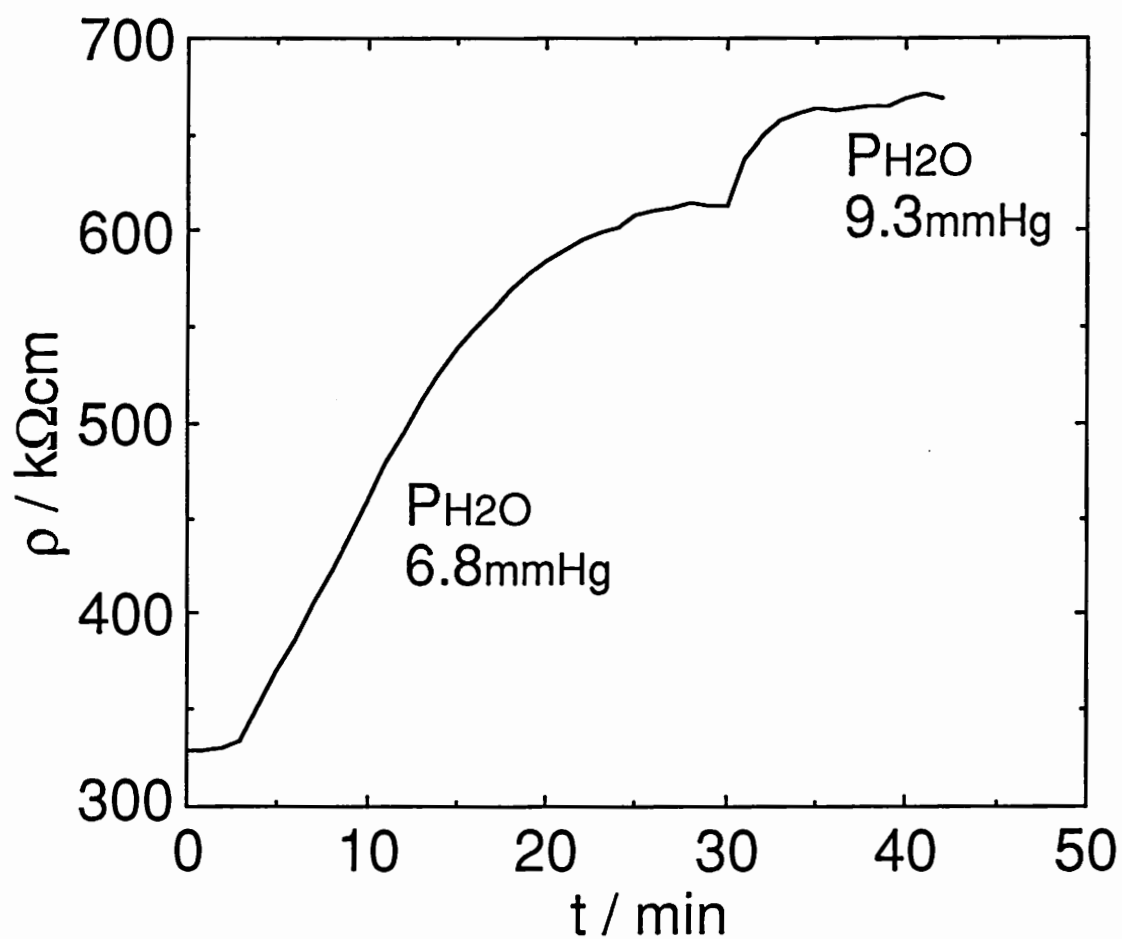


Fig. 4-9 Resistivity change of K-HTB pellet with porosity 35% (DC 2-probe measurement).

合と同様の十時間オーダーの時間が必要となった。この試料の場合、水はタングステンに対するモル比にして約 0.25 まで取り込まれた。

室内の湿潤雰囲気の数分程度放置して、水を少量だけ吸着させた試料に乾燥雰囲気の導入を行うと、抵抗率は一定となった (Fig.4-4)。再び、湿潤雰囲気を導入すると、抵抗率は増加し始めた。

また、室内の湿潤雰囲気に数十時間放置して、水の吸着をほぼ飽和させた試料に乾燥雰囲気の導入を行うと、抵抗率は同じ桁の範囲で減少し、数時間の後に平衡に到達した (Fig.4-5)。その後、湿潤雰囲気と乾燥雰囲気の導入を繰り返すと、可逆的に抵抗率が増減した。このように、水の組成が飽和に近い場合には、吸着は比較的速やかに平衡に到達する。

室温の乾燥雰囲気 ($P_{H_2O}=0.002\text{mmHg}$) と平衡になった状態 (Fig.4-5 の最後の状態) から、段階的に水蒸気分圧を増加させるとそれに対応して抵抗率の平衡値も段階的に増加した (Fig.4-6)。また、逆に水蒸気分圧を段階的に減少させると抵抗率の平衡値もそれに対応して減少した (Fig.4-7)。このように湿度センサとしての挙動を示すことがわかった。抵抗率と水蒸気分圧の関係は Fig.4-8 に示したように、水蒸気分圧増加時と減少時で若干のヒステリシスを示すものの、良好な対応関係をもっていると言える。これらの測定は空隙率 25%(相対密度 75%) のペレット試料を用いて行ったものである。応答時間は数時間であり、まだまだ改善の余地がある。

湿度センサとしての応答速度を改善する目的で、より空隙率の大きな (相対密度の小さな) ペレットを用いて測定を行った。空隙率 35%(相対密度 65%) のペレットを用いて測定を行ったところ、応答時間は数十分のオーダーまで飛躍的に改善した (Fig. 4-9)。

このように、水の組成が飽和に近いときには、吸着が比較的速やかに平衡に達し、しかもその吸着速度は空隙率が大きくなるにつれて大きくなる。しかし、再焼成直後の水を含まない状態の試料に、水の吸着を飽和させるにはどのような空隙率の試料でも数十時間のオーダーの時間が必要となる。粉末試料を用いた測定でも、十時間オーダーの時間が必要となっている (Fig. 4-3)。

これらのことから水の吸着サイトについて、以下のことが示唆された。水の吸着されるサイトには、吸着エネルギーの異なるものが大きく分けて2種類ある。以後、強く吸着される方をサイト1、弱く吸着される方をサイト2と呼ぶことにする。

サイト1は、一度吸着すると室温では脱離しにくいサイト、その吸着速度はサイト2に比べて小さく、しかもペレットの空隙率に依存しない。サイト2は、室温で比較的速やかに吸着・脱離できるサイト、その吸着速度はペレットの空隙率に依存する。サイト2の吸着速度はペレットの空隙率に依存することから、気相と接触しているか、または気相に近い部分にあると考えられる。サイト1の吸着速度はペレットの空隙率に依存しないことから、サイト2よりも奥まった気相から遠い場所に位置すると考えられる。サイト1への吸着は固相内の拡散律速になっていると推定される。

これら、吸着サイトに関する詳しい熱力学的考察は次節の「4. 3. 1 水の吸着特性と熱力学的考察」のところで述べる。

☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆

同様のソフト化学的手法で合成したヘキサゴナルルビジウムタングステンブロンズ(第2章参照)のペレット試料についても、同様の手順で直流4端子法による抵抗率測定を行った。その結果、ヘキサゴナルカリウムタングステンブ

ロンズと同様に抵抗率が水の吸着に伴い、増加することを見いだしている (Fig.4-23)。ただし、詳しい挙動の考察はヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズを中心に行った。

☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆

抵抗率変化のメカニズムを調べるのに最も物理的意味のあるデータは、抵抗率と水の組成の関係である。抵抗率変化と質量変化を *in situ* で同時測定することを試みたが失敗に終わった。金線など抵抗率測定用の端子をペレットにつけた状態では、正確な質量変化はやはり測定できなかった。金線などの位置が微妙に変わっただけでも、質量は大きく変化してしまうのである。そこで、同じロットのペレット試料を用いて、水蒸気分圧と水の組成との関係と、水蒸気分圧と抵抗との関係をそれぞれ独立に測定し、水の組成と抵抗率との関係に求めた。

水蒸気分圧を段階的に増加・減少させたところ、水の組成の平衡値もそれに対応して増加・減少した (Fig.4-10, Fig.4-11)。この試料の場合、室温の乾燥雰囲気と平衡にある水の組成 (対タングステンモル比) は 0.12 である。この乾燥雰囲気との平衡にある水の組成は試料のロットによって多少異なり、0.12 ~ 0.17 の範囲で変動する。この測定から求めた水蒸気分圧と水の組成の関係をプロットしたのが Fig.4-12 である。水蒸気分圧と抵抗率の関係をプロットした Fig.4-8 と総合して、水の組成と抵抗率の関係に直すと Fig.4-13 となった。

このグラフから、水の組成が大きくなるにつれ、抵抗率の値が飽和していくという傾向が見てとれる。従来のセンサ材料の抵抗変化のメカニズムだと、水の吸着量に比例してキャリアーの量が変わるので、水の組成と抵抗率の関係には直線性などの単純な関係が見られるはずである。このグラフは従来のものにはない新しい抵抗率変化のメカニズムを示唆している。

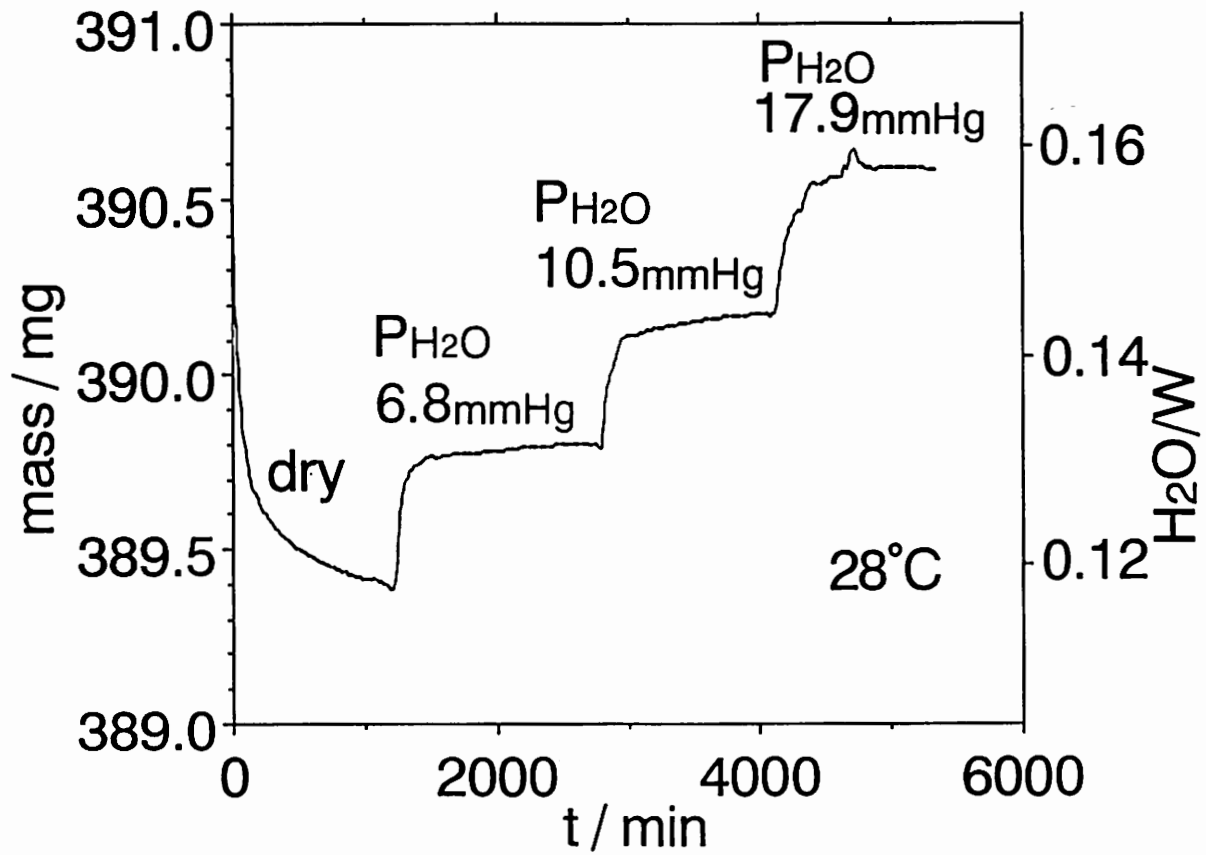


Fig. 4-10 Mass change of K-HTB when P_{H_2O} was increased stepwise.

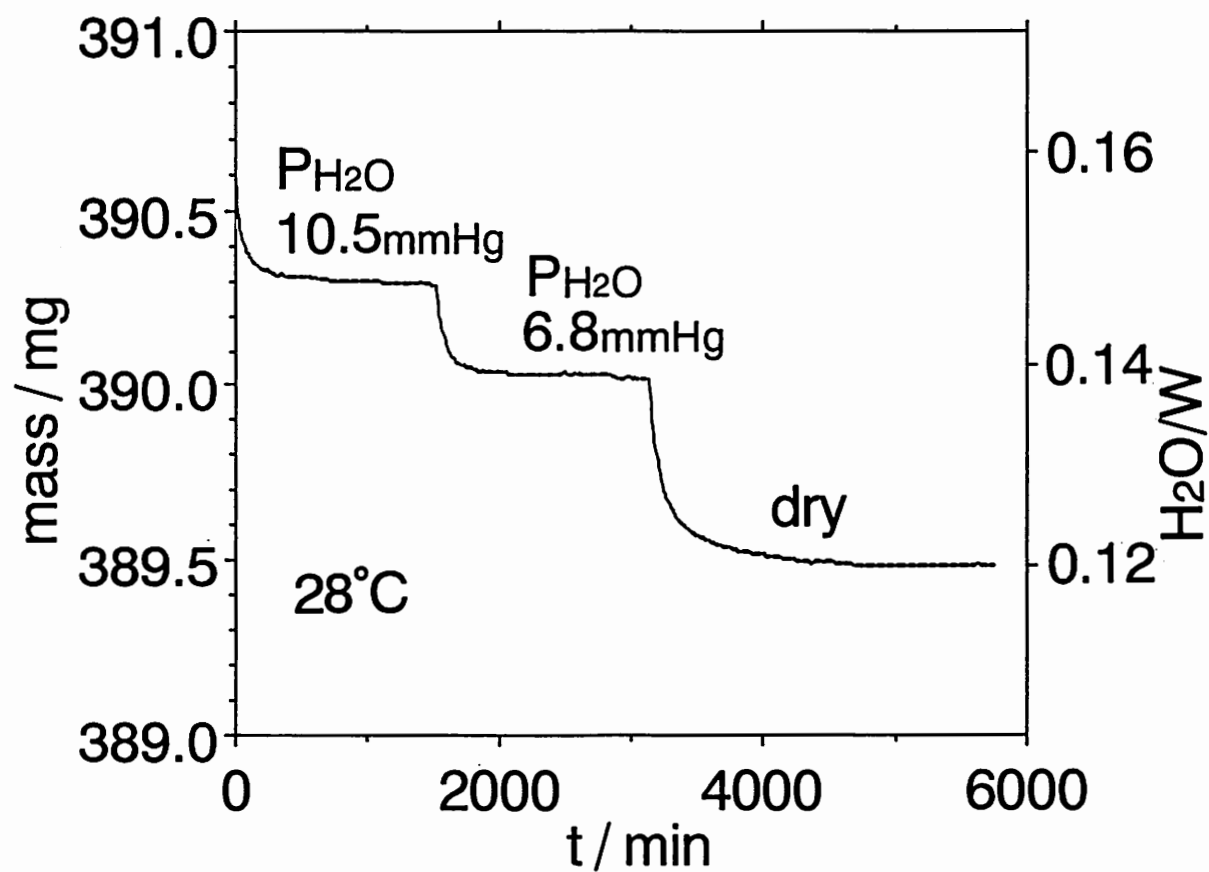


Fig. 4-11 Mass change of K-HTB when P_{H_2O} was decreased stepwise.

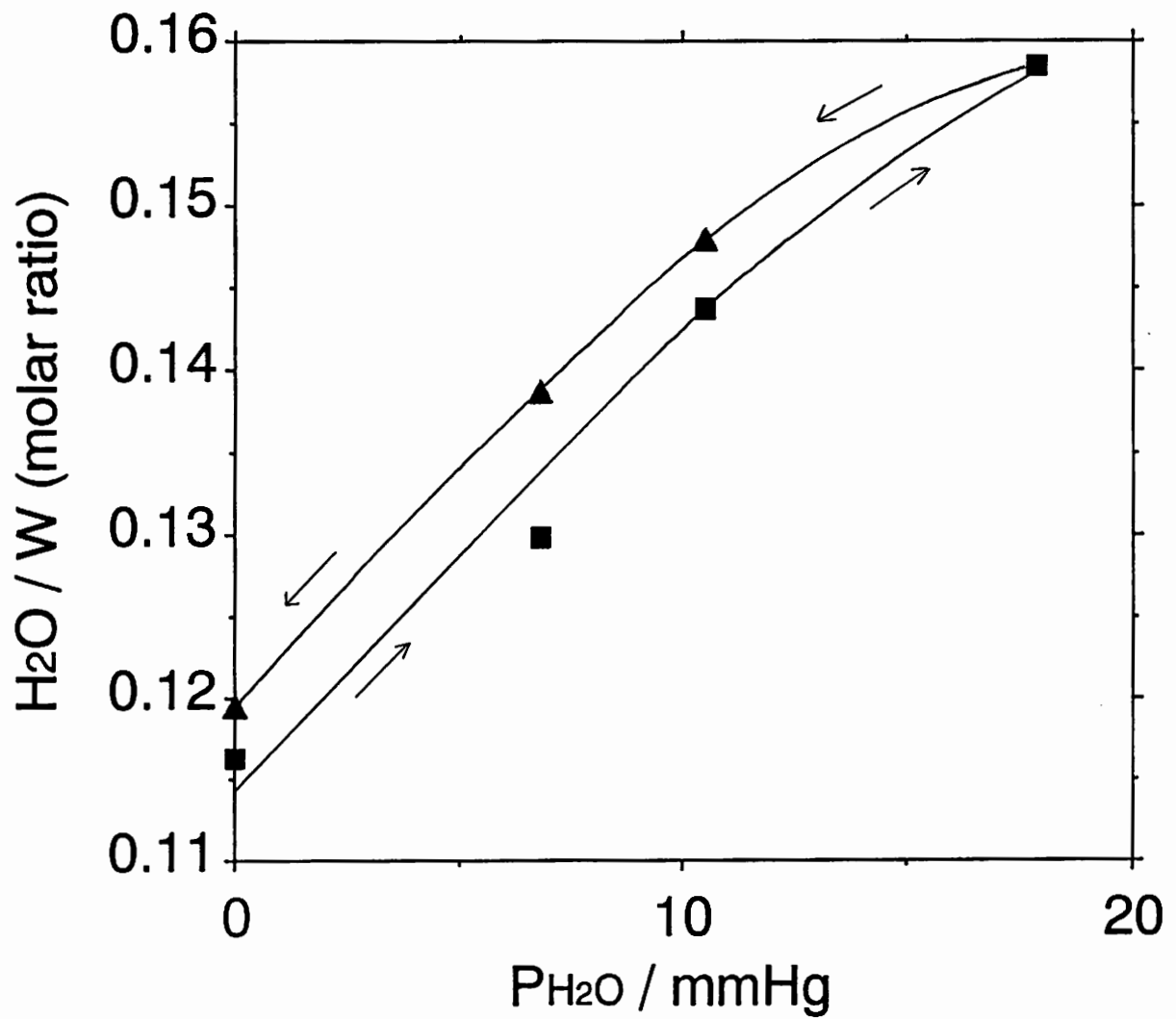


Fig. 4-12 Relationship between P_{H_2O} and water content ($n=H_2O/W$).

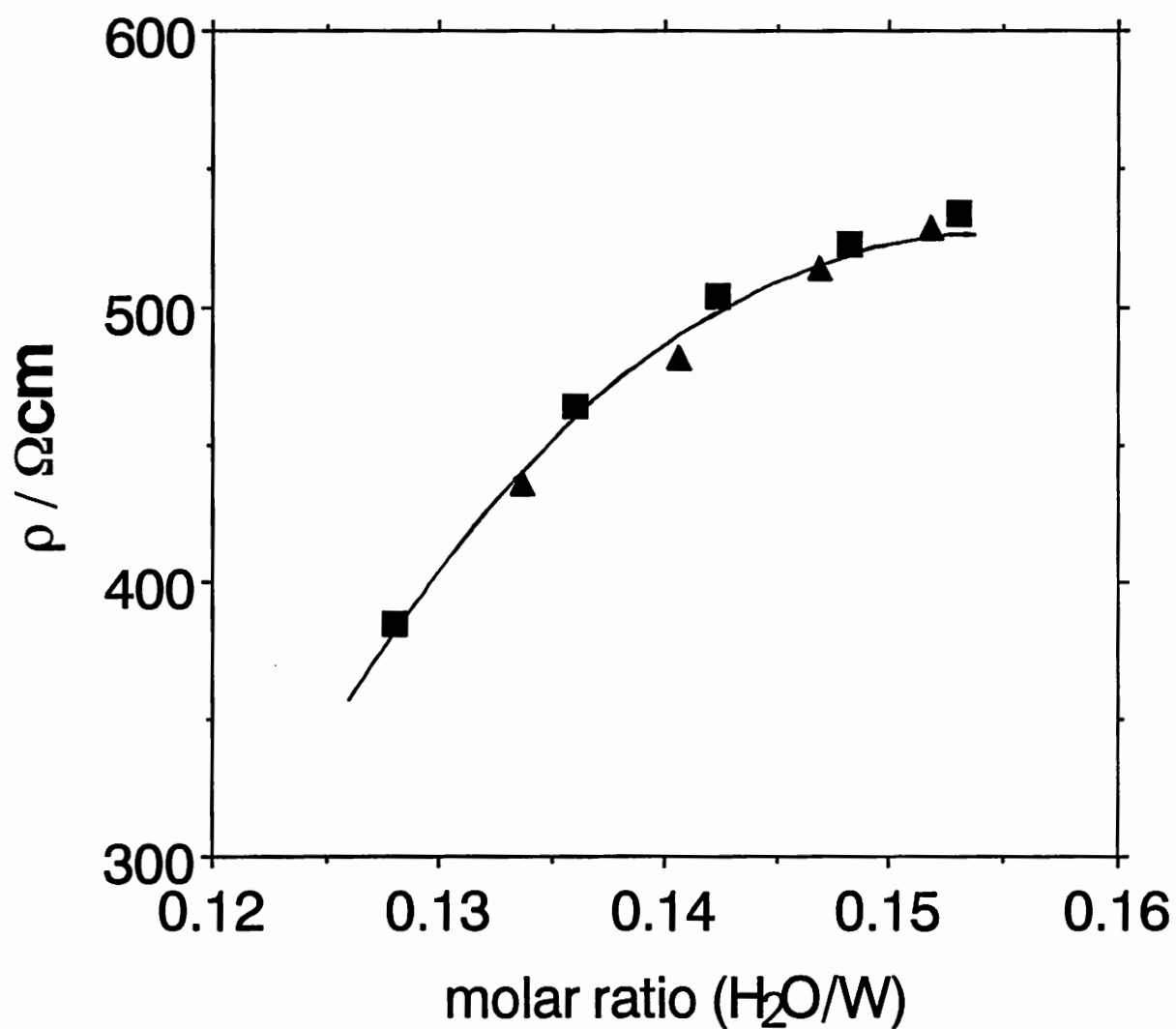


Fig. 4-13 Relationship between resistivity and water content ($n=\text{H}_2\text{O}/\text{W}$).

