

ハロゲン化物ガラスの物性と組成

——フッ化物ガラスを中心に——

神戸大学理学部助教授 河 本 洋 二

ハロゲン化物ガラスとは金属ハロゲン化物からなるガラスで、ハロゲン種によりフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物のガラスに分けられる。ハロゲン化物ガラス系では従来の酸化物ガラス系には見られない光学特性や電気特性をもつガラスがあり、新しい機能性材料として注目されている。とりわけ炭酸ガスレーザ光 10.6 μm 波長以上の遠赤外透過性、超低損失光伝送性などの点から光学機能材料として期待されている。またハロゲン化物ガラスに対する期待は (i) 科学技術がエレクトロニクスからオプトエレクトロニクスやオプトロニクスへと移行しつつあること、(ii) 特異な光学機能をもち、かつ無毒で耐候性に優れ、ガラス化が容易な極めて実用性に富んだ ZrF_4 系ガラスが見いだされたこと、(iii) 光学機能材料として、この ZrF_4 系ガラスの実用化にむけての研究がこれまで比較的順調に進んできていること、(iv) ZrF_4 系ガラスの発見が引金となり、ハロゲン化物ガラスに対する本格的な研究が精力的に進められ、これまでに種々の新種ハロゲン化物ガラスが相次いで見いだされてきていることなどにも基づいている。

さて、この度のセミナーの主題は「新しい光ファイバの研究開発動向」であるので、ハロゲン化物ガラスの光ファイバについて紹介するべきである。しかし、現況ではこれに関する主対象は ZrF_4 系ガラスファイバである。これに関しては国際電信電話(株)の研究所の三村さんが後程「光通信用フッ化物ガラスファイバ」と題して御専門の立場から詳しく紹介されることになっている。それゆえ、ここではセミナーの主題から少しはずれるかもしれないが「ハロゲン化物ガラスの物性と組成—フッ化物ガラスを

中心に—」と題して(1)ハロゲン化物系でのガラス形成、(2)光学機能材としてのハロゲン化物ガラス、(3)電気機能材としてのハロゲン化物ガラス、の3点からハロゲン化物ガラスの研究・開発の現状を簡単に紹介させていただく

表 1 ハロゲン化物ガラス形成系

ガラス系	発見者	発見年
フッ化物系		
(1) $\text{BeF}_2\text{-MF}$	Goldschmidt	(1926)
(2) $\text{ZnF}_2\text{-BaF}_2\text{-LnF}_3$	Wieker et al.	(1966)
(3) $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LnF}_3$	Poulain et al.	(1975)
(4) $\text{HfF}_4\text{-BaF}_2\text{-LnF}_3$	Lucas et al.	(1977)
(5) $\text{VF}_3\text{-MF}_2\text{-PbF}_2$	Miranday et al.	(1979)
(6) $\text{CrF}_3\text{-MF}_2\text{-PbF}_2$	Miranday et al.	(1979)
(7) $\text{FeF}_3\text{-MnF}_2\text{-PbF}_2$	Miranday et al.	(1979)
(8) $\text{AlF}_3\text{-CaF}_2\text{-BaF}_2$	Videau et al.	(1979)
(9) $\text{ThF}_4\text{-BaF}_2\text{-LnF}_3$	Fonteneau et al.	(1980)
(10) $\text{GaF}_3\text{-MnF}_2\text{-PbF}_2$	Miranday et al.	(1981)
(11) $\text{ScF}_3\text{-BaF}_2\text{-YF}_3$	Poulain et al.	(1982)
(12) $\text{MnF}_2\text{-BaF}_2\text{-LnF}_3$	Page et al.	(1982)
(13) $\text{CdF}_2\text{-BaF}_2$	Matecki et al.	(1983)
(14) $\text{InF}_3\text{-SnF}_2\text{-PbF}_2$	Auriault et al.	(1985)
塩化物系		
(1) $\text{ZnCl}_2\text{-KCl}$	Maier	(1925)
(2) $\text{PbCl}_2\text{-RnCl}_2$	Mellor	(1929)
(3) $\text{BiCl}_3\text{-KCl}$	Topol et al.	(1960)
(4) $\text{ThCl}_4\text{-NaCl-KCl}$	Hu et al.	(1982)
(5) $\text{CdCl}_2\text{-BaCl}_2\text{-NaCl}$	Poulain et al.	(1983)
臭化物系		
(1) $\text{PbBr}_2\text{-CsBr-AgBr}$	Yamane et al.	(1982)
(2) $\text{BiBr}_3\text{-KBr}$	Weber et al.	(1982)
(3) $\text{ZnBr}_2\text{-KBr}$	Hu et al.	(1983)
(4) $\text{GaBr}_3\text{-NaBr}$	Mackenzie et al.	(1985)
ヨウ化物系		
(1) $\text{CdI}_2\text{-MI}$	Cooper et al.	(1983)
(2) $\text{ZnI}_2\text{-KI}$	Mackenzie et al.	(1985)
(3) AgI-CsI	Angell et al.	(1985)

