

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題(和文)	Na ⁺ /Cu ⁺ イオン交換による Cu ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ ガラスの酸素の化学状態
Title(English)	
著者(和文)	李 在高, 矢野哲司, 柴田修一, 山根正之
Authors(English)	Jaeho Lee, Tetsuji Yano, SHUICHI SHIBATA, masayuki yamane
出典(和文)	第38回ガラスおよびフォトンクス材料討論会講演要旨集, Vol. , No. , pp. 39-40
Citation(English)	, Vol. , No. , pp. 39-40
発行日 / Pub. date	1997, 11

B-2 Na⁺/Cu⁺イオン交換による Cu₂O-Al₂O₃-SiO₂系ガラスの物性変化
(東工大・工) ○李 在鎬、矢野哲司、柴田修一、山根正之

【緒言】 一般にアルカリを含むケイ酸塩ガラスでは、電荷キャリアであるアルカリイオンは隣接する酸素イオンが作る深い静電ポテンシャル内にあり、高いイオン伝導度を得るには高い温度にする必要がある。そのため、高濃度にアルカリイオンを導入するか、よう化物などの非酸化物を導入する試みがなされているが、電気伝導性は向上するものの、大形状の試料が得られない、耐候性に乏しいなど、実用性の面で大きな障壁となっている。本研究は Cu⁺イオンを含むケイ酸塩ガラスをイオン交換法により作製し、その物性を熔融法によるガラスと比較することにより、高い電気伝導性を有するケイ酸塩ガラスの作製の可能性について検討した。

【実験】 イオン交換に用いる母ガラスとして 20Na₂O-10Al₂O₃-70SiO₂(mol%)ガラスを選び、原料粉末を混合したバッチを大気中で熔融、急冷、徐冷することにより得た。イオン交換は、10×10×0.6mm³の板状サンプルに対して窒素ガス雰囲気グローブボックス内で CuI、CuCl 混合熔融塩を用いて 400°Cで行った。また、参照試料として、20Cu₂O-10Al₂O₃-70SiO₂(mol%)ガラス及びイオン交換体と同組成を有するガラスを熔融法により作製した。イオン交換ガラス及び熔融ガラスに対し、TMA やペネトレーション法による粘度測定を行い、試料の T_g と熱膨張係数を測定した。電気伝導度測定は Au 電極を両面に施した板状サンプルを用いて、インピーダンスアナライザ(YHP4192A)を使用し、2点測定法で行った。

【結果】 イオン交換が進行するに従い、試料は表面から褐色または黒色に変化し、最終的には熔融法で作製したガラスと同じく内部まで黒色を帯びたものとなった。また、イオン交換したガラスは交換後もクラックの生成がなく、その形状を維持していた。ガラス中の Cu イオンの深さ方向への濃度分布を図 1 に示した。初期には表面から内部へ向けて濃度勾配を有するが、10 日目には濃度勾配がなくなり、20 日以上保持しても約 75%までしか交換されないことが分かった。表1に母ガラス、イオン交換ガラス、イオン交換ガラスと同じ組成を持つ熔融ガラスおよび 20Cu₂O-10Al₂O₃-70SiO₂ ガラスの T_g と熱膨張係数を示した。イオン交換により T_g は母ガラスより約 300°Cも低い 250°Cとなり、同組成を持つ熔融ガラスに比べると 380°Cも低いものであった。熱膨張係数は、母ガラスと熔融ガラスの中間の値を示し、熔融ガラスのような低熱膨張は示さなかった。電気伝導度測定の結果を図 2 に示した。イオン交換ガラスは、T_g付近の 200°Cで 10⁻⁴Scm⁻¹台を示し、同じ組成の熔融ガラスと比べて 3 桁以上高い伝導度を示した。ESR による測定では、イオン交換により導入された Cu イオンのうち 2 価の状態にあったのは全体の 2%以下であった。熔融ガラスでは 10%程度が 2 価の状態にあることが分かった。

表 1. 20xCu₂O·20(1-x)Na₂O·10Al₂O₃·70SiO₂ (mol%) ガラスの T_g 及び熱膨張係数

Glass		T _g (°C)	α × 10 ⁷ (°C ⁻¹)
Melt quenched (mother glass)	x=0	550	85.1
Ion exchanged for 20 days	x=0.75	253	32.2
Melt quenched	x=0.75	635	5.5
Melt quenched	x=1.0	586	3.4

