

論文の内容の要旨

論文題目 WO₃含有リン酸塩ガラスと水素との反応に関する研究

氏名 姿 祥一

第1章 序論

WO₃を含むリン酸塩ガラスは、高屈折高分散の光学特性を持ち、これまで用いられてきた鉛系の光学ガラスの代替材料として用いることができる。また、このガラスは融点が低いために、作製にモールドプレス法を用いることができるために、低コストで非球面レンズが得られる。しかしながら、WO₃含有量が多い組成では、熔融の際に W⁶⁺が W⁵⁺に還元されて、濃い青色を呈する。そのために、これまでは光学ガラスの応用としては難しいとされてきた。近年、WO₃含有リン酸塩ガラスの中で、PO_{5/2}-WO₃-NbO_{5/2}-MO_x組成 (MO_x: 修飾酸化物) の着色したガラスにおいて、ガラス転移温度以下で大気中にて熱処理を施すと脱色することが見出された。この脱色反応は表面から内部に向かって進行し、その進行速度は1時間당りに数 mm に達するほどの速さであった。さらに、この着色は拡散律速で進行するように観察され、その拡散係数は $\sim 10^{-6}$ cm²/sec であると報告された。この着色は、ガラス内の W⁶⁺の水素による還元と考えられている。しかしながら、実験的な検証は不十分であり、さらに、なぜこのような速い拡散現象がガラス転移温度以下の固体中で起こるのかについてもわかっていない。

そこで本研究では PO_{5/2}-WO₃-NbO_{5/2}-MO_x系ガラス (MO_xは修飾酸化物) において、水素の存在状態と還元反応の機構、速い拡散機構を調べることで、WO₃含有リン酸塩ガラスと水素との反応機構を解明することを目的とした。

第2章 WO₃含有リン酸塩ガラスの水素処理による生成反応と拡散現象

第2章ではガラスの水素雰囲気での熱処理による拡散挙動と生成反応について調べた。30PO_{5/2}·10WO₃·25NbO_{5/2}·35NaO_{1/2}ガラスを3.5% H₂-96.5% N₂ 雰囲気にて熱処理を行った。この熱処理によって W⁵⁺着色が生じる反応と、OH が生成する反応が起こることがわかった。1mm 厚の薄い試料を水素雰囲気での熱処理することによって生成された W⁵⁺濃度は、 1.5×10^{19} /cm³であったのに対して、OH 基の濃度の変化は 4.5×10^{18} /cm³であった。水素雰囲気での熱処理による、雰囲気からの水素の導入と遷移金属の還元については、OH 基の生成を伴った還元反応も考えられるが、この実験では、水素雰囲気での熱処理による生成種について W⁵⁺と OH 基では量的に対応しなかった。

水素雰囲気での熱処理前後における赤外吸収スペクトルを測定したところ、その差スペクトルから、OH 基以外の振動に対応する 2300, 1600 cm⁻¹ にピークが現れることがわかった。重水素雰囲気での熱処理によって 2300 cm⁻¹ に観測されたピークが 1800 cm⁻¹ にシフト

したことから、 2300 cm^{-1} に観測されるピークはガラス中の元素と水素との結合による振動に対応していることがわかった。さらに、重水素雰囲気での熱処理することによって、残留OH基のピークに対応する 3000 cm^{-1} のピーク強度が小さくなった。このことはガラス内に存在していた残留OH基の水素が、熱処理によって溶解・侵入してきたDあるいはHと置換することが示唆された。

水素雰囲気での熱処理後、深さ方向で W^{5+} の着色によるピークとOH基の伸縮振動ピークの吸収係数のプロファイルから拡散係数を算出したところ、 W^{5+} から求める拡散係数は $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ で $2.9\times 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}$ であったのに対して、OH基から求めた拡散係数は $1.2\times 10^{-8}\text{ cm}^2/\text{s}$ であった。 W^{5+} から求める拡散係数とOH基から求める拡散係数で2桁もの違いがあり、拡散深さや濃度プロファイルも大きな違いがあった。

また、 $3.5\%D_2\text{-}96.5\%N_2$ 雰囲気での熱処理することによって、OD基が生成されると同時に、ガラス内部では表面から約 $0.05\text{-}0.1\text{ mm}$ の領域ではOH基が増加するが、 $0.1\text{-}0.2\text{ mm}$ の領域ではOH基が減少した。また、OD基から求める $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ における拡散係数は $1.2\times 10^{-8}\text{ cm}^2/\text{sec}$ で、OH基から求めるものは、 $1.8\times 10^{-8}\text{ cm}^2/\text{sec}$ で、ほぼ質量の平方の比 $1:\sqrt{2}$ に対応しており、同位体効果による拡散係数の違いが見られた。しかし、 W^{5+} 着色から求める見かけ上の拡散係数に、水素雰囲気での熱処理と、重水素雰囲気での熱処理とで違いが認められなかった。 W^{5+} 着色の濃度プロファイルは測定装置の都合上、表面付近は測定できていないが、測定範囲である表面から約 1 mm 以上深い領域では、 W^{5+} 着色の拡散挙動が同じに見える。よって内部まで拡散する W^{5+} の電荷補償のカウンターカチオンは水素雰囲気での熱処理と、重水素雰囲気での熱処理とで同じ拡散種が拡散していることが示唆された。