ガラス形成系の組成は単純かつ代表的なものを示した。なお、組成で第1番目のハロゲン化物が Glass-former とみなされる。

とにする。

I. ハロゲン化物系でのガラス形成

表1は現在までに報告されているフッ化物系、塩化物系、臭化物系、ヨウ化物系でのガラス形成系をまとめたものである。なお、この表にはガラス形成組成として単純かつ代表的な組成のみを示した。なおガラス形成組成において第1番目のハロゲン化物が Glass-former とみなされる。

表中の各ガラス形成系の発見年からわかるように、ハロゲン化物ガラスは1975年の ZrF_4 系ガラスの発見後、量的にも質的にも大きく進展している。このようなハロゲン化物ガラスの展開はフッ化物系も含めてハロゲン化物系では今後さらに種々の新しいガラス形成系が見いだされる可能性が大であることを示唆している。ところで、表1中のハロゲン化物ガラスのうち物性や構造が詳しく調べられている系は非常に少なく (BeF_2 系、 ZrF_4 系、 FeF_3 系、 AlF_3 系、 $ZnCl_2$ 系ぐらいにすぎない。)、大部分の系はガラス転移温度、結晶化温度、密度、屈折率、透

光波長域などの性質が調べられている程度である。それゆえ、今後詳細な物性研究が必要であるし、その結果、興味ある物性（機能性）が見いだされることが多分に考えられる。

図1はハロゲン化物ガラスの形成に与る金属元素を周期表に記したものである。周期表中、斜線を施した元素は Glass-former の元素として、一方、枠で囲んだ元素は Glass-modifier としてガラス形成に与る元素である。なお Glass-former の元素において左上角、左下角、右下角に施した斜線はそれぞれフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物の系でガラス形成に与ることを意味している。この図からハロゲン化物ガラス系では酸化物ガラス系に劣らないぐらい種々の金属元素がガラス形成に与ること、また Glass-former の元素は遷移金属元素を含め重金属元素が多いことなどがわかる。

ところで表1に示したように、ここ十年程の間に次々と新しいハロゲン化物ガラスが見いだされてきているが、現在のところ、これらガラス形成組成の探索は直感的あるいは模索的に進められていることが多い。それゆえ、もしこれ

周期 族	IA	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII		IB	II B	III B	IV B	V B	VI B	VII B	0	
1	II																He	
2	Li	Be	F Cl						B C N O F						Ne			
3	Na	Mg	Br I						Al Si P S Cl						Ar			
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra																
ランタノイド																		
La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu																		
アクチノイド																		
Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr																		

図1 ハロゲン化物ガラスの形成に与る金属元素

(斜線を施した元素は Glass former の元素で、左上、右上、左下、右下の角に施した斜線はそれぞれフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物を意味している。一方、枠で囲んだ元素は Glass modifier の元素)

