

# ガラス関連ゾルーゲル科学技術の動向： 学術雑誌掲載論文の検索に基づく調査

関西大学 化学生命工学部

幸塚 広光

**Hiromitsu Kozuka**

*Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University*

## 1. はじめに

最近、文献検索に基づいてゾルーゲル科学技術の動向を調査し、記事を書く機会をもった [1]。ゾルーゲル法に関連する論文の数について、国・地域別動向を調べるとともに、応用分野・形態別動向についても調べた。ゾルーゲル関連論文の増加率が全科学技術関連論文のそれよりも大きいこと、その中でも「光学」「電気・電子」「光触媒・太陽電池」に関連する論文が、数の上でも増加傾向の上でも目立つことがわかった。一方、国内出願特許では、「光学」「電気・電子」に加え、「光触媒」ではなく「触媒」がトップ3に入ることもわかった。

ゾルーゲル法にかかわる研究者の人口は、シリカガラスの低温合成をきっかけとして1980

年代に爆発的に増加した [2]。そして、その当時、ガラス科学の有力雑誌であった *J. Non-Cryst. Solids* にゾルーゲル法に関する論文の多くが投稿されるという状況があった。

それでは、最近のゾルーゲル法とガラスのかわりには学術論文の世界でどうなっているのか。これを文献検索に基づいて調べることにした。

## 2. 検索方法

Web of Science<sup>TM</sup> Core Collection をデータベースとして論文を検索した。前著 [1] を執筆する際に試行錯誤して定めたゾルーゲル法に関するキーワードを表1に示す。これらのキーワードを「トピック」として含む論文を検索した。ただし、アルコキシドを前駆体とする CVD に関する論文を排除するためのキーワードも設定した (表1)。

次に、これらの論文から、glass\* を「タイトル」に含む論文を抽出した。glass\* を「トピック」として含むものとせず「タイトル」に含む

〒564-8680

吹田市山手町 3-3-35

TEL 06-6368-1121

E-mail: kozuka@kansai-u.ac.jp

ものに限定したのは、ガラスを主役としない論文を排除するためである。なお、glassy carbonやmetallic glassを排除するためのキーワードも設定した(表1)。

### 3. 検索結果

以上の方法で検索したゾルゲル・ガラス関連論文の数の2000年以降の推移を図1に示す。論文数は増加しており、年間200件以上の論文が発表されていることがわかる。もっとも、glass\*を「タイトル」に含む論文に限定しているので、関連論文の実数はこれよりもはるかに大きいはずである。実際、glass\*を「トピック」として含むものを検索すると、2017年のヒット件数は956件となる。

次に、これらゾルゲル・ガラス関連論文の応用分野別推移を図2に示す。ただし、表1のキーワードに表2のキーワードを掛け合わせて検索を行った。表2のキーワードも、前著[1]執筆時に試行錯誤して定めたものである。全ての応用分野にかかわるものを1つのグラフで表すと見づらくなるため、グラフを3つに分けた。図2(a)に見られるように、光学関係の論文は従前から数が多く、その状態が18年間続いている。一方、医用・生体関係の論文の増加率は著しい。機械的性質、電気・電子、光触媒・太陽電池に関連する論文にも増加が認められる。図2(b)見られるように、磁性、電池、触媒、保護膜に関する論文にも増加傾向が見られる。これらに対し、図2(c)に見られる分野には増加傾向が見られない。

論文数が多いまたは増加傾向の著しい図2(a)の5分野について、2013~2017年に出版された論文を対象としてさらなる分析を加えた。表3に分析結果を示す。光学関係の論文数は、glass substrate\*やon glass\*をキーワードとして含むものを除外すると415件から288件まで減少する。これは、光学に関わるゾルゲル・ガラス関連研究の多くが、ガラスを基板として用いていることを示唆している(図1も参照)。蛍光・発光にかかわるキーワードを含むものは200件近くあり、一方、屈折率・反射・反射防止などのキーワードを含むものは60件弱と相対的に少ない。光ファイバー、非線形光学、光導波路、透明導電性に関する論文数については表3に見られるとおりである。

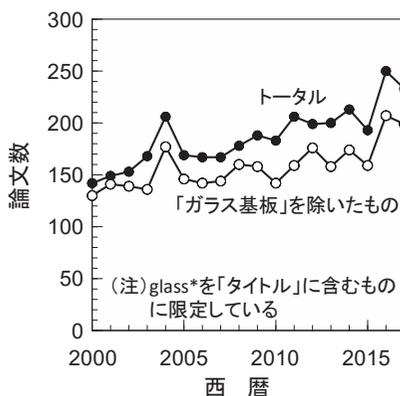


図1 表1に示すゾルゲル関連キーワードを「トピック」として含み、かつガラス関連キーワードを「タイトル」として含む論文の数の推移。ただし、表1の右側に挙げたキーワードを含む論文を除外した。

