

# Cu<sub>2</sub>O - CuO - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系の低融点ガラスの光吸収特性

環境材料科学研究室 小菅 一雄  
指導教官 松下 和正

## 1. 緒言

低融点ガラスはプラズマディスプレイの封着、CDプレーヤ、レーザースキャナーなどの信号検出に使われるダイオードや発光素子、ビデオカメラ用モニターの封着などに用いられている。一般的に封着温度が被接着材料とよく合っていることが要求され、軟化温度  $T_f$  及びガラス転移温度  $T_g$  が低いガラスのことを言う。

現在まで使われているほとんどの低融点ガラスには、環境汚染物質のPbOが含まれている。人体への健康にも悪影響があり、貧血や中枢神経障害などを引き起こし、その有害性が知られている。鉛及び鉛化合物は環境庁告示第13号法により埋め立て基準0.3mg/?、土壤汚染に関わる環境基準の環境庁告示第46号法では0.01mg/?と定められている。そのため、近年では環境問題を考慮して鉛を含まない低融点ガラスの開発が盛んになってきている。

本研究では鉛を含まない低融点ガラスとして可能性のあるCu<sub>2</sub>O - CuO - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスに着目した。この系のガラスで銅はCu<sup>+</sup>とCu<sup>2+</sup>の2種のイオンとして存在する。還元雰囲気中で溶融するとCu<sup>+</sup>の割合が多くなりガラス転移温度  $T_g$  が低くなる。またCu<sup>+</sup>とCu<sup>2+</sup>の存在割合により色が変化する。還元して  $T_g$  を下げる前のCu<sub>2</sub>O - CuO - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスにおいて、1100と1200の溶融温度の違いによってもガラスの着色に違いが見られる。そこで可視・紫外吸収光度測定によりCu<sub>2</sub>O - CuO - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスとグルコースにより還元したCu<sub>2</sub>O - CuO - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスを着色による光学特性の変化を調べることを目的とした。

## 2. 実験方法

### 2 - 1 CuO - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスの作製

50CuO - 50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラス、40CuO - 60P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラス、30CuO - 70P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスを作製するために原料試薬として特級試薬のリン酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>85%)、酸化銅( )をバッチ組成40gになるように秤量し、テフロンビーカー中で混合した。混合した試料をSSA-Hの坩堝(株式会社ニカッター)に入れて、リン酸中の水分を除去するために乾燥機で300、2時間乾燥させた。次に、電気炉で1100、30分間溶融し炭素製鑄型にキャストしガラス試料とした。作製した試料の歪を除去するために、昇温速度10 K/minで400まで加熱し2時間30分保持してその後室温まで炉冷した。溶融温度の異なったガラスを作るために溶融温度を1200に変えて上記した方法で、50CuO - 50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラス、40CuO - 60P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラス、30CuO - 70P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスを作製した。

### 2 - 2 Cu<sub>2</sub>O - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラス(還元ガラス)の作製

2 - 1で作製した還元する前のガラス試料を乳鉢で粉碎し、グルコースを混合して再溶融してCu<sub>2</sub>O - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスを作製するために、グルコースによる還元理論量100%として坩堝に蓋をし還元雰囲気とした。電気炉で1100又は1200、30分間溶融し炭素製鑄型にキャストしガラス試料とした。作製した試料の歪を除去するために昇温速度10 K/minで300まで加熱し、2時間30分間保持してその後室温まで炉冷した。溶融温度を1200に変えて上記した方法で、50Cu<sub>2</sub>O - 50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラス、40Cu<sub>2</sub>O - 60P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラス、30Cu<sub>2</sub>O - 70P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスを作製した。

### 2 - 3 試料ガラスのカット及び研磨

2 - 1、2 - 2 で作製したバルクガラスをカッターで 0.1cm × 0.1cm × 4.5cm の大きさになるように切り出し、炭化ケイ素研磨剤で 3000 まで研磨する。その後、鏡面を出すために粒径 1 μm のアルミナ懸濁液で研磨した。試料ガラスの厚さを約 0.1mm ~ 0.2mm とした。

### 2 - 4 吸光光度測定

原理：

波長 λ の単色光が強度  $I_0$  で、厚さ L の試料に垂直に入射し、強度 I の光が透過して反対側から出るとする。光が試料に垂直に入射すると、吸収強度は次の Lambert-Beer の法則で表される。(図 1)

$$A = -\log I/I_0 = \epsilon C L \dots\dots$$

は吸光係数 ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm} \cdot \text{mm}^{-1}$ )、C は吸光成分の濃度 ( $\text{mol} / \text{cm}^3$ )、L は試料の厚さ (mm)  $A = \epsilon C L$  を吸収係数という。

$$A = -\ln(I_0/I) / L \dots\dots$$

これにより、吸収係数 ( $\text{mm}^{-1}$ ) を算出する。

測定：

2 - 3 でカット、研磨したガラス試料を図 1 に表すように、1 cm × 1 cm × 4.5 cm のガラスセルの中にガラス試料を垂直にセットし、表面反射を除くためにガラスと屈折率の近いケロシンを入れて紫外可視分光光度計 UV - 160 で測定した。波長は 350nm ~ 1000nm の範囲で、波長送り速度は約 2400nm/min (サンプリング間隔 1nm 時) とした。

