

日本化学会春季年会 参加報告

物質工学工業技術研究所 無機材料部 山口 巖

日本化学会第67春季年会が、3月29日～4月1日に東京都渋谷区の青山学院大学青山キャンパスにおいて開催された。ガラス関連の発表は20件ほどで、うち、非線形光学材料として期待する半導体および金属微粒子ドーパガラスを扱ったものが4件、イオン伝導性ガラスを扱ったものが4件あった。NMR、ラマン、あるいは分子動力学法や分子軌道法などの計算手法を用いて、構造や結合状態からガラスそのものや物性へのアプローチをした発表が多かった。ガラス関連の発表は主に材料化学のセッションで行われていて、筆者もその会場を中心に参加した。

材料化学のセッションの中で、特別企画として、“ナノ微粒子材料の基礎と新しい展開”について、活発な討論が行われた。超微粒子は、構成原子数が少なくなる事により現れる「量子サイズ効果」と、内部原子数に比べて表面原子数の割合が大きくなる「表面効果」のために様々な材料として期待されていて、聴講者は会場をほぼ埋め尽くすほどで、その期待の大きさを実感させられた。

金・パラジウムの複合金属微粒子の触媒活性、海面活性剤によって油中に安定化された逆ミセル内での単分散超微粒子の作製、Siナノメートル微結晶からの可視発光、金属・半導体微粒子ドーパガラスの非線形光学効果といった物理的、化学的な広範囲にわたる発表が行われた。

ナノ微粒子をドーパしたガラスについては、近年多くの研究がなされてきているが、この企画の中では、三重大の松岡らにより、金属微粒子ドーパガラスの非線形光学効果の現状と今後

の展望について報告があり、NTT光エレクトロニクス研の柳川から半導体ドーパガラスの光照射後の特性変化について報告があった。柳川の報告では $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ ドーパガラスのフォトダークニング発生機構とアルカリ組成制御の重要性が示された。光照射後、アルカリケイ酸塩ガラスに特有な色中心吸収と、ESR測定において、アルカリガラスの正孔捕獲中心と電子捕獲中心と思われる信号が観測されたことから、黒化の原因は色中心である事が示された。応答速度は混合アルカリ効果が顕著な組成で最高速の応答が得られる事が報告された。

$\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系ガラスは高いイオン伝導性を示し、オルトオキシ酸リチウムを少量添加すると伝導性が向上し、熱的安定性が改善される。阪府大の辰巳砂らは Li_4SiO_4 、 Li_3PO_4 、 Li_2SO_4 を添加したガラスについてラマンスペクトルを測定し、ガラス構造について検討した。その結果、オルトリン酸リチウムを添加したガラスについては、オルトリン酸グループに帰属できるシャープなピークの他にSi-O結合、ピロリン酸グループと考えられるブロードなピークがみられたことから、一部のオルトリン酸がその構造を保持せず、ガラス骨格中に酸素を導入していると報告した。また、辰巳砂らは LiBO_2 を添加した場合の電気伝導度を調べ、添加料が20mol%まではあまり変化せず、それ以上では大幅に低下することを示し、その低下は孤立した BO_3^{3-} が Li^+ をトラップしやすいためと考察した。

また、河村らはヨウ化銀・ヨウ化アルキルアンモニウムからなる有機無機複合超イオン伝導ガラスにおいて、イオン半径から見積もったアルキルアンモニウムイオンの体積分率が50%以

上になると伝導度が急激に減少することを示し、これは銀イオンに比べてイオン体積の大きいアルキルアンモニウムイオンにより、AgI のつくる伝導経路が遮断されるために起こることを示唆した。

今後のこのような超イオン伝導ガラスの機構解明、伝導性の向上など、さらなる発展が期待される。

ガラスは一般的に融液を冷却するたにより得られる。ケイ酸塩融体をその場観察するために、北大の前川らは高温NMRを作製し、 Q^3 、 Q^4 、(Q^n は n 個の架橋酸素を持つ SiO_4 四面体)のピークを比較した。 $Na_2O \cdot 2SiO_2$ ガラスでは、ガラス転移温度以下でも温度を上げていくとピークは鋭くなり、ナトリウムイオンが運動していることが示された。さらに高温にすると、 Q^3 と Q^4 のピークが重なり始め、 SiO_2 構造単位間の

交換反応が起こり始めることが示唆された。

希土類ドーパガラスのアップコンバージョン蛍光は、フッ化物ガラスについて多く行われてきたが、さらにフォノンエネルギーの小さい塩化物ガラスについても、アップコンバージョン蛍光が報告されている。立命館大・常岡らは、真空乾燥した無水塩化物試薬をガラス管中で熔融し、このガラス管を $0^\circ C$ 以下に急冷することにより Nd^{3+} 含有ガラスを作製し、800nm 励起によるアップコンバージョンを確認した。

以上、筆者の興味を引いた発表について述べた。筆者の都合と、大きな学会すぎて見つけれなかったなどで、聞きのがした発表があったのは残念だ。しかし、筆者自身にはガラス及び結晶化学の分野など勉強になった学会であった。日本化学会秋季年会は10月1日～4日に、名古屋大学東山キャンパスで開催される。

国際ガラスデータ・ベース

INTERGLAD

Version II

ガラスの組成・物性・用途・出典等

116,000件

パソコンで自由自在に検索 !!



●問い合わせ先

社団法人 ニューガラスフォーラム

〒105 東京都港区新橋 3-1-9

TEL 03-3595-2775

FAX 03-3595-0255