表 2 フッ化物における単結合強度 (kcal/mol) とガラス形成能

Glass-formers	配位数	単結合強度	Modifiers	配位数	単結合強度
Ti(4+)	6	98	Ni(2+)	6	50
Se(3+)	6	90	Mn(2+)	6	49
Be(2+)	4	89	Ca(2+)	8	46
Hf(4+)	8	86	Sr(2+)	8	46
Zr(4+)	8	85	Ba(2+)	8	46
Al(3+)	6	83	Zn(2+)	6	42
			Cu(2+)	6	42
Intermediates			Bi(3+)	8	41
Cr(3+)	6	72	Cr(2+)	8	40
Y(3+)	6	71	Li(1+)	6	34
Fe(3+)	8	68	Pb(2+)	8	31
Nd(3+)	6	67	Na(1+)	6	30
Pb(4+)	8	58	Cd(2+)	8	29
Mg(2+)	6	57	K(1+)	6	29
			Ag(1+)	6	28
Modifiers			Cs(1+)	6	28
Si(4+)	6	53	Tl(1+)	6	24
Co(2+)	6	51	Hg(2+)	8	22
Ga(3+)	8	50			

太字は Glass-former となり実際にガラスを与えるフッ化物

までに見いだされたガラス形成系においてガラス化に対する法則あるいは原理が導き出されれば、今後ガラス形成系を探索するのに大きな指針を与えることになる。フッ化物系でのガラス形成に対して、表 2 に示すように、フッ化物における単結合強度とガラス形成能との間の相関性が検討されている¹⁾。これは酸化物ガラス系における Sun の規則をフッ化物ガラス系へ適用したものである。表中、太字で示した元素が現在までにフッ化物系で Glass-former になることが知られている元素である。Cd を例外にすると、単結合強度が比較的大きい Ga, Mn, Zn は Intermediate に入れることもできる。そして Intermediate も Glass-former に相当すると考えれば、フッ化物系でのガラス形成能はおおむね説明が可能なように思われる。試みにこの基準を塩化物、臭化物、ヨウ化物へ適用してみると表 3 のようになる²⁾。表中、太字で示した元素がこれまでに Glass-former になることが明らかになったハロゲン化物である。表からわかるように、もはや塩化物系、臭化物系、ヨウ化物系では単結合強度とガラス形成能との間にはフッ化物系で見られたような相関関係は認められない。ハロゲン化物系について結合のイオン性を

表 3 ハロゲン化物の解離エネルギー (kcal/mol) (上段) と単結合強度 (kcal/mol) (下段)

	フッ化物	塩化物	臭化物	ヨウ化物
Be(2+)	370 93(4)	267 67(4)	232	192
Zr(4+)	657 82(8)	476	413	343
Al(3+)	503 84(6)	346	296	240
Zn(2+)	256 43(6)	193 48(4)	167 42(4)	137 34(4)
Pb(2+)	255 43(6)	227 25(9)	200 22(9)	175 19(9)
Ag(1+)	147 25(6)	139 23(6)	130 22(6)	120 30(4)
Cd(2+)	233 39(6)	182 30(6)	159 27(6)	130 22(6)
Li(1+)	204 34(6)	165 28(6)	149 25(6)	129 22(6)
K(1+)	176 29(6)	155 26(6)	142 24(6)	125 21(6)
Cs(1+)	170 28(6)	153 19(8)	139 17(8)	124 16(8)
Ca(2+)	376 47(8)	295 49(6)	262 44(6)	225 38(6)
Ba(2+)	368 46(8)	305 34(9)	276 31(9)	238 26(9)

() は配位数、太字は Glass-former のハロゲン化物

表 4 ハロゲン化物の結合イオン性 (%)

	フッ化物	塩化物	臭化物	ヨウ化物
Ag(1+)	67	26	18	9
Pb(2+)	70	30	22	12
Cd(2+)	73	34	26	15
Zn(2+)	76	39	30	18
Al(3+)	80	43	34	22
Zr(4+)	82	47	39	30
Ca(2+)	89	63	56	43
Ba(2+)	90	67	59	47
K(1+)	92	70	63	51
Cs(1+)	93	73	67	56