4.3 水の吸着特性と熱力学的考察

4.3.1 はじめに

水の吸着による抵抗率変化のメカニズムを考察するには、吸着エネルギーなど水の吸着されるサイトに関する情報を得る必要がある。本節では、水の組成と水蒸気分圧と温度の関係を測定し、熱力学的考察を行った結果について述べる。

吸着される水の量は、従来の湿度センサ材料に比較すると著しく多い量であった。この量では吸着水という言葉よりも、水和水という言葉の方が適切と考えられる。タングステン酸化物やタングステン複合酸化物には古くより、水和水の存在するものが報告されている。タングステン酸化物とタングステン複合酸化物の水和水に関する先行文献が吸着サイトの位置決定の参考になるが、これらについては4.8.2節でまとめて概説する。

4.3.2 測定方法

重量測定は精密天秤 (Cahn C-2000) を用いて行った。測定精度は公称 $0.1 \mu\text{g}$ 、実際は $1 \mu\text{g} \sim 10 \mu\text{g}$ 程度であった。ゼロ点の経時変化が大きいため、可能な限り頻繁に標準分銅を用いてキャリブレーションを行った。

加熱は赤外照明炉 (真空理工製 ULVAC RHL-E45N, HPO-9300) を用いて行った。本実験の TG 測定は市販の機器ではなく、精密天秤の試料室を石英管を用いて延長し、赤外照明炉と組み合わせて自作したものを用いて行ったものである。

室温測定時の水蒸気分圧の制御には、4.2.2 節で述べたマスフローコントロ

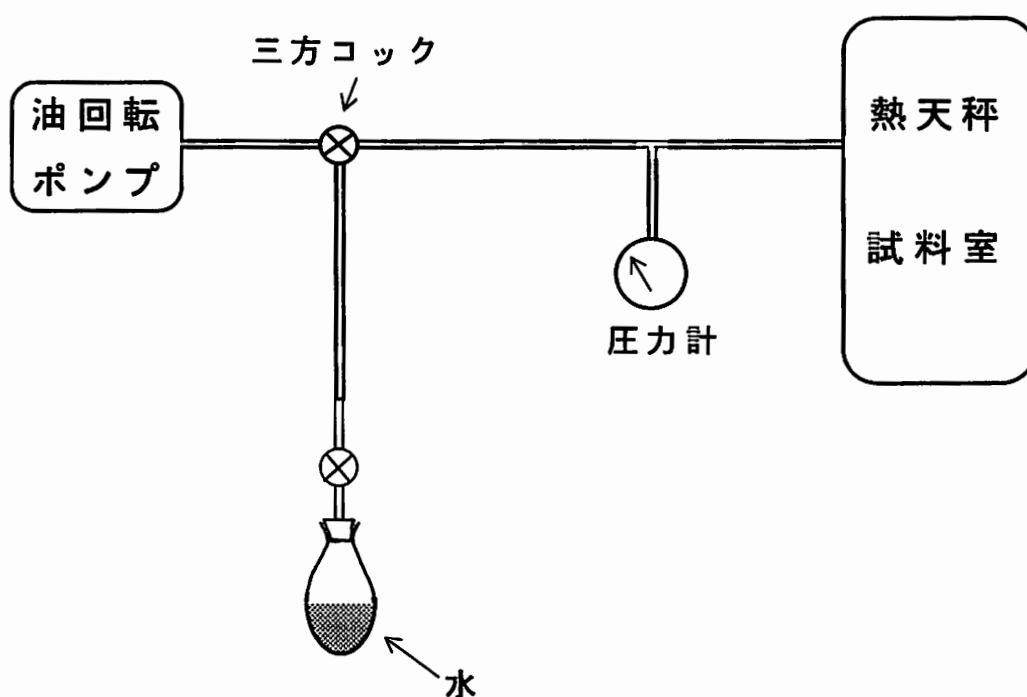


Fig. 4-14 Apparatus for preparation of the desired water vapor pressure for the gravimetry.

ーラーで乾燥雰囲気と湿潤雰囲気を混合する方法を用いた。この方法だと、高温で測定したときに気流の影響を受けやすく S/N 比が悪くなる [2][3]。そこで、高温測定時には気流の影響を最小限にするため、次のように真空に近い状態で水蒸気分圧を制御した。

ロータリーポンプ (真空理工製 ULVAC G-50S)、バロトロン圧力計 (MKS JAPAN 製 122A-00100AB)、水を入れたナス型フラスコと測定室を Fig.4-14 のように組み合わせる。まず、ロータリーポンプで、測定室とナス型フラスコとを別々に真空に引き、両方を真空状態にする (約 0.1mmHg 以下に到達)。その後、所望の時間だけ測定室とナス型フラスコの間を開放し、水蒸気を測定室内に放出する。ナス型フラスコ内には沸騰石を入れておく方が操作しやすい。そして、圧力計の示す測定室内の圧力増加を水蒸気分圧とする。この方法だと、飽和水蒸気圧に近いときでも、全圧が 30mmHg 弱だから、TG 測定中の気流によるノイズはほとんど無視できる。

4. 3. 3 実験結果と熱力学的考察

まず、TG 測定を行った結果について述べる。水蒸気分圧 1.8×10^{-3} mmHg、昇温速度 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ の条件下で測定を行った結果が Fig.4-15 である。下に凸になる部分が 2 カ所表れ、大きく二段階に分かれて脱離が進行していることがわかった。

一段階目の脱離をサイト 2、二段階目の脱離をサイト 1 として、この結果について次のように熱力学的考察を行った。以後、文字は次のように定義する。

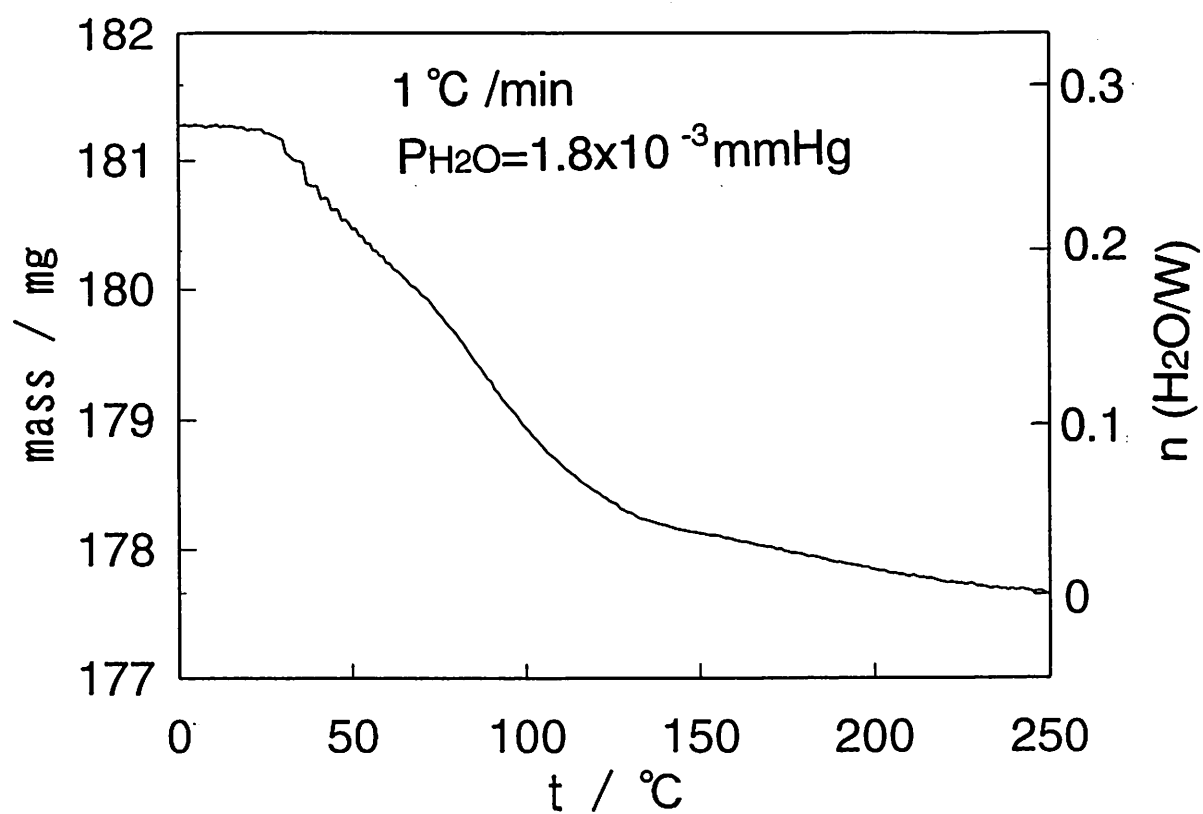


Fig. 4-15 TG curve for K-HTB at $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1.8 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$ at heating rate $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

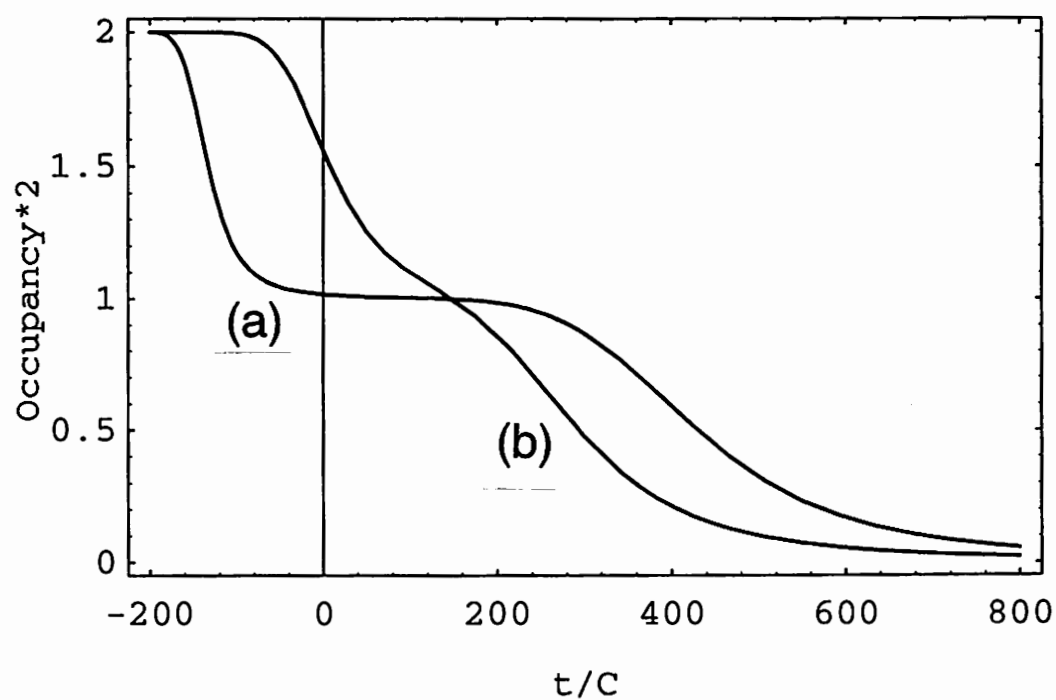


Fig. 4-16 Theoretical TG curve at $P_{H_2O}=0.2\text{mmHg}$ when (a) $E_1=-0.5\text{eV}$, $E_2=-0.1\text{eV}$ and (b) $E_1=-0.4\text{eV}$ and $E_2=-0.2\text{eV}$.

	サイト 1	サイト 2	合計
吸着エネルギー ($E_1 < E_2 < 0$)	E_1	E_2	—
サイト数 (対 W モル比)	N_1	N_2	N
占有率	x_1	x_2	x
占有サイト数 (対 W モル比)	n_1	n_2	n

ただし、 $E_1 < E_2 < 0$, $x_i = n_i / N_i$ ($i=1, 2$)

水を吸着した試料の Helmholtz の自由エネルギー F は次式で表される。

$$F = n_1 E_1 + n_2 E_2 - kT \log (N_1 C_{n1} \cdot N_2 C_{n2}) \quad (4.3.1)$$

吸着水がサイト 1 とサイト 2 にどのように分配されるかを考える。 n の分配、つまり n_1 , n_2 の値は、 F が最小になるように定まる。 n に対する n_1 , n_2 の値を求めるには、

$$n = n_1 + n_2 \quad (4.3.2)$$

の条件下で (4.3.1) 式が極小になる n_1 , n_2 の値を求めればよい。

Lagrange の未定乗数法 (変分法) を利用する。 λ を Lagrange の未定係数として

$$g(n_1, n_2) = n - (n_1 + n_2) \quad (4.3.3)$$

$$A \equiv F + \lambda g(n_1, n_2) \quad (4.3.4)$$

とすると、 F が極小になるのは

$$\partial A / \partial n_1 = 0 \quad (4.3.5)$$

$$\partial A / \partial n_2 = 0 \quad (4.3.6)$$

の 2 式を満たすときである [4]。

すなわち、

$$\partial F / \partial n_1 - \lambda = 0 \quad (4.3.7)$$

$$\partial F / \partial n_2 - \lambda = 0 \quad (4.3.8)$$

ここで、化学ポテンシャルの定義を思い出すと、サイト 1 にある水分子とサイト 2 にある水分子の化学ポテンシャルは、それぞれ次のように表される。

$$\partial F / \partial n_1 = \mu_{\text{H}_2\text{O in site1}} \quad (4.3.9)$$

$$\partial F / \partial n_2 = \mu_{\text{H}_2\text{O in site2}} \quad (4.3.10)$$

(4.3.7) ～ (4.3.10) より、F が極小のときには次式が成立する。

$$\begin{aligned} \lambda &= \partial F / \partial n_1 = \partial F / \partial n_2 \\ &= \mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + kT \log P_{\text{H}_2\text{O}} \end{aligned} \quad (4.3.11)$$

ただし、 $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$ は $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1\text{atm}$ のときの $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ である。

この式は、Helmholtz の自由エネルギー F が極小になるときは、サイト 1 とサイト 2 の化学ポテンシャルが等しいということを示している。言い換えれば、平衡論上はサイト 1 とサイト 2 の化学ポテンシャルが等しくなるように、水分子が分配されるということなので、これは当然の結果と言える。

(4.3.1) 式を (4.3.11) 式に代入し、 $\log n! = n \log n - n$, $n! = n^n e^{-n}$ と近似すると、

$$\begin{aligned} \mu_{\text{H}_2\text{O}} &= \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + kT \log P_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= E_i + kT \log x_i / (1 - x_i) = E_2 + kT \log x_2 / (1 - x_2) \end{aligned} \quad (4.3.12)$$

これを変形すると

$$x = K P_{\text{H}_2\text{O}} / (1 + K P_{\text{H}_2\text{O}})$$

$$K = \exp \{ (\mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - E_i) / kT \} \quad i=1,2 \quad (4.3.13)$$

この式は、Langmuir 型の吸着等温式に他ならない。さらに変形すると、

$$\log P_{\text{H}_2\text{O}} = (E_1 - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) / kT + \log x_1 / (1 - x_1) \quad (4.3.14)$$

$$= (E_2 - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) / kT + \log x_2 / (1 - x_2) \quad (4.3.15)$$

これは吸着エネルギーの異なるサイトが 2 種類あるときの、平衡論上の水分

子の分配を表す式である。TG 測定 of 考察だけでなく、後の考察でも頻用することになる。

☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆

上とは異なる統計力学的議論からも、(4.3.14), (4.3.15) 式を導出することができたので参考のためにここで記す。文字の定義は上と同様とする。

分配関数 Z は次式で表される。

$$Z = N_1 C_{n1} q_1^{n_1} \exp(-n_1 E_1 / kT) \cdot N_2 C_{n2} q_2^{n_2} \exp(-n_2 E_2 / kT) \quad (4.3.16)$$

q_1, q_2 はそれぞれのサイトの分配関数だが、 $q_1 = q_2 = q$ として議論を進める。

$$Z = q^n N_1 C_{n1} \exp(-n_1 E_1 / kT) \cdot N_2 C_{n2} \exp(-n_2 E_2 / kT) \quad (4.3.17)$$

$F = kT \log Z$ だから、 n の分配、つまり n_1, n_2 の値は分配関数 Z が最大になるように定まる。Lagrange の未定乗数法 (変分法) を利用して、 $n = n_1 + n_2$ の条件下で、 Z が極大になる場合を求めればよい。簡単のため、 $\log Z$ が極大になる場合を計算することにする。

$$\log Z = n \log q + \log N_1 C_{n1} - n_1 E_1 / kT + \log N_2 C_{n2} - n_2 E_2 / kT \quad (4.3.18)$$

λ を未定乗数として、 $\log n! = n \log n - n, n! = n^n e^{-n}$ と近似すると、

$$\partial / \partial n_1 (\log Z) - \lambda = \log (N_1 - n_1) / n_1 - E_1 / kT - \lambda = 0 \quad (4.3.19)$$

$$\partial / \partial n_2 (\log Z) - \lambda = \log (N_2 - n_2) / n_2 - E_2 / kT - \lambda = 0 \quad (4.3.20)$$

(4.3.19), (4.3.20) に $x_1 = n_1 / N_1, x_2 = n_2 / N_2$ を代入すると、

$$\lambda = \log (1 - x_1) / x_1 - E_1 / kT = \log (1 - x_2) / x_2 - E_2 / kT \quad (4.3.21)$$

ここで、 λ の物理的意味について考察する必要がある。(4.3.21) を (4.3.18) に代入して、 $\partial / \partial n (\log Z)$ を計算し直すと、

$$\partial / \partial n (\log Z) = \lambda \quad (4.3.22)$$

$F = -kT \log Z$ だから、

$$\mu_{H2O} = \partial F / \partial n = -kT \partial / \partial n (\log Z) \quad (4.3.23)$$

(4.3.22), (4.3.23) より

$$\lambda = - \mu_{\text{H}_2\text{O}} / kT \quad (4.3.24)$$

(4.3.21), (4.3.24) より

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = E_1 + kT \log x_1/(1-x_1) = E_2 + kT \log x_2/(1-x_2) \quad (4.3.25)$$

これを変形すれば、

$$\log P_{\text{H}_2\text{O}} = (E_1 - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) / kT + \log x_1/(1-x_1) \quad (4.3.26)$$

$$= (E_2 - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) / kT + \log x_2/(1-x_2) \quad (4.3.27)$$

(4.3.14), (4.3.15) 式と全く同じ式が、統計力学的に導出された。

(4.3.16) 式から (4.3.17) 式にいくところで、 $q_1=q_2$ としなければ、それぞれのサイトに関する情報もおりこむことができる。 $q_1 \neq q_2$ のときとしては、それぞれのサイトの自由度が異なるときなどが考えられる [5]。

☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆

このように導出された (4.3.26), (4.3.27) 式（(4.3.14), (4.3.15) 式）を用いて、TG 測定の結果の考察を行うことにする。

まず、二段階目の脱離、つまりサイト 1 の脱離について考察を行う。二段階目の脱離曲線では、上に凸から下に凸に変わる変曲点が約 90 °C に表れている。変曲点では、(4.3.26) 式（(4.3.14) 式）の右辺の第 2 項が 0 となるので、変曲点の温度を T_{inf} とすれば、

$$\log P_{\text{H}_2\text{O}} = (E_1 - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ) / kT_{\text{inf}} \quad (4.3.28)$$

この式を用いて、サイト 1 の吸着エネルギー ($E_1 - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$) を求めると、

$$E_1 - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = -0.41\text{eV}$$

同様の TG 測定を異なる昇温速度や異なる水蒸気分圧下で行ったところ、サ

イト 1 の吸着エネルギーに関しては、上と同様の約 -0.4eV という値が得られた。

サイト 1 のサイト数に関しては TG 曲線の 80°C 付近に現れた、下に凸から上に凸に変わる変曲点より、 $N_1=0.17$ と求められた。同様の TG 測定の結果から、 $N_1=0.13 \sim 0.17$ の範囲にあることがわかった。

サイト 2 に関しては室温付近で脱離するため、TG 曲線から正確な考察を行うことは困難である。室温付近では TG 測定特有の脱離の遅れが見られるからである。脱離の遅れがあることを前提とし、同様の式を用いてサイト 2 の吸着エネルギーのおおよその範囲を見積もったところ、 $(E_2 - \mu_{\text{H}_2\text{O}}) = -0.3\text{eV} \sim 0\text{eV}$ であることがわかった。サイト 2 のサイト数については約 0.1 と見積もられた。

Fig.4-16 に参考のため、(4.3.26), (4.3.27) 式 ((4.3.14), (4.3.15) 式) を用いて書いた TG の理論曲線を示す。簡単のため、サイト 1 とサイト 2 のサイト数の比率は 1:1 として示してある。

☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆

TG 測定による考察からは、サイト 1 の吸着エネルギーを求めることができたが、サイト 2 の吸着エネルギーは正確には求められなかった。そこで、サイト 2 の吸着エネルギーについて正確に求めるため、次の実験を行った。

水の吸着がほぼ飽和に達したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズ試料に室温で乾燥窒素 ($P_{\text{H}_2\text{O}}=0.002\text{mmHg}$) を導入し、サイト 1 だけに水が吸着している状態に到達させた。その状態の試料に対して、室温で段階的に水蒸気分圧を増加させ、サイト 2 に関する水の吸着の挙動を調べた (Fig.4-17)。このよ

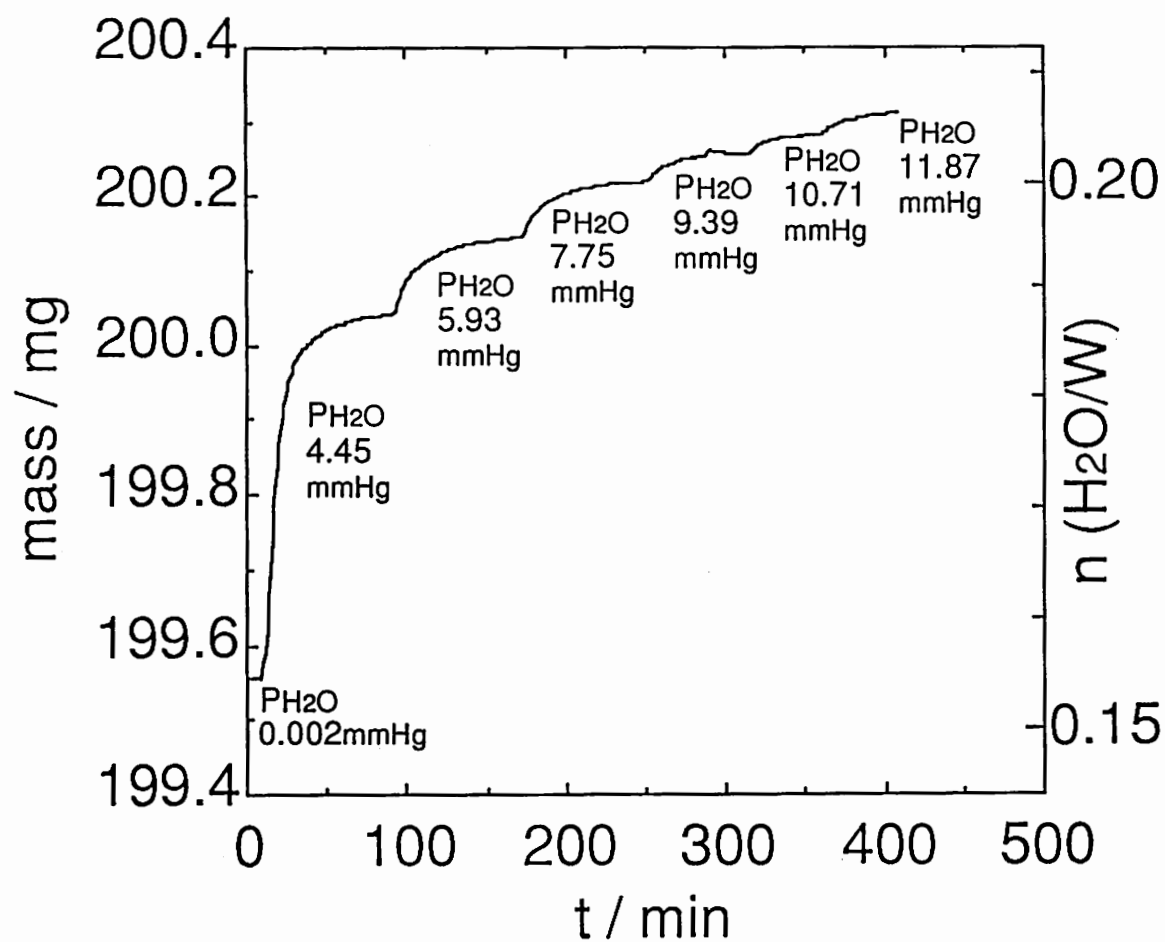


Fig. 4-17 Mass change when PH_2O was increased stepwise using K-HTB sample whose site 1 is already occupied with water molecules .

