

ゾル・ゲル法で作る新しいガラス

愛知工業大学

野上 正行

New glasses prepared by the sol-gel process.

Masayuki Nogami

Aichi Institute of Technology

1. はじめに

金属アルコキシドの加水分解反応を用いたゾル・ゲル法によってガラスを作ろうとする試みは多い。その理