表1 ゾルゲル関連論文を検索するために設定したキーワード。

	検索に用いたキーワード	排除したキーワード
ゾルゲル (広義)	(トピック) (表5, 表6ではタイトル) sol-gel* or from-alkoxide-solution* or alkoxide-precursor* or alkoxide-derived or wet-process* or solution-process* or solution-route* or wet-route* or chemical-solution-deposit* or metal-organic-deposit*	(トピック) CVD* or MO-CVD* or chemical-vapor-deposit* or metal-organic-CVD or metal-organic-chemical-vapor-deposit*
ガラス	(タイトル) glass*	(トピック) glassy-carbon* or glassy-polymer* or polymer-glass* or metallic-glass*

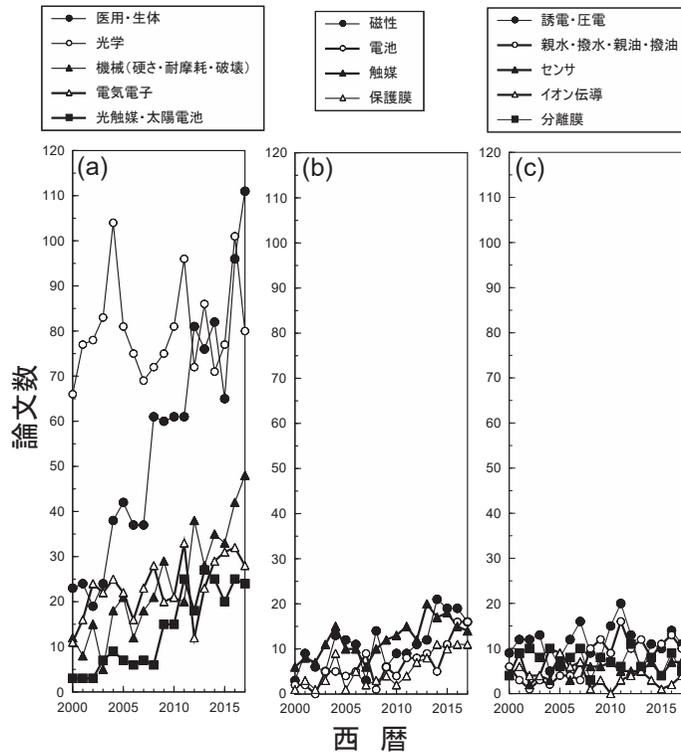


図2 ゼルゲル・ガラス関連論文の数の応用分野別推移。ただし、表1に示すキーワードに表2のキーワードを掛け合わせて検索を行なった。1つのグラフで表すと見づらくなるため、グラフを3つに分けた。

被引用件数が多ければ、その論文が対象とする分野が注目されていると判断できるであろう。そこで、2013～2017年に出版された論文のうち、被引用件数トップ5の論文のタイトルを表4に列挙した。光学関係では、5件のうち2件がガラスを基板とするものであるが、他の3件では、ゼルゲル法によってガラス複合体(光制限効果)、希土類ドーパガラス(光導波路)、カルコゲンガラス(光学素子)を作製している。

医用・生体関係の論文では、表3に見られるように、substrate\*やon-glass\*をキーワードとして含むものを除外しても論文数はあまり減らない。そして、生体活性、骨、水酸アパタイトに関連する論文、なかでも生体活性に関わる論文が非常に多いことがわかる。被引用件数の多い論文(表4)のいずれもが、bioactiveという言葉タイトルに含んでいる。機械的性質に関わる論文では、ガラスを基板とするものは少な

いが、7割近くが医用・生体関連のものであることがわかる(表3)。表4には掲載していないが、被引用件数トップ5の論文うち3件が医用・生体関連論文であった。

それでは、医用・生体関係の論文において、ゼルゲル法によって何が作られているのか。これを調べるために、2013～2017年に出版され、表1に示すゼルゲル関連キーワードを(「トピックス」でなく)「タイトル」に含む医用・生体関連論文を検索した。その結果、124件がヒットし、それらのうち被引用件数の多い30件の論文タイトルから、ゼルゲル法によって作られているものを調べた。その結果を表5に示す。表5に見られるように、ゼルゲル法によって作られているのは生体活性材料であり、約6割がガラス、そのほか、結晶化ガラス、粒子、コーティング膜であることがわかる。

