

フローズン・ソルベ法による 光エネルギー貯蔵材料の作製

東京理科大学 基礎工学部

中西 貴之

Preparation of light-energy storage glass ceramics using Frozen sorbet technique

Takayuki Nakanishi

Faculty of Industrial Science and Technology, Tokyo University of Science

1. はじめに

本項では酸化物融液中の相分離を利用して、結晶とガラスのコンポジットを作製するフローズン・ソルベ法を用いて作製した光エネルギー貯蔵性の結晶化ガラスを紹介する。一般的に結晶化ガラスは熱力学的に準安定なランダム構造を持つガラスを再加熱することで、ガラス構造の一部に結晶を析出させて得られるガラスと結晶の複合材料を指す。通常、前駆体となる過冷却液体：ガラスは完全に融解させた原料メルトあるいは気相に対して急冷し固化することで得ることができる。ここでは筆者が行なってきた液相と固体相（結晶）が混在する相分離メルトを用いることではじめて作製が可能となる光機能性ガラスコンポジットを解説する。本作製法

が少しでもガラス業界で何かの役に立てばと願う。

2. フローズン・ソルベ法

フローズン・ソルベ法^[1-2]とは、複数の酸化物原料を融解することで得られる高融点結晶相と融液相の2相混合状態を急冷して、バインダとなるガラスと高融点結晶相が均一分散したバ

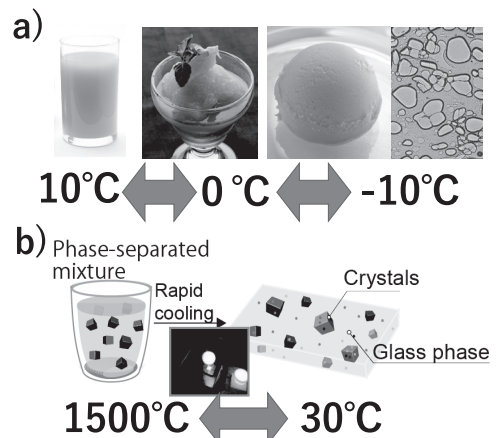


図1 フローズン・ソルベ法の概要

〒125-8585
東京都葛飾区新宿 6-3-1
TEL 03-5876-1717
FAX 03-5876-1639
E-mail: nakanishi@rs.tus.ac.jp

ルクセラミックスを作製する技術である (図 1)。これはシャーベットアイスの作製に例えることができる。オレンジジュースを冷却していくと 0°C 以下で水分のみが凝結した氷結晶が析出する。この状態では糖質が濃縮した果汁と純粋な水の結晶の 2 相状態: ソルベが形成される。さらに冷却が進むと濃縮した液相も凝結しシャーベットアイスとなる。このシャーベット作製は職人技であり, 冷却工程や果実の成分濃度の調整などで析出状態が変わり食感や味が大きく変わる。フローゼン・ソルベ法はこの作製プロセスをガラス作製に応用した作製法である。細かい条件調整こそあるが, その特徴として, 1) 高融点相結晶を含むガラスコンポジットが得られる, 2) ガラス設計により各相間の屈折率差を小さくすることで透明化が可能, 3) ガラスからの結晶化では析出できない結晶とガラスの複合体作製が可能, などが挙げられる^[1-2]。経験的ではあるが, ガラスを熱処理する作製法 (ガラス熱処理法) では 1000°C 程度の温度域までに単一析出が望める結晶相が好まれている。実用的に作製される結晶化ガラスでは熱処理工程で核生成や成長を制御することで物質機能を変化させられるが, ガラスの熱処理ではガラス転移温度より遥かに高温域で析出する高融点結晶の析出・制御には向かない。複数の成分で構成された準安定ガラスに対する高温下での熱処理は目的結晶の析出だけでなく様々な異種結晶析出や相転移, 分相が起り, ガラス本来の性状を保った均一セラミックスを作製することが著しく難しくなる。フローゼン・ソルベ法ではガラス熱処理法とは真逆に高融点の結晶相を含む結晶化ガラスを作製することが得意である。完全に融解する前の結晶+融液の混合状態は, 高融点で安定な結晶相を含んでおり液相成分がガラス形成領域内の成分であれば, 原理的にはその急冷により結晶とガラスのコンポジットが得られる。様々な類似例^[1, 3, 4]があるが, ここでは光エネルギー貯蔵機能を持つ SrAl_2O_4 (monoclinic, m.p.= 1790°C) の結晶化ガ