【考察】

$\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系熔融ガラスについては、シリカガラス並みの低熱膨張が報告されており[1]、ガラス中の Cu(I)-O 結合の強い共有結合性によると報告されている[2]。電気伝導度及び熱膨張率の測定結果から、熔融ガラス($x=1.0$)中の Cu^+ と比べて、イオン交換によりガラス中に導入された Cu^+ イオンは別の結合状態を持ちながらガラス中に存在していると推測される。母ガラスと比べてイオン交換したガラスの T_g が低下したのは、アルカリシリケートガラスでの Na^+/Ag^+ イオン交換(前講演)の結果と一致している。また、イオン交換したガラスの熱膨張係数が同じ組成の熔融ガラス($x=0.75$)より高い値を持つことは、ガラス中の Cu^+ とガラス骨格との結合が熔融ガラスのような共有性の強い状態にはないことを示している。そのため電気伝導度の値が同じ組成の熔融ガラス($x=0.75$)と比べて3桁以上高い値を示したものと考えられる。つまり、 Cu^+ イオンは、熔融ガラス中のような強く束縛されている状態ではなく、ある程度隣のサイトへの移動が自由な結合状態にある結果、電荷キャリアとなり易く、電気伝導度に大幅な増加をもたらしたものと考えられる。しかし、 Cu^+ イオンの場合、 Cu^{2+} を介したホッピングによる電子伝導の寄与も考慮する必要があり、これについては検討中である。一方、 Cu^+ イオンの導入に伴って T_g や熱膨張係数が低下する現象は、前講演の Na^+/Ag^+ イオン交換の場合と同じであり、ともに最外殻が d^{10} 配置の電子構造を持つなど共通する性質が多く、ガラス骨格との相互作用にも共通する点が多いものと考えられる。ただし、イオン交換できる Na^+ の量が本交換条件では約75%と上限があるのに対し、ソーダシリケート2成分系ガラスでの Na^+/Ag^+ イオン交換はほぼ100%の交換率が達成されている結果を考えると、ガラスマトリクス中のアルミナ成分の効果がひとつの要因と考えられる。

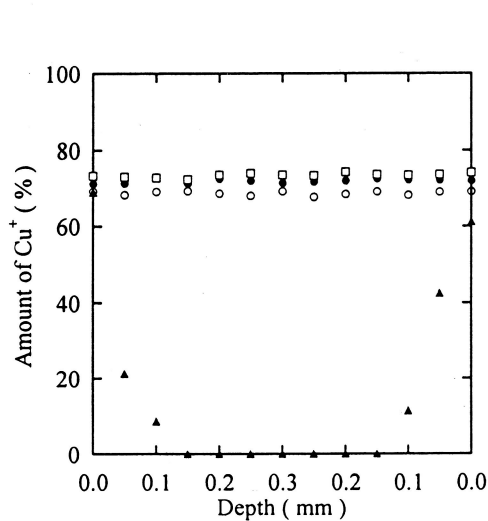


Fig.1. ガラス中の Cu 濃度分布
(▲:3 日、○:10 日、●:20 日、□:30 日)

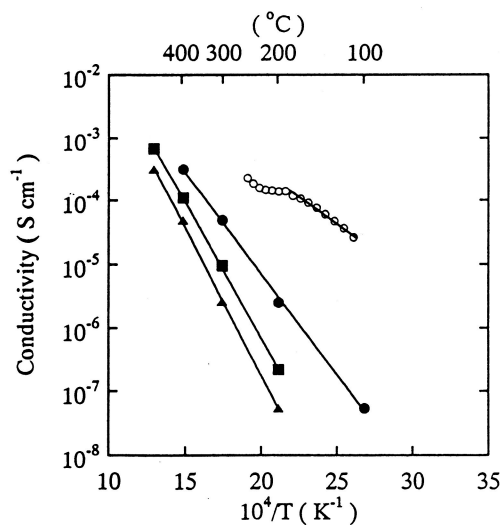


Fig.2. $20x\text{Cu}_2\text{O}\cdot 20(1-x)\text{Na}_2\text{O}\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 70\text{SiO}_2$
(mol%) ガラスの電気伝導度
(●:熔融ガラス $x=0$ 、○:イオン交換ガラス $x=0.75$
▲:熔融ガラス $x=0.75$ 、■:熔融ガラス $x=1.0$)

【参考文献】

- [1] K.Matusita and J.D.Mackenzie, *J.Non-Cryst.Solids*, **30**, 285-292 (1979)
 [2] K.Kamiya, K.Okasaka, M.Wada, H.Nasu and T.Yoko, *J.Am.Ceram.Soc.*, **75** [2] 477-478 (1992)