電気・電子関連論文では、約4割がガラスを

基板とするものであり(表3),ゾルーゲル法によって電気・電子機能ガラスを作るという論文は殆ど見あたらない。被引用件数の多い論文として,光学材料でもヒットした光リミッターに関する論文のほか,結晶化ガラス(誘電性),カルコゲン化物ガラス(光学素子),カーボンドット含有ガラス(蛍光)に関するものがヒットするなど,電気・電子機能というよりは光機能にかかわるものがトップを占める(表4)。

光触媒・太陽電池関連論文では,ガラスを基材とする研究が約2/3を占め(表3),被引用件数トップ5の論文の全てがガラスを基材とするものであった(表4)。

ゾルーゲル法にかかわる研究者の人口はシリカガラスの低温合成をきっかけとして30数年

前に爆発的に増加した。それでは,現在,ゾルーゲル法によりどのようなガラスが作製されているのか。これを調べるために,2013~2017年に出版され,表1に示すゾルーゲル関連キーワードを(「トピックス」でなく)「タイトル」に含むものを検索した。その結果,285件の論文(ガラス基板関係を除く)がヒットした。そのうち被引用件数が10以上ある47件の論文タイトルからガラスの種類を読み取った。その結果を表6に示す。半数以上が生体活性ガラスであり,それ以外には,シリカおよびケイ酸塩系ガラス,オキシフルオライド結晶化ガラス,カルコゲン化物ガラス,ヨウ化物・硫化物ガラスなどが見られる。シリカガラスは,ドーピングによって光機能を付与するものが主流である。

表2 応用分野別ゾルーゲル関連論文を検索するために設定したキーワード。

分野	検索に用いたキーワード(トピック)
光学	optic* or luminescen* or photoluminescen* or refractive or antireflective or reflective or fluorescen* or phosphorescen* or cathodoluminescen* or photonic*
医用・生体	medica* or bio* or anti-bacterial or dental* or dentist* or bone* or tissue-engineering or drug* or osteo* or protein or hydroxyapatite or tooth or teeth or enzyme* or cyto*
機械(硬さ・耐摩耗・破壊)	(mechanical* or hardness* or hard-coat* or abrasi* or anti-abrasi* or load-bear* or fatigue or wear* or fracture* or toughness*) not wearable
電気・電子	electric* or electronic* or semiconduct* or transistor* or TFT*
光触媒・太陽電池	photocatal* or photoelectrochem* or photoelectrode* or photodegrad* or water-splitting or solar-cell* or photovoltaic or solar-energy
電池	battery or batteries or fuel-cell* or SOFC or ((electrode* or cathode* or anode* or electrochemi* or electrolyte* or conductor* or conductivit*) and cell*) or capacitor* or capacitance not (solar* or dielectric* or ferroelectric* or piezoelectric* or MEMS or micro-electro-mechanical-system*)
触媒	catal* or electrocatal*
磁性	magnet*
保護膜	protective-coat* or protective-film* or protective-thin-film* or protective-layer* or passivat* or corrosi* or anti-corrosi* or anti-oxid*
センサ	sensor* or sensing* or chemosens*
誘電・圧電・マルチフェロイック	(dielectric* or capacitor* or capacitance* or ferroelectric* or piezoelectric* or MEMS or micro-electro-mechanical-system* or multiferroic*) not (electrochem* or battery or batteries or cell*)
イオン伝導	proton-conduct* or ionic-conduct* or proton-conduct* or solid-state-electrolyte* or solid-electrolyte* or solid-state-ionic*
親水・撥水・親油・撥油	hydrophobic* or super-hydrophobic* or hydrophilic* or super-hydrophilic* or wettabilit* or wetting* or water-repellen* or oil-repellen* or lipophil*
分離膜	filtrat* or nanofiltrat* or ultrafiltrat* or microfiltrat* or membrane* or permeat* or permeab* or reverse-osmosis* or selective-membrane* or barrier-membrane* or gas-separati* or liquid-separati*

表3 2013～2017年に出版され、表1と表2のキーワードによりヒットする論文のうち、数が多いまたは増加の著しい分野の論文（図2(a)）の分析。特定のキーワードを含むものと含まないものの件数を調べたもの。