うにして調べた水蒸気分圧 (P_{H_2O}) と水の組成 (n) との関係について熱力学的考察を行った。

まず、水蒸気分圧 (P_{H_2O}) と水の組成 (n) の関係を対数グラフにプロットし、ほぼ Langmuir 型の吸着等温式にのっていることを確認した。

サイト 1 の吸着エネルギーは -0.4eV 前後なので、上の手順で乾燥窒素 ($P_{H_2O}=0.002\text{mmHg}$) を導入したときは、サイト 1 の水分子は全く脱離せず、占有率が 100% の状態になっていると考えられる。TG 測定からは $N_1=0.13 \sim 0.17$ という結果が得られているので、乾燥窒素と平衡な水の組成の $n=0.154$ を N_1 と考えて以下の考察を進めた。

(4.3.15) 式より、

$$\log P_{H_2O} = (E_2 - \mu_{H_2O}^\circ) / kT + \log x_2 / (1-x_2) \quad (4.3.29)$$

実験結果より、

$$P_1=4.45\text{mmHg} \text{ のとき} \quad n=0.187 (=a)$$

$$P_2=11.87\text{mmHg} \text{ のとき} \quad n=0.206 (=b)$$

P_1, P_2, a, b, N_1 を用いて、(4.3.29) を変形すると、

$$\log P_1 = (E_2 - \mu_{H_2O}^\circ) / kT + \log(a - N_1) / (N_1 + N_2 - a) \quad (4.3.30)$$

$$\log P_2 = (E_2 - \mu_{H_2O}^\circ) / kT + \log(b - N_1) / (N_1 + N_2 - b) \quad (4.3.31)$$

(4.3.30) から (4.3.31) を引いて、

$$P_1/P_2 = (a - N_1) / (N_1 + N_2 - a) \cdot (N_1 + N_2 - b) / (b - N_1) \quad (4.3.32)$$

これに、実験結果を代入して、

$$4.45/11.87 = (0.187 - 0.154) / (0.154 + N_2 - 0.187) \cdot (0.154 + N_2 - 0.206) / (0.206 - 0.154)$$

これより、

$$E_2 - \mu_{H_2O}^\circ = -0.125\text{eV}, \quad N_2 = 0.079 \quad (4.3.33)$$

この結果から、 P_1 , P_2 におけるサイト占有率も計算できる。

$$P_1 \text{ では } x_2=0.42$$

$$P_2 \text{ では } x_2=0.66$$

(4.3.33) の結果が、 P_1 , P_2 だけでなく、他の測定点とも合うかを調べたところ、ほぼ一致した。一例を示すと、

$$P_{H_2O}=7.75\text{mmHg のとき、} n=0.199$$

これらを代入すると、

$$\log P_{H_2O} = -4.59 \quad (4.3.34)$$

$$(E_2 - \mu_{H_2O}^\circ) / kT + \log n_2 / (N_2 - n_2) = -4.55 \quad (4.3.35)$$

となり、ほぼ同じ値となって、一致している。これは測定データが Langmuir 型になっていることを熱力学的議論から確認したことに他ならない。

☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆∞☆

以上述べてきた測定はすべて水の吸着の飽和した試料、特にサイト 1 に水が既に取り込まれている状態の試料を用いて行ったものである。今度は、水を全く含まない試料に対する水の吸着挙動を調べた結果について考察する。

試料を真空中に引きながら (約 0.1mmHg 以下)、250℃以上まで加熱し、水を全く含まない状態に到達させる。その後、温度を一定に保ち、段階的に水蒸気分圧を増加させて、水蒸気分圧と水の組成の平衡値との関係を調べた。測定は 255℃, 225℃, 184℃, 143℃, 102℃, 62℃の各温度で行い、最終的に水蒸気分圧 (P_{H_2O}) と温度 (T) と水の組成 (n) の 3 つの関係を調べた。225℃での測定結果を Fig.4-18 に示した。高温の場合では、非常に小さな質量変化を観察しているので、若干ノイズが多くなっている。

測定温度 (T) と水蒸気分圧 (P_{H_2O}) から、次式を用いて水分子の化学ポテンシャルを計算し、水の組成との関係を調べた。

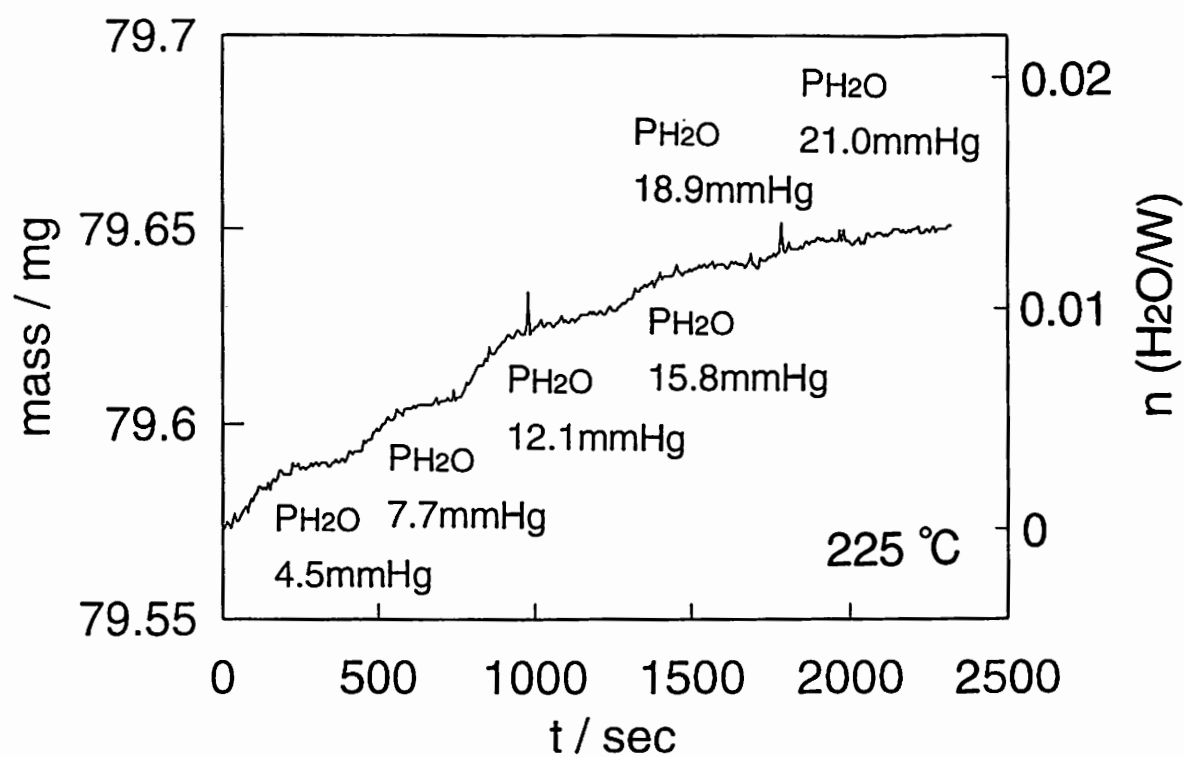


Fig. 4-18 Mass change when $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$ was increased stepwise at $225\text{ }^\circ\text{C}$ using water-free K-HTB sample.

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + kT \log P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4.3.36)$$

化学ポテンシャルを kT で割って無次元化し、 n に対してプロットしたのが、Fig.4-19 である。Fig.4-20 には、吸着エネルギーが -0.1eV のときの理論曲線を示した。この測定で用いた水蒸気分圧は 22mmHg 以下なので、Fig.4-20 の理論曲線では、 $\log (22\text{mmHg})$ 以下の部分が観測されていることになる。

これらの測定結果から、吸着エネルギーを求めたところ、 -0.1eV となった。観測している水の組成の範囲は $n=0 \sim 0.06$ とサイト 1 の組成範囲にもかかわらず、吸着エネルギーはサイト 2 と等しくなった。この結果は一見矛盾するようであるが、次のように考察することができる。

サイト 1 への吸着は、サイト 2 を経由して進行している。サイト 2 への吸着は分オーダーの速度で比較的速やかに進行するが、サイト 2 からサイト 1 への移動は日オーダーの速度で非常に時間がかかる (Fig.4-21)。実際に、抵抗率変化の結果からサイトに関して示唆された内容も、この考え方に一致するものである。

単純にサイト 1 への吸着がサイト 2 への吸着に比べて桁違いに遅いと考えても、この測定結果に関しての解釈はある程度可能であるが、他の様々な測定結果から示唆された情報と合わせると、サイト 1 へはサイト 2 を経由して吸着していると考えた方が妥当である。

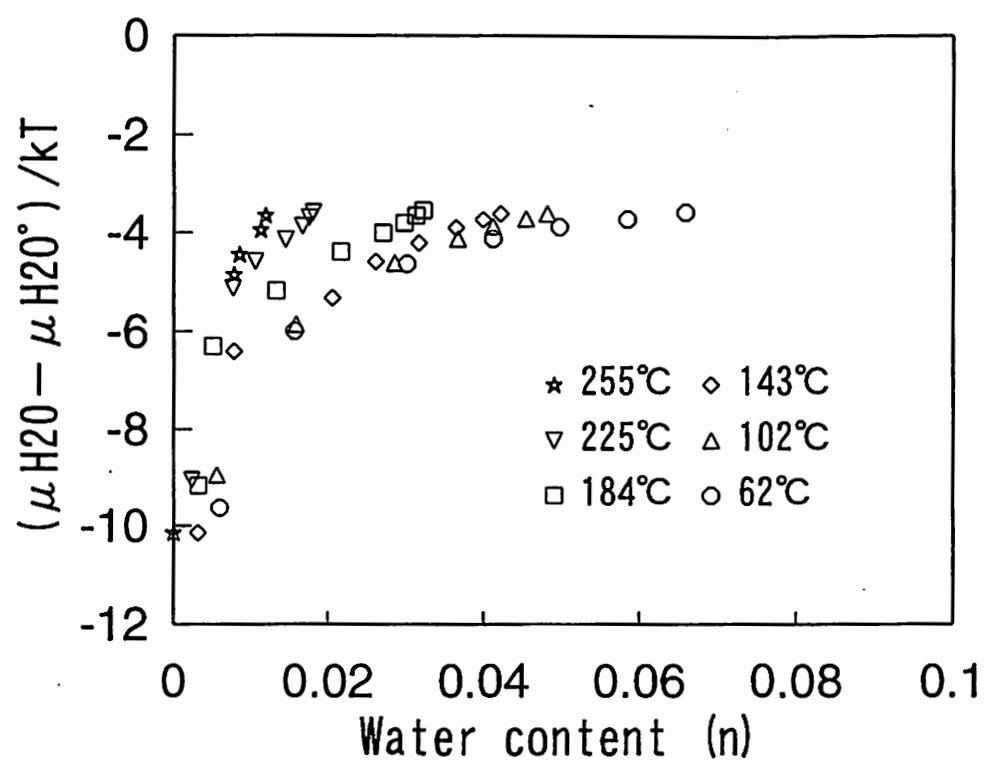


Fig. 4-19 Relationship between $(\mu_{H_2O} - \mu_{H_2O^\circ}) / kT$ and water content (n).

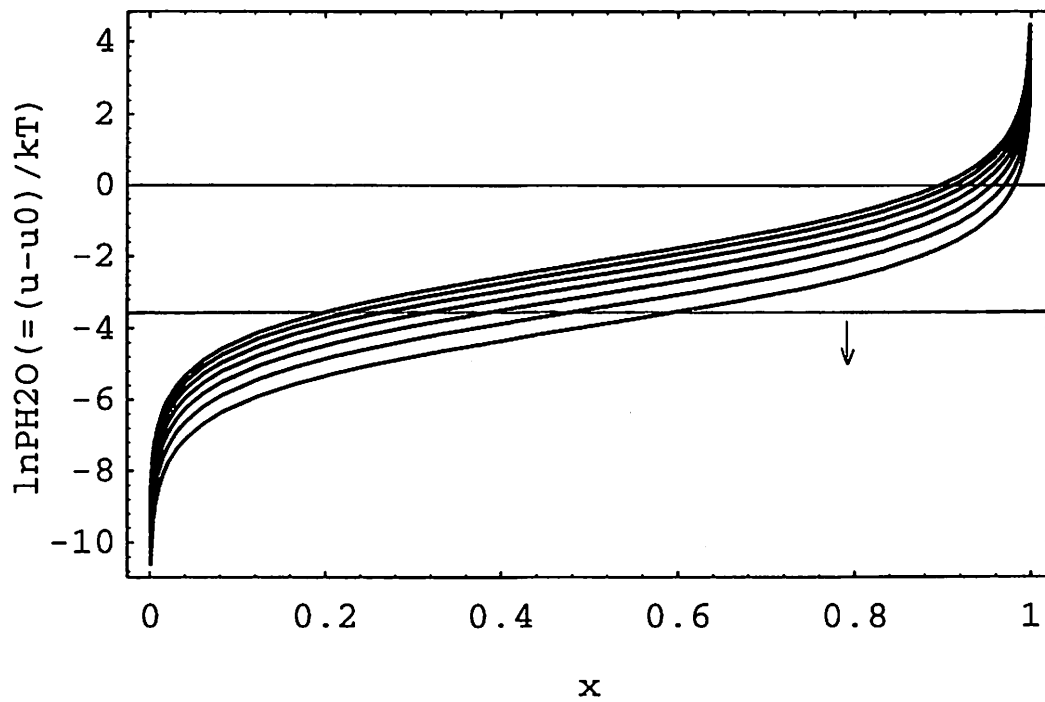
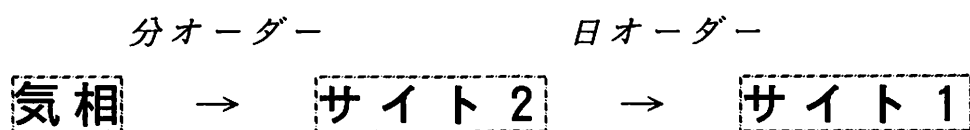
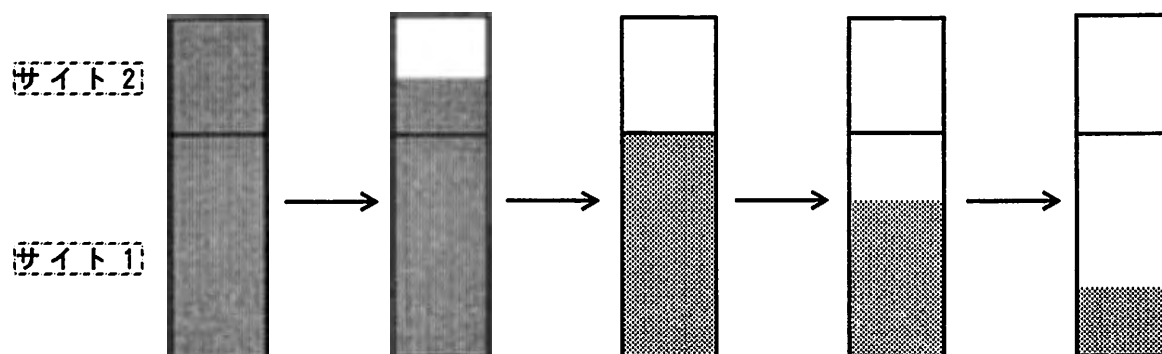


Fig. 4-20 Theoretical relationship between $(\mu_{H_2O} - \mu_{H_2O}^0) / kT$ and water content (n) when adsorption energy = -0.1eV in the range of 20 °C ~ 260 °C .

水分子はサイト 2 を経由して、サイト 1 に到達する。



水の吸着の飽和した試料からの脱離



水を含まない試料への吸着

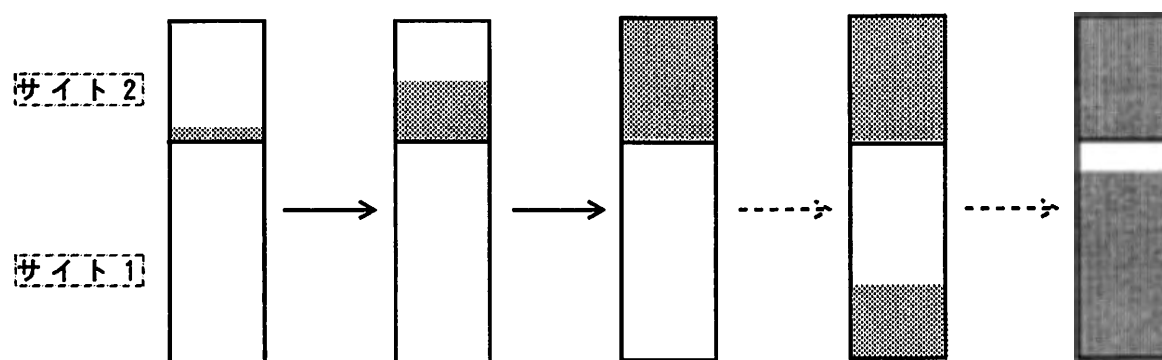


Fig. 4-21 Schematic expression of water incorporation into site 1 and site 2.

ここで、一度サイト2に吸着された水分子が長時間かかって、サイト1へ移動(拡散)していることを示唆する実験事実についてまとめて述べる。

抵抗率変化のグラフ (Fig.4-6, 4-7) と質量変化のグラフ (Fig.4-10, 4-11, 4-17) を比較してみると、質量の平衡値が明確に定まっているのに対して、抵抗率の方は平衡値が明確には定まりにくいという傾向が見られる。この傾向はいったん試料内に吸着された水がサイト間を移動(拡散)していることを示唆するものである。

また、水の吸着の進行中に乾燥雰囲気への導入を行うと Fig.4-22a ～ 4-22b に示したように、抵抗率が減少したり、一定になったりする。その後に、再び湿潤雰囲気への導入を行うと、乾燥雰囲気導入前の曲線に外挿する形で、抵抗率が再び増加曲線を描く。この現象は、試料と乾燥雰囲気導入のタイミングによって観察される場合と観察されない場合があるが、Fig.4-22a と Fig.4-22b は異なる装置で測定したものなので、測定装置の異常とは考えにくい。いったん試料内に吸着した水が、試料内部でサイト2からサイト1へ拡散していると考えたと解釈可能であるが、定量的考察は困難である。

同様の手法で合成したヘキサゴナルルビジウムタングステンブロンズ (Rb-HTB) でも水の吸着で抵抗率が増加することを見いだしているが、Rb-HTB のペレット試料で 100℃の湿潤雰囲気による抵抗率変化を測定したことがある。その結果 Fig.4-23 に示すように、初期の変化だけ上に凸の曲線になり、その後は長時間に渡って直線状に増加した。この直線状の変化は水分子の拡散のためであると考えるのが妥当であろう。この直線状の拡散過程は室温での測定では、ペレットの状態によって現れるものとそうでないものがあり、現れるものでは抵抗率が平衡値に到達するのに時間がかかり過ぎ、抵抗率の平衡値の議論ができなかったため、水蒸気分圧と抵抗の上昇速度 (Ω/min) との関係の議論を行ったことがある。

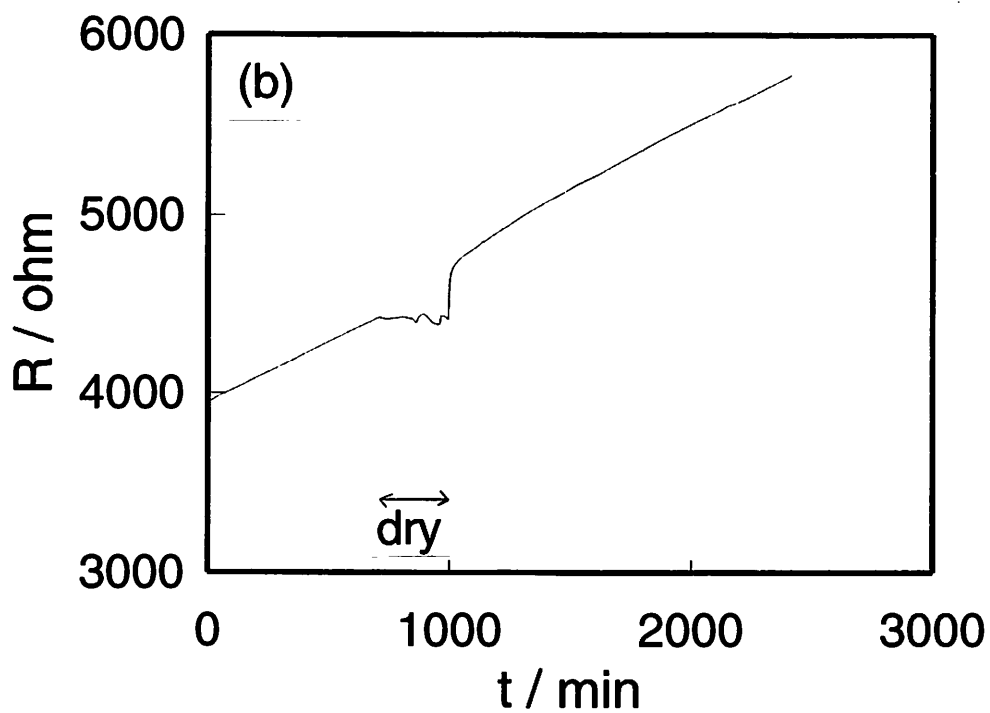
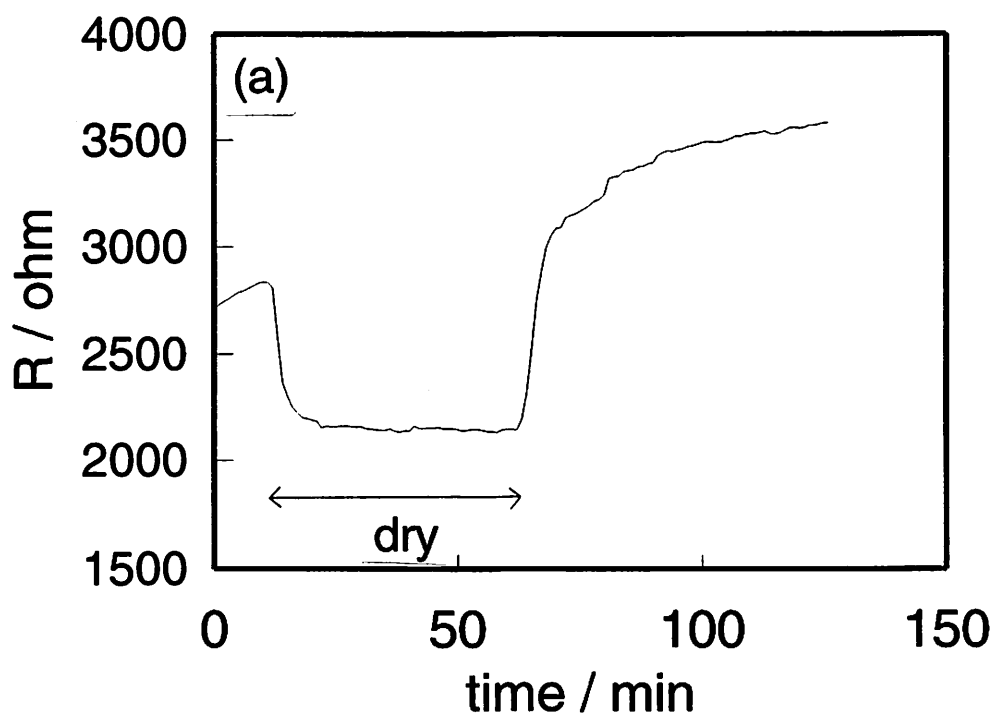


Fig. 4-22 Resistivity change of K-HTB when a dry gas was introduced temporarily in the process of water adsorption.