ラス作製^[5]を挙げる。 SrAl_2O_4 の結晶量論組成はガラス化することができない組成である。通常の熔融法でガラスを得るためにはネットワーク成分となる SiO_2 や B_2O_3 のような異成分を新たに加える必要がある。解説を行うため図 2a) に $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ のガラス形成領域を示す。斜線で覆われた領域はガラス化する組成範囲 (ガラス形成領域) である。 SrAl_2O_4 ($50\text{SrO} : 50\text{Al}_2\text{O}_3$) のガラス化範囲と目的結晶に, 組成的な大きなミスマッチがある場合, そのガラス熱処理により析出できる結晶は原料組成近辺の結晶に限られ単一の結晶析出は不可能である。ソルベ状態では高温融解液中での結晶析出により『相平衡のテコの原理』に従った結晶析出と成分の偏った融液相の 2 相混合状態となる。その融液がガラス形成できる領域まで偏りガラス化すれば, 図 2b) c) に示すように目的結晶を含む大きな透明ガラスの作製が可能となる。実際の原料混合組成 (図中バツ印) では 1650°C で完全に熔融させた原料を急冷固化させてもガラスは得られないが, 温度を下げた 1500°C の融解では高融点の SrAl_2O_4 相が残り部分熔融状態となることでガラスコンポジットを形成することが可能である。多成分組成では多種の結晶相が同時析出するがネットワーク成分に低融点なホウ酸塩を利用し, さらに各結晶間の融点差を利用することで目的の高融点結晶相のみを残すことが可能である。この融解したホウ素豊富な溶液相がガラス化範囲に偏ることでガラスバインダの

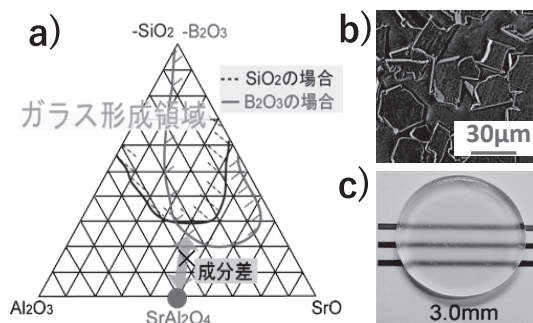


図 2 a) $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ のガラス形成領域と SrAl_2O_4 ガラスコンポジットの b) SEM および c) 外観写真。

働きをする。またガラス作製本来の自由な物質設計により、添加剤など簡単な成分調整でガラス相に機能性（耐水性や機械的強度）を付与することもできる。本方法はルビーなど高融点の酸化物単結晶を合成するフラックス法と類似しており、融液中で粒径の揃った微小な単結晶粒子が成長しフラックス成分がガラスマトリックスを形成することで大きなバルクガラスが得られる。これは粒子間の接触・熱拡散による固相間反応とは異なり、結晶形態やサイズの制御が可能な新規な材料設計を行える新しい技術となる。以下はその微細構造と優れた光特性について述べる。

3. 光エネルギー貯蔵ガラスの作製

ガラス中に分散した SrAl_2O_4 に希土類 Eu を微量加えた結晶は、照射された光励起エネルギーを吸収し蓄えることのできる光エネルギー貯蔵材料となる^[6-8]。この結晶は光エネルギーを結晶格子内で電荷として欠陥に捕縛し、残光や応力発光、光伝導といった種々の興味深い性質を示す^[9-11]。実際のガラス組成等については文献 [5] を参照して頂きたい。そのガラス色は黄緑を有し 3.0 mm の厚板ガラスにおいて高い透過性を示す (図 2c)。黄緑色の概観は添加した希土類 Eu がガラス相中では 3 個の状態であり SrAl_2O_4 結晶中では 2 個で存在することを示している。図 3 には発光と励起遮断 10 分後の残光の様子を示した。ガラス中にあるため純粋な多結晶状態との光物性の比較はできないが、ホウ酸融液の中で単結晶微粒子が生成した場合の残光時間は非常に良好であることがわかった。この蓄光機能は結晶中の欠陥量および結晶性に依存する。本系ではガラス中に単結晶が析出するがホウ酸リッチな融液中での結晶析出は固相反応の固溶限界以上のホウ素を固溶した状態が形成され、良好な光エネルギー貯蔵能の一因となる。実際、この結晶化ガラスは残光だけでなく高強度性を利用し結晶と同様に良好な応力発光や光電流を示す^[12]。また紫外線励起によりそ