太字は Glass-former になるハロゲン化物

いくつかの元素について求めてみると表 4 のようになる。表中、太字で示したものは Glass-former のハロゲン化物である。この表から塩化物、臭化物、ヨウ化物のガラスは明らかに共有結合性の強いガラスであり、フッ化物ガラスとは性格の異なるガラスであることがわかる。それゆえ単結合強度とガラス形成能との相関性はイオン結合の強いフッ化物系や酸化物系（酸化物での結合のイオン性は Glass-former で約 50% 前後）にのみ成立するものと考えられる。

酸化物ガラス系においては結晶化学的観点から Zachariasen のガラス形成則がある。ハロゲン化物系でガラス構造が検討されている系が少ないのではっきりとは言えないが、この規則に従うハロゲン化物ガラスは今のところ BeF_2 系、 ZnCl_2 系と ZnBr_2 系ぐらいである。表 5 は Ag, Zn, Pb, Cd, Bi のハロゲン化物の結晶構造（金

表 5 Ag, Zn, Pb, Cd, Bi のハロゲン化物の結晶構造

	F	Cl	Br	I
Ag(1+)	NaCl	NaCl	NaCl	ZnS
Zn(2+)	Rutile	ZnCl₂		ZnCl₂
		<tetrahedral structures>		
Pb(2+)	PbCl ₂	PbCl₂	PbCl₂	CaF ₂
	CaF ₂			
Cd(2+)	CaF₂	CdCl₂	CdCl₂	CdI₂
Bi(3+)	YF ₃	BiCl₃	BiBr₃	BiI ₃

ただし、 ZnS , ZnCl_2 , ZnI_2 では $M \approx 4X$,
 NaCl , Rutile , CdCl_2 , CdI_2 , BiI_3 では $M \approx 6X$,
 CaF_2 , BiCl_3 , BiBr_3 では $M \approx 8X$,
 PbCl_2 , YF_3 では $M \approx 9X$

太字は Glass-former のハロゲン化物

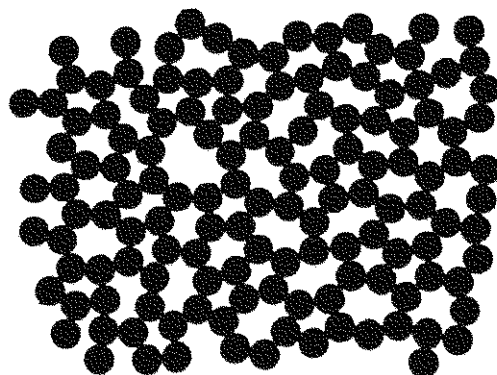


図 2 ランダムな F^- イオン配列の二次元モデル

属イオンに対するハロゲン化物イオン配位数)を示したものである。ガラスにおいてもこの表に示したような配位形態をとるかどうかはわからないが、ガラス形成が可能な場合には元素毎で共通点があるように思われる。このように塩化物、臭化物、ヨウ化物の系では構造化学的な考察が有効かもしれない。

ところでイオン結合性がかなり強い重金属フッ化物系ではガラス構造を金属陽イオンとフッ化物陰イオンの静電結合的充填構造とみなすこともできる。このような場合「イオン半径の異なる陽イオンを組み合わせることにより F^- イオンの乱雑なパッキングを可能にする」という考えでもってガラスの結晶化に対する熱的安定性が説明できるように思われる。図 2 は F^- のランダムな配列を二次元的にモデル化したものである。この F^- 配列を固定化するためには隙間にイオン半径の異なる種々の金属イオンを挿入する必要がある。事実、 $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2$ 二成分系ガラスの安定化には Zr や Ba も含めて互いにイオン半径が大きく異なる金属イオン (Al, Li, Na, Gd, La, Cs など) の組み合わせが好ましい。

II. 光学機能材としてのハロゲン化物ガラス

ハロゲン化物ガラスに対して次のような光学機能が知られており、機能材としてその実用化に期待がもたれている。(i)近紫外から赤外にわたる波長域での光学ウィンドウ機能、(ii)遠赤外透光機能、(iii)超低損失透光機能、(iv)光

