

Glass & Optical Materials Division (GOMD) 参加報告

旭硝子(株) 中央研究所

辻村 知之

Report on the Glass and Optical Materials Division

Tomoyuki Tsujimura

Research Center, Asahi Glass Co. Ltd.

The American Ceramic Society (ACerS) 主催による Glass and Optical Materials Division (GOMD) が 5 月 15 日より 19 日までジョージア州サバンナにおいて開催された。サバンナは、南部を代表とするジョージア州の古都であり、コンパクトなエリアに 18 世紀からの面影を残す建物・教会および公園が点在している。そのため米国内においては観光都市として非常に人気のある町とのことである。サバンナは、他の米国内の大都市と比較すると目立った観光施設などない。しかし、街全体に優雅な時間が流れ、この街がアメリカ国内の観光都市として毎年上位にランキングされるのが理解できる。ちなみに私自身がガラス関係の国際学会に参加するのは、2007 年にフランス・ストラスブールにて開催された国際ガラス会議 (ICG) 以来であったが、ヨーロッパとはまた異なる雰囲気を持った街であることを肌で感じた。

今回参加した GOMD は毎年 5 月に開催され、今年は全体で 260 件以上の発表申し込みがあった。朝 8 時から夕方 5 時過ぎまで講演会があり、1 日目はポスターセッションが夜 8 時

で、2 日目は Conference Dinner が夜 10 時過ぎまで開催され、スケジュール的に非常に忙しい学会であった。以下に、私が聴講を行ったイオン伝導ガラスやガラスの構造に関する内容を中心に報告する。

1. 受賞講演

1 日目に Stookey Award, 2 日目に Morey Award の受賞講演がそれぞれ行われた。1 日目に開催された Stookey Award は、ガラス研究に対する功績を称える賞であり、今年は Dr. Delbert Day (Missouri University) が受賞された。受賞内容は、骨の修復、がん治療、皮膚の修復などに使用されるガラスナノファイバの開発である。2 日目の Morey Award は、今年は Dr. Neville Greaves (University of Cambridge) が受賞された。ガラスの構造やイオンの拡散についての研究による受賞であった。Dr. Greaves は、ガラスの微視的構造が SiO_2 -rich エリアとアルカリに富んだエリアに分離した不均質状態であるモデルを提案し、イオン伝導やヤング率・ホアソン比などの弾性的性質とを関係づけて長年議論を行っている。今回は受賞講演とのことで Dr. Greaves が長年研究を行ったガラスの微視的構造とイオン拡散挙動に関してレビューを行った。両日とも朝 8 時から

講演であったが会場はほぼ満員になるほどの盛況ぶりであった。

2. 通常講演

辰巳砂教授(大阪府立大)からは, Superionic glass-ceramic electrolytes for all-solid-state batteries の題目で御講演があった。全固体電池への応用を想定した硫化物系結晶化ガラス材料開発の報告は, 日本国内では電池討論会や固体イオニクス討論会をはじめとした各学会において大阪府立大学を中心としたグループから精力的に発表されており, 今回は Dr. S. Martin からの招待講演であった。今回の発表では, イオン伝導性が高い材料として, 特に準安定結晶を析出させた結晶化ガラスの開発内容に関してご紹介されていた。例えば $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{S}_7$ という結晶をガラスから析出させることで, イオン伝導性は, 熱処理前の硫化物ガラスと比較して低下する。一方, $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系の場合, 高イオン伝導結晶の析出によりイオン伝導性は向上し, イオン電導率が $3.2 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ まで到達している。また高エネルギー化のためには, 硫化物結晶化ガラス表面に LiCoO_2 コーティングを行うのが有効とのことであった(バッファードレイヤー効果)。また高密度化のためには $80 \text{ SnS} \cdot 20 \text{ P}_2\text{S}_5\text{glass} / 80 \text{ Li}_2\text{S} \cdot 20 \text{ P}_2\text{S}_5$ 結晶化ガラス/ LiCoO_2 の電池システムを基本形とし, 結晶化ガラス表面に NiS をナノ粒子分散させることで 400 mAh/g を達成されていた。また elemental S は 1672 mAh/g を有することから S を負極材として用いる試みも御紹介されていた。