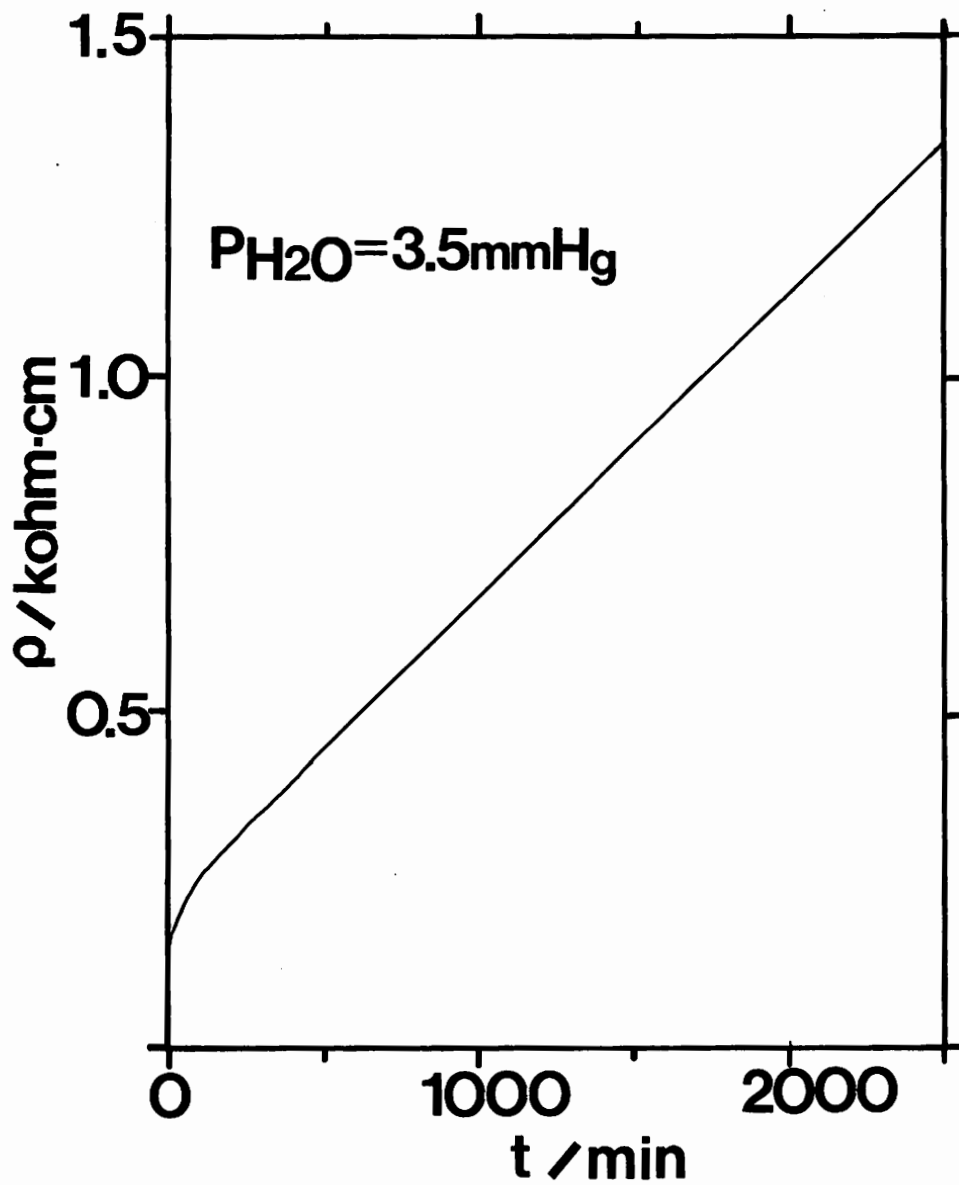


Fig. 4-23 Resistivity change of Rb-HTB by new soft-chemical method in a humid atmosphere at 100 °C .

ヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズの抵抗の上昇速度 (Ω/min) と水蒸気分圧の関係が Fig.4-24 である。この測定時の抵抗の増加曲線は直線との相関係数が 0.99 以上だったので、ほぼ直線であると言える。抵抗の上昇速度の \log と水蒸気分圧が比例関係にあることがわかった。要するに、水蒸気分圧が抵抗の上昇速度に指数関数的に影響を与えるということになるが、これは次のように考えるのが最も妥当であろう。

水蒸気分圧と吸着速度の関係は比例関係にあるが、水の吸着量と抵抗の関係は指数関数的な関係にあり、水の吸着量の増加に対して抵抗が指数関数的に増加する。吸着速度と水蒸気分圧が比例することは、吸着速度が水分子の拡散律速になっていることを示唆している。また、吸着量に対して抵抗が指数関数的に変化するのはパーコレーションのメカニズムで説明可能な現象である [6]。抵抗変化と質量変化の同時測定を行えば詳しく考察できる現象だったが、抵抗測定のための金線などを装着すると、質量の微量変化は測定できなくなったので、同時測定は断念せざるを得なかった。

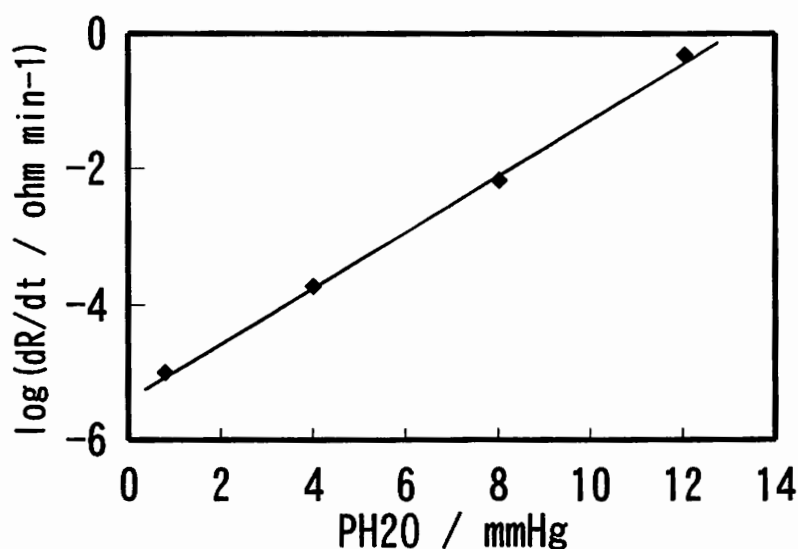


Fig. 4-24 Relationship between increasing rate of resistivity and PH_2O .

4. 4 複素インピーダンスプロットによる考察

4. 4. 1 はじめに

前節では熱力学的考察を行うことにより、水分子がどのように取り込まれているかについて検討を行った。これによって、水が吸着される機構についておおまかな知見を得ることができた。水の吸着に関する情報は、前節の考察で得ることができたが、水が吸着するとなぜ抵抗が増加するのかという抵抗率変化の理由については知見が得られていない。

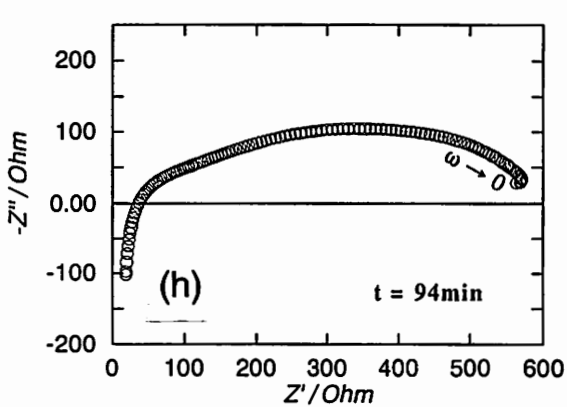
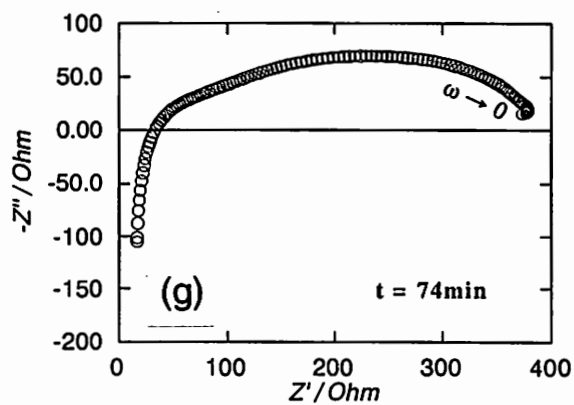
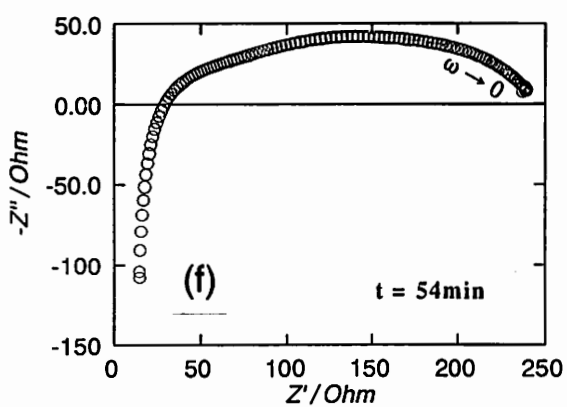
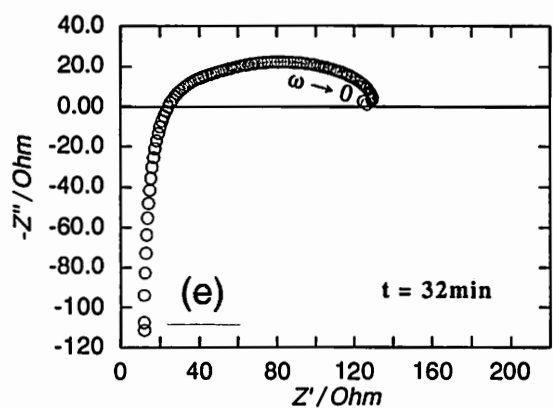
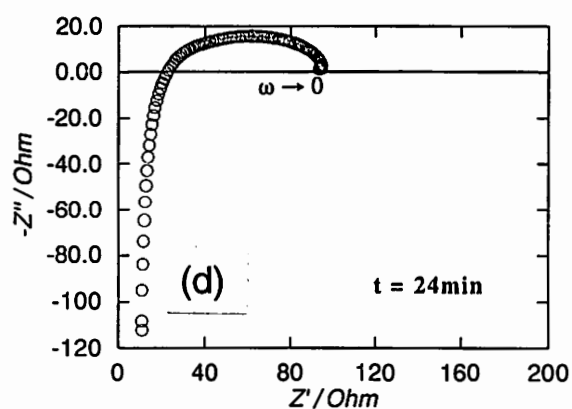
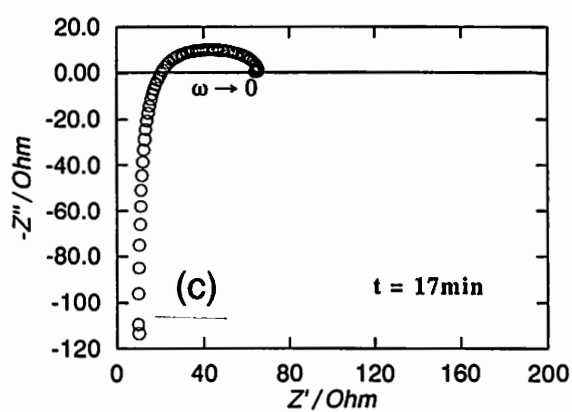
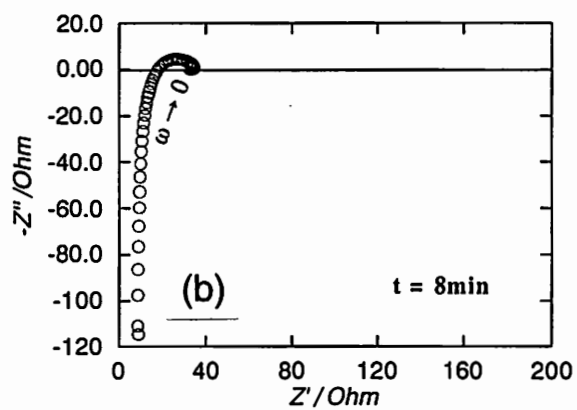
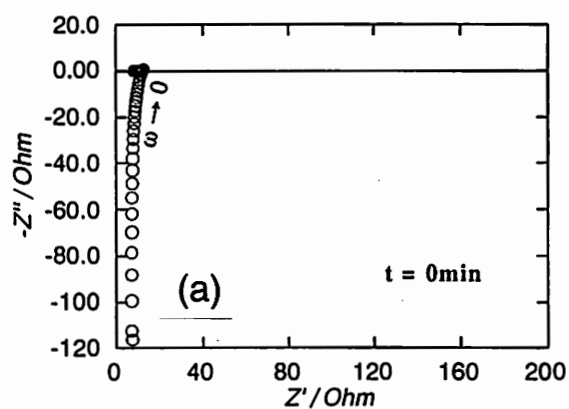
そこで今度は、水の吸着による導電機構の変化について、複素インピーダンスプロットを用いた考察を行った。水の吸着に伴う複素インピーダンスプロットの変化を調べることによって、ペレット内部での導電機構の変化に関する知見を得ることができる。

複素インピーダンスプロットを用いた導電機構の解析では、非常に多くの研究報告が見られる [7][8]。特に最近では、固体物質の導電機構の解析について、パーコレーション理論と関連づけられ、多くの研究報告がなされている [9]。本節ではそのような流れの一環として、複素インピーダンスプロットによる考察を行った。

4. 4. 2 測定方法

交流インピーダンスアナライザー (ヒューレットパッカード社製 HP4192A) を用い、5Hz ～ 13MHz の周波数範囲、オシレーションレベル 0.300V で複素インピーダンスプロット (コール・コールプロット) の測定を行った。4. 2. 3 で述べた手順で再焼成したペレット試料を用い、湿潤雰囲気下 (28℃, $P_{H_2O}=11\text{mmHg}$) での複素インピーダンスプロットの経時変化を調べた。

第 4 章



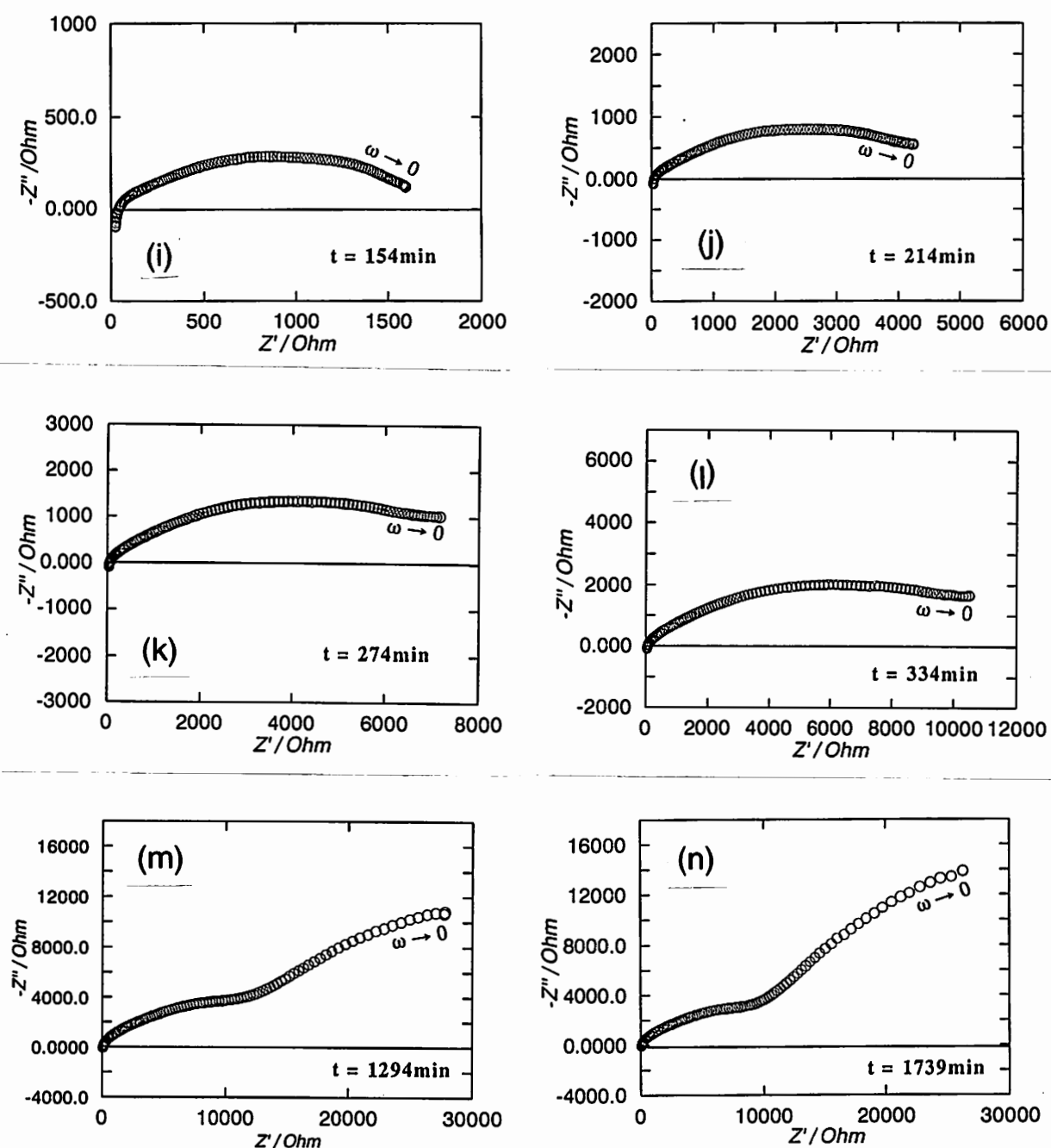


Fig. 4-25 The complex impedance plots of K-HTB. The measurement was carried out using a sample pellet left in a humid atmosphere ($P_{\text{H}_2\text{O}}=11\text{mmHg}$) for (a) 0min, (b) 8min, (c) 17min, (d) 24min, (e) 32min, (f) 54min, (g) 74min, (h) 94min, (i) 154min, (j) 214min, (k) 274min, (l) 334min, (m) 1294min, and (n) 1739min.

4.4.3 実験結果と導電機構の考察

水蒸気分圧 11mmHg の湿潤雰囲気下 (28℃) に再焼成したペレット試料を放置したところ、複素インピーダンスプロットの形状が水の吸着に伴って、大きく変化していることがわかった (Fig.4-25a ~ Fig.4-25n)。これは導電メカニズムが水の吸着に伴って大きく変化していることを示している。

水の組成が小さく導電性の良いときの複素インピーダンスプロットは、横軸の下まで回り込み、 Z'' (インピーダンスの虚数部分) が正の値になっているという特徴がある。このようなプロットは、等価回路の中にコイル成分を考慮することによって解釈できる。等価回路中にコイル成分を含む理由については今のところ明確ではないが、銅線やアルミ板など導電性の良いものは、コイル成分を含んだ等価回路 (Fig.4-26) で表される複素インピーダンスプロットを示すことから、コイル成分は高い電子伝導性をもつ試料の特徴であると経験的に結論づけることができる。Fig.4-26 に示した等価回路のインピーダンス (Z) は次式で表される。

$$Z = j\omega L + R_L \quad (4.4.1)$$

Fig.4-26 に示した等価回路の複素インピーダンスプロットは Fig.4-27 で表される。この図は Fig.4-25a に示した再焼成直後の水を含まない試料の複素インピーダンスプロットとよく一致しており、水を含まない試料は金属や従来の固相反応法で合成したタングステンブロンズなどと同様の高い電子伝導性による導電機構をもつことを示している。また、水を吸着した試料の複素インピーダンスプロットは、Fig.4-28 に示したコイル成分とコンデンサー成分の両方をもつ等価回路で表現されることがわかった。そこで、この等価回路を用いて、複素インピーダンスプロットの考察を行った。Fig.4-28 に示した等価回路のインピーダンスは次式で表される。

$$Z = j\omega L + R_L + R_C (1 - j\omega C R_C) / (1 + \omega^2 C^2 R_C^2) \quad (4.4.2)$$

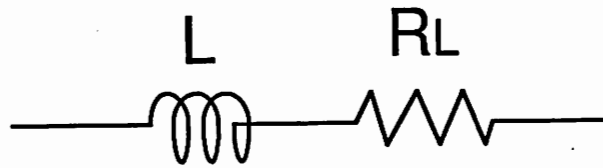


Fig. 4-26 The equivalent circuit representing samples with high electronic conductivity.

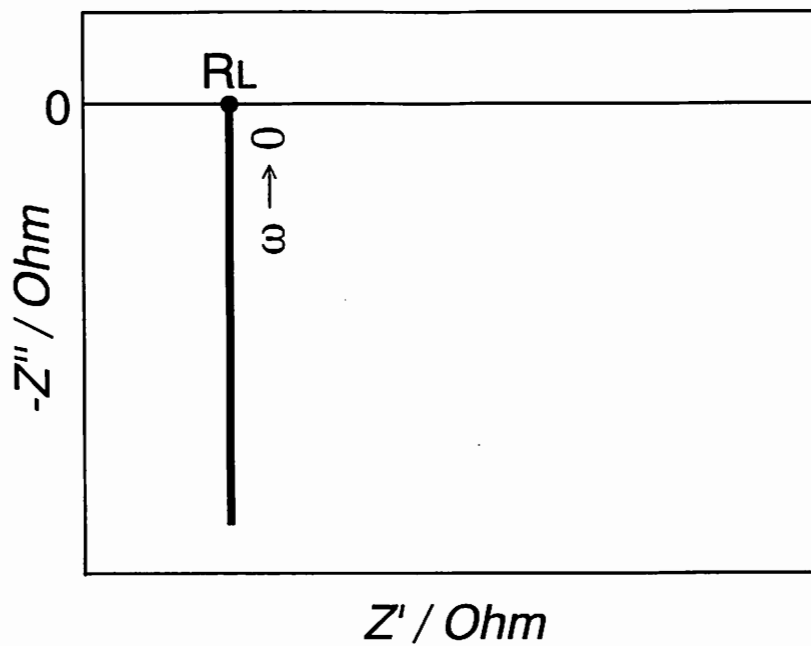


Fig. 4-27 The complex impedance plot of the equivalent circuit in Fig. 4-26.

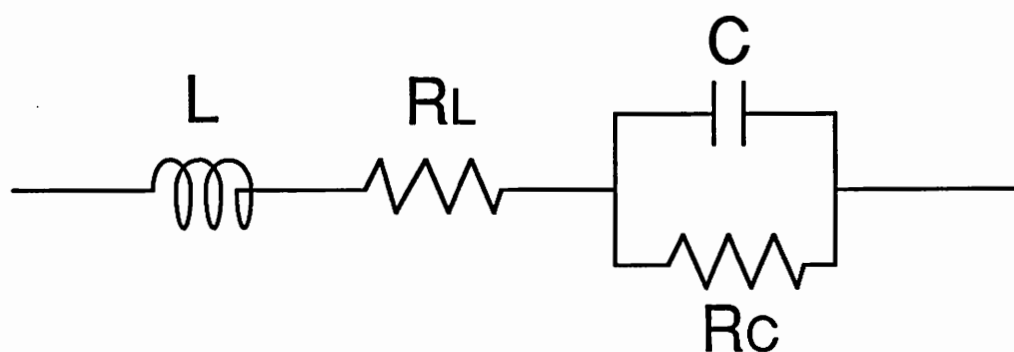


Fig. 4-28 The equivalent circuit used for the interpretation of the impedance diagrams in Figs. 4-25(a)-(n).

