

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題(和文)	Na ₂ O-TiO ₂ -SiO ₂ 系ガラスへのAg ⁺ /Na ⁺ イオン交換
Title(English)	
著者(和文)	船曳富士, 矢野哲司, 柴田修一, 山根正之
Authors(English)	Fuji Funabiki, Tetsuji Yano, SHUICHI SHIBATA, masayuki yamane
出典(和文)	第41回ガラスおよびフォトンクス材料討論会講演予稿集, Vol. , No. , pp. B-15
Citation(English)	, Vol. , No. , pp. B-15
発行日 / Pub. date	2000,

B-15

Na₂O-TiO₂-SiO₂系ガラスへの Ag⁺/Na⁺イオン交換

(東工大院・理工) ○船曳富士、矢野哲司、柴田修一、山根正之

ソーダチタノシリケートガラス 20Na₂O.30TiO₂.50SiO₂(mol%)に対して Ag⁺/Na⁺イオン交換を行い、種々の交換率のイオン交換ガラスを作製した。イオン交換ガラスの電気伝導度は交換率 25%付近で混合カチオン効果によるものと思われる極小を示したあと 50%以降で増加した。100%イオン交換ガラスの $\sigma_{200^\circ\text{C}}$ は $1.3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であり、母ガラスのそれに比べて 300 倍程大きくなった。また T_g は 50%前後でその低下の傾きに変化が見られ、赤外吸収スペクトルも 50%以降で大きく変化した。これらの結果から Ag⁺が置換占有する Na⁺サイトとガラス骨格に与える影響について議論した。

【緒言】 Ag⁺を多量に含有するシリケートガラスはアルカリイオンとのイオン交換によって作製することができる。当研究室ではこれまでにシリケートガラスやアルミノシリケートガラス中に Ag⁺を導入し、そのガラスの物性と構造について調べてきた [1,2]。ガラス中の TiO₂は一部の Ti⁴⁺が酸素 6 配位を形成し [3]、アルカリイオンに非架橋酸素近傍の NBOsite とは別に電荷補償サイト [TiO₆]²⁻site を生じる。そこで本研究は第 3 成分として TiO₂を含む Na₂O-TiO₂-SiO₂系ガラスを母ガラスに選び、Ag⁺/Na⁺イオン交換によって得られる銀イオン含有チタノシリケートガラスの物性を調査した。

【実験】母ガラスの組成は 20Na₂O.30TiO₂.50SiO₂(mol%)とした。Na₂CO₃と TiO₂と SiO₂の試薬を混合し、1350℃での二次溶融のあと流し出して歪抜きをし、ガラスを得た。厚さ 0.4mm の板状試料に成形し、イオン交換用試料とした。イオン交換は母ガラスの T_g よりも 150℃低い 450℃において AgCl-Ag₂SO₄系混合熔融塩中で行った。イオン交換後は 450℃の大気雰囲気中で 3 日間以上保持して試料中の Ag⁺の濃度分布を均一にし、また Ag⁺の占有サイトを安定化させた。

Ag⁺の濃度分布はエネルギー分散型 X 線分析装置 (SED8600 SEIKO EG&G) で測定した。イオン交換ガラスの直流の電気伝導度はインピーダンス・アナライザ (HP4192A HEWLETT PACKARD) で 2 端子法により Cole-Cole plot から得た。熱膨張係数と T_g は熱機械分析装置 (TMA8310 理学電機) で 2g 荷重の熱膨張曲線から得た。赤外吸収スペクトルは試料を KBr 錠剤に成形したのち FTIR (FTIR-8600PC SHIMADZU) で分解能を 4cm^{-1} として測定した。

【結果】図 1 にイオン交換を行った試料中の Ag⁺の濃度分布を示す。全ての Na⁺を Ag⁺に交換するのに要する浸漬時間は 60 時間で、途中の濃度分布は一次元型の拡散プロファイルを示していた。

図 2 にイオン交換ガラスの 200℃での電気伝導度 $\sigma_{200^\circ\text{C}}$ と伝導の活性化エネルギー E_a をイオン交換率に対してプロットした。交換率が 25%付近において Ag⁺と Na⁺の混合カチオン効果によるものと思われる $\sigma_{200^\circ\text{C}}$ の極小と E_a の極大が見られ、50%以降で $\sigma_{200^\circ\text{C}}$ は増加した。100%イオン交換ガラスの $\sigma_{200^\circ\text{C}}$ は $1.3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ であり、母ガラスのそれに比べて 300 倍程大きくなった。

図 3 にイオン交換ガラスの T_g と熱膨張係数を交換率に対してプロットした。 T_g と熱膨張係数はイオン交換率に対してともに低下したが、 T_g は 50%前後で低下の傾きに変化が見られた。

図 4 に種々の交換率のイオン交換ガラスの赤外吸収スペクトルを示す。交換率 50%までのスペクトルには変化が見られなかったが、50%以降のスペクトルには 950cm^{-1} の主ピークから分離する新たなピークが 1050cm^{-1} 付近に見られた。