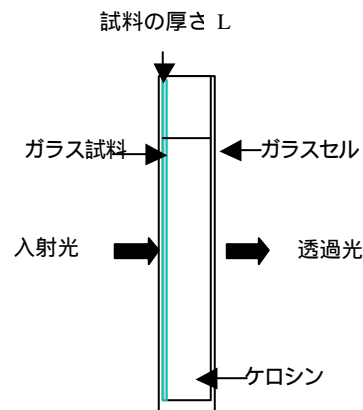


図 1 試料セルにおける光の吸収

### 3 . 結果および考察

図 2 に熔融温度を 1100 と 1200 の違いによる吸収係数の関係を示す。

1100 で熔融したガラスは 500 ~ 600nm の光をよく通し青緑色を呈する。1200 熔融したガラスの吸収スペクトルも同じような傾向であるが、どの波長においても吸収係数は大きくなっている。長波長側に比べて短波長側の吸収はより強くなっており、そのため濃い黄緑色を呈している。これは、ガラス中で  $\text{Cu}^{2+}$  の濃度が低い場合は、主に 6 配位で青色を呈するが、濃度が高くなるに連れて、4 配位の  $\text{Cu}^{2+}$  が多くなり黄緑色に変化する。6 配位の  $\text{Cu}^{2+}$  は網目修飾イオンの位置を占め青色を呈する。また、熔融温度の上昇によっても 4 配位の  $\text{Cu}^{2+}$  が増し 1100 熔融のガラスよりも黄緑色が混合したような緑色の着色になったと考えられる。1100 と 1200 の熔融温度の違いから吸収係数にも差が見られた。この原因は、高い熔融温度によりリン酸の揮発によるものと考えられ、酸化銅濃度が高くなったためである。一般的に熔融温度が高くなると低配位数の割合が増加することにより、銅に対するガラス中の酸素の数が減少したので、6 配位の  $\text{Cu}^{2+}$  から 4 配位の  $\text{Cu}^{2+}$  が増加したことが示唆される。

1100 で熔融した  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}-\text{P}_2\text{O}_5$  ガラスの還元前と還元後の吸収係数の違いを図 3 に示した。還元後のガラスは短波長側で吸収が大きくなり長波長側で小さくなった。そのため黄褐色を呈するようになった。350nm ~ 400nm 付近で吸収は還元により

生成した  $\text{Cu}^+$  の影響であることがわかる。還元後と還元前の吸収係数の差を図 4 に示す。 $\text{Cu}^+$  の色調は無色～黄褐色であることが知られている。可視光と紫外光の境界線付近で吸収があると考えられる。しかし、4 配位の  $\text{Cu}^{2+}$  と共存することで吸収が強められる。従って、350nm～400nm 付近での吸収は、 $\text{Cu}^+$  と 4 配位の  $\text{Cu}^{2+}$  の共存によるものであることが示唆される。また、6 配位の  $\text{Cu}^{2+}$  は、650nm 付近で吸収があった。

図 5 に異なる組成による吸収係数の関係を示す。リン酸の含有量が減少し、銅の含有量が増加するにつれ、吸収係数は増加しています。また、低波長側における吸収係数の増加は、先ほどと同様に、銅の配位数の変化によるものと考えられる。

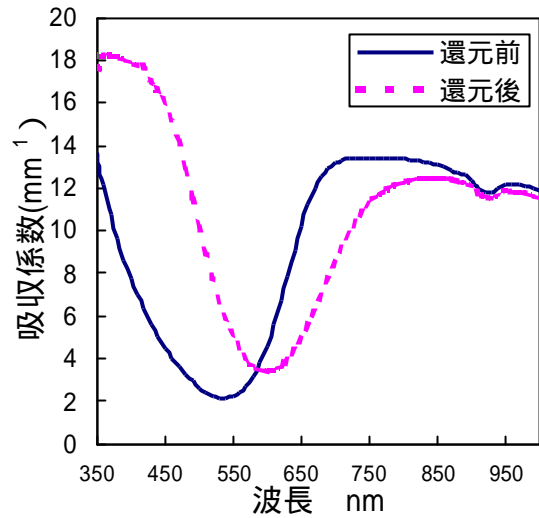


図 3 1100 溶融の 50CuO - 50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスの還元前と還元後の吸収係数