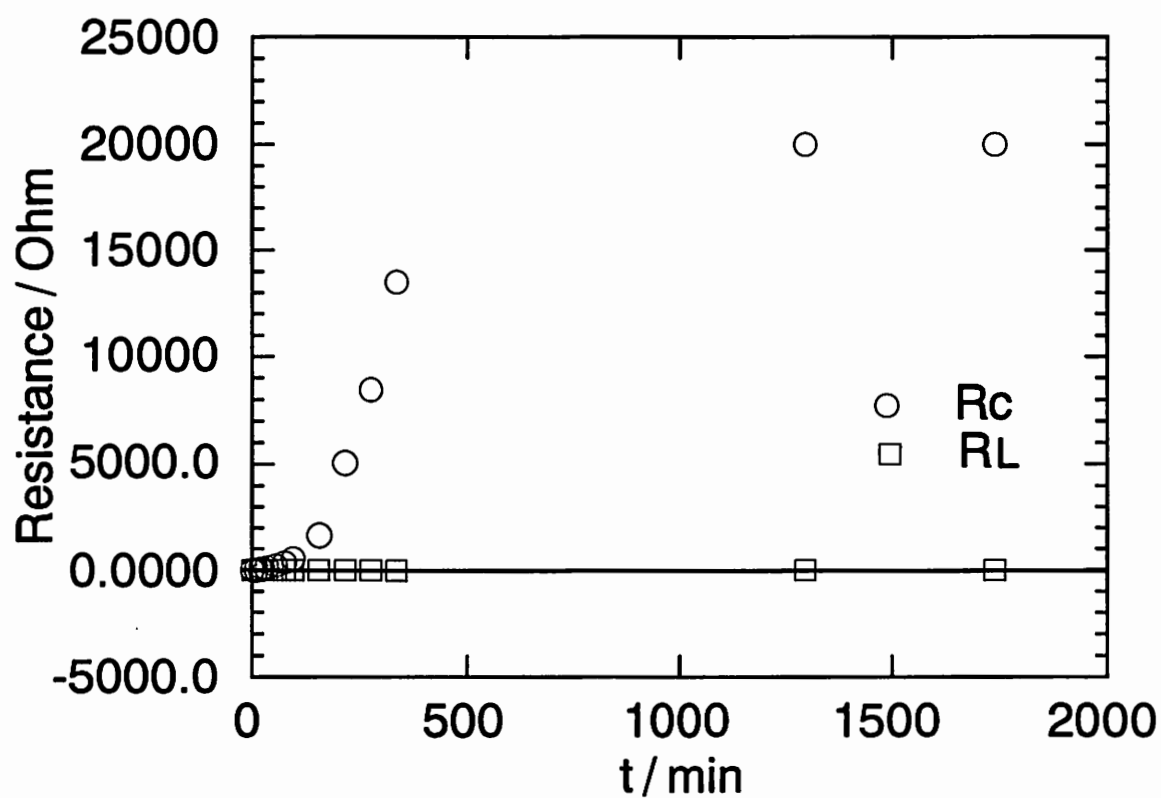


Fig. 4-29 The changes of R_c and R_L in Fig. 4-28 by incorporation of water. R_c and R_L are estimated from Figs. 4-25(a)-(n).

R_L と R_c の値を Fig.4-25a ~ Fig.4-25n から求め、時間に対してプロットしたのが Fig.4-29 である。水の吸着に伴って、 R_c の値が $6\ \Omega$ から $20000\ \Omega$ へと著しく増加する一方で、 R_L の値は $7\ \Omega \sim 30\ \Omega$ の範囲でほぼ一定にとどまったままである。なお、この測定に使用したリード線の抵抗は $0.4\ \Omega$ であり、 R_L の値に対しては無視できる。これらのことは、水の吸着によって高抵抗、高キャパシタンスの新しい成分が試料内に生じ、その新しい成分が電気伝導の障壁として働く一方で、電気伝導性の良い部分は変化を受けずにそのまま存在していることを示している。だから、コンデンサー成分 (R_c , C) が試料の層間や粒界に取り込まれた水分子に相当し、コイル成分 (R_L , L) が電気伝導性の良い結晶粒子に相当すると考えられる。水分子が層間や粒界に取り込まれて、電子の導電パスを切り離して、抵抗が増加しているという考え方である。この場合、パーコレーション (percolation) 的な挙動を示すと考えられるが、 R_c の 3 桁以上の増加や R_c の経時変化の形状が S 字型であることは、これと一致する内容である。

4. 2 節で述べたように、抵抗率の増加は直流四端子法で確認済みなので、上の抵抗変化には、電極とペレット間の界面での現象は無視できる。メカニズムについては、後の「4. 8. 4 感湿メカニズムの考察」で詳しく述べる。

4.5 粉末 XRD スペクトルによる考察

4.5.1 はじめに

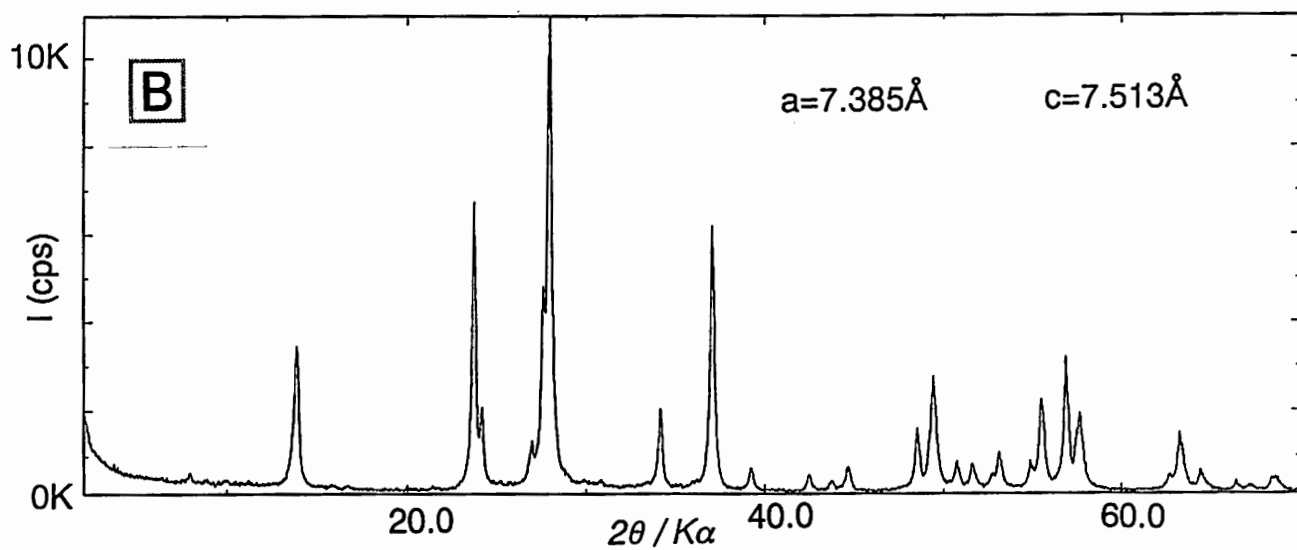
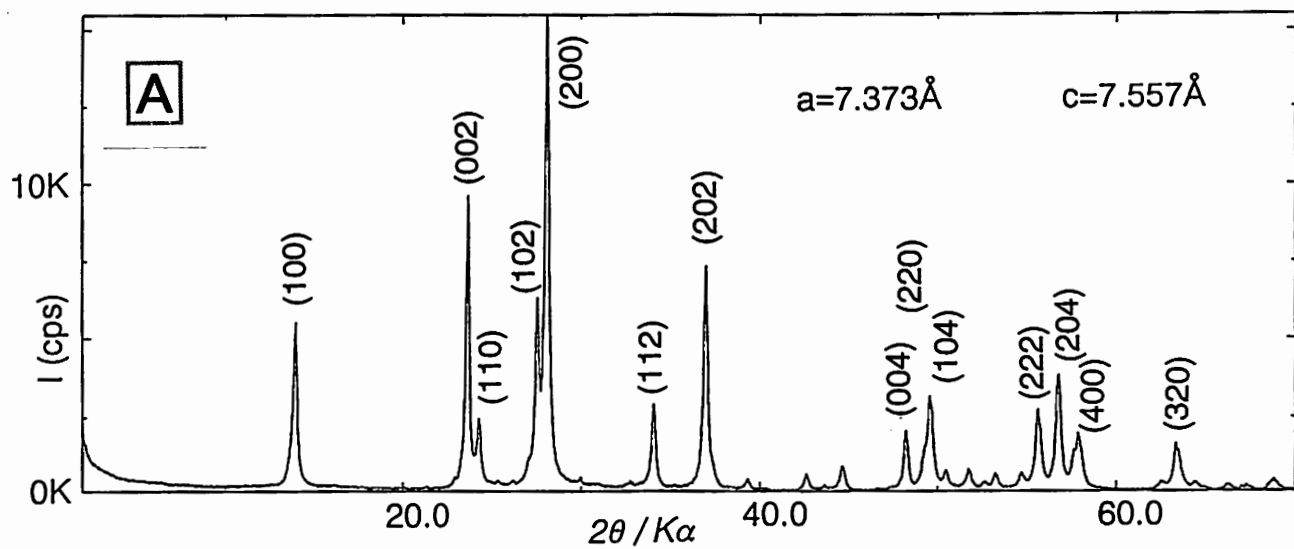
金属酸化物の抵抗率が水の吸着に伴って変化しているとき、最も重要な知見を与えるのは粉末 XRD スペクトルだと言える。粉末 XRD スペクトルが水の吸着に伴う結晶構造の変化を与えるからである。本節では、水の吸着に伴う粉末 XRD スペクトルの変化について考察を行った結果について報告する。

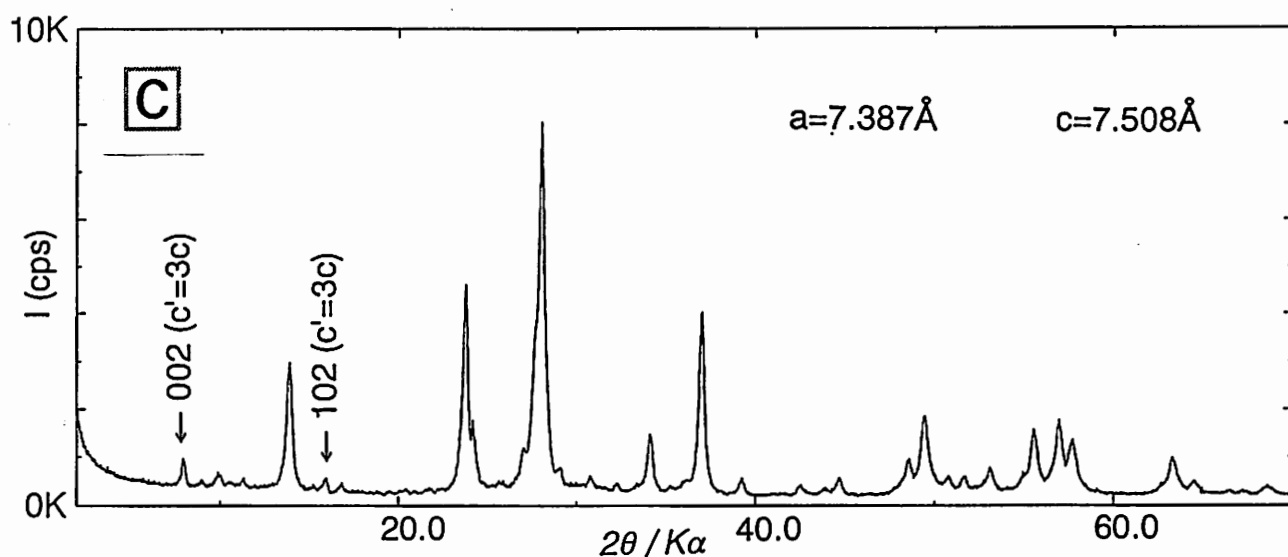
本研究の初期の段階で、湿潤雰囲気下に数時間放置した試料と再焼成した直後の試料を用いて、粉末 XRD スペクトルの比較を行ったことがある。そのときは、結晶構造の変化は見られなかった。そのため、水の吸着に伴う XRD スペクトルの変化は見られないという誤った認識をもった時期があった。実際は、数日オーダーの長い時間で、粉末 XRD スペクトルの変化が起きていたのである。視野を変えたアプローチが時には必要だということを改めて認識した記憶がある。

4.5.2 測定方法

安井研究室にある粉末 X 線回折装置 (理学電機製 RINT-2000) を用いて測定を行った。線源は Cu $K\alpha$ で Ni フィルターを用い、40kV - 20mA の出力で、 $2\theta = 2^\circ \sim 70^\circ$ の範囲を 0.02° ずつのステップスキャンで走査した。

試料はロットによる違いを避けるため、試料をホルダーに入れたまま、再焼成、湿潤雰囲気放置を行い、全く同一の試料で粉末 XRD スペクトルの経時変化を測定した。





焼成直後

A

数時間放置

→

A

RH100%

数日放置

→

C

RH100%

乾燥雰囲気

→

室温

C

乾燥雰囲気

→

250°C

A

Fig. 4-30 The powder XRD profiles of K-HTB (a) immediately after reheating, (b) after 67 hours' water incorporation, and (c) after 113 hours' water incorporation in a humid atmosphere R. H. 100%.

4. 5. 3 水の吸着に伴う粉末 XRD スペクトルの変化

再焼成直後の試料、湿潤雰囲気 (相対湿度 100%) の下に 67 時間放置した試料、113 時間放置した試料について粉末 XRD スペクトルを測定した結果について、Fig.4-30a ~ Fig.4-30c に示した。水の吸着に伴って徐々に格子定数が増え、最終的に c 軸方向に 0.05 Å 短くなって、a 軸方向に 0.01 Å 増えた。また、水の吸着に伴って c 軸方向 3 倍周期の (002), (102) といった超格子のピークが出現した。

再焼成直後の試料を数時間のオーダーで湿潤雰囲気下に放置しても、粉末 XRD スペクトルは再焼成直後 (Fig.4-30a) と同じで変化は見られなかった。数日のオーダーで湿潤雰囲気下に放置して、はじめて結晶構造の変化が観察されたのである。また、超格子の出現した試料 (Fig.4-30c) を室温の乾燥雰囲気下に放置しても、スペクトルは超格子が出現したままで変化しなかった。超格子の出現した試料を 250 °C 以上の乾燥雰囲気下で加熱して、水をすべて除くとスペクトルは超格子のない Fig.4-30a に戻った。

これらのことは、4.2 節や 4.3 節で述べたサイト 1 が結晶構造に変化を与え、サイト 2 が結晶構造に変化を与えないことを示している。c 軸方向 3 倍周期に超格子が出現することから、サイト 1 は c 軸方向 6 層おきに存在し、サイト 2 は結晶粒子外の位置に存在していると考えることができる。

c 軸方向 3 倍周期の (002) のピークは、単周期の (002) の 21% のピーク強度であった。水分子の反射だけで、このように大きなピーク強度は考えられにくいので、水分子が入ることによってタングステンなど原子番号の大きい原子が、c 軸方向 6 層おきにずれていることが考えられる。これらサイト位置に関する詳しい考察は、後の「4. 8. 4 感湿メカニズムの考察」で行う。

また、格子定数の変化から単位格子の体積変化を求めると 0.27% 減少となり、水の吸着によって単位格子の体積が増加ではなく、減少するという特徴的な挙動を示している。

なお、超格子の出現した試料について Rietveld 法による精密化を行ってみたが、何回行ってもうまく収束しなかった。これは結晶粒子外に吸着された水分子によって X 線が乱反射されるためではないかと考えている。

4.6 IR による分析

4.6.1 実験

本研究では、水の吸着による構造変化と吸着水の存在状態を調べる目的で IR 測定を行った。測定に用いた IR の装置の性能のためと思われるが、あまり美しいスペクトルは得られなかったのが残念である。

フーリエ変換型赤外分光装置 (島津製 FT-IR8100) を用いて、KBr 法で IR の吸収を調べた。新規な手法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズの、焼成した直後の水を含まない状態のものと、水の吸着が飽和したものとで赤外スペクトルを比較した。また、水の吸着が飽和した試料で、水の存在状態の考察を行った。

測定に用いた赤外分光器は水蒸気の影響を受けやすい装置だったので、水の存在状態を調べるときにはチャンバー内を乾燥ガスで完全に置換してから測定を行った。

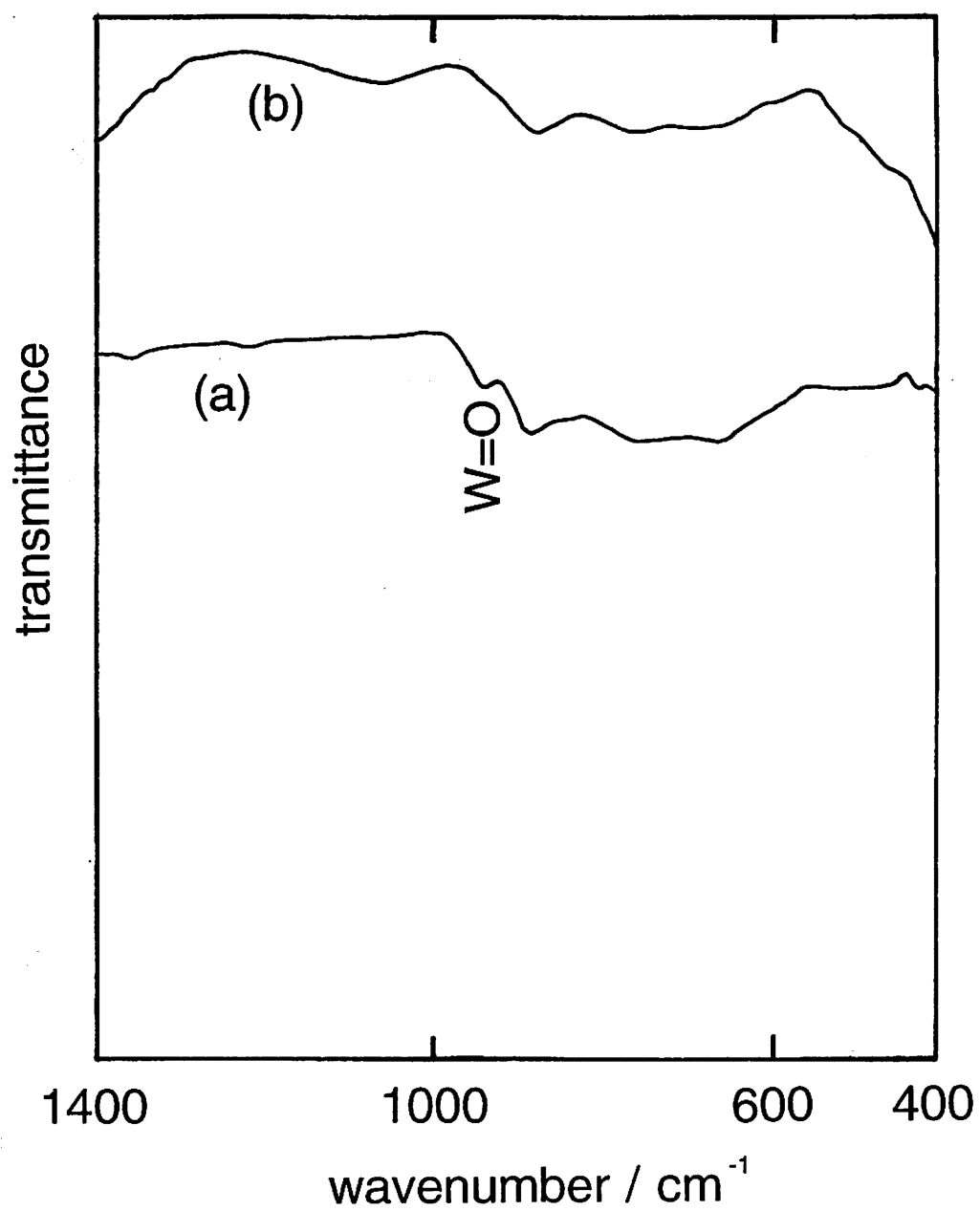


Fig. 4-31 IR spectra for K-HTB (a) before water adsorption and (b) after water adsorption.

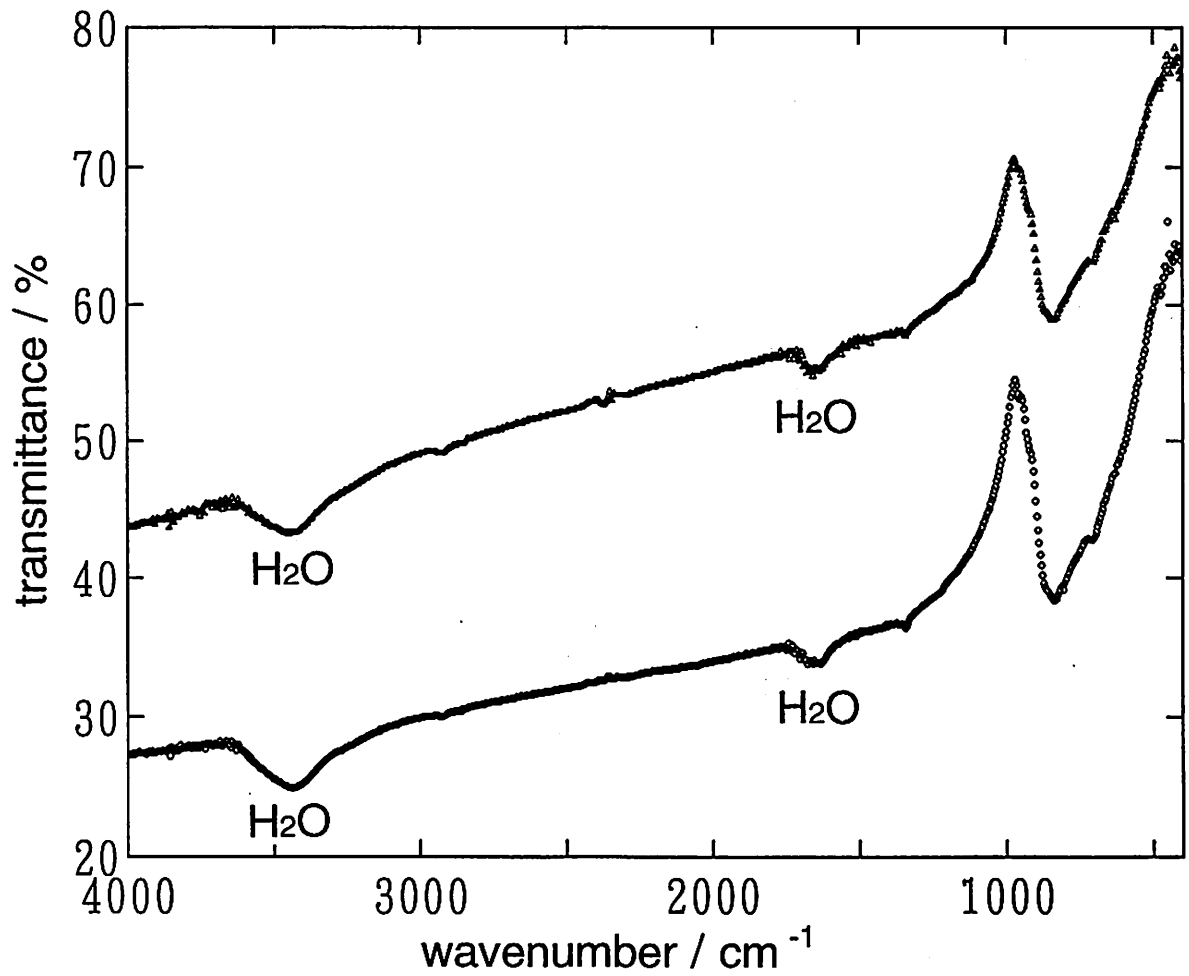


Fig. 4-32 IR spectra of adsorbed water in K-HTB.

