

Fig. 5. Calibration curve for the concentration of antimony, obtained by polarography.

Table 1. Quantitative analysis of antimony in various  $\text{BaTiO}_3$  powders prepared by polarography.

Sample ( $\text{Sb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{TiO}_3$ )	Wave height	Concentration of Sb (obs.)	Concentration of Sb (theor.)
$x=1 \times 10^{-3}$	120 (nA)	$0.26 \times 10^{-4}$ (mol/l)	$0.22 \times 10^{-4}$ (mol/l)
2	140	0.32	0.43
3	265	0.61	0.66
4	340	0.78	0.86
6	630	1.44	1.29
8	830	1.82	1.72

( $400^\circ\text{C}$  で加熱処理した各試料の 50 mg をそれぞれ 10 ml の 2 N HCl 溶液に加え完全に溶解させた時のアンチモンの濃度を mol/l で表わしたものの、第 3 列の値) は第 1 列の値を mol/l に換算した時の濃度とよく一致した。

これから添加したアンチモンはほぼ定量的に  $\text{BaTiO}_3$  粉末中に取り込まれていることが確認され、この方法に

よって半導性チタン酸バリウム粉末を容易に合成できることがわかった。なお  $\text{Sb}_{0.008}\text{Ba}_{0.992}\text{TiO}_3$  の粉末も焼結した場合半導性を示したので従来固相反応では不純物量は 0.1~0.3 at % が半導体化の範囲と認められているので湿式合成ではこの範囲を更に広げられる可能性もあると思われる。

#### 4. まとめ

アンチモンをドーピングした  $\text{BaTiO}_3$  粉末を湿式合成した。室温で TIPT を滴下した場合の合成最適条件は  $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{TIPT}$  のモル比が 3.0~4.0, 熟成時間は 2 時間以上で、TIPT の滴下時間には関係がないことがわかった。えられた試料は定量的にアンチモンがドーピングされていることがポーラログラフによって認められ、この粉末からえた焼結体は固相反応によってえられる通常の半導性チタン酸バリウム焼結体と同様に正の抵抗温度特性をキュリー点以上でもつ半導体特性を示した。

謝 辞 本研究は偕成学術奨励会および昭和 49 年度文部省科学研究費の補助を受けて行われました。

#### 文 献

- 1) K.S. Mazdiyasi and L.M. Brown, *J. Amer. Ceram. Soc.* **54** 539 (1971).
- 2) S.S. Flaschen, *J. Amer. Chem. Soc.* **77** 6194(1975).
- 3) 久保輝一郎, 加藤誠軌, 藤田恭, *工化*, **71**, 1114 (1968). (7/8/1975 受付)

#### ノート・Note

## フォトクロミックガラス中の塩化銀粒子 の再加熱による構造変化

神谷 寛一・作花 濟夫  
(三重大学 工学部)

### Structural Change of AgCl Particles in Photochromic Glass by Heating at Low Elevated Temperatures

By

Kanichi KAMIYA and Sumio SAKKA  
(Faculty of Engineering, Mie University)

Darkening characteristics of silver chloride photochromic glass based on  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system was markedly improved by reheating at temperatures even below melting

point of silver chloride. Structural change of silver chloride particle precipitated in the glass with reheating was investigated by X-ray diffraction method. (111), (200), (220) and (222) lines were used for structural analysis. The lattice spacing of AgCl particle was increased and ratio of diffracted intensity  $I_{(111)}/I_{(200)}$  was decreased with the increase of reheating temperature. These facts showed that the 'AgCl' particles in glass is a solid solution of AgCl and NaCl and the reheating changes the state of solid solution within the particle. The lattice strain in 'AgCl' particle estimated from half-height width of (111) and (222) lines showed maximum around 400°C, being related to the photochromic characteristics.

[Received June 12, 1975]

AgCl を活性剤とするフォトクロミックガラスの暗化特性はマトリックスガラスの組成や AgCl の析出量および粒径などによって変化する。また著者ら<sup>1)</sup>は、Na<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O を含むフォトクロミックガラスについて、AgCl を析出させたのち、さらに AgCl の融点 (455°C) 以下の温度で再加熱すると、暗化度が大きく変化することを見出しこの原因の一つとして AgCl の融点以下での AgCl と NaCl (または LiCl) の固溶状態の変化を考える必要があるのではないかとこのことを指摘した。その理由として (1) AgCl-NaCl 系は完全固溶系で、AgCl を析出させるための温度 (560°C) では、組成の異なる固相と液相が共存し、450~200°C では均一な固相が存在すること<sup>2)</sup>、および (2) 最近フォトクロミックガラス中の活性粒子が不均質なものであることが電顕観察で確かめられており<sup>3)</sup>、Na を含むフォトクロミックガラスでは、AgCl と同時に NaCl が析出していることが X 線回折で認められている<sup>4)</sup> ことなどが考えられた。