Dr. Maass (Univ. of Osnabrueck) からは, Predicting Glass Former Units and Transport in Ion-Conducting Network Glasses という題目で報告が行われた。ネットワーク構成イオンとイオン伝導のメカニズムを明らかにするために $0.5 \text{ Li}_2\text{S}-0.5 (\text{GeS}_2-y\text{GeO}_2)$ 組成系をモデル系として組成とイオン伝導特性の関係を調査した。イオン伝導性は $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ から少量(約 20%) GeO_2 を含んだ組成で最も高いイオン伝

導性を示すが, 20% 以上 GeO_2 量を添加するとイオン伝導性は低下する。この伝導メカニズムに関して 2 種類のネットワーク構成イオンが混在するときのイオン伝導性に関して mixed barrier model を用いて論じている。ネットワーク構成イオン分布の変化は可動イオンのクーロン力の再分布を引き起こし, これが長距離イオン分布の再配置につながるの内容であった。

ガラス中の水の挙動, および構造および物性に対するテーマの議論を目的として Water and Glass セッションが組まれた。招待講演として, ドイツ・ハノーバ大学の Prof. H. Behrens から Diffusion and redox reactions of water-related species in silicate melts という題目で報告が行われた。Prof. Behrens は理学部地球科学分野ではガラスおよびマグマ中の水など揮発性成分の研究では著名な研究者である。ガラス中における水のテーマに関しては, 地球科学 (geoscience) とガラス科学 (glass science) の両分野で取り組まれているが, 地球科学分野においては, マグマを研究対象とするため, 数 kbar 以上の高圧下で合成することで, ガラス中の揮発性成分濃度を高めて研究することが多い。揮発性成分の溶解では, 化学溶解と物理溶解が挙げられ, Ar のみが物理溶解, それ以外の揮発性成分は化学溶解であることが知られている。 H_2O は H^+ , H_3O^+ , H_2O 分子, Si-OH など様々な溶存種として存在することが知られているが, ガラス科学の分野で最も重要な Si-OH 種は $\text{H}_2\text{O}+\text{Si-O-Si}=2 \text{ Si-OH}$ として溶解する。 CO_2 は, $\text{CO}_2+\text{O}^{2-}=\text{CO}_3^{2-}$ として溶解し, ガラス中においては(1) $\text{CO}_2+\text{Si-O-K}=\text{Si}(\text{CO}_3^-)\text{K}^+$ (2) $\text{CO}_2+\text{SiOSi}=\text{Si}(\text{CO}_3)$ Si として溶解する。硫黄は, S^{2-} (sulfide), S_x (polysulfide), SO_2 , SO_4^{2-} (sulfate) など溶解機構は複雑である。ガラス熔融体中におけるこれら揮発性成分の拡散係数は, $\text{S}<\text{CO}_2<\text{H}_2\text{O}$ の順である。最も興味がある水の溶解機構に関しては, 一般的には FT-IR (赤外吸収スペクトル), 地球科学のように水が多い場合は, さら

に高波数域で測定可能な NIR (近赤外吸収スペクトル) で測定するのが一般的に行われている。2100 cm^{-1} , 2800 cm^{-1} に現れるのが OH 種, 3600 cm^{-1} に現れるのが弱い OH 種ということである。Diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) ガラスを用いて高圧条件下においては 1.2% まで水を含むさせた実験を例に説明していた。またプロトン伝導度とガラス組成に関するデータを紹介し、プロトン伝導性は NBO/T (Non-Bridging Oxygen per tetrahedra) と良い相関が得られたとのことであった。さらに、硫黄の酸化還元状態に対する水の影響について最近の研究を紹介されていた。

このセッションで私からは、Effect of water on internal friction for a $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-MgO}$ glass という報告を行った。内部摩擦測定において約 100°C 付近に現れる低温ピークが Na イオンの拡散挙動に帰属されることから、Na イオンの活性化エネルギーとガラス組成、含水量の影響を基礎的に議論した。組成としては (1) Na_2O の一部を MgO に置換した混合カチオン組成系, (2) SiO_2 の一部を Al_2O_3 に置換することで NBO/T を変化させた組成系, で 5 種類準備した。実験の結果, (1) MgO 添加に伴い, Na 拡散活性化エネルギーの水に対する影響が弱くなっていたこと, および (2) Al_2O_3 添加により Na 拡散活性化エネルギーは水により低下する結果が得られた。Na 拡散活性化エネルギーに対するガラス組成の影響に対する水の効果に関して、最近の珪酸塩ガラス中における水の溶存機構に関する分光学的研究を絡めながら議論を行った。ガラス分野の国際会議での口頭発表は初めてであったが、多くの研究者と議論を深めることができたのは収穫であった。