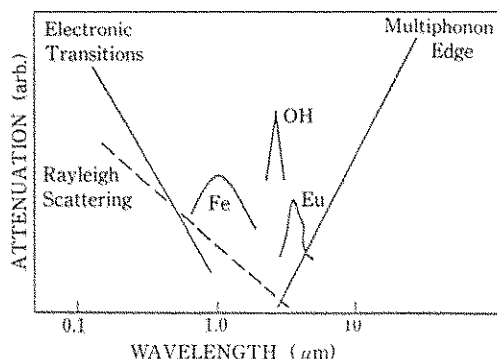


図 3 ガラスでの光吸収の原因

学機能元素に対するホスト機能 ここではこれら機能材に対する研究・開発の状況を紹介する。

図 3 に示すように、光を吸収するイオン (3d や 4f イオン, OH 基, 錯イオンなど) や光を吸収・散乱するコロイドがガラス中に存在しなければ、ハロゲン化物ガラスではハロゲン化物イオンでの電子遷移による吸収が短波長側での透光限界を与え、金属イオンとハロゲン化物イオンの格子振動 (Multiphonon edge) による吸収が長波長側の透光限界を与える。それゆえハロゲン化物ガラスでの短波長側透光端はフッ化物では近紫外域、塩化物、臭化物、ヨウ化物になると可視域に移動する。一方、長波長側透光端

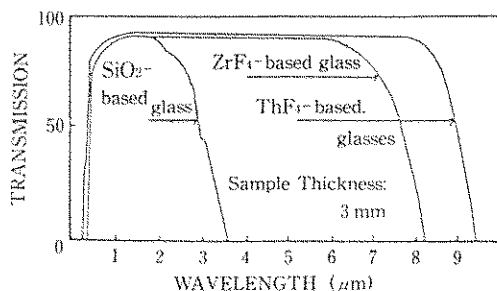


図 4 SiO₂ 系、ZrF₄ 系および HfF₄ 系のガラスの光透過スペクトル

はフッ化物で中赤外域で、塩化物、臭化物、ヨウ化物になるに従い遠赤外域へとシフトする。それゆえ、ハロゲン化物ガラスは紫外から赤外にわたる広い波長域で光学ウィンドウをもつ透光材となる。一例として ZrF₄ と HfF₄ 系のガラスの光透過スペクトルを図 4 に示す。

現在、光学機能材の一つとして遠赤外透光ファイバ材 (目標は CO₂ ガスレーザ 10.6 μm 光の透過) の開発が望まれている。表 6 に示すように、結晶およびカルコゲナイドガラスでは既にこの要求を満たすものが知られている。しかし、へき開性 (結晶の場合)、有毒性、可視光の不透過性などの欠点があり、必ずしも満足できるものではない。ハロゲン化物ガラスではこれらの欠点を補うものがあり、遠赤外透光

表 6 ハロゲン化物ガラスの赤外側透過端とガラス転移温度
(参考のために種々の結晶、酸化物ガラスおよびカルコゲナイドガラスについても示してある。ただし、結晶では融点を示してある。)

Glass systems	ZnF ₂	9 μm (340°C)	
	ZnCl ₂	(105°C)	
	ZnBr ₂	16 μm (40°C)	
ZrF ₄	7 μm (300°C)		
	CdF ₂	12 μm (182°C)	
HfF ₄	11 μm (300°C)	CdCl ₂	16 μm (167°C)
		CdBr ₂	
ThF ₄	11 μm (325°C)	CdI ₂	25 μm (20°C)
ThCl ₄	14 μm (130°C)		
	PbF ₂	9 μm (220°C)	BiCl ₃ 14 μm (40°C)
	PbCl ₂		
	PbBr ₂	25 μm (30°C)	
Crystals; KCl 30 μm (776°C), AgBr 35 μm (432°C), KRS-5 40 μm (415°C), CaF ₂ 12 μm (1360°C), ZnS 15 μm (1830°C), Ge 23 μm (942°C)			
Glasses; Al ₂ O ₃ system 6 μm (700°C), TeO ₂ system 5.5 μm (250°C), As ₂ Se ₃ 15 μm (202°C), Ge ₁₀ As ₂₀ Te ₇₀ 20 μm (178°C)			