4. 6. 2 結果と考察

水の吸着前後で IR スペクトルの比較を行ったところ、水の吸着前に見られた 960cm^{-1} 付近の $\text{W}=\text{O}$ のピーク (Fig.4-31a) [10] が、水の吸着後には小さくなる傾向が観察された (Fig.4-31b)。ヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズの結晶構造では $\text{W}=\text{O}$ のピークは観察されないはずであるが、ソフト化学的手法で低温合成したために結晶粒子内あるいは粒界に $\text{W}=\text{O}$ といった欠陥構造が存在していると考えられる。焼成前の前駆体である過酸化ポリタングステン酸カリウム塩の IR スペクトルには同様のピークが存在するので、前駆体に由来する欠陥構造が、新規な手法で低温合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズには残っていると考えることができる。水の吸着により $\text{W}=\text{O}$ のピークが小さくなる傾向が見られるのは、水分子が $\text{W}=\text{O}$ と水素結合することにより取り込まれているからであろう。粒界あるいは結晶粒子内の $\text{W}=\text{O}$ が水素結合の力で水を取り込んでいるのである。

測定チャンバー内の水蒸気を完全に除去し、水の吸着の飽和したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズの赤外スペクトルを調べた結果、取り込まれた水のピークは凝縮相の水と変わらないことがわかった (Fig.4-32)。水が強く取り込まれるときには、水酸基に変化している場合が多いが、この場合はそうではないことが示された。

4.7 水の吸着に伴う体積変化

4.7.1 実験

ヘリウムガス置換法による密度測定装置 (島津製 micromeritics 1305) を用いて、水の組成変化に伴う体積変化を調べた。乾燥ヘリウム中で体積測定を行う装置なので、水を吸着させておいた試料をチャンバー内に入れ、水の脱離に伴う体積変化を測定した。

4.7.2 結果と考察

Fig.4-33 に示したように、水の脱離による質量減少に伴って、体積が減少した。1.6mg の水の脱離に伴って、体積は約 0.01cm^3 減少している。1.6mg の水の体積は 0.0016cm^3 だから、実際の水の体積に比較して大きく体積が減少していることがわかった。

単位格子の体積は水の吸着により 0.27% 減少するという挙動を示しているため、ここで示した結果は水の吸着によって粒界相の体積が著しく増加していることを示すものである。粒界相が水で膨潤することにより、結晶粒子間の点接触が引き離されて、抵抗が増加することを示唆している。

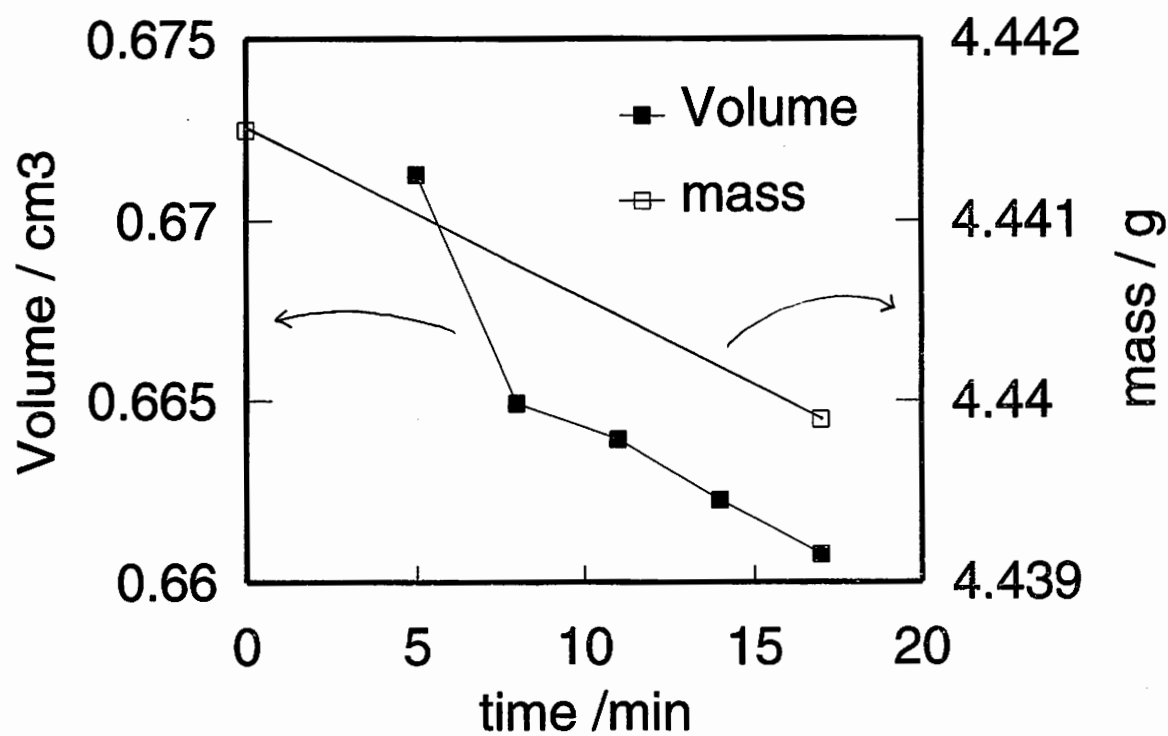


Fig. 4-33 Volume change of K-HTB by water desorption.

4.8 感湿メカニズムについて

4.8.1 従来のタングステンブロンズの電気物性

タングステンブロンズ (M_xWO_3 ; $M=H, Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Ba, Sr, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Cu, Ag$ etc.) はタングステン複合酸化物の一種であり、 WO_3 の伝導帯に電子が与えられているために、金属的な電子伝導性を有する。つまり、タングステンブロンズはキャリアが電子の n 型半導体となっている。金属酸化物でありながら、金属的な電子伝導性を有するために、タングステンブロンズの電気的性質は固体物理学分野での興味の対象となってきた。本節では、固相反応法で合成したタングステンブロンズの抵抗率に関する従来の報告について紹介する。

1961 年に Ellerbeck らは、tetragonal 構造の Na_xWO_3 単結晶の抵抗率について報告している [12]。その抵抗率は $10^{-7} \Omega cm$ のオーダーで、温度依存性も金属的であった。本研究で扱った hexagonal 構造のカリウムタングステンブロンズ (K_xWO_3) の抵抗率については、Cadwell らが "Normal and superconducting properties of K_xWO_3 " と題した paper で報告を行っている [13]。抵抗率の温度依存性は Fig.4-34 に示すように、基本的に金属的であるが、部分的に抵抗率の減少する温度領域が見られる。Cadwell らはこの温度領域とカリウム組成との関係について、理論的考察を行っている。また、Cadwell らはヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズの超伝導についても報告し、その臨界温度を他のアルカリ金属タングステンブロンズ [14][15] と比較している (Fig.4-35)。

タングステンブロンズに関する文献は 1970 年代以降では、超伝導現象を中心に報告したものが多し。その臨界温度のほとんどは 1K ~ 7K である [481-3][481-4] が、Wanlass らは 1975 年に hexagonal 構造のルビジウムタングステンブロンズが酸でエッチング処理すると、臨界温度が 7.7K まで上昇するこ

とを報告している [16]。

以上のように、従来のタングステンブロンズの電気物性の評価は広く行われてきているが、本研究のように水の吸着によって抵抗率が增加する例は全く報告されていない。

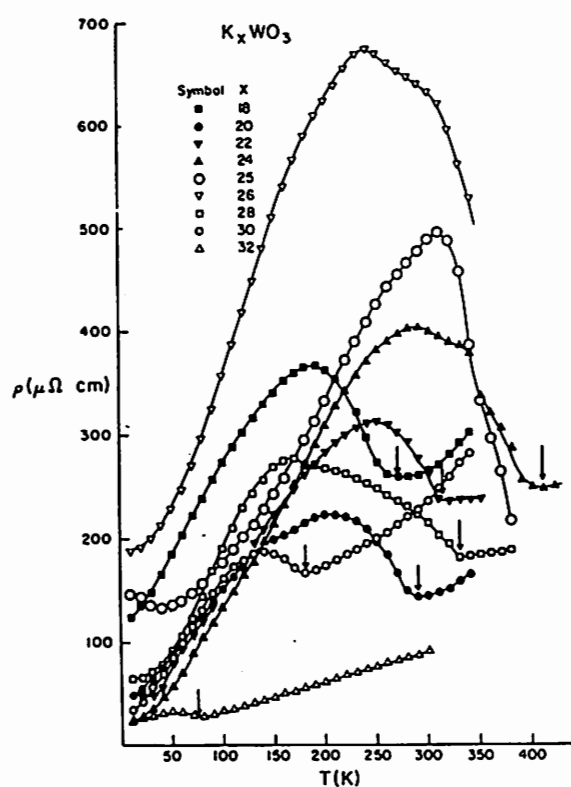


Fig. 4-34 Resistivity of K_xWO_3 as a function of temperature for various x values. The temperature at which the local minima occur is indicated by arrows [13].

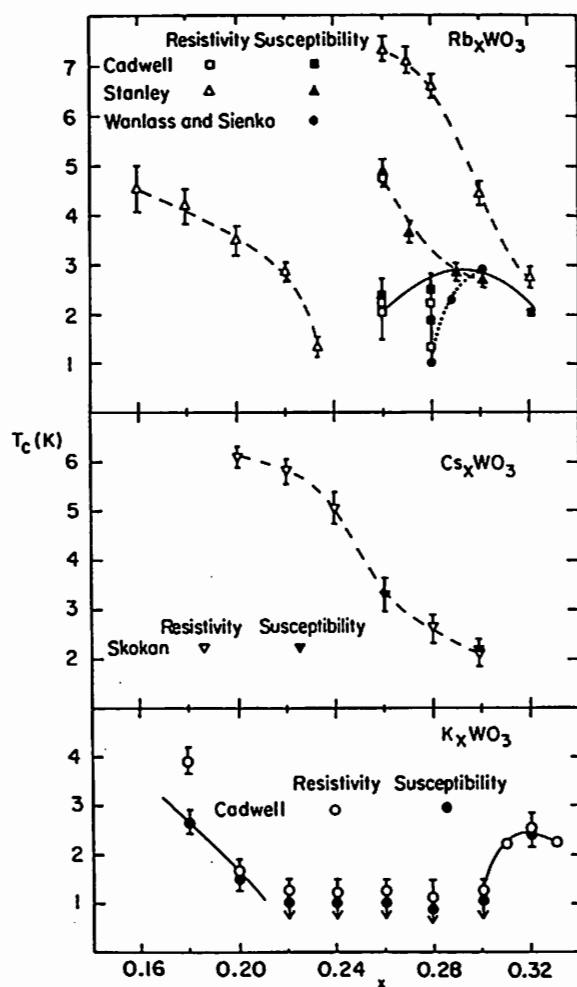


Fig. 4-35 Superconducting temperature, T_c , as a function of x for K_xWO_3 , Rb_xWO_3 , and Cs_xWO_3 [13]-[15].

4. 8. 2 タングステン酸化物の水和水に関する概説

新規な手法で合成したタングステンブロンズによる水の吸着サイトを考察するためには、これまでに報告されているタングステン酸化物の水和水のサイトが参考になる。本節では、これまでに報告されたタングステン酸化物や同じ 6 族のモリブデン酸化物の水和水に関してまとめて述べる。

酸化タングステンの水和物は非常に古くから知られ、1930 年には既に Morly らにより酸化タングステン水和物の分類が行われている [17]。現在では、酸化タングステンには二水和物 ($\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、一水和物 ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、 $1/3$ 水和物 ($\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$) が知られているが、これらの内、二水和物と一水和物は酸化モリブデンにも同様のものが存在し、同様の結晶構造を有することが知られている。

酸化モリブデン二水和物 ($\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の水和水については、Lindqvist らが 1950 年に基本的な構造を決定し [18]、正確な位置決定は 1970 年に Krebs が行っている [19][20]。Krebs は酸化モリブデン二水和物 ($\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の構造解析を空間群 $\text{P}2_1/\text{n}$ を用いて行い、2 個の水分子の内、1 分子は Mo 原子に直接配位する配位水 (co-ordinated water) として存在し、もう 1 分子は層間の voids に層と水素結合する形で存在して Mo 原子とは結合していないことを見いだしている (Fig.4-36,4-37)。即ち、正確な化学式は $[\text{MoO}_4/2\text{O}(\text{OH}_2)]\text{H}_2\text{O}$ と表されることになる。層間の H_2O 分子中の H 原子の内、1 個は層内のターミナル酸素 ($\text{Mo}=\text{O}$) と水素結合しており、層間の H_2O 分子中の O 原子は両側の層の配位水の H 原子と水素結合している。酸化モリブデン二水和物 ($\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を加熱すると、酸化モリブデン一水和物 ($\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) を経て、無水物に変化するのもこのような構造のためである。酸化タングステン二水和物や酸化タングステン一水和物の構造もモリブデンの場合と同様なものとされている。

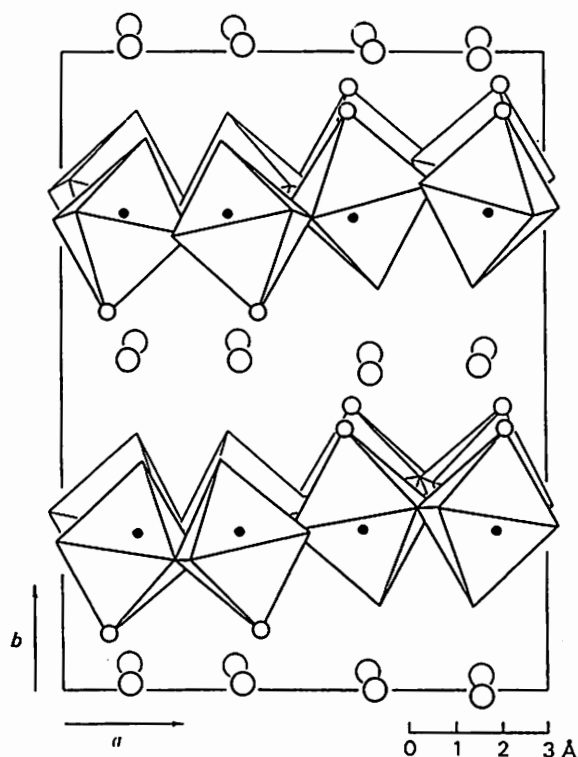


Fig. 4-36 $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Projection of the structure parallel to c axis [20].

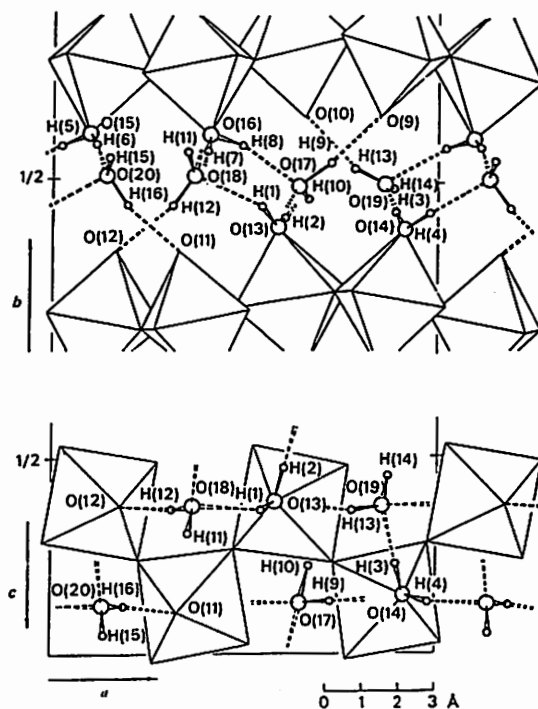


Fig. 4-37 Hydrogen-bonding system between the layer of $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Projection parallel to c axis [20].

1979年には Gerand らが、新規な水和物である酸化タングステン $1/3$ 水和物 ($\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$) を合成し、それを前駆体として用いることで hexagonal 構造の WO_3 を初めて合成した [21] (第 1 章参照)。Gerand らはこの酸化タングステン $1/3$ 水和物 ($\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$) の構造解析を行い、水和水のサイトを決定している [22]。酸化タングステン $1/3$ 水和物について TG 測定を行うと、 250°C までに adsorbed water が脱離し、structural water ($1/3\text{H}_2\text{O}$ の部分) は $250^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ で脱離する。NMR の考察から表面に OH 基が存在することがわかっており、adsorbed water が比較的脱離しにくいのはそのためであろう。TG 測定の結果

では、水の脱離が二段階にはっきりとは分かれず、adsorbed water を含まない酸化タングステン $1/3$ 水和物を得ることは困難なので、IR 測定を adsorbed water を含む酸化タングステン $1/3$ 水和物で行ったところ、adsorbed water は OH 基に水素結合しており、structural water ($1/3\text{H}_2\text{O}$ の部分) は OH 基としてではなく、 H_2O 分子として存在していることが示唆された。結晶構造は c 軸に垂直な面を、a 軸方向に $a/2$ ずつずらして重ねた構造で、 $a/2$ ずつずれることによって、六員環の部分に露出した cavity oxygen の部分が structural water となっている (Fig.4-38)。この報告は水和水のサイトとして実に興味深いものである。

アルカリ金属とタングステンの複合酸化物の水和水に関しては、ソフト化学的手法で合成したものについて、Reis らが 1992 年に報告している [23]。Reis らは水熱法で hexagonal 構造の $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.17$, $y=0.23$) を合成し、中性子回折の結果について Rietveld 解析を行った。その結果から、水分子はトンネル内の cavity に存在し、カチオンは window に存在すると主張している。過剰の酸素 (W に対するモル比で 3 を上回った分の酸素) も、水分子と同様に cavity に存在するとしている (Fig.4-39)。しかし、トンネル内の空間はカチオンでそのほとんどが占められているので、水分子や過剰の酸素の存在には無理があると考えられる。

タングステン複合酸化物の感湿特性については、Ichinose の報告がある [24]。これは酸化体のタングステート ($\text{MO}\cdot\text{WO}_3$; $\text{M}=\text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Mn}$) の抵抗率が水の吸着によって若干減少するというものであり、よく知られているプロトン伝導性の変化によるもので、本研究でのブロンズの抵抗率変化とは全く異なる現象である。Ichinose らの研究では水の吸着サイトに関する考察は行われていないが、おそらく粒界に吸着されているものと考えられる。

以上見てきたように、タングステン系の酸化物には水和水 (吸着水) が結晶

構造中に層間水や配位水として存在しているものや、粒界に存在しているものが報告されている。本研究のソフト化学的手法で合成したタングステンブロンズにも同様な水和水が存在することは大いに考えられることである。

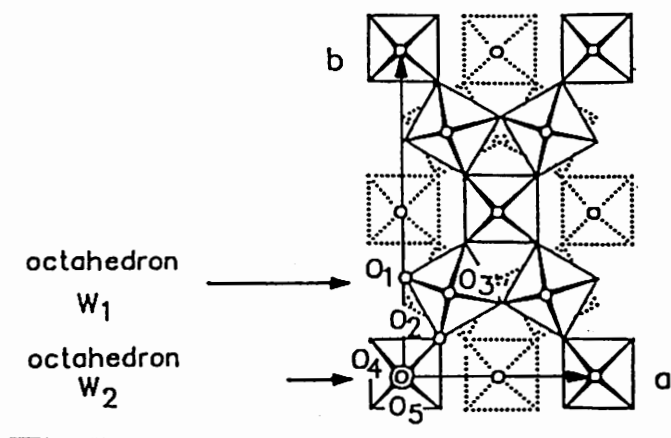


Fig. 4-38 $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$: Projection of the structure parallel to c axis [21].

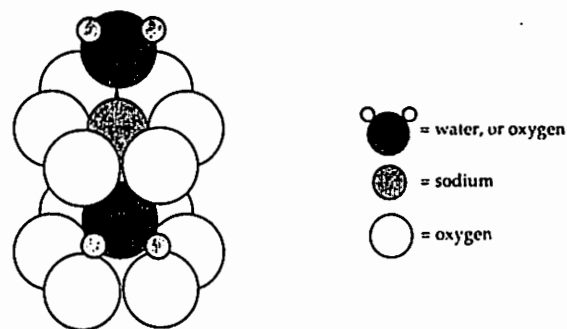


Fig. 4-39 Structure of $\text{Na}_x\text{WO}_{3+x/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ by Reis *et al.* [23]

4. 8. 3 タングステン複合酸化物の超格子に関する概説

新規な手法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズは水の吸着に伴い、超格子構造が出現することがわかったが、ここでは、従来報告されているタングステン複合酸化物(タングステート、タングステンブロンズ)の超格子構造についての文献をまとめて述べる。従来の文献でも超格子構造は報告されているが、その理由については明確にされているとは言えない。少なくとも水和水と超格子構造を関連付けた例は、今までに全く報告おらず、本研究が初めてである。

Deschanvres らは 1967 年にタングステート ($K_{0.3}WO_{3.15}$) を初めて報告し、その中でタングステートの超格子構造についても述べている [25]。現在では、タングステン複合酸化物の超格子構造には a 軸方向のものと c 軸方向のものが知られているが、ここで報告されたのは a 軸方向 4 倍周期のものである。a 軸方向 4 倍周期の超格子では (310), (620) といったピークが出現するが、(310), (620) のみ強く現れる理由については述べられていない。

Goodman は 1976 年にカリウムタングステートの超格子構造について電子線回折による考察を行い報告している [26]。それによると、a 軸方向の超格子には 4 倍周期のものと 2 倍周期のものが存在し、4 倍周期のものはトンネル内のカリウム原子が 4 個につき 1 個空孔になっており、その空孔が c 軸に平行な 1 つの平面に集まることにより生じ (Fig.4-40)、2 倍周期のものは WO_6 八面体の傾きにより生じるとしている。余談だが、Goodman はカリウムタングステートを 1973 年の letter で新規物質として報告してしまい [27]、1976 年のこの文献で、既に Deschanvres らが報告しており新規物質ではなかったと訂正している。Deschanvres らの文献がフランス語だったため、混乱を招いたものであろう。

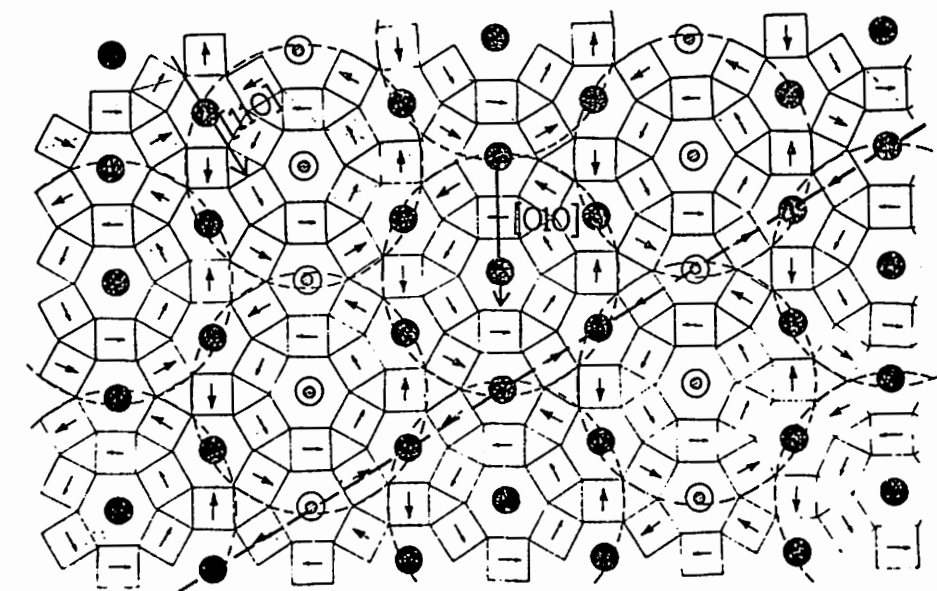


Fig. 4-40 Schematic [001] projection of the structure for $K_xWO_{3+x/2}$. K^+ ions are shown as filled circles for full occupation, and semi-shaded circles for fractional occupation, which are consistent with a fourth, $4a \times 4b$, superlattice. Small arrows represent directions of W atom shifts consistent with a second, $2a \times 2b$, superlattice [26].