コーネル大学の Dr. Wu らは、Diffusion of Sodium in sodium boroaluminosilicate glasses: impact of mixed network formers and the influence of water という報告を行った。 $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-As}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系における組成・含水量と Na 拡散挙動の関係を調査し

た。Na の拡散は ^{23}Na 同位体を用いて拡散プロファイルから活性化エネルギーを求めた。水の定量は FTIR の 3600 cm^{-1} 付近の吸収のみを使用し, 38 $\ell / (\text{mol} \cdot \text{cm})$ の一般的な方法で算出し, およそ 0.014–0.034 モル OH で含水量を変えている。実験によると Fe の有無により Na の活性化エネルギーは変化し, Fe ありの場合は, ($\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$) 量の増加に伴い Na 活性化エネルギーは増加するが, Fe なしの場合は ($\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$) 量の減少に伴い Na 活性化エネルギーは増加するが, ある値よりも多いときは Na 活性化エネルギーは減少するという研究内容を報告されていた。

Dr. Q. Zheng (Aalborg Univ.) らは、Structure and Topology of $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mixed network glasses というタイトルで報告を行った。実用的にも重要な $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 組成系におけるガラス構造の研究, とくに混合フォーマー効果として $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 量比を変えて Na 配位環境を調べた。調査を行ったガラス組成範囲は, SiO_2 ; 60~80, Al_2O_3 ; 0~20, Na_2O ; 13~14, B_2O_3 ; 4.8~5 モル%である。 ^{11}B , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{23}Na NMR を用いて配位環境を調べた。 ^{27}Al に関し, $\text{Na}_2\text{O} > \text{Al}_2\text{O}_3$ の組成範囲では Al は 4 配位のみ存在し 6 配位はなし, 逆に $\text{Na}_2\text{O} < \text{Al}_2\text{O}_3$ の範囲では Al は主に 6 配位であるが 5 配位も一部存在する。 ^{11}B は, Al_2O_3 が 15 モル%以下の範囲では, 3, 4, 5 配位 B が存在するが, 15% 以上では構造単位の異なる trigonal group (?) として存在する。 ^{23}Na の線幅は, Al_2O_3 量の増加に伴い狭くなるが, これは Na^+ と AlO_4^- イオンの環境がより uniform になっていることを示すと述べていた。

その他通常講演では多数の興味ある報告があったが、紙面の都合で一部の紹介にとどめさせて頂きたい。日本で年末に開催されるガラス討論会と比較すると、ガラス構造と物性を絡めた基礎研究が非常に活発に行われていること, および「ガラス構造」と一言でいってもあるイオンの配位数の組成依存性を調査するといった従

来から行われている視点に加え、中性子回折や放射光実験などから不均質性やイオン伝導性を絡めた多面的な研究が進んでいることに感銘を受けた。さらに民間企業の研究者からもガラス構造のような基礎研究であっても重要視し開発を進めていることは日本国内においても見習うべき点であると感じた。

3. 最後に

今回、本学会が開催されたサバンナは、核関連技術の開発がもともと活発な地域であり、発表内容でも核廃棄物のガラス固化に関する研究が多かった。このため今回の東日本大震災に伴う東京電力福島第一原子力発電所の事故に関しては非常に高い関心を示し、2日目夜の Conference Dinner では Savannah River National

Laboratory の Dr. John Marra により、“Beyond Fukushima: Advanced materials to enable enhanced nuclear power systems”というタイトルで講演が行われた。今回の事故のような緊急時において革新的セラミックス材料は“buy time”（時を稼ぐ）役割を担うという内容の自身の考えを紹介されていた。

本学会はガラス材料の学会としては最大規模のものであるが、2007年のICGと比較しても日本国内からの参加者が少ない印象を持った。またアメリカの学会発表ということもあるが、日本国内の企業からの発表は少数に留まり、より積極的な参加が求められているように感じた。次回は2012年5月20日よりセントルイスにおいて開催される。



Fig. 1 サバンナを代表するリバーストリートからの眺め。タルマジ・メモリアル橋を渡るとノースカロライナ州。



Fig. 2 学会会場のようす。分野ごとに全4セッションが同時並行に実施された。