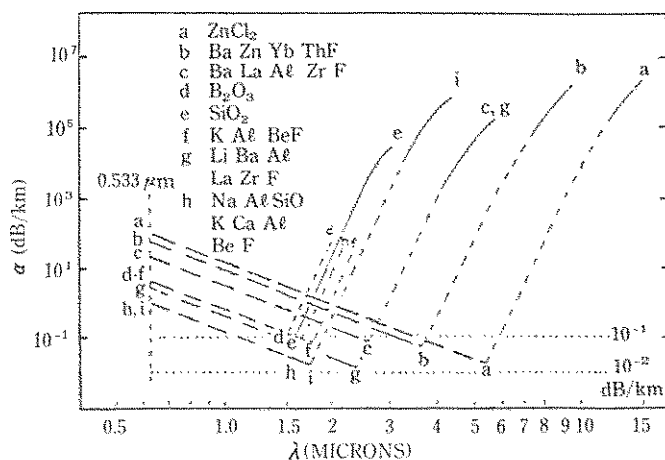


図5 ハロゲン化物ガラスおよび酸化物ガラスでの透光時の光減衰の波長依存性

ファイバ材として有望視されている。これまでの研究では遠赤外透過性の面では表6に示すように十分に要求を満たすものが見いだされている。しかし残念ながら、全般的にガラス転移温度が低いこと（表中のガラス転移温度を参照のこと）や耐水性が非常に悪いことなどの欠点があり、実用化のためにはこれらの欠点を克服する必要がある。例えば、組成検討による改質や新しいガラス系の探索なども必要であろう。

ガラスが光学的不純物を含まず、また構造的欠陥を持たない場合、各波長での透光損失（減衰）は図3に示すように、Electronic transitions, Rayleigh scattering, Multiphonon edge の三つの曲線により決まる。そして、最小の損失値は Rayleigh scattering と Multiphonon edge の曲線の交点付近で得られる。図5に示すように、種々のガラス系に対してこの付近での損失値が算出されている³⁾。図からわかるようにハロゲン化物ガラスは低い損失値をもっている。現在 ZrF₄ 系について超低損失光伝送用ガラスファイバの実用化研究が精力的に進められている。残念ながら現在の到達損失値は 2.5 μm 付近で約 1 dB/km であり⁴⁾、理論損失値の 10⁻²~10⁻³ dB/km からは程遠い。これはガラス中に含まれる不純物（3d 金属イオンおよび 4f 金属イオンまた OH 基）による光吸収、また微結晶や構造欠陥による光散乱のためである。それゆえ原料試薬の高純度化、反応性雰囲気下での

ガラス溶融、ガラスを安定化するための組成などが検討されている。

ガラスが吸収帯を持たず、広い波長領域にわたって透明であるということは、ガラスマトリックスに光学機能をもった元素をドーピングすることにより、ガラスに種々の光学機能性を付与することを意味している。図1に示したように、ハロゲン化物ガラス系では種々の遷移金属元素や希土元素が Glass-former や Glass-modifier としてガラス形成に与る。それゆえ、これらの元素を固溶させることにより、例えば光学フィルタ材やガラスレーザ材を得ることができる。この場合、光学機能元素に対するガラスのホスト能（固溶可能元素、固溶濃度、固溶形態など）が機能材の実用化のためにはキポイントになる。フッ化物ガラスはイオン結合的性格が強く、これらの光学機能性イオンのホストとして優れている。ZrF₄ 系ガラスは大形状のものが容易に得られ、耐久性も優れ、実用に適していることから、種々の光学機能性イオンに対するホスト能が調べられている。その結果、例えば、レーザ母材として有用であることなどが明らかになりつつある。

III. 電気機能材としてのハロゲン化物ガラス

近年、各種イオンの固体イオニクス材の探索が盛んである。結晶質固体イオニクスでは伝導イオン種として Li⁺, Na⁺, Cu⁺, Ag⁺, H⁺ など

の陽イオン、 F^- 、 O^{2-} などの陰イオンが知られている。非晶質固体でもこれらイオン種の固体イオニクスの探索が進められている。陽イオン種の場合には結晶質の電導度に匹敵するか、あるいはそれを凌駕する電導度をもつものが見いだされている。しかし陰イオン種については適当な非晶質固体イオニクスがないのが実情である。もし電導度が大差がなければ、非晶質の方が材料特性の面から優れた点が多いので非晶質固体イオニクスの開発が望まれている。