分野（表2による）	キーワード（トピック）		ヒット件数
光学関係			415
	glass-substrate* or on-glass*	を含まないもの	309
	luminescen* or photoluminescen* or fluorescen* or phosphorescen* or cathodoluminescen*	を含むもの	195
	refractive or antireflective or reflective	を含むもの	56
	non-linear* or nonlinear*	を含むもの	46
	waveguide*	を含むもの	25
	(transparen* and conduct*) or TCO	を含むもの	14
	optical-fiber* or fiber-optic*	を含むもの	13
	optical-limit*	を含むもの	7
医用・生体関係			430
	glass-substrate* or on-glass*	を含まないもの	421
	bioactive*	を含むもの	364
	bone* or osteo*	を含むもの	261
	hydroxyapatite	を含むもの	157
	tissue-engineering	を含むもの	85
	drug*	を含むもの	71
	dental* or dentist* or tooth or teeth	を含むもの	50
	anti-bacterial	を含むもの	3
機械（硬さ・耐摩耗・破壊）関係			186
	glass-substrate* or on-glass*	を含まないもの	163
	医用・生体関係キーワード	を含むもの	120
	(hard-coat* or abrasi* or anti-abrasi* or load-bear* or wear*) not wearable	を含むもの	15
電気・電子関係			143
	glass-substrate* or on-glass*	を含まないもの	92
光触媒・太陽電池関係			121
	glass-substrate* or on-glass*	を含まないもの	48

#### 4. おわりに

ゾルーゲル・ガラス関連論文を対象とする今回の検索結果において特筆すべきは、ここ18年間、光学関係のものが多いこと、医用・生体関係のものが著しい増加を示していることである。シリカガラスの低温合成によりブームの始

まったゾルーゲル法は、その後目を見張る発展・展開を示したが、医用・生体関係や光学関係の分野で「ガラスや結晶化ガラスの製造法」として息づいていることに、今回驚きを覚えた。溶融法では作ることのできないさまざまな機能性ガラスが、今後もゾルーゲル法により創成されることを期待する。

表4 被引用件数トップ5の各分野の論文のタイトル。ただし、2013～2017年に出版され、表1と表2のキーワードによりヒットする論文のうち、数が多いまたは増加の著しい分野の論文(図2(a))を対象とした。

論文タイトル	被引用件数	文献
光学関係		
Giant <u>optical limiting effect</u> in <u>Ormosil gel glasses doped with graphene oxide</u> materials	31	3
Broadband NIR emission in novel sol-gel <u>Er<sup>3+</sup>-doped SiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass ceramic planar waveguides</u> for photonic applications	30	4
Sputter deposition of PZT piezoelectric films <u>on thin glass substrates</u> for <u>adjustable x-ray optics</u>	29	5
A review on solution processing of <u>chalcogenide glasses</u> for <u>optical components</u>	27	6
Nanostructure <u>silver-doped zinc oxide films</u> coating <u>on glass</u> prepared by sol-gel and photochemical deposition process: Application for <u>removal of mercaptan</u>	26	7
医用・生体関係		
Review of <u>bioactive glass</u> : From Hensch to hybrids	694	8
Magnesium-containing <u>bioactive</u> polycrystalline silicate-based ceramics and glass-ceramics for biomedical applications	48	9
Effect of ion substitution on properties of <u>bioactive glasses</u> : A review	47	10
Preconditioned 70S30C <u>bioactive glass foams</u> promote osteogenesis in vivo	45	11
Nano-structured <u>gelatin/bioactive glass hybrid scaffolds</u> for the enhancement of odontogenic differentiation of human dental pulp stem cells	42	12
電気・電子関係		
Giant <u>optical limiting effect</u> in <u>Ormosil gel glasses doped with graphene oxide</u> materials	31	3
Dielectric behavior of perovskite <u>glass ceramics</u>	27	13
A review on solution processing of chalcogenide glasses for <u>optical components</u>	27	14
Nanostructure <u>silver-doped zinc oxide films</u> coating <u>on glass</u> prepared by sol-gel and photochemical deposition process: Application for <u>removal of mercaptan</u>	26	7
<u>Down- and up-conversion luminescent carbon dot fluid</u> : inkjet printing and gel glass fabrication	24	15
光触媒・太陽電池関係		
Nanostructured <u>N-doped TiO<sub>2</sub></u> coated <u>on glass spheres</u> for <u>the photocatalytic removal of organic dyes</u> under UV or visible light irradiation	84	16
Feasibility of <u>silver doped TiO<sub>2</sub>/glass fiber photocatalyst</u> under visible irradiation as an indoor air germicide	26	17
Nanostructure <u>silver-doped zinc oxide films</u> coating <u>on glass</u> prepared by sol-gel and photochemical deposition process: Application for <u>removal of mercaptan</u>	26	7
Sulfamic acid-catalyzed <u>lead perovskite formation</u> for solar cell fabrication <u>on glass</u> or plastic substrates		18
High performance single layer <u>nano-porous antireflection coatings on glass</u> by sol-gel process for solar energy applications	24	19