Klug は 1977 年にカリウムタングステートには octatungstate と hexatungstate の 2 種類があることを見だし、それぞれの超格子構造について報告している [28]。それによると、この 2 種類は XRD では同様の構造であり、 $K_2O \cdot nWO_3$ という化学式で表したとき $6 < n < 8$ の範囲でタングステートの相になるが、hexatungstate は $n < 6.25$ の混合比で得られる針状結晶で $b = 2b_{HTB}$ の超格子構造を示し、octatungstate は $n > 6.25$ の混合比で得られる板状結晶で $b = 5b_{HTB}$ の超格子構造を示す (b は unit cell を orthorhombic でとったときの格子定数)。この内、 $b = 5b_{HTB}$ の超格子構造は 1976 年の Goodman モデルでは説明不可能だとしている。

タングステートではなく、タングステンブロンズの超格子構造を扱った文献が登場するのは 1985 年である。Krause らは "Investigation of Superlattices in

K_xWO₃ in Relation to Electric Transport Properties" と題した paper で、hexagonal 構造のカリウムタングステンブロンズの単結晶を用い、その超格子を電子線回折により調べて報告している [29]。それによると、ヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズの超格子には "commensurate" な a 軸方向 2 倍周期、4 倍周期のものと "incommensurate" な c 軸方向のものが存在する。ここで "incommensurate" とは c 軸方向何倍周期といった言い方ができず、c 軸方向に 50 Å ～ 250 Å かそれ以上の周期で存在する超格子のことである。単結晶を用いたために c 軸方向の様々な周期の超格子が重ね合わされてしまい、"incommensurate" な超格子になってしまったとしている。超格子が表れる原因としてはカリウム原子のトンネル内での配列を中心に考察しており、カリウム原子の X 線散乱能がタングステン原子よりもずっと小さいため a 軸方向の超格子は XRD では観察されなかったが、c 軸方向ではカリウムの原子空孔がタングステン原子面の歪みを引き起こすので c 軸方向の超格子は XRD でも観察されたと報告している。

以上見てきたように、タングステン複合酸化物の超格子構造はカリウム原子の配列を原因としたものがほとんどであり、水和水と関連づけた報告は皆無である。XRD で観察される超格子はタングステン原子面の歪みに由来すると報告されているが、本研究のように水和水がタングステン原子面の歪みを引き起こすことも十分考えられることである。

4.8.4 感湿メカニズムの考察 ～層状構造モデル～

本節では、様々な測定結果から得られたメカニズムに関する知見をまとめ、感湿メカニズムを考察する。

表面積測定の結果、表面積は $1.2\text{m}^2/\text{g}$ と求まったが、粒子が球形をしていると仮定すると粒径は $0.37\ \mu\text{m}$ となる。そのような粒子の表面にのみ、水が吸着しているとするなら、取り込まれる水の量は多く見積もっても対タングステンモル比で数%のオーダーであり、とても $\text{H}_2\text{O}/\text{W}=0.25$ 前後までは取り込めない。これは、粒子表面でなく、粒子内部まで水が取り込まれていることを示している。

熱力学的考察の結果から、吸着エネルギーの異なるサイトが大きく分けて2種類存在し、その内、片方は粉末 XRD スペクトルに変化を与えるサイト(サイト1)で、もう片方は粉末 XRD スペクトルに変化を与えないサイト(サイト2)である。粉末 XRD スペクトルに変化を与えるサイト(サイト1)は、c軸方向3倍周期に超格子構造が出現することから、c軸方向6層おきに存在し、水の吸着に伴い、タングステン原子面に歪みを引き起こしていると考えられる。粉末 XRD スペクトルに変化を与えないサイト(サイト2)は結晶粒子外、つまり粒界部分に存在すると考えられる。

XPS による表面分析からは、表面付近にヘキサゴナル相としては存在できない K/W 比でカリウムが存在していることがわかった。これは、粒界にカリウムリッチな相が存在していることを示すものである。また、同じ前駆体をより高温で焼成すると、カリウム組成の大きいテトラゴナル相が析出するが、このこともカリウムリッチな相の存在を示している。このカリウムリッチな相がサイト2の水の吸着に関わっていると考えられる。

水の脱離に伴う体積変化を調べたところ、脱離した実際の水の量よりも多く、体積が減少していることがわかった。これは粒界相が水により膨潤していることを示唆している。

複素インピーダンス測定の結果からは、水の吸着によりキャパシタンスと抵抗の大きな部分がペレット内に新たに生じ、抵抗が増大していることがわかった。キャパシタンスの大きい抵抗成分 (R_c) の経時変化が、変曲点のある S 字型の曲線を描いていたのも特徴的である。

抵抗率は水を含まない状態と水の飽和した状態で比較すると、3 桁以上増加する。このような抵抗増加はキャリアー濃度の減少といった従来のメカニズムでは説明できず、パーコレーション的なメカニズムで解釈可能である。抵抗率の増加曲線が変曲点のある S 字型になっていることもパーコレーション的なメカニズムを示唆している。

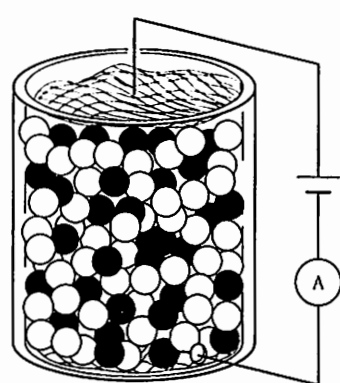
パーコレーションについては近年、研究報告や総説が多く見られる [30]-[35]。最も単純なパーコレーションの例を Fig.4-41 に示す。導電性の良い部分の割合を横軸にとり、浸透確率を縦軸にとった場合、Fig.4-41 のように S 字型となる [35]。浸透確率は導電率に対応するとされているので、本研究で観察された抵抗率変化の挙動はパーコレーション的なものであることが示唆されている。

以上の知見と、タンゲステン複合酸化物に関する従来の報告を併せて考えると、感湿メカニズムについて次のようなモデルが考えられる。

吸着サイトの内、サイト 1 は c 軸方向 6 層おきに存在する酸素空孔に相当する。この酸素空孔に水分子がタンゲステン原子に対する配位水または構造水の形で取り込まれることにより、タンゲステン原子面の歪みを引き起こし、c 軸方向の導電パスが切れて、抵抗が増加する (Fig. 4-42)。

サイト2の方は粒界にあるカリウムリッチな相に存在する。このカリウムリッチな相が水を吸着すると膨潤し、体積増加するため、結晶粒子間の点接触が引き離され、抵抗が増加する (Fig. 4-43)。

これらのモデルなら、サイト2にいったん取り込まれた水が長時間かかって、サイト1に拡散していくことも矛盾なく考えられる。



広口ビンの中に金属球●と絶縁体球○をある割合で詰め、上下に敷いた金属シートの上に電流が流れるかどうかを測定する。金属球の割合が幾らあれば電流が通じるのであろうか。また、系全体の電気伝導度は金属球の割合にどのように依存するであろうか。

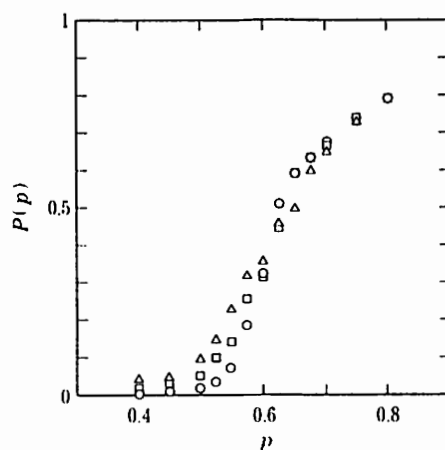


Fig. 4-41 正方格子の浸透確率($P(p)$)と占有率(p)の関係 [35]
25×25 (Δ), 50×50 (\square), 100×100 (\circ)

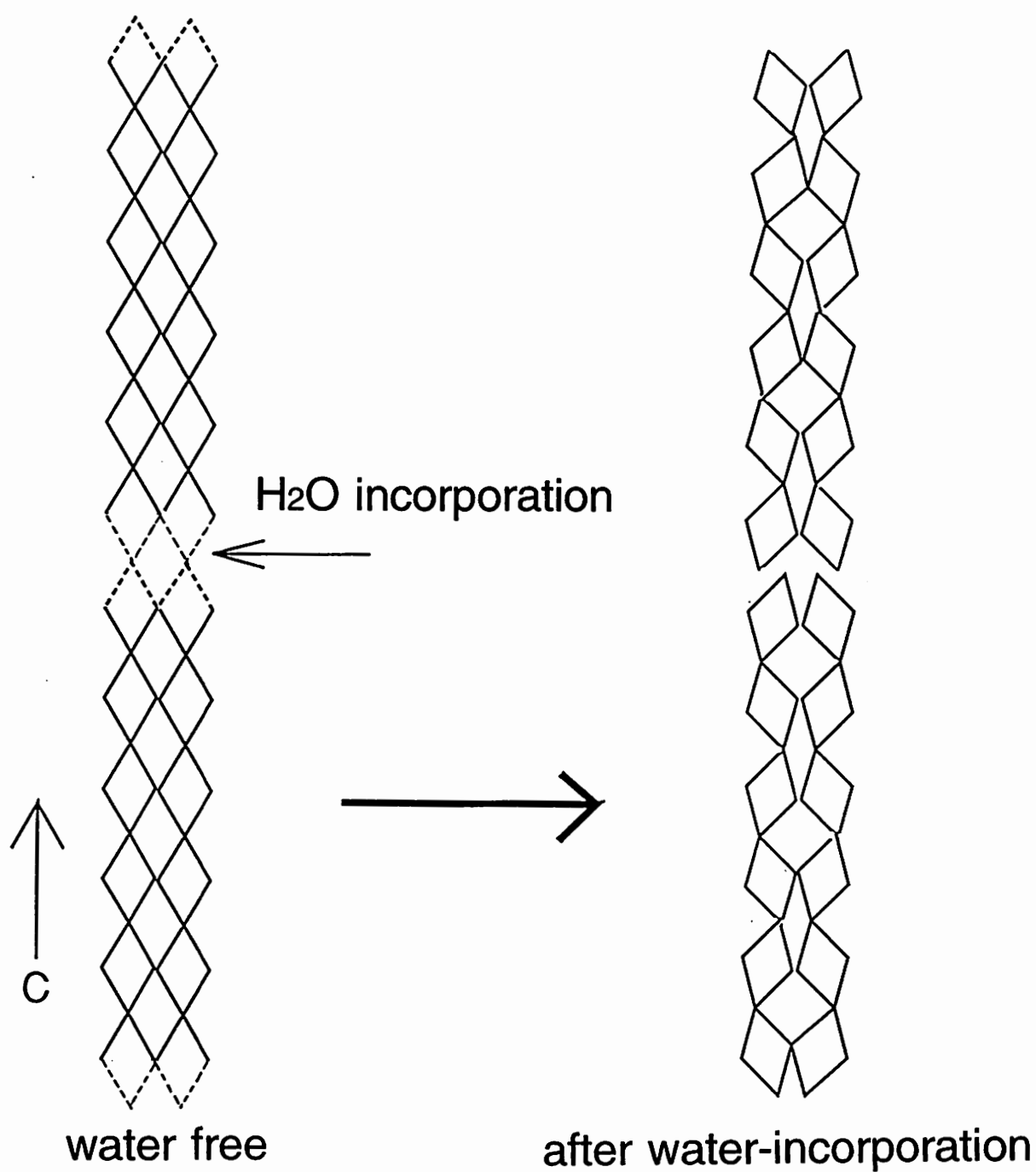


Fig. 4-42 Mechanism of resistivity increase by water incorporation (site 1). A rhombus corresponds to a WO_6 octahedron.

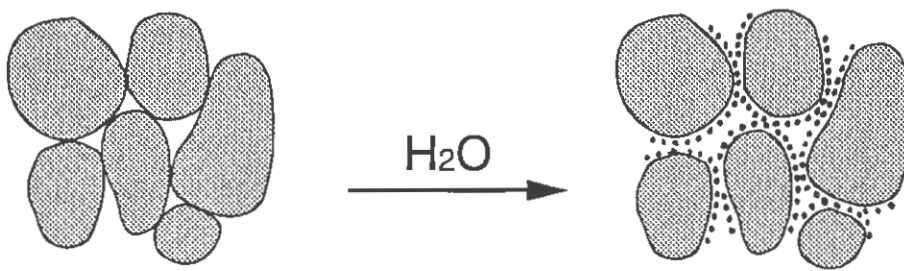


Fig. 4-43 Mechanism of resistivity increase by water incorporation (site 2).

4.9 第4章の結論

新規なソフト化学的手法でヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズ、ヘキサゴナルルビジウムタングステンブロンズを合成したところ、その抵抗率が湿潤雰囲気下の水蒸気的作用で増加していることを見いだした。詳細な検討はヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズを中心に行った。水を全く含まない再焼成直後のペレット試料を湿潤雰囲気下におくと、水の吸着は数十時間の後に飽和に達し、抵抗率は3桁以上増大する。水の吸着の飽和した試料に室温で乾燥雰囲気を導入し平衡状態にした後、段階的に水蒸気分圧の増減を行うと、抵抗率の平衡値もそれに伴い段階的に増減するという湿度センサとしての挙動を示すことがわかった。湿度センサとしての応答速度はペレットの空隙率を大きくすると改善し、空隙率35%のペレットを使うことにより、応答時間が十分オーダーにまで改善した。水の吸着サイトに関する熱力学的考察を行ったところ、TG測定から吸着サイトは大きく分けて2種類存在することがわかった。強く吸着される方のサイトをサイト1、弱く吸着される方のサイトをサイト2と呼ぶことにすると、水蒸気分圧と温度と水の組成の関係を調べた結果から、サイト1の吸着エネルギーが約 -0.4eV 、サイト2の吸着エネルギーが約 -0.13eV であることがわかった。また、サイト1への吸着はサイト2への吸着に比べて極めて遅いこともわかった。抵抗率変化の挙動からは、サイト2への吸着はペレットの空隙率が大きくなるにつれ速くなるが、サイト1への吸着速度はペレットの空隙率に依存しないことがわかっている。これらのことはサイト1がサイト2よりも気相から遠い奥まった場所にあることを示唆している。水の吸着に伴う結晶構造の変化を調べるため、粉末X線回折の変化を調べたところ、水の吸着が飽和に近づくと格子定数がa軸方向に 0.01 \AA 増え、c軸方向は 0.05 \AA 短くなり、それと同時にc軸方向3倍周期に超格子構造が出現することがわかった。この結果はサイト1が結晶構造に変化を与えるサイトで、サイト2が結晶構造に変化を与えないサイトであることを示している。これらのことから、サイト1はc軸方向6層おきの層間に位置し、サイト2が粒界に

位置するというモデルが考えられる。サイト 1 は c 軸方向 6 層おきにある酸素空孔で、そこに水分子が配位水もしくは構造水の形で取り込まれることによって、結晶構造の変化が起き、c 軸方向の導電パスが切れる。サイト 2 では粒界に水が取り込まれることにより、結晶粒子間が引き離されて、導電パスが切れる。このモデルは抵抗率が 3 桁以上増大するというパーコレーション的な挙動にも一致するものである。

第4章の参考文献

- [1] 日本化学会編, 「第4版 実験化学講座9 電気・磁気」, 丸善 (1991).
- [2] A. E. Newkirk, *Anal. Chem.*, **32**, 1559 (1960).
- [3] L. Cahn and H. Schultz, *Anal. Chem.*, **35**, 1729 (1963).
- [4] 寺沢寛一, 「自然科学者のための数学概論」, 岩波書店 (1954).
- [5] A. Clark, "*The Theory of Adsorption and Catalysis*", Academic Press (1970).
- [6] 津田惟雄, 「電気伝導性酸化物」, 裳華房 (1983).
- [7] A. Ovenston and J. R. Walls, *Solid State Ionics*, **53-56**, 825 (1992).
- [8] J-L. Dellis and J-L Carpentier, *Solid State Ionics*, **62**, 129 (1993).
- [9] M. Siekierski and J. Przyluski, "*Solid State Ionic Materials*" (B. V. R. Chowdari, M. Yahaya, I. A. Talib and M. M. Salleh, eds.), p.121, World Scientific (1994).
- [10] M. F. Daniel, B. Desbat, J. C. Lassegues, B. Gerand and M. Figlarz, *J. Solid State Chem.*, **67**, 235 (1987).
- [11] 大井潤子, 岸本昭, 工藤徹一, 日本化学会誌, **10**, 1296 (1991).
- [12] L. D. Ellerbeck, H. R. Shanks, P.H. Sidles and G. C. Danielson, *J. Chem. Phys.*, **35**, 298 (1961).
- [13] L. H. Cadwell, R. C. Morris and W. G. Moulton, *Phys. Rev. B*, **23**, 2219 (1981).
- [14] R. K. Stanley, R. C. Morris and W. G. Moulton, *Phys. Rev. B*, **20**, 1903 (1979).
- [15] M. R. Skokan, W. G. Moulton and R. C. Morris, *Phys. Rev. B*, **20**, 3670 (1979).
- [16] D. R. Wanlass and M. J. Sienko, *J. Solid State Chem.*, **12**, 362 (1975).
- [17] A. M. Morly, *J. Chem. Soc.*, 1987 (1930).
- [18] I. Lindqvist, *Acta Chem. Scand.*, **4**, 650 (1950).
- [19] B. Krebs, *Chem. Commun.*, 50 (1970).
- [20] B. Krebs, *Acta Cryst.*, **B28**, 2222 (1972).
- [21] B. Gerand, G. Nowogrocki, J. Guenot and M. Figlarz, *J. Solid State Chem.*, **29**, 429 (1979).
- [22] B. Gerand, G. Nowogrocki and M. Figlarz, *J. Solid State Chem.*, **38**, 312 (1981).

- [23] K. P. Reis, E. Prince and M. S. Whittingham, *Chem. Mater.*, **4**, 307 (1992).
- [24] N. Ichinose, *Sensors and Actuators B*, **13/14**, 100 (1993).
- [25] A. Deschanvres, G. Desgardin, B. Raveau and J. C. Thomazeau, *Bull. Soc. Chim. France*, **12**, 4537 (1967).
- [26] P. Goodman, *Acta Cryst.*, **B32**, 3280 (1976).
- [27] W. A. Denne and P. Goodman, *Acta Cryst.*, **B29**, 2314 (1973).
- [28] A. Klug, *Mat. Res. Bull.*, **12**, 837 (1977).
- [29] H. B. Krause, W. G. Moulton and R. C. Morris, *Acta Cryst.*, **B45**, 11 (1985).
- [30] V. K. S. Shante and S. Kirkpatrick, *Adv. Phys.*, **20**, 325 (1971).
- [31] R. Landauer, *J. Appl. Phys.*, **23**, 779 (1952).
- [32] M. Nakamura, *Phys. Rev. B*, **29**, 3691 (1984).
- [33] A. Bunde, *Solid State Ionics*, **75**, 147 (1995).
- [34] 樋口保成, 「パーコレーション」, 遊星社 (1992).
- [35] 小田垣孝, 「パーコレーションの科学」, 裳華房 (1993).

第 5 章

湿度センサへの応用の可能性と問題点

本章では、新規な手法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズの湿度センサへの応用の可能性と問題点について述べる。

5.1 緒言

湿度センサ材料としては実に 100 種類以上のものが報告されている [1]-[3]。本研究での湿度センサ材料は、感湿メカニズムとしては従来のものには見られない新しいものであると考えられるが、これを応用面で比較した場合どのような利点が発揮できるかが課題となる。応答速度、ヒステリシスなどを比較した場合、従来のセンサと比べて性能が劣ることは認めざるを得ないので、本章では別の見地から、湿度センサ材料としての利点の検討を行った。

水蒸気に応答する物質は、湿度を知るための湿度センサとしてだけでなく、水蒸気を検知する水蒸気検知器としても応用可能である。本章では水蒸気検知器としての検討も行った。

5.2 湿度センサとしての応用

5.2.1 湿度センサとしての性能評価

第 4 章で述べたように、湿度センサとしての応答時間はペレットの空隙率を 35% と大きくすることによって、10 分～20 分程度に改善した。ペレット試料の空隙率をこれ以上大きくすると成型性を保てないので、ペレット状態での応用の場合はこの 10 分～20 分が応答時間の限度であると考えられる。

応答速度を改善する目的で、このヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズの薄膜化を検討したが失敗に終わった。配向させた形で成膜できれば、導電

率の方向性を調べることができるので、メカニズムの解明にもつなげることができたはずである。

検討した薄膜化方法の一例について述べる。過酸化ポリタングステン酸水溶液をスピンコーティングしたガラス板を、カリウムイオンを含む水溶液に浸し、前駆体の過酸化ポリタングステン酸カリウム塩を薄膜の形でガラス板上に調製する。そのガラス板を 500 °C で還元焼成することにより、ヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズの薄膜を調製する。この方法では、前駆体を薄膜の状態で調製するところがうまくいかなかったようである。応答速度については、このヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズを厚膜化することによって、改善される可能性が残されている。

現在、実用化されている湿度センサは高分子化合物の誘電率変化から、湿度を求めるものが主流である。本研究の材料では誘電率でなく、抵抗率の変化を用いるため、周りのデバイスが簡素で済むという利点がある。また、ヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズはセラミックスであるため、高分子材料に比較すれば、耐久性、耐候性にすぐれている。特に、もともと還元体であるために、還元性雰囲気での使用には、従来のものにはない強い耐久性を示すはずである。

5. 2. 2 高温動作型の湿度センサとしての可能性

湿度センサ材料には様々な種類のものが知られているが、水蒸気を一段階のステップで直接検出するタイプのものでは動作温度が 150 °C 以下のものしか知られていない [1]-[3]。本研究で用いたヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズの吸着エネルギーは -0.41 eV であり、理論的には 500 °C 前後の温度でも水の吸着が可能である。実際に 255 °C で測定を行った結果、0 mmHg ～ 20 mmHg の水蒸気分圧変化で水の組成 ($\text{H}_2\text{O}/\text{W}$) が 0.012 変化しており、少なく

とも 255 °C では動作可能である。ただし、この試料はタングステンブロンズ (還元体) なので、空気中では約 400 °C 以上になると酸化体のタングステートに変化してしまい、400 °C 以上での使用は低酸素濃度の雰囲気か、還元性雰囲気での使用に限られる。これは高温の還元性雰囲気でも安定に動作する数少ない湿度センサであると言える。

5.3 水蒸気検知器としての応用

筆者が国際学会で本研究について発表した際に、マレーシアのペナン島にある石油精製工場の技術者に水蒸気検知器 (water vapor detector) としての応用ができないかとの相談を受けた。再焼成したペレット試料をガラスアンプルに入れた状態で販売すれば、抵抗率の変化によって容易に水蒸気の存在を検知できる水蒸気検知材料となる。工場の生産ラインなどでは水蒸気の存在が悪影響を及ぼす場合が非常に多い。上に述べた石油精製工場のみならず、アルカリ金属を単体の状態で用いるところ (電池生産ラインや高速増殖炉など) では、水蒸気の存在は厳禁である。今後、水蒸気検知器の需要は増えていくのではないかと予想される。

本研究では残念ながら、何 °C で何 ppm 以上の水蒸気を検知できるといった形での評価は行えなかったので、乾燥雰囲気に一時的に水蒸気が混入したときにどのような抵抗率変化のシグナルが出るかを調べた。乾燥窒素の気流中 (200ml/min) に置いた再焼成直後のペレット試料に、約 100ml の湿潤雰囲気 ($P_{H_2O}=5\text{mmHg}$) を同じ流速で混入させたときの抵抗率変化のシグナルが、Fig.5-1 である。この結果は、わずかの湿潤雰囲気の混入でも検出できることを示唆している。これは、抵抗率変化がパーコレーションのメカニズムで進行しているので、微量の水の吸着に対しても抵抗率が大きく変化することによるものである。微量の水の吸着に対して抵抗率が大きく変動するのは、本研究の

センサ材料特有のものであり、敏感な水蒸気検知器として動作するのは他の湿度センサ材料にない長所であると言える。

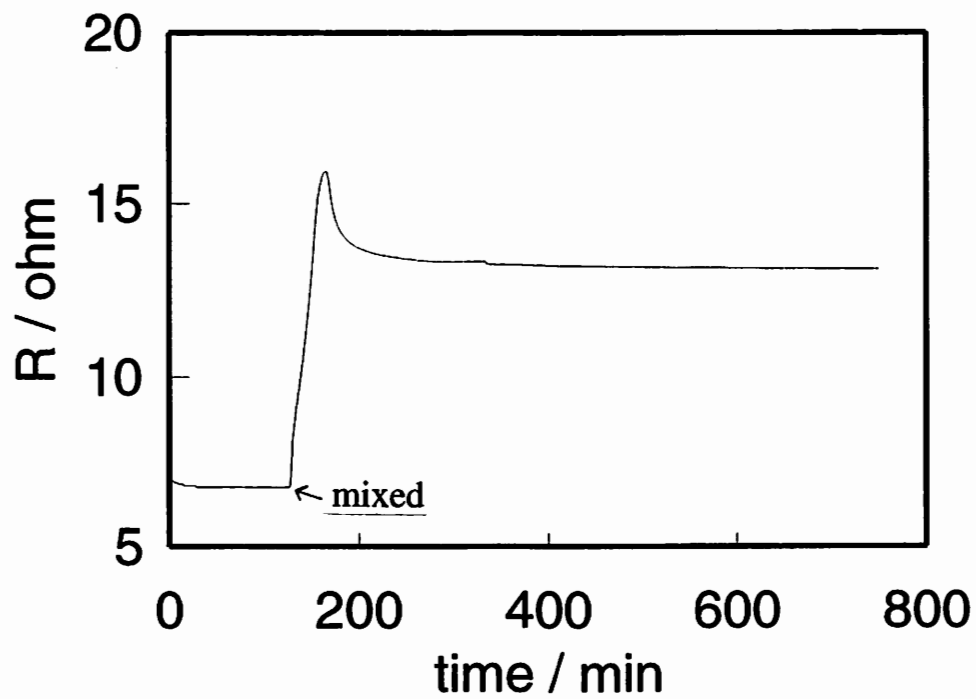


Fig. 5-1 Signal when water vapor was temporarily mixed in a dry gas stream.