の発光色は時間と共に赤色から白色へと大きな変化を示す (図 3b)。光エネルギー貯蔵物質は、光照射で発生した電荷（正孔／電子）を捕縛と解放を繰り返しながら徐々に蓄える。この変化は長残光蛍光体における発光ライズ現象として認識され、エネルギーの放出過程である発光にだけ目を向けると、励起直後の発光強度に比べ時間を置くことで数倍の強度変化が観測される。この結晶化ガラスはガラス相の Eu が励起時間に対し一定の赤色発光を示し、結晶相からの緑色発光が大きく時間変化を示すため、見た目に美しい色変化となって現れる。このように高い透明性材料をバルク合成できたことは応用的な用途だけでなく光機能の解明にも大きな役割を果たすことが期待できる。

4. まとめ

結晶化ガラスは結晶に由来する特異な光学物性に加えガラスの一般的特徴である機械強度／耐久性／成型加工性を有している。本ガラスは透明な応力／光センサ材料あるいは光照射時のみ微小電流を流す機能を利用した「光スイッチ材料」への展開が望めるだけでなく残光や応力発光特性といったメカニズム解明にも利用することが可能である。このフローズン・ソルベ法による古くも新しい材料設計は、これまで不可能と思うような結晶とガラスのコンポジット合成も可能になるので、新たな機能を付与した新材料の創製が期待される。

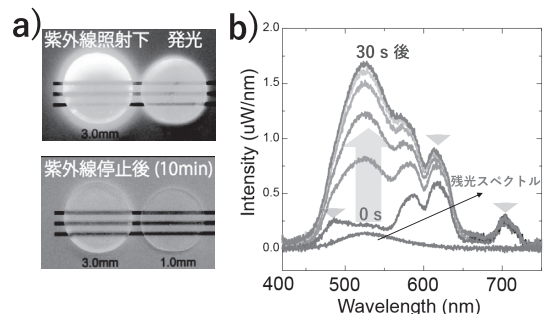


図 3 a) SrAl_2O_4 結晶化ガラスの発光および残光 (励起停止 10min.)。b) 発光スペクトルの時間変化 ($E_x=395\text{nm}$)。

参考文献

- [1] T. Nakanishi, S. Tanabe, *IEEE J. Select. Top. Quant. Electron.*, 15 [4] , 1171 (2009).
- [2] T. Nakanishi, S. Tanabe, T. Komatsu, et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 119 [7] , 609 (2011).
- [3] J.Ueda, S.Tanabe, *J.Am.Ceram.Soc.*, 93 [10] , 3084 (2010).
- [4] S.Fujita, S.Tanabe, *Opt. Mater.*, 32 [9] , 886 (2010).
- [5] T. Nakanishi, et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 98, 423-429 (2014).
- [6] J. Qiu and K. Hirao, *Soli. Stat. Commun.*, 106 795- 798 (1998).
- [7] H. Hosono, et al., *J. Appl. Phys.*, 86, 3729-3733 (1999).
- [8] T. Matsuzawa et al., *J. Electrochem. Soc.*, 143, 2670-2673 (1996).
- [9] N. Terasaki, C. N. Xu et al., *Chem. Commun.* , 47 (2011).
- [10] F. Clabau et al., *Chem. Mater.*, 17 [15] , 3904 (2005).
- [11] J. Ueda et al., *Phys. Stat. Soli. c*, 9, 2322-2325 (2012).
- [12] T. Nakanishi, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 123, 862-867 (2015).