表5 医用・生体関連論文で2013～2017年に出版され、ゾルーゲル関連キーワード(表1)を「タイトル」に含むもの124件のうち、被引用件数トップ30件の論文において、ゾルーゲル法により作製された材料。

ゾルーゲル法により作製された材料	論文件数
Bioactive glasses	18
Bioactive particles or nanoparticles	5
Bioactive glass-ceramics	4
Bioactive coatings	3

表6 ゾルーゲル法により作製されるガラスの種類。ただし、2013～2017年に出版され、タイトルにゾルーゲル関連キーワードとガラス関連キーワードを(表1)を含み、かつ、ガラス基板にかかわるキーワードをトピックスとして含まないもの285件のうち、被引用件数を10以上もつ論文(47件)を対象とした。

ゾルーゲル法により作製されたガラス	備考
生体活性ガラス	約30件
SiO <sub>2</sub> ガラス	Yb ドープ、ファイバー
SiO <sub>2</sub> ガラス	Ag, Tb ドープ
SiO <sub>2</sub> ガラス	EuPbF <sub>2</sub> ナノ結晶分散
SiO <sub>2</sub> ガラス	色素・Cu ナノ粒子分散
Na <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> ガラス	Pb ナノ粒子分散
Na <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> ガラス	CuGaS <sub>2</sub> ドット分散
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> ガラス	構造研究
SiO <sub>2</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 結晶化ガラス	Er ドープ、光導波路
オキシフルオライド結晶化ガラス	Er/Yb 共ドープ LiYF <sub>4</sub> ナノ結晶分散
カルコゲン化物ガラス	バルク、薄膜
LiI-Li <sub>4</sub> SnS <sub>4</sub> ガラス	超イオン伝導体

## 文献

- [1] 幸塚広光, ゾルーゲルテクノロジーの最新動向(幸塚広光監修, シーエムシー出版)(2017)第1章.
- [2] 作花済夫, ゾルーゲル法の科学, アグネ承風社, 1988.
- [3] Zheng XQ, Feng M, Zhan HB (2013) J Mater Chem C 1:6759-6766
- [4] Aquino FT, Ferrari JL, Ribeiro SJL, Ferrier A, Goldner P, Goncalves RR (2013) Opt Mater 35:387-396
- [5] Wilke RHT, Johnson-Wilke RL, Cotroneo V, Davis WN, Reid PB, Schwartz DA, Trolier-McKinstry S (2013) Appl Optics 52:3412-3419
- [6] Zha YL, Waldmann M, Arnold CB (2013) Opt Mater Express 3:1259-1272
- [7] Habibi MH, Sheibani R (2013) J Ind Eng Chem 19:161-165
- [8] Jones JR (2013) Acta Biomater 9:4457-4486
- [9] Diba M, Goudouri OM, Tapia F, Boccacini AR (2014) Curr Opin Solid State Mat Sci 18:147-167
- [10] Rabiee SM, Nazparvar N, Azizian M, Vashae D, Tayebi L (2015) Ceram Int 41:7241-7254
- [11] Midha S, Kim TB, van den Bergh W, Lee PD, Jones JR, Mitchell CA (2013) Acta Biomater 9:9169-9182
- [12] Qu TJ, Liu XH (2013) J Mater Chem B 1:4764-4772
- [13] Yadav AK, Gautam C (2014) J Mater Sci-Mater Electron 25:5165-5187
- [14] Zha YL, Waldmann M, Arnold CB (2013) Opt Mater Express 3:1259-1272
- [15] Wang F, Xie Z, Zhang B, Liu Y, Yang WD, Liu CY (2014) Nanoscale 6:3818-3823
- [16] Vaiano, V, Sacco, O, Sannino, D, Ciambelli, P (2015) Appl Catal B-Environ 170:153-161
- [17] PhamTD, Lee BK (2014) Int J Environ Res Public Health 11:3271-3288
- [18] Guo YL, Sato W, Shoyama K, Nakamura E (2016) J Am Chem Soc 138:5410-5416
- [19] Mahadik DB, Lakshmi RV, Barshilia HC (2015) Sol Energy Mater Sol Cells 140:61-68