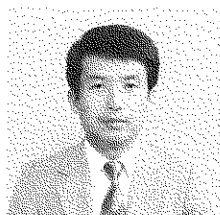


第4回

ゾルーガラス結晶化ガラス国際ワークショップ に参加して

大阪府立大学工学部応用化学科

講師 峠 登



表記「ゲルワークショップ」(Fourth International Workshop on Glasses and Glass-Ceramics from Gels;組織委員長 作花清夫京大教授)は、去る7月13日から15日までの3日間、「コンチキチン」の祇園離子が聞こえ始めた京都(京大会館)で開催された。参加者は、最近の「ゾルーゲル法」に対する関心の高まりを反映して、国内から約120名、国外から約60名(15カ国)の多数に上り、連日熱心な討論が行われた。参加者の約半数はこの「ゲルワークショップ」に先立って開かれた「第6回非晶体物理国際会議」(7月6日~10日、京大会館)

に引き続いての参加であった。

発表された論文はポスターを含めて78編で、これらは以下のような幅広い領域にわたる、非常に多彩なものであった:(1)ゾルーゲル反応、(2)ゾルーゲル法によるガラス・結晶化ガラス・複合材料の調製、(3)生成物の物理的・化学的特性、(4)モノリス・ファイバー・コーティング・有機無機複合材料などへのゾルーゲル法の応用。表1に招待講演をまとめて示す。ここでは、筆者なりの「ニューガラス」という立場から、「ゲルワークショップ」の様子を紹介したい。

表1. 招待講演一覧表

講演者	国	講演題目
R. C. Mehrotra	インド	金属アルコキシドの合成と反応
C. J. Brinker	アメリカ	構造に対する加水分解および縮合の影響
P. F. James	イギリス	ゲルからガラスへの転移
D. R. Ulrich	アメリカ	ゾルーゲル法の将来展望
M. Guglielmi	イタリア	ゾルーゲル法における前駆体
G. W. Scherer	アメリカ	ゲルのエージングと乾燥
H. Schmit	西ドイツ	ゾルーゲル法による材料作製の化学
D. R. Uhlman	アメリカ	ゲルからの結晶化
S. Sakka	日本	ゾルのレオロジーとファイバーの作製
J. Fricke	西ドイツ	エアロゲル-魅力的な性質をもつ極めて希薄な固体
J. D. Mackenzie	アメリカ	ゾルーゲル法の応用
J. Livage	フランス	前駆分子の化学修飾

ニューガラス 国内の動き



1. 新しい組成のガラス

ゾルーゲル法では、通常の融液急冷法では作製が困難な組成のガラスでも作製することができる。この特徴を生かして、 SiO_2 と TiO_2 や ZrO_2 などとの二成分系ガラスや、アルミノケイ酸塩ガラスの作製についての報告がいくつかなされた。これらの研究は、低熱膨脹、高耐アルカリ性、高破壊靱性を有する材料の開発を目指して行われたものである。Pantanoらは、加水分解したTiのアルコキシドにシリカの微粒子を分散させてゲル化させるという方法で、超低熱膨脹率の TiO_2 - SiO_2 系ガラスを作製し、 TiO_2 が7.2%のとき、熱膨脹率がほぼゼロのガラスを得た。また、Nogamiらは、 ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 において、 $8\text{ MN}/\text{m}^{1/2}$ にも達する高い破壊靱性を有するガラスセラミックスを作製した。一方、Shibataらは、フッ素をドーブしたシリカガラスをゾルーゲル法で作製し、光ファイバーへの応用の可能性を示した。

ゾルーゲル法のもう一つの特徴は、ガラス骨格の大部分が室温付近で形成されることである。従って、金属アルコキシドのアルコキシ基の一部をアルキル基あるいはフェニル基で置換したものを出発原料として用いれば、有機官能基を含有するガラスを作製することができ、屈折率などの物性をさらに幅広く変化させることができる。Haraらは、メチル基を含む低屈折率(1.38)のシリカガラス薄膜をスラブ型レーザー用のガラスにコーティングし、コーティングをしないものに比べて1.85倍のエネルギー出力を得た。

2. 新しいプロセス

ゾルーゲル法のプロセスの改善という点からもいくつかの興味ある報告がなされた。ゾルーゲル法でバルク状ガラスを作製する際の問題点の一つは、ゲルの乾燥過程においてクラックが入りやすいことである。これまでに、クラックを防ぐためのプロセス(超臨界乾燥法、凍結乾燥法など)が検討されてきたが、今回、従来とは異なるアプ

