

|         |                                    |
|---------|------------------------------------|
| 氏名      | 福井 聡史                              |
| 授与した学位  | 博士                                 |
| 専攻分野の名称 | 環境学                                |
| 学位授与番号  | 博甲第5370号                           |
| 学位授与の日付 | 平成28年 3月25日                        |
| 学位授与の要件 | 環境生命科学研究科 環境科学専攻<br>(学位規則第5条第1項該当) |
| 学位論文の題目 | スズリン酸塩系ガラスの物性と構造解析                 |
| 論文審査委員  | 教授 難波徳郎 教授 亀島欣一 准教授 紅野安彦 准教授 西本俊介  |

## 学位論文内容の要旨

スズリン酸塩 ( $\text{SnO-P}_2\text{O}_5$ ) 系ガラス (以下 SP ガラス) は、低ガラス転移温度、高屈折率、紫外線照射下での白色蛍光などの特徴を有するガラスである。そのため、鉛フリー封着材・光学ガラスや希土類フリー白色蛍光体として期待されている。しかし、リン酸塩ガラス特有の化学的耐久性 (耐水性、耐候性) の低さが、SP ガラスにおいても同様の問題点であり、この化学的耐久性の問題を解決することが実用化に向けて大きな課題である。本研究では、SP ガラスの物性および構造解析を行うことで、主に化学的耐久性に関する要因を解明し、新規高機能性ガラスの開発における新たな材料設計指針の確立を目指した。

第一章では、本研究の背景・問題提起および目的・意義を述べた。

第二章では、二成分系および三成分系のリン酸塩系ガラスの各種物性 (密度や熱的特性、耐水性) の評価を行った。二成分系では、SP ガラスに加え、良好な耐水性を有する鉄リン酸塩 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ ) 系ガラス (以下 FP ガラス) を比較のために、三成分系では、二成分系の SP ガラスに  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  を添加したニオブ含有 SP ガラス (SNP ガラス) および  $\text{ZnO}$  を添加した亜鉛含有 SP ガラス (SZP ガラス) を作製した。

三成分系ガラスの耐水性試験の結果、 $\text{SnO}$  量が多い場合でも、 $\text{ZnO}$  のような低価数金属酸化物を添加するよりも  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  のような高価数金属酸化物を添加することが、耐水性の向上に有効であることが判明した。同配位数 (例えば4配位) になり得るイオンの場合、ポーリングの第2法則より高価数イオンの方が、結合強度が高くなるためだと考えられる。

第三章では、ラマン分光法を用いて、二成分系の SP ガラスおよび FP ガラス、三成分系の SNP および SZP ガラスの構造解析を行った。 $Q^n$  分布 ( $n$ :  $\text{PO}_4$  ユニット中の架橋酸素数) を調査した結果、どの組成も  $\text{SnO}$  量増加に伴い、 $Q^2 \rightarrow Q^1 \rightarrow Q^0$  構造に変化した。また、耐水性が良好であった SNP ガラスは  $Q^0$  構造を占める割合が SZP ガラスよりも高いことが明らかとなった。故に、耐水性の良好なリン酸塩ガラスを得るためには、リン酸アニオンの架橋酸素の数を減らすことが必須であり、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  のような高価数金属酸化物を添加させることが効果的であることが示唆された。

第四章では、耐水性向上の要因についてより深く理解するため、SP, SNP ガラスの局所構造に関する知見を得ることを目的に、放射光を用いた構造解析を行った。高エネルギー X 線回折および X 線異常散乱法で測定したデータを再現する構造モデルを逆モンテカルロ (RMC) シミュレーションで構築し、構造解析を行った。5 mol% と微量添加された  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  は、平均結合角  $\angle \text{O-Nb-O}$  (約  $106^\circ$ ) と  $\angle \text{O-Sn-O}$  (約  $105^\circ$ ) の値が近いこと、また、Nb が6配位ではなく4配位として主に存在していることから、 $\text{SnO}$  と同じように網目形成体として振舞うと推測される。また、結合距離が、 $\text{Sn-O}$  (約  $2.2 \text{ \AA}$ ) に対し  $\text{Nb-O}$  (約  $2.0 \text{ \AA}$ ) であり、この結合距離の短さからガラス網目の結合をより強固にしていると言える。従って、水分子からの攻撃 (加水分解反応や水和反応) をさらに抑制することが可能であり、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の添加がリン酸塩系ガラスの耐水性・耐候性を向上させている要因を見出した。

以上、分光的手法に加え、放射光を用いた構造解析を行うことで、SP ガラスの化学的耐久性を改善させる方法・条件をガラス構造の観点から明らかにすることができた。今後、本研究により得られた指針に基づいて SP ガラスの新規高機能性材料としての実用化が期待される。

## 論文審査結果の要旨

スズリン酸塩 ( $\text{SnO-P}_2\text{O}_5$ ) 系ガラス (以下SPガラス) は、低ガラス転移温度、高屈折率、紫外線照射下での白色蛍光などの特徴を有するガラスである。そのため、鉛フリー封着材・光学ガラスや希土類フリー白色蛍光体として期待されている。しかし、リン酸塩ガラス特有の化学的耐久性 (耐水性、耐候性) の低さが、SPガラスにおいても同様の問題点であり、この化学的耐久性の問題を解決することが実用化に向けて大きな課題である。

本研究では、SPガラスの物性および構造解析を行うことで、主に耐水性とガラス構造との関係を解明し、新規高機能性ガラスの開発における新たな材料設計指針の確立を目指したものである。

第三成分として $\text{Nb}_2\text{O}_5$ あるいは $\text{ZnO}$ を添加したガラスを作製し耐水性試験を行ったところ、酸素とリンの比率O/Pが高くなるほど耐水性が向上した。次にラマン散乱測定によりリンの周辺構造を調べたところ、リンに配位する非架橋酸素の数が増えるほど耐水性が向上することが分かった。SPガラス3組成とNb含有SPガラス1組成について放射光を用いた通常のX線回折測定とSnのK吸収端の異常散乱測定を行うとともに、得られた構造情報を再現する構造モデルを逆モンテカルロ法により作製した。SnとNbの周辺構造に着目すると、SnO含有量の増加にともないSnの配位数が3から3.5に増加した。また、Nbの配位数は4であった。SnとNbの酸素多面体はいずれも頂点を他の多面体と共有する傾向が高いことが明らかとなった。これより、P-O-P結合がより強いSn-O-PあるいはNb-O-P結合に置換されることでガラスの耐水性が向上していることが示唆された。

本論文において提案されたガラスの耐水性とガラス構造との相関性は、高耐水性ガラスの設計指針を与えるものであり、学術面のみならず産業面においても意義は大きいと言える。

学位審査委員会は学位論文の内容、公聴会による発表内容等を総合的に判断し、本論文は博士 (環境学) に値するものと判定した。