

日本化学会第 60 秋季年会出席報告



長岡技術科学大学化学系 小松 高行

はじめに

日本化学会第 60 秋季年会が 1990 年 10 月 2 日～5 日の 4 日間、広島大学東千田町キャンパスにて開催された。この時期は日本セラミックス協会秋季シンポジウムとガラス討論会のちょうど間にあたり、ガラスに関する研究発表は 15 件ほどに限られていた。以下に、一般講演やシンポジウム“無機固体化学の新展開”の中からいくつか紹介することにする。

○シリカ系無機ガラス用有機色素の合成とその性質 (ハイライト講演)

(阪府大工：中澄氏ら)

ゾルゲル法を応用した新しい酸化物ガラスの着色法に関するもので、シリコンアルコキシド-エタノール溶液に有機色素を溶解させた系やシリコンアルコキシドの一部を有機色素で化学修飾した色素をディッピング法によりガラスにコーティングするという方法である。メチレンブルー、アンストラキノン、ナフトキノン系色素を用いた場合が検討されている。シリカ成分によって光吸収スペクトルが異なることや時間の経過と共に退色することなどが報告された。今までになかった色のガラスが作れる可能性があり興味深い。

○Bi 系超伝導ガラスセラミックファイバーの作製と特性 (ハイライト講演)

(長岡技科大：小松氏ら)

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系ガラスを線引きし、その後熱処理することによって得られた超伝導ガラスセラミックファイバーの特性と微細構造を報告している。一部のガラスファイバーには銀ペースト

を塗布することによって銀被覆された超伝導ファイバーの開発にも成功している。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ では臨界温度 T_c が 70 K, $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ では $T_c=84$ K, $\text{Bi}_{2.3}\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_5\text{O}_x$ では $T_c=97$ K の超伝導ファイバーが得られている。また、結晶化機構に基づいた熱処理によって超伝導ファイバーでも結晶配向の可能性を示唆している。

○ゾルゲル法による CaS:Ce 含有シリカガラスの作製と蛍光特性

(兵庫工技センター：石原氏ら)

ゾルゲル法により作製した CaO 含有シリカガラスを H_2S 中で加熱することによって、シリカガラス中に CaS の微粒子を析出させている。X 線回折および 241 nm 励起による発行スペクトルからガラス中に CaS:Ce(付活剤)が析出していることを確認している。発行スペクトルでのピーク位置は 505 nm である。

○CdS 微粒子ドープガラスの光学特性

(松下電器中研：辻村氏ら)

溶融法で作製したホウケイ酸塩ガラスから CdS 微粒子を析出させ、量子サイズ効果や PL スペクトルを詳しく検討している。特に、六方晶 CdS 微粒子の非常にみごとな TEM 写真を示されている。また、PL スペクトルではバンド端近傍の発光強度に注目し、この発光強度が CdS の結晶性と関係があることを提案している。

○アモルファス酸化物強磁性体の局所構造と磁性 (京大工：田中氏ら)

$x\text{ZnO}-(50-x)\text{Bi}_2\text{O}_3-50\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系ガラスを双ローラーを用いた超急冷法で作製し、磁氣的性質についてメスバウアー効果により調べている。特に、共有結合性やスピン凍結温度の見積りから、強磁性的挙動の出現原因をクラスター間の交換相互作用であるというモデルを提案している。

○ Ho^{3+} をドープしたガラスのアップコンバージョン蛍光

(京大工：平尾氏ら)

Ho^{3+} をドープした TeO_2 系ガラス (例： TeO_2 - ZnO - BaO 系) で、励起光より短い波長の蛍光の発生、いわゆるアップコンバージョン蛍光を観察している。 Ho^{3+} に関して酸化物ガラスでアップコンバージョン蛍光を観察したのは本研究が初めてである。無輻射緩和を伴った2段階励起機構であることやフォノンのエネルギーが小さいほど蛍光強度が強くなることなどを見いだしている。

○ Er^{3+} をドープしたフッ化物ガラスのアップコンバージョン蛍光

(京大工：轟氏ら)

これまで報告されていない InF_3 - PbF_2 系での Er^{3+} のアップコンバージョン蛍光を観察している。また、このフッ化物ガラス系での希土類イオンの局所状態についても検討している。 ZrF_4 - BaF_2 系と比べて1.2~1.4倍の蛍光強度が得られている。

○ リチウムイオン伝導性ハロゲン化物ガラスの作製とイオン伝導

(大工試：角野氏ら)

LiX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) を約50 mol %含むハロゲン化物ガラス (LiX の他に $\text{KX}, \text{CsX}, \text{CaX}_2, \text{BaX}_2$ を含む3~5成分系) を作製し、イオン伝導度を測定している。室温付近の伝導度は塩化物、臭化物、ヨウ化物の順に高くなり、 LiI 系ガラスの室温での伝導度は $\sim 10^{-6}$ S/cm と他のリチウムイオン伝導固体と同程度である。伝導の活性化エネルギーは60~70 kJ/mol で、ハロゲン化物イオンの違いによる差は認められない。

○ 含フッ素カルシウムアルミノホウ酸ガラスのラマンスペクトルと物性

(京工織大工：福永氏ら)

$\text{CaO}(\text{CaF}_2)\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{AlF}_3)\text{-B}_2\text{O}_3$ 系ガラスの構造に対するフッ素/酸素の比の効果をラマンスペクトルやガラス転移温度から調べている。 CaF_2 添加により非架橋の B-F 結合をもった4配位 BO_3 F が生成するというモデルを提案している。

○ ガラス中の点欠陥とそれを利用した新しい感光性ガラス

○ NASICON 型結晶を骨格とする多孔質結晶化ガラス

(名工大工：細野氏)

これらは、“若い世代の特別講演会”とシンポジウムでの依頼講演であり、細野氏のこれまでの研究業績の一部をまとめて解説したものである。高純度合成シリカガラス中の点欠陥の種類や生成機構、新しい $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系感光性ガラスの開発、リン酸塩を骨格とする多孔質結晶化ガラスの作製方法や応用例などについて述べられた。

ニューガラス 国内の動き



おわりに

なお、紹介した一部の研究発表については会場や時間の都合で筆者が直接聞くことができず、講演予稿集を参考にした。ご了解願いたい、ハイライト講演や依頼講演にガラスに関する研究発表が取り上げられているように、ガラスは非常に注目されているという印象を受けた。是非、ニューガラスに関するシンポジウムが日本化学会の年会でも企画され、ニューガラス研究がますます活発になることを期待したい。

〔筆者紹介〕

小松 高行 (こまつ たかゆき)
昭和 49 年 岡山大学工学部卒業
昭和 55 年 京都大学大学院博士課程修了
昭和 55 年 米国レンスレー工科大学博士研究員
昭和 56 年 長岡技術科学大学助手
昭和 61 年 同助教授

〔連絡先〕

〒 940-21 長岡市上富岡町 1603-1
長岡技術科学大学化学系
TEL 0258-46-6000