ローチが報告された。まず、Tokiらは、Siのアルコキシドを部分的に加水分解しておき、これにシリカ微粒子を分散させてゲル化させることにより、乾燥過程でクラックの入りにくいゲルを作製した。この方法により、 $420 \times 290\text{ mm}$ のシリカガラス板、あるいは外径26mm、内径13mm、長さ900mmのシリカガラス管が作製された。ポスターセッションの会場には、作製されたシリカガラス板および管が展示されており、参加者の大きな関心を集めた。一方、Mizunoらは、得られたゲルを1N HCl中に浸漬して粒子表面に残存する未反応アルキル基を積極的に水酸基に替え、さらにエージングを行うことにより、このような処理を行わない場合に比べて5倍も速い速度で乾燥しても割れないゲルを得た。

Yamaneらは、鉛-ホウケイ酸ゲルを硝酸カリウム水溶液中に浸漬することによって Pb^{2+} を K^+ でイオン交換し、さらにこのゲルを熱処理することによって、中心より半径方向に放射線的に屈折率が減少するガラスロッドを得た。また、Konishiらも、 SiO_2 - GeO_2 系あるいは、 SiO_2 - TiO_2 系ゲルを中性または酸性の水中に浸すとGeあるいはTi成分が選択的に溶出し、やはり中心から半径方向に屈折率が減少するガラスロッドが作製できることを報告した。

ゾルーゲル法によるガラスのコーティングにおいては、膜厚が増加するとクラックや基板からの剥離などが生じ、一回で $0.2 \sim 0.3\mu\text{m}$ 以上のコーティングをすることは非常に困難であった。これに対して、LaCourseらはシリカに数%の TiO_2 を添加することにより、 $0.5\mu\text{m}$ でもクラックのないガラスコーティング膜を得た。これは、 TiO_2 の添加に

よりゾル中の微粒子が正に帯電するようになり、粒子間あるいは粒子と基板との相互作用が増加したためと考えられる。

Tohgeらは、ゾルーゲル法によるガラスコーティングのプロセスを応用して、ガラス基板表面にサブミクロンオーダーの微細パターンを形成する方法を報告した。ポリエチレングリコールなどの有機高分子を含むゲル膜に、ゲル膜が柔軟な間にパターンニングを行い、これを熱処理することによってガラス基板上に微細なパターンが形成される。この方法は、光メモリー基板のブリググループや光回折格子などの作製への応用が期待できる。

3. ゾルーゲル法の将来展望

ガラスの作製を含めた、ゾルーゲル法全般についての展望が、UlrichおよびMackenzieより述べられた。その中で、細孔分布を制御した多孔性材料、非線形光学材料や固体色素レーザーを目指した有機/無機複合材料、ナノオーダーで制御された超微細構造複合材料などが特に興味ある分野として指摘された。さらに、今後挑戦すべき分野として、硫化物や窒化物ゲルの作製、あるいは超伝導酸化物の合成などがあげられた。特に、超伝導酸化物の合成に対しては会場から大きな反響があり、ゾルーゲル法に関わる研究者にとって非常に魅力あるテーマであることをうかがわせた。

ゾルーゲル法によるガラスやガラスセラミックスの作製においては、プロセスの検討と同時に出発原料そのものについての検討も非常に重要である。例えば、金属アルコキシドの加水分解速度は、金属の種類によって大きく異なる。このことは、これらを出発原料として多成分系ガラスを作製する際には、生成物の均質性に対して大きな影響を及ぼす。これに対して、金属アルコキシドのアルコキシ基の一部をアセチルアセトンで置換するなど、化学修飾によって出発原料の加水分解速度を制御しようとする研究がいくつか報告された。これらは、今後の研究の一つの方向を示すものと考えられる。以上のような点から、Mehrotraによる

金属アルコキシドの合成と反応性に関する講演、Guglielmiによるゾルーゲル法における前駆体に関する講演、およびLivageによる前駆体の化学修飾についての講演は示唆に富むものであった。

今回の「ゲルワークショップ」を通して、NMR,SAXS(小角散乱)、光散乱、メスバウワーなどの新しい測定技術の導入によりゾルーゲル法の基礎的な理解がかなり進んできたと同時に、応用の面でもかなり実用に近いものが現れてきたと感じられた。発表された講演のProceedingsはJ. Non-Crystalline Solidsの特別号として刊行される予定である。

次回の「第5回ゲルワークショップ」は、Aegerter教授のお世話で、1989年、8月6日—9日、リオデジャネイロ(ブラジル)で開催される。『美しい海岸』と『美女』が待っている」そうである。

〔筆者紹介〕

峠 登(とうげのぼる)

昭和46年 大阪府立大学工学部応用化学科卒業

昭和49年 大阪府立大学大学院工学研究科電気工学専攻修士課程終了

同 年 大阪府立大学工学部応用化学科助手

昭和61年 大阪府立大学工学部応用化学科講師
現在に至る。