高い F^- イオン伝導性をもつ固体イオニクスは F^- イオン選択性電極膜、固体電池隔膜、酸化性ガス検出器などに用いることができる。結晶質については種々のフッ化物が研究開発され、その一部は実用に供されている。しかし非晶質では古くから知られた BeF_2 系ガラスは F^- イオン電導度が $10^{-10} S \cdot cm^{-1}$ (200°C) 前後と極めて低く、固体イオニクスには程遠いものであった。しかし 1975 年に見いだされた ZrF_4 系ガラスとその後に見いだされた幾つかのフッ化物ガラスが比較的高い F^- 電導度 (200°C で $10^{-5} \sim 10^{-6} S \cdot cm^{-1}$) を持つことがわかり、これらのフッ化物ガラスが一躍 F^- イオン固体イオ

ニクスとして注目されることとなった。しかし結晶質フッ化物に比べるとその電導度は数桁低く、より高い F^- イオン伝導性をもつガラス組成の探索が必要である。これまでの研究で図 6 に示すように $\beta-PbF_2$ (高い F^- イオン伝導性をもった結晶として良く知られている。) をも凌ぐ高い電導度をもつフッ化物ガラス (例えば、 $35InF_3 \cdot 30SnF_2 \cdot 35PbF_2$ ガラス) が見いだされるまでに至っている⁵¹。フッ化物ガラス系でこのような高 F^- イオン伝導性を発現させるためには (i) Glass-former カチオンとフッ化物イオンの単結合強度が小さいこと、(ii) ガラス構成カチオンの分極率の平均値が大きいことなどが必要であることが明らかになっている⁶¹。

ところで図 6 に見られるように、 FeF_3 を Glass-former とする $FeF_3-MnF_2-PbF_2$ 系ガラスもかなり高い電導度を示す。しかし、輪率測定により電導度の 10% 前後は 2 価と 3 価の鉄の共存に基づくホッピング型電子伝導によることが明らかになり、 F^- イオンと電子の混合伝導体として興味もたれている⁷¹。