本研究では、前報で使用したフォトクロミックガラス、すなわち、AgCl の融点以下で再加熱し、暗化度を大きくした試料について AgCl の 4 つの回折線を求め、格子定数、回折線の半価幅およびそれから求まる格子歪等の構造パラメータを測定し、再加熱することによってガラス中の AgCl 粒子がどのように挙動するかを検討した。

用いたガラスの組成は、Li<sub>2</sub>O 4.4, Na<sub>2</sub>O 4.8, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 21.0, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9.1, SiO<sub>2</sub> 60.7, Ag 0.5, Cu 0.015 (重量パーセント) である。このガラスを 560°C で 23 時間加熱して AgCl を析出させ、その後 200~520°C の種々の温度で 6 時間再加熱し、粉碎して X 線回折用試料とした。各試料について Cu を対陰極とし 40 kV-20 mA の条件で 0.05~0.1° 毎に 3~6 回定時計数法でカウントして、"AgCl" の (111), (200), (220) および (222) 回折線図形をえた。外部標準として NaCl を用い、回折角  $2\theta$  と回折線のひろがりのうち機械的ひろがりによる分を補正した。4 つの回折線図形はいずれの場合も単一でほぼ対称な図形であり、一つの成分のみが存在することを示すものであった。図-1 に最強線である (200) 回折線より求めた "AgCl" の格子定数  $a_0$  の再加熱にともなう変化を示す。再加熱することにより格子定数は

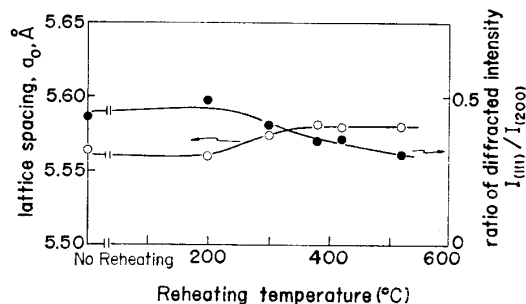


Fig. 1. Changes of lattice spacing  $a_0$  (○) and ratio of diffracted intensity (●) with reheating temperature for "AgCl" particle in glass.

5.56 Å から 5.58 Å へと増加していることがわかる。この変化から AgCl に他の物質が固溶していることが考えられる。本研究で用いたガラスで、AgCl に固溶する可能性のあるものとしては NaCl と LiCl とが考えられる。AgCl, NaCl および LiCl はいずれも立方晶系に属し、それぞれの格子定数は 5.556 Å, 5.638 Å, 5.140 Å である。したがって、図-1 に示されている  $a_0$  の変化は AgCl に LiCl が固溶するというより NaCl が固溶していることを示しているといえよう。同図には、ガラス中の "AgCl" の (111) と (200) 回折線の積分強度の比の変化をもあわせて示す。強度比  $I_{(111)}/I_{(200)}$  は、再加熱温度とともに減少しているが、この変化は AgCl 格子中の Ag を Na によって置換していくとして計算した強度比の変化とよく対応している。このことから AgCl に NaCl が固溶していくことが考えられる。このようにガラス中で AgCl-LiCl 系よりむしろ AgCl-NaCl 系固溶体が形成されると考えることは、AgCl-LiCl 系は部分固溶系であるのに対して AgCl-NaCl 系は完全固溶系であることから妥当であるといえよう。

図-2 に各回折線から求めた半価幅  $\beta$  (°) (機械的ひろがり補正したもの) の再加熱にともなう変化を示す。(222) 回折線から求まる  $\beta$  は 300~400°C で極大を示している。回折線のひろがりには結晶子の大きさと、格子歪とによって表わされることが Hall によって示されている<sup>5)</sup>。Hall の式、 $\beta \cos \theta/\lambda = \frac{1}{\eta} + \bar{\epsilon} \sin \theta/\lambda$  は  $\beta \cos \theta/\lambda = \frac{1}{\eta} + \frac{\bar{\epsilon}}{2d} \cdot n$  ( $\eta$  は結晶子の大きさ、 $n$  は回折次数、 $\bar{\epsilon}$

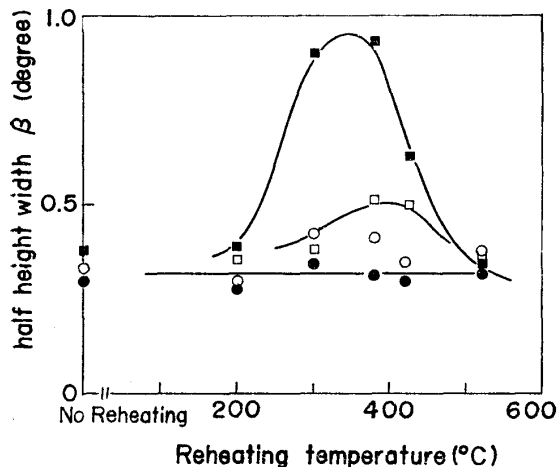


Fig. 2. Change of half-height width  $\beta$  of diffraction lines with reheating temperature (○; (111) ●; (200) □; (220) ■; (222) line).