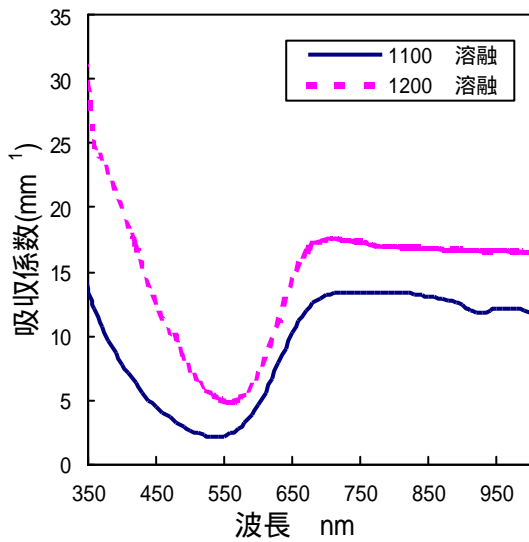


図 2 溶融温度 1100 と 1200 の違いによる 50CuO - 50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスの吸収係数

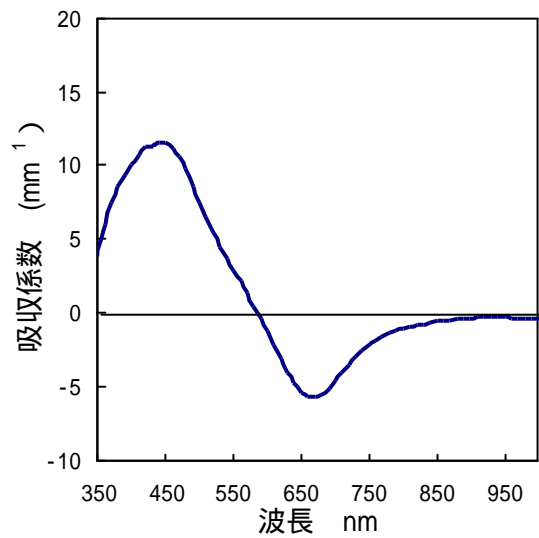


図 4 1100 溶融での 50CuO - 50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスの還元後と還元前の吸収係数の差

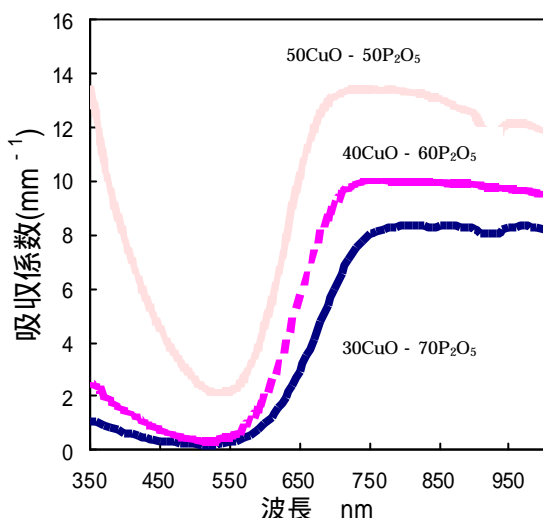


図5 異なる組成による吸収係数

#### 4. 結論

1100 と 1200 の溶融温度のちがいによる吸収係数の差を求めることで、リン酸の揮発が起ることが示唆される。

溶融温度を変えることにより、リン酸の揮発量が異なり、それに伴って銅に対する酸素の割合が減少し、吸収係数が変化し着色に変化が起ることが示唆される。

6 配位の  $\text{Cu}^{2+}$  の光吸収帯と、 $\text{Cu}^+$  と共存する 4 配位の  $\text{Cu}^{2+}$  が共存していることが示唆される。

還元雰囲気中で溶融したところ、低波長側での吸収係数が増加していたことから、 $\text{Cu}^+$  の割合が増加したことが示唆される。

還元雰囲気中で溶融する前と溶融した後の吸収係数の差を求めることで、 $\text{Cu}_2\text{O} - \text{CuO} - \text{P}_2\text{O}_5$  ガラスの  $\text{Cu}^{2+}$  の 6 配位の光吸収帯と、 $\text{Cu}^+$  と共存する 4 配位の  $\text{Cu}^{2+}$  の光吸収帯の波長の位置が確認できた。

#### 5. 参考文献

1. 山根正之、安井 至、和田正道、国文可紀、寺井良平、近藤 徹  
ガラス工学ハンドブック  
(朝倉書店) 1999
2. 江藤 守房 機器分析の基礎  
(裳華房) 1998
3. 山根 正之 はじめてのガラスをつくる人のために(内田老鶴圃)  
1998
4. 高嶋 廣夫 陶磁器釉の科学(内田老鶴圃) 1994
5. 南条 正男 無機応用比色分析  
(共立出版) 1974
6. Unique physical properties and fragility of  $50\text{CuO}-50\text{P}_2\text{O}_5$  glass  
Ryuji Sato, Takayuki Komatsu, Kazumasa Matushita (1995)