一方、広幅 NMR 測定から LiF を一成分する $LiF-ZrF_4-ThF_4-BaF_2$ ガラスでは LiF 含有量

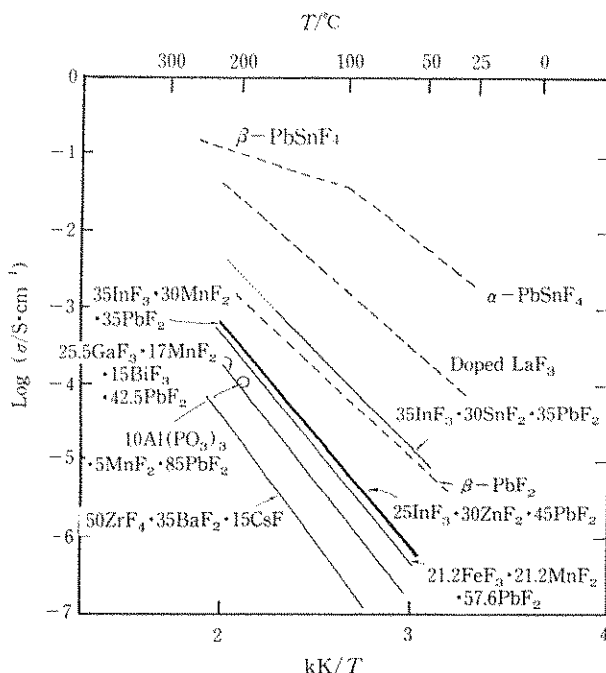


図 6 フッ化物ガラスおよびフッ化物結晶の電導度

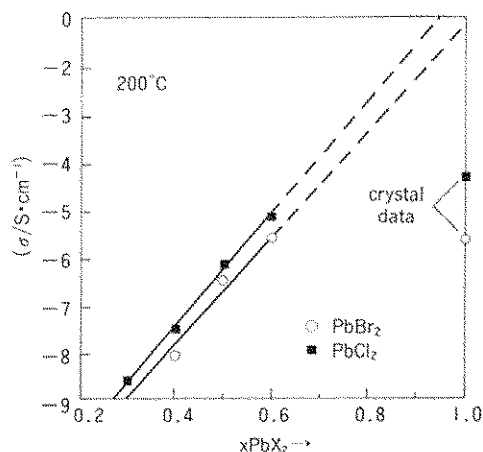


図7 $x\text{PbX}_2-(1-x)\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ 系ガラス (X は Cl または Br) の 200°C での電導度

の高い組成での電導度は F^- イオン伝導よりも Li^+ イオン伝導が支配的であることが示されている⁹⁾。それぞれのイオンの輸率は明らかにされていないが、 Li^+ カチオンと F^- アニオンの両者が伝導種である混合イオン伝導体として興味をもたれる。他方、 AgCl-AgI-CsCl 系の塩化・ヨウ化物ガラスでは極めて高い Ag^+ イオン伝導が起こることが見いだされている⁹⁾。このガラスの最高の電導度 (室温で $5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) はこれまでの Ag^+ イオン固体イオニクスのなかでも極めて高いものの一つである。以上の例のようにハロゲン化物ガラスも酸化物ガラス同様、陽イオン固体イオニクスにもなりうる事がわかる。

ところで $\text{PbCl}_2\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$ 系と $\text{PbBr}_2\text{-Pb}(\text{PO}_3)_2$ 系のガラスは図7に示すように、かなり高い Cl^- イオンや Br^- イオンの電導度 (それぞれ 200°C で約 $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と約 $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) を示すことが報告されている。¹⁰⁾ PbCl_2 や PbBr_2 は塩化物、臭化物ガラスの Glass-former であるので、ガラス組成を検討すれば、ここに示した値以上の電導度をもつ Cl^- や Br^- 伝導性ハロゲン化物ガラスの開発が可能と思われる。

以上ハロゲン化物ガラスの最近の研究・開発の進捗状況を簡単に紹介してきた。これまで研究が進められてきたハロゲン化物ガラスの組成と物性をみると、 ZrF_4 系ガラスを除けばハロゲン化物ガラスの将来性に対して希望的観測や前評判が先行し過ぎているきらいがないではない。しかし、ハロゲン化物系では新しいガラス形成系が相次いで見いだされつつある状況で、今後どのような物性 (機能性) をもつガラスが見いだされるともかぎらないのも事実である。まさにこれから (将来) のガラスである。

参考文献

- 1) C. M. Baldwin & J. D. Mackenzie, J. Amer. Ceram. Soc. **62** (1979) 537.
- 2) 及部晃, 山根正之, 第22回ガラス討論会講演予稿集 (1981).
- 3) L. G. Van Uitert et al., Proc. 3rd Internatl. Symp. on Halide Glasses (1985).
- 4) T. Kanamori & S. Sakaguchi, Jpn. J. Appl. Phys. **25** (1986) L468.
- 5) Y. Kawamoto et al., Solid State Ionics in Print.
- 6) Y. Kawamoto & I. Nohara, Solid State Ionics **22** (1987) 207.
- 7) Y. Kawamoto et al., Submitted to J. Non-Crystalline Solids.
- 8) J. M. Reau et al., J. Solid State Chem. **60** (1985) 159.
- 9) C. A. Angell et al., Proc. 3rd Internatl. Symp. on Halide Glasses (1985).
- 10) H. G. K. Sundar et al., Solid State Ionics **18** & **19** (1986) 437.

〔筆者紹介〕



河本洋二 (かわもと ようじ)
昭和39年神戸大学理学部卒、昭和42年同大学大学院修士課程修了、同年4月同大学理学部化学科助手、現在助教授、昭和48年窯業協会進歩賞および昭和61年同協会学術賞を受賞