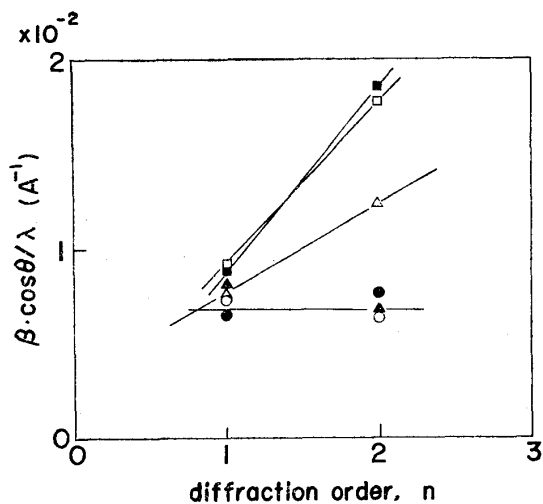


Fig. 3. Relation between  $\beta \cos \theta / \lambda$  and diffraction order  $n$  for (111) line (○; no reheating ●; 200°C □; 300°C ■; 380°C △; 420°C ▲; 520°C).

は格子歪と書くことができるから (111) と (222) 回折線の半価幅を用いて格子歪 ( $\langle 111 \rangle$  方向の面間隔  $d$  のばらつき) を求めることができる。図-3 に、 $\beta \cos \theta / \lambda$  と  $n$  との関係を示す。図-3 の各直線の勾配から求まる  $\bar{\epsilon}$  の再加熱にともなう変化を 図-4 に示す。 $\bar{\epsilon}$  は 400°C で極大を示していることがわかる。この温度は 図-1 で示

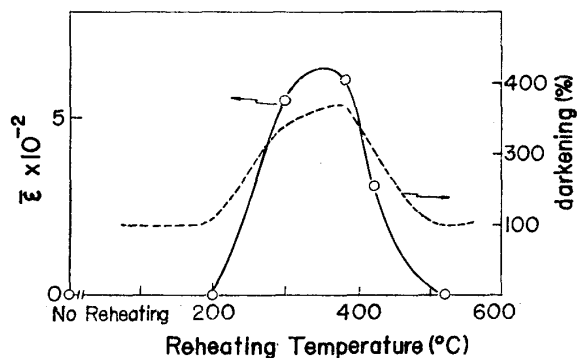


Fig. 4. Changes of strain  $\bar{\epsilon}$  (○) and darkening (.....) with reheating temperature for 6 h reheating.

した格子定数がほぼ一定値に達する温度に対応している。このことから 400°C 付近までは AgCl への NaCl の固溶が進行し、格子歪が増加するが 400°C 以上では格子歪がアニーリングされると考えることができる。図-4 には、暗化度の再加熱にともなう変化をも示してあるが、暗化度と格子歪の変化には対応関係が見られる。

以上のことから Na<sub>2</sub>O を含むガラスをマトリックスとし、AgCl を活性剤としたフォトクロミックガラスを AgCl の融点以下の温度で再加熱すると、AgCl への NaCl の固溶が進行し、それにもなって格子歪が増加することが明らかとなった。格子歪の増大と暗化度の増大の間には対応関係が見られたが、一般に感光特性と格子歪との対応関係は必ずしも一義的でないのでこれについてはさらに検討していきたい。

おわりにあたり本研究で用いたガラス試料を提供戴いた大阪工業技術試験所 守屋喜郎氏、X線回折を行うにあたって協力された三重大学工学部 中口敏氏に感謝します。

文 献

- 1) 作花清夫, 神谷寛一, 松下和正, 窯協 82 [3] 165~70 (1974).
- 2) R.J. Stokes, C.H. Li, *Acta. Met.* 10 535 (1962).
- 3) H. Bach, G. Gliemerth, *Glastech. Ber.* 44, 305 (1971).
- 4) 田中博史, 窯協 80 [6] 219-26 (1972).
- 5) 仁田勇「X線結晶学 (上)」丸善, (1959) p. 375-76. (6/12/1975 受付)