

学 位 論 文 題 名

遷移金属イオンを含むケイ酸塩ガラスの光学的、
電気的性質に関する研究

学位論文内容の要旨

ケイ酸塩ガラスは遷移金属イオンを多量に溶かし着色を示す他、電子伝導性などの興味深い性質を生ずることが知られている。ケイ酸塩の組成の変化やガラス作製時の気相の雰囲気によって遷移金属イオンの配位状態や酸化体と還元体の比が変わる。特に高濃度に存在するときには、遷移金属イオンは低濃度の場合と異なる化学種を形成することが期待される。

本研究では、鉄イオンを含む様々なケイ酸塩ガラスを調製し、含有する鉄イオンの濃度及び酸化数の異なる鉄イオン種の存在比の変化に対する光学的、電気的性質の変化を調べ、鉄イオンの溶存状態の知見を得ることを目的とした。さらに、ニッケルイオンを含むアリカリケイ酸塩においては、光学的、電気化学的手法を用いて、ケイ酸塩の組成の変化に対するニッケルイオンの挙動を調べた。

第1章では、本研究の背景と目的について述べた。

第2章では、鉄イオンを含むケイ酸塩ガラスの調製法、分析及び測定法など実験に関することを述べた。所定の量の試薬を混合し、空気中もしくは雰囲気制御を行った気相中で熔融冷却して試料ガラスを得た。ガラス中の鉄イオンの全量及び2価および3価の鉄イオンの割合を原子吸光法と比色分析法を用いて決定した。粉末 X 線回折法でガラス化の確認を行った。急冷して得たガラスを切断、研磨して、吸収スペクトル及び電気伝導度の測定を行った。厚みの薄い試料では、吸収スペクトルに対して表面での反射の影響が生ずるためその補正を厚みの異なる試料を用いて行った。

第3章では、鉄酸化物の濃度が比較的低い（5 モル%以下）鉛ケイ酸塩ガラスの光学的性質について述べた。観測されたスペクトルを指数関数及びガウス関数を用いて5つの吸収帯に分離した。これまでの知見をもとに、それぞれの吸収を酸素と鉄イオンの間の電荷移動吸収と鉄イオンの配位子場による吸収に帰属した。14500 cm^{-1} 近くの吸収は、従来八面体配位の Fe^{3+} に帰属されていた。しかし、本研究の結果から Fe^{2+} イオンの割合の増加によってこの吸収の強度が増加することが明らかになったことから、この吸収の原因として、 Fe^{2+} と Fe^{3+} を含む結晶の両イオンの間の原子価間電荷移動(IVCT)遷移吸収と同様の機構を推論した。従来から、鉄酸化物を含むガラスのスペクトルには、 Fe^{2+} と

Fe^{3+} の間の相互作用による吸収があることが示唆されていたが、この研究で確認された 14500 cm^{-1} の吸収がこれに対応するものであると解釈した。

鉄イオンの濃度が高い場合には、酸素と3価の鉄イオンの間に起きる電荷移動吸収に帰属される紫外部の吸収のすそが、2価の鉄イオンの割合の増加に伴って低エネルギー側に移動することが観測された。この変化の原因として、酸素と3価の鉄イオン間の結合距離の増加が重要であると推論した。この結合距離の増加による酸素から3価の鉄イオンへの電荷移動吸収のエネルギーの大ききの減少をクラスターの分子軌道計算によって確認した。

第4章では5モル%以上の鉄酸化物を含む鉛ケイ酸塩系ガラスの光学的性質と電気的性質について述べた。吸収スペクトルと反射スペクトルの測定によって、測定領域の全体にわたって強い吸収が観測され、その強度は特に2価の鉄イオンの割合の増加によって大きくなることが示された。ガラスの電気伝導度の大ききは、約10モル%付近までは酸化鉄の添加量にほとんど影響されなかった。しかし、ガラスに含まれる $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の比の増加に伴って伝導度は大きく増加した。このことは、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の間の電子の移動による電気伝導機構を強く示唆している。

第5章では、鉄イオンを含むアルカリケイ酸塩ガラスの光学的性質について述べた。鉄イオンを含むナトリウムケイ酸塩ガラスの吸収スペクトルに対して、ガウス関数を用いて、スペクトルの分離及び帰属を行った。 14500 cm^{-1} 付近に極大を持つ吸収は、その強度が、 Fe^{2+} イオンの濃度と Fe^{3+} イオンの濃度の積に比例することから、この吸収が鉛ケイ酸塩ガラスで観測された Fe^{2+} と Fe^{3+} の間の原子価間電荷移動吸収に相当すると推論された。

鉛ケイ酸塩ガラスとアルカリケイ酸塩ガラス中では、鉄イオンによる吸収スペクトルに違いが観測された。アルカリケイ酸塩ガラスでは、可視領域に Fe^{3+} 種に起因する配位子場吸収が観測された。しかし、鉛ケイ酸塩ガラスでは、紫外部からの吸収が、大きく可視領域を覆ったために、 Fe^{3+} 種に起因する配位子場吸収が観測できなかった。鉛ケイ酸塩ガラスで大きな吸収が観測されたのは、アルカリイオンと鉛イオンの酸素に対する相互作用が違うために、酸素の分極が大きく異なることが原因であると推論した。