第3章 WO_3 含有リン酸塩ガラス中のOH基と W^{5+} から観測される拡散の組成依存

第3章では、ガラス組成の修飾酸化物の種類や量、残留OH基濃度を変化させることによる拡散係数の組成依存性を調べ、ガラス中の拡散挙動に関わる因子を求めた。 $30PO_{5/2}\cdot 10WO_3\cdot 25NbO_{5/2}\cdot 35NaO_{1/2}$ を基本組成として、 $NaO_{1/2}$ をほかの修飾酸化物で置換したところ、拡散現象に対する修飾酸化物の組成依存性が強く認められた。OH基から求める $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ における拡散係数はアルカリ成分がLi, Na, Kと変化するに伴って、 4.5×10^{-8} から $1.6\times 10^{-9}\text{ cm}^2/\text{s}$ へと大きく変化した。また、 W^{5+} から求める拡散係数はアルカリ成分がLi, Na, Kと変化するに伴って、 2.0×10^{-5} から $8.5\times 10^{-7}\text{ cm}^2/\text{s}$ へと大きく変化した。OH基から求める拡散係数、OH基から求める拡散係数ともにアルカリイオンの半径が小さいほど拡散係数が高い傾向にあった。また、修飾酸化物としてBaOを含む試料では $7.9\times 10^{-9}\text{ cm}^2/\text{s}$ と、アルカリイオンを含むガラス系よりさらに2桁ほど拡散係数が低くなった。

アルカリ成分がLi, Na, Kの試料におけるOH基から求める拡散の活性化エネルギーを求めたところ、それぞれ74, 95, 100 kJ/molであった。同様に、 W^{5+} から求める活性化エネルギーを求めたところ、それぞれ61, 66, 74 kJ/molであった。活性化エネルギーについても修飾酸化物の種類に大きく依存していることがわかった。OH基から求める拡散係数、活

性化エネルギーと W^{5+} から求める活性化エネルギーについて、どちらの拡散挙動についても同じアルカリ成分の組成依存性が見られた。

また、残留 OH 基濃度を変えた各試料を $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ で水素雰囲気中で熱処理したところ、 W^{5+} から求める拡散係数は残留 OH 基濃度が低いほど拡散係数が低くなった。残留 OH 基濃度の低い試料を水素・重水素雰囲気中で熱処理したところ、 W^{5+} の吸収係数のプロファイルから求める拡散係数は、水素雰囲気中で熱処理した試料の $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ における拡散係数が $2.6 \times 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}$ であったのに対して、重水素雰囲気中で熱処理した試料の拡散係数が $2.4 \times 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}$ で、小さいながらも拡散係数に違いが見られた。残留 OH 基濃度が小さい場合には W^{5+} から求める拡散係数に、同位体効果が見られた。このことから、 W^{5+} の電荷補償のカウンターカチオンとしてプロトンが示唆される。

第 4 章 WO_3 含有リン酸塩ガラスの熱処理による水素の脱離と W^{5+} 量の変化

第 4 章では、 $W^{6+} \rightarrow W^{5+}$ の還元反応に関わるカウンターカチオンがプロトンであることを特定するために、水素雰囲気での熱処理によって着色した試料を真空中で熱処理することで脱色させ、 W^{5+} 量の変化に対する H_2 の放出量を測定した。その結果、 W^{5+} の減少量と放出された H_2 の量が一致しており、実際に $W^{5+} \rightarrow W^{6+}$ の酸化が水素を失うことで起こっていることがわかった。

また、残留 OH 基濃度の低い試料を重水素雰囲気中で熱処理し、表面を削って昇温ガス脱離測定を行うと、水素雰囲気での熱処理の場合と同様に H_2 の放出が見られ、さらに D_2 の放出も見られた。また、残留 OH 基濃度が低い試料では、残留 OH 基として存在していた水素よりも多くの H_2 の放出が見られることから、放出された H_2 ガスは W^{5+} の電荷補償のカウンターカチオンとして内部まで拡散していったプロトンであることが分かった。そして、重水素雰囲気での熱処理によってガラス内に溶解・侵入した重水素が実際にガラス内部まで拡散できることが分かった。ガス脱離実験は、重水素の放出と $W^{6+} \rightarrow W^{5+}$ の酸化を見ていくことになるが、実際に確認できた重水素雰囲気での熱処理による重水素の溶解・侵入はこの逆反応であり、このガラスにおける速い拡散現象として見られる $W^{5+} \rightleftharpoons W^{6+}$ の酸化・還元が水素（重水素）の溶解・放出、および拡散によって起こることが分かった。

第 5 章では、本研究の総括を示した。