【考察】電気伝導度の極小が Ag^+ と Na^+ の原子数比が 1:1 となるときに交換率 50%ではなく、25%付近で生じたことは、 Ag^+/Na^+ イオン交換アルミノシリケートガラス $20\text{R}_2\text{O}\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 70\text{SiO}_2(\text{mol}\%)$ における変化とほぼ同様であった [2]。このガラス中に存在する NBOsite と電荷補償サイト $[\text{AlO}_4]^-$ site に対して Ag^+ は占有に選択性があることが分かっていることから、チタノシリケートガラスにおいても NBOsite と $[\text{TiO}_6]^{2-}$ site 間に同様の選択的な占有が生じたものと推察された。

赤外吸収スペクトルにおいて 950cm^{-1} の主ピークはガラス骨格を形成する Si-O-Ti の伸縮振動である [3]。この主ピークから分離する新たな 1050cm^{-1} 付近のピークは、 Ag^+/Na^+ イオン交換シリケートガラス $33\text{R}_2\text{O}\cdot 67\text{SiO}_2(\text{mol}\%)$ においてピークの増加として観察されている [1]。このガラスに対し 1050cm^{-1} 付近のピークは Si-O-Si 伸縮振動であることが分かっていることから、チタノシリケートガラスにおいても同様に Si-O-Si 伸縮振動のピークであると推察された。交換率 50%前後で T_g が変化していることを考えると、50%以上の Ag^+ の導入によりガラス骨格に変化が生じていることが推測された。

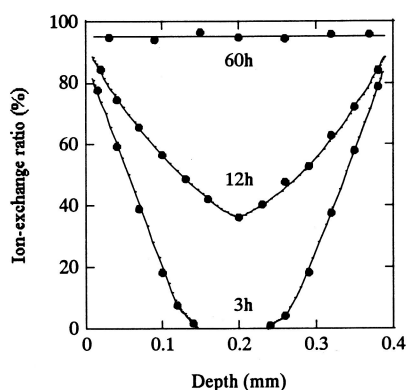


Fig. 1 The concentration profiles of Ag ions with soaking time.

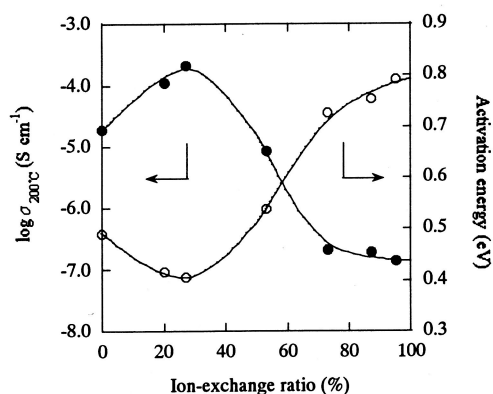


Fig. 2 Plots of electric conductivities at 200°C (O) and activation energies for conduction (O).

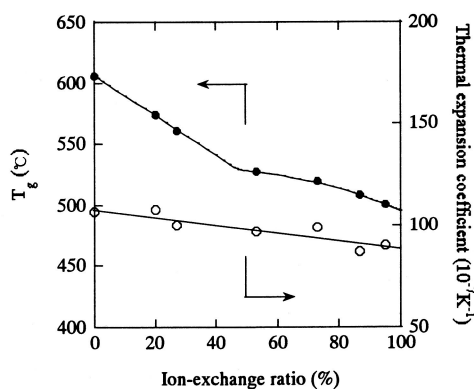


Fig. 3 Plots of T_g (O) and thermal expansion coefficient (O) of the ion-exchanged glasses.

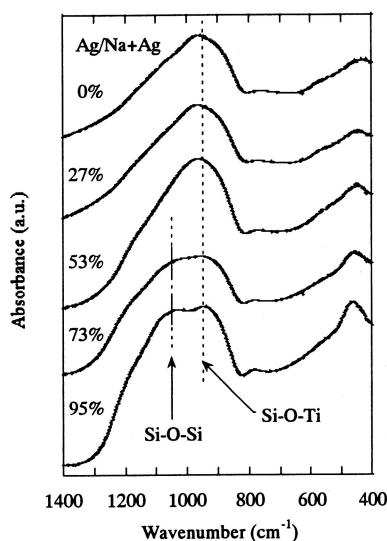


Fig. 4 Infrared absorption spectra of the ion-exchanged glasses.

【参考文献】

- [1] M. Yamane, S. Shibata, A. Yasumori, T. Yano and H. Takada, *J. Non-Cryst. Solids* **203** (1996) 268-273.
- [2] 矢野哲司、長野友憲、柴田修一、山根正之、第40回ガラスおよびフォトニクス材料討論会講演要旨集 B-02 (1999).
- [3] 高橋健太郎、持田統雄、吉田裕、*窯業協会誌* **85** (1977) 330-340.