第6章では、アルカリケイ酸塩融体中のニッケルイオンの酸化還元電位とこれを急冷して得られるガラス中のニッケルイオンの吸収スペクトルの測定について述べた。観測された $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$ の半波電位は、アルカリ金属種が、NaからK, Csに変わるにつれて正電位側へ大きく変化した。一方、アルカリ金属酸化物の割合の増加にともない半波電位は負電位側へ変化した。この2つの組成の変化はアルカリケイ酸塩の塩基性の増加を示しているが、半波電位の変化は塩基性の変化のみでは説明できなかった。また、吸収スペクトルからはアルカリ金属種がKやCsの時に四面体配位の Ni^{2+} イオン種、Naの時には主に八面体 Ni^{2+} 種の存在が示された。この2つの結果から、ナトリウムケイ酸塩中では、NiOは塩基性酸化物として振る舞っているが、塩基性の強いケイ酸塩中では、 Ni^{2+} は八面体配位から四面体配位へ変化し、NiOは、弱酸的な挙動を示すと結論した。

第7章では以上の内容の総括を述べた。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	中 村 義 男
副 査	教 授	魚 崎 浩 平
副 査	教 授	喜多村 昇
副 査	教 授	佐々木 陽 一

学 位 論 文 題 名

遷移金属イオンを含むケイ酸塩ガラスの光学的、 電氣的性質に関する研究

ケイ酸塩ガラスは多量の遷移金属イオンを溶かし、着色、電子伝導性などの興味ある性質を示すことが知られている。ケイ酸塩の組成、あるいはガラス作製時の気相の雰囲気によって、ケイ酸塩ガラス中に溶解した遷移金属イオンの配位状態、酸化状態が変化する。また多量に遷移金属イオンが存在するときは、金属イオン間の相互作用に基づく新しい化学種の形成が期待される。申請者は本研究において鉄イオンを含む多種の組成のケイ酸塩ガラスを作製し、鉄イオンの濃度、酸化状態（2価イオンと3価イオンの存在比）によるガラスの光学的、電氣的性質の変化を調べ、その溶存状態について検討している。さらにニッケルイオンを含むアルカリケイ酸塩ガラスについて、ニッケルイオンの配位状態を、光学的、電気化学的手法により明らかにしている。

本論文は7章から構成されている。第1章では本研究の背景と目的が述べられている。第2章では本研究で用いたガラス試料の作製方法について述べている。所定の量の成分をルツボ中で融解後、空气中あるいは雰囲気制御を行ったガス中で放冷して、試料を得ている。化学分析により、試料中の鉄イオンの総量および2価イオンと3価イオンの割合を決めている。冷却して得られた試料を適当な厚さに切断、研磨して、光学吸収、電気伝導率の測定用の試料を作製している。

第3章では、比較的鉄イオンの濃度の低い（5モル%以下）鉛ケイ酸塩ガラス系の光学的性質について述べている。近赤外部から紫外部にかけて5個の吸収帯を分離確認してい

る。従来からの知見を参照してそれぞれの帰属を行っている。そのうち、とくに 14500cm^{-1} に極大をもつ吸収の帰属については、鉄の2価と3価のイオン間の原子価間電荷移動吸収（IVCT）によるものと推論している。また紫外部からの吸収端は3価の鉄イオンと酸素の間の電荷移動によるものとして帰属されるが、その吸収端が2価の鉄イオンの濃度の増加と共に低エネルギー側へ移動する原因を、3価の鉄イオンと酸素の間の距離の増加によるものと推論している。

第4章では5モル%以上の鉄イオンの濃度の高い鉛ケイ酸塩ガラス系の光学的性質と電気的性質について報告している。吸収スペクトルと反射スペクトルにより試料の光学吸収を調べ、鉄の2価イオンに起因する強い吸収の存在を示した。このガラスの電気伝導率は鉄イオンの総量にはほとんど依存せず、2価の鉄イオンの濃度の増加にともなって、顕著に増加することを見出だしている。このことは2価と3価の鉄イオンの間の電子の移動による伝導機構の存在を強く示唆するものである。

第5章では、鉄イオンを含むアルカリケイ酸塩系ガラスの光学的性質について述べている。鉛ケイ酸塩系と同様にスペクトルの帰属を行っている。とくに 14500cm^{-1} 付近のIVCTによる吸収が、このアルカリケイ酸塩系ガラスにおいても観測されている。この吸収の強度が2価と3価の鉄イオンの濃度の積に比例することを示している。

第6章ではアルカリケイ酸塩融体中のニッケルイオンの酸化・還元電位と急冷ガラス中のニッケルイオンの吸収スペクトルの測定結果について述べている。アルカリ金属種としてナトリウム、カリウム、セシウムを選び、その種類と濃度に対するニッケルイオンの溶存状態の変化を調べた。その結果、母ガラスの塩基性が強いときには四面体配位、塩基性が弱いときには八面体配位になることが明らかになった。

第7章では以上の内容が総括されている。

以上、申請者は鉄およびニッケルイオンを含むケイ酸塩ガラスの光学的・電気的性質を調べ、ガラス中でのこれらの遷移金属イオンの存在状態について、いくつかの重要な知見を得ている。これは、ケイ酸塩ガラスおよびその融体の構造と物性の研究に大きく寄与するものである。よって審査員一同は申請者が北海道大学博士（理学）の学位を受けるのに十分な資格があるものと認める。