5.4 新しい作動原理の化学センサの提案

導電性の良い物質の粉末試料と絶縁体の粉末試料を均一に混合してペレット状に成型し、その抵抗率を調べると、両者の混合比に依存して抵抗率が感度良く変化する。これはパーコレーションの原理に基づくもので、この原理はセラミックス材料の破壊・損傷の自己診断などに応用されている [4]。

本研究での抵抗率増加の一因は、粒界相に水が吸着され、その相が膨潤するために結晶粒子間の点接触が引き離されることであり、パーコレーションのメカニズムで説明することができる。この原理を応用すれば、検知すべき分子で膨潤（体積増加）する材料（絶縁体）と、導電性の良い材料（グラファイト粉末など）で化学センサを組むことができる。

例えば、水で体積が増加する絶縁体材料（高分子吸収体など）の粉末試料と、グラファイト粉末を混合しペレット状に成型すれば、水の存在で絶縁体の部分が体積増加し、水により抵抗が感度良く増加する湿度センサ（水分検知器）になる。同様に、酸素で体積増加する材料があれば、酸素検知器を作ることができる。特殊な有機化合物分子でも、その作用で体積増加するタンパク質などがあれば、同じ原理でその分子を検知するセンサを作ることができる。この動作原理の場合、検知物質の濃度を調べる定量目的よりも、存在の有無を調べる検知器としての性能に優れると予測される。

5.5 第5章の結論

新規手法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズは水をほとんど含まない状態では水蒸気に非常に敏感に反応し抵抗率が増大する。これは鋭敏な水蒸気検知器としての応用の可能性を示すものである。また、サイト1の -0.4eV という吸着エネルギーでは理論的には $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上の高温でも、水の吸着・脱離が進行することになる。実際、 $255\text{ }^{\circ}\text{C}$ で重量変化を調べたところ数 mmHg の水蒸気分圧でも水の吸着が進行していた。これらは高温動作型の湿度センサとしての応用の可能性を示すものである。また、同様のパーコレーション的原理を応用すれば、新しい作動原理の化学センサを作ることが可能だと考えられる。

第 5 章の参考文献

- [1] 片岡照栄, 柴田幸男, 高橋清, 山崎弘郎 共編, 「センサハンドブック」, 培風館 (1986).
- [2] 高橋清 編著, 「センサの事典」, 朝倉書店 (1991).
- [3] 高橋清, 山崎弘郎 共編, 「アドバンストセンサハンドブック」, 培風館 (1994).
- [4] 松原秀彰, 高田真之, 柳田博明, 化学と工業, **49**, 40 (1996).

第 6 章

総括

本研究はソフト化学的手法で合成したタングステンプロonzの電気物性をメインテーマとしてしている。タングステンプロonzは古くから知られているが、ソフト化学的手法により低温合成することで、従来のものにはない感湿特性を有するものを導くことができた。水蒸気的作用で抵抗率が上昇する物質は今までに例がなく、感湿メカニズムとして全く新しいものである。本論文は、この感湿特性を有するタングステンプロonzの合成、キャラクターゼーション、感湿メカニズムの考察、湿度センサへの応用の検討を中心とした全 6 章より構成される。

以下に本論文の内容を総括する。

第 1 章は序論であり、ソフト化学の沿革および概念について概説した後、ソフト化学における代表的な研究例や過酸化ポリ酸塩を前駆体として用いた研究例について述べた。また、その中で本研究の学術上の意義について述べた。

第 2 章では、タングステンプロonzの新規なソフト化学的合成法について述べ、従来の固相反応法との比較を行った。ヘキサゴナルタングステンプロonzはソフト化学的手法では次のように合成される。過酸化水素水に金属タングステン粉末を作用させると激しく発泡して溶解し、過酸化ポリタングステン酸水溶液が得られる。この溶液にアルカリ金属イオンを含む水溶液を混合すると、非晶質の過酸化ポリタングステン酸アルカリ金属塩が沈殿する。この非晶質の塩を 500 °C の水素雰囲気中で焼成すると、ヘキサゴナルタングステンプロonzが生成する。ヘキサゴナルタングステンプロonzは従来、1000 °C 近くの高温度での固相反応法により合成されていたが、均質な過酸化ポリタングステン酸塩を調製し前駆体として用いることにより、従来法よりも著しく低温の 500 °C で合成することが可能になった。また、同様の前駆体を用いて、焼成条件を変えることにより、テトラゴナルタングステンプロonzなど、別の相も合成できることがわかった。

第3章では、新規手法で合成したタングステンブロンズのキャラクタリゼーションについて述べた。ICP 発光分析により、新規手法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズの化学式は従来のものと同じ K_xWO_3 ($x=0.3$) と表されることがわかったが、XPS による表面分析からは新規手法によるものの表面付近はカリウムの組成が従来のものよりも大きくなっていることがわかった。新規手法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズは、粉末 X 線回折により従来の固相反応法によるものとほぼ変わらない結晶構造を有していることが示されたが、SEM による観察からは結晶粒子が細かく、二次粒子の形状が異なっていることがわかった。従来法で合成したタングステンブロンズは金属的な電子伝導性を有することで知られているが、これらのキャラクタリゼーションの結果から、従来のものにはない電気物性を発現する可能性が示唆された。

第4章では、新規手法で合成したタングステンブロンズの抵抗率の感湿特性について述べた。新規手法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズは抵抗率が湿潤雰囲気中の水蒸気的作用により著しく上昇することがわかった。この現象は従来のタングステンブロンズには見られないものである。また、従来の湿度センサでは水蒸気的作用で抵抗率が減少しており、従来の湿度センサとは全く異なる感湿メカニズムが考えられる。水を全く含まないペレット試料を湿潤雰囲気下におくと、水の吸着は数十時間の後に飽和に達し、抵抗率は3桁以上増大する。水の吸着の飽和した試料に室温で乾燥雰囲気を導入し平衡状態にした後、段階的に水蒸気分圧の増減を行うと、抵抗率の平衡値もそれに伴い段階的に増減するという湿度センサとしての挙動を示すことがわかった。湿度センサとしての応答速度はペレットの空隙率を大きくすると改善し、空隙率35%のペレットを使うことにより、応答時間が十分オーダーにまで改善した。水の吸着サイトに関する熱力学的考察を行ったところ、TG 測定から吸着サイトは大きく分けて2種類存在することがわかった。強く吸着される方のサイトをサイト1、弱く吸着される方のサイトをサイト2と呼ぶことにする

と、水蒸気分圧と温度と水の組成の関係を調べた結果から、サイト 1 の吸着エネルギーが約 -0.4eV 、サイト 2 の吸着エネルギーが約 -0.13eV であることがわかった。また、サイト 1 への吸着はサイト 2 への吸着に比べて極めて遅いこともわかった。抵抗率変化の挙動からは、サイト 2 への吸着はペレットの空隙率が大きくなるにつれ速くなるが、サイト 1 への吸着速度はペレットの空隙率に依存しないことがわかっている。これらのことはサイト 1 がサイト 2 よりも気相から遠い奥まった場所にあることを示唆している。水の吸着に伴う複素インピーダンスプロットの変化を調べたところ、ペレット内部に水の吸着によって抵抗とキャパシタンスの大きい部分が新しく生じることによって、抵抗が増加していることがわかった。水の吸着に伴う結晶構造の変化を調べるため、粉末 X 線回折の変化を調べたところ、水の吸着が飽和に近づくと格子定数が a 軸方向に 0.01 \AA 増え、c 軸方向は 0.05 \AA 短くなり、それと同時に c 軸方向 3 倍周期に超格子構造が出現することがわかった。この結果はサイト 1 が結晶構造に変化を与えるサイトで、サイト 2 が結晶構造に変化を与えないサイトであることを示している。これらのことから、サイト 1 は c 軸方向 6 層おきの層間に位置し、サイト 2 が粒界に位置するというモデルを提案している。サイト 1 は c 軸方向 6 層おきにある酸素空孔で、そこに水分子が配位水もしくは構造水の形で取り込まれることによって、結晶構造の変化が起き、c 軸方向の導電パスが切れる。サイト 2 では粒界に水が取り込まれることにより、結晶粒子間が引き離されて、導電パスが切れる。このモデルは抵抗率が 3 桁以上増大するというパーコレーション的な挙動にも一致するものである。

第 5 章では、湿度センサへの応用の可能性と問題点について述べた。新規手法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズは水を全く含まない状態では水蒸気に非常に敏感に反応し抵抗率が増大する。これは鋭敏な水蒸気検知器としての応用の可能性を示唆するものである。また、サイト 1 の -0.4eV という吸着エネルギーでは理論的には $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上の高温でも、水の吸着・脱離が進行することになる。実際、 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 前後で重量変化を調べたところ数 mmHg

の水蒸気分圧でも水の吸着が進行していた。これらは高温動作型の湿度センサとしての応用の可能性を示唆するものである。また、同様のパーコレーションのメカニズムに基づく新しい作動原理の化学センサを提案した。

第6章は総括であり、本研究を要約し、得られた研究成果をまとめた上で、今後の展望について述べた。

以上の研究により、過酸化ポリタングステン酸塩を前駆体として用いる低温焼成によるソフト化学的手法で合成したヘキサゴナルカリウムタングステンブロンズに関して、合成法、構造、基本的性質、電気物性などの知見を提供することができた。中でも、抵抗率が水の吸着により増加する性質は、従来のものには見られない新しい性質である。また、水が粒界に吸着される物質は多く知られているが、結晶粒子内にも水が取り込まれる例は極めて少なく、さらに、それによって抵抗率が増加する例は全く報告されていない新しいものである。タングステンブロンズの超格子構造に関しては、その原因について多くの研究報告があるが、本研究で初めて水和水と超格子構造が関連付けられた。

本研究は、ソフト化学的手法で合成したセラミックスの電気物性研究のブレークスルーになるものと確信している。従来のセラミックスの電気物性研究では単結晶などの格子欠陥の影響の少ない試料を用いたものが主流であった。しかし、格子欠陥が新規な電気物性発現に寄与する例は非常に多い。例えば、同じ物質でありながら単結晶には観察されず、多結晶体(焼結体)に観察される性質として、チタン酸バリウムのPTC効果が好例として挙げられる。格子欠陥を有する物質の調製には、低温焼成を主体とするソフト化学的手法がまさにもってこいなのである。今後、ますますソフト化学的手法で合成した化合物の電氣的性質や格子欠陥に関する研究がさかんになるであろう。

また、新しい化学センサのメカニズムとして、パーコレーションのメカニズ

第 6 章

ムによるものが示唆された。同様のメカニズムを応用すれば、様々な物質を検知する新しいタイプの化学センサを設計することができるであろう。

以上、得られた研究成果と今後の展望について総括して述べた。

あとがき

本研究は 1991 年 4 月～ 1996 年 1 月まで、東京大学生産技術研究所第 4 部工藤研究室にて行われたものである。

筆者はソフト化学的合成に関する研究を進めていく過程で、タングステンブロンズの抵抗率の希な感湿特性を見いだした。率直に言ってしまうと、この感湿特性は偶然に見いだしたものである。しかし、この現象を放置せず、意味のあるものだと認識して研究を進めて、ここにそれをメインテーマとする博士論文を完成できたのは、研究室の softness and flexibilityのおかげである。当初は研究を別の方向に進める考えもなかった訳ではないので、改めて softness and flexibility の大切さ、意味深さを感じている。

筆者よりも二年先に当研究室で博士課程を修了された大井潤子氏はその博士論文の最後で、ソフト化学の権威 Prof. Michel Figlarz の総説から、孫引きの形で老子の詩を引用し、ソフト化学の特徴を印象づけておられた。Prof. Michel Figlarz はフランス人なので英文の形での引用であったが、その原典を老子道徳経第七十六章の中に見つけたので次に紹介する。

柔	強	木	兵	脆	故	其	草	其	人
弱	大	強	強	弱	堅	死	木	死	之
処	処	則	則	者	強	也	之	也	生
上	下	折	滅	生	者	枯	生	堅	也
				之	死	槁	也	強	柔
				徒	之		柔		弱
					徒		脆		

人の生くるや柔弱なり
其の死するや堅強なり
草木の生くるや柔脆なり
其の死するや枯槁す
故に堅強なる者は死の徒なり
柔弱なる者は生の徒なり
兵強ければ則ち滅び
木強ければ則ち折る
強大なるは下に処り
柔弱なるは上に処る

— 老子「道德経」

Hardness and rigidity serve death
Flexibility and weakness, life.
If the army is strong, it will not conquer.
If the tree is rigid, it will break.
Hardness and rigidity are inferior,
Softness and weakness overcome them.
— Lao Tse "The Path and Its Virtue"

いつの時代にも、哲学的概念が科学研究の方向性に影響を与えたり、また逆に、科学研究の成果が、哲学的概念など思想の潮流に影響を及ぼしたりすることがある。ソフト化学の概念を思想家の言葉から引用するなら、次のマキアヴェリやラフォンテーヌの言が適当であろう。

"There is more power in softness than in violence or barbarity."

— Machiavelli

"Softness is more effective than violence."

— La Fontaine

これらは、ソフト化学の特徴を述べるには少し極端な内容ではある。ソフト化学とハード化学は必ずしも二律背反 (Antinomie) 的なものではない。ソフト化学は、ハード化学と止揚 (Aufheben) されることでさらなる発展が望めるものである。

本博士論文の執筆に用いたソフトウェアについて参考のため、以下に記す。
本文の作成は、一太郎 ver 6.3 for Windows を用いて行った。使用したフォントの種類は以下の通りである。読みやすいように若干大きめのフォントを使用した。

日本語の文章	FC明朝13.0 point
同題名	FCゴシック13.0 point
数字・欧文	Times New Roman 13.0 point
同題名	Arial 13.0 point
ヘッダ	FC明朝 10.0 point
ページ番号	<i>Embassy 13.0 point</i>

数年前までは、こうした版下の作成には Apple 社の Macintosh やワークステーション上の *TEX* などが主に使用されていたが、現在では DOS/V マシン上で動くソフトウェアでも遜色のないものが作成できるようになった。版下のプリントアウトには OKI 製の 600dpi の PostScript プリンター (400PSII) を用いた。もし、Macintosh よりも見劣りするとすれば、プリンターの性能のためであろう。

図面の作成は、主に Macintosh と Windows のソフトウェアを併用して行った。グラフの作成には Macintosh では *Caleida Graph*, *Cricket Graph* など、Windows では *Lotus1-2-3 R5J*, *Mathematica* などを用いた。グラフ以外の図面の作成には Macintosh では *MacDraw2*, *ChemDraw* などを用い、Windows では一太郎 ver 6.3 の作図機能を用いた。Macintosh のソフトウェアで作成した図面のほとんどは PICT 型式というデータ型式に統一して保存し、最終的には *MacDraw2* で修正、加工を行えるようにした。PICT 型式の図面 (画像データ) は、Windows 上の *GV* というフリーウェアを用いて、容易に Windows で使用する BMP 型式 (ビットマップ型式) のファイルにデータ変換できる。BMP 型式の図面は一太郎 ver 6.3 上にペースト (貼り付け) できるので、当初は全ての図面を一太郎 ver

6.3 の文書の中にペーストし、一つのデータファイルとして完成版の博士論文を作成する予定であった。しかし、一つの図面のデータ容量が非常に大きくなり、一太郎の文書上にペーストを行うと、保存や画面表示などの動作が異常に遅くなるなど、時間の無駄が生じたので断念してしまった。MPUがPentium75MHz、メモリー8MbyteのFMV-DESK POWER SX（富士通製）の処理速度（これは1995年初期の最新機種）では不可能だったが、これは近い将来スムーズに行えるようになるはずである。そうなればインターネット上で博士論文を公開したり、e-mailで海外と博士論文をやりとりしたりすることが可能となるだろう。

A. 原著論文（審査済）

1. "Hexagonal tungsten bronze synthesized from potassium peroxo-polytungstate and its electrical properties": Isao Tsuyumoto, Akira Kishimoto and Tetsuichi Kudo, *Solid State Ionics* **59** (1993) 211-216.
2. "Humidity Sensor using Potassium Tungsten Bronze Synthesized from Peroxo-polytungstic Acid": Isao Tsuyumoto, Akira Kishimoto and Tetsuichi Kudo, in *"Solid State Ionic Materials"* (B. V. R. Chowdari, M. Yahaya, I. B. Talib and M. M. Salleh, eds.), p. 387-392, World Scientific, Singapore (1994).
3. "Humidity Sensor using Potassium Hexagonal Tungsten Bronze Synthesized from Peroxo-polytungstic Acid": Isao Tsuyumoto and Tetsuichi Kudo, *Sensors and Actuators B*, **30** (1996) in press.
4. "Humidity Sensor using Potassium Hexagonal Tungsten Bronze Synthesized from Peroxo-polytungstic Acid and its Resistivity Change Mechanism": Isao Tsuyumoto and Tetsuichi Kudo, *Materials Research Bulletin*, **31** (1996) in press.

B. 学会口頭発表（国外）

1. "Humidity Sensor using Potassium Tungsten Bronze Synthesized from Peroxo-polytungstic Acid": Isao Tsuyumoto, Akira Kishimoto and Tetsuichi Kudo, Fourth Asian Conference On Solid State Ionics (Malaysia), 1994年8月5日

C. 学会口頭発表（国内）

1. 「過酸化ポリタングステン酸塩より得られるタングステンブロンズの構造と物性」 露本伊佐男、岸本昭、工藤徹一

日本化学会第 63 春季年会 3C825 p.531 1992 年 3 月 30 日

2. 「過酸化ポリタングステン酸より合成される六方晶タングステンブロンズの電気物性」 露本伊佐男、岸本昭、工藤徹一

第 18 回固体イオニクス討論会講演要旨集 2B14 p.105-106 1992 年 10 月 13 日

3. 「過酸化ポリ酸から導かれるタングステンブロンズによる湿度センサ」
露本伊佐男、岸本昭、工藤徹一

電気化学協会第 60 回大会講演要旨集 1H25 p.207 1993 年 4 月 1 日

第 16 回化学センサ研究発表会講演要旨集 15 p.61-64 1993 年 4 月 1 日

4. 「過酸化ポリタングステン酸より合成されるアルカリ金属タングステンブロンズの構造と電気的性質」 露本伊佐男、岸本昭、工藤徹一

第 19 回固体イオニクス討論会講演要旨集 1B1 p.35-36 1993 年 11 月 4 日

5. 「過酸化ポリ酸から導かれるタングステンブロンズによる湿度センサ」
露本伊佐男、岸本昭、工藤徹一

電気化学協会第 61 回大会講演要旨集 1D20 p.98 1994 年 4 月 3 日

第 18 回化学センサ研究発表会講演要旨集 13 p.53-56 1994 年 4 月 3 日

6. 「過酸化ポリ酸から合成されるタングステンブロンズによる湿度センサとその感湿機構の考察」 露本伊佐男、工藤徹一

日本化学会第 69 春季年会 2C136 p.719 1995 年 3 月 28 日

謝辞

最後に研究を進行させるに当たって、お世話になった方々に感謝の意を表し、本論文を締めくくりたいと思います。

五年間の間、熱意をもって指導して下さいました工藤徹一教授には心から感謝いたします。

本論文の審査をして下さった柳田博明教授、澤田嗣郎教授、宮山勝助教授、水野哲孝助教授に心より感謝いたします。

研究生生活を進めるに当たってお世話になった岸本昭元助手(現講師)、高野早苗技官、日比野光宏助手に感謝します。

SEM測定に関してお世話になった安井研究室の坂村博康助手に感謝します。

XPS測定に関してお世話になった水野哲孝助教授、御園生研究室の犬丸啓助手、山口史洋氏に感謝します。

ICP発光分析に関してお世話になった渡辺研究室の高寺喜久雄技官に感謝します。

研究室生活をともにした次の方々にも色々な面で感謝します(五十音順)。
池田幸太郎氏(現東京理科大学大学院)、伊藤裕恭氏、宇賀治正弥氏、越後満秋氏(現大阪ガス)、大井潤子博士(現工業技術院資源環境技術研究所)、小笠原慶氏(現東京ガス)、音部治幹氏、斉藤史代氏(日東電工)、曾根理嗣氏、高橋郁哉氏、田島聡志氏、辰巳公一氏、田中仁志氏、中島仁氏、西澤和樹氏(現三菱重工)、韓元喆氏、日隈弘一郎氏(現ソニー)、松崎尚介氏(現日鉄鉱業)、宮崎英敏氏、八木康宏氏、李勇明氏

1995年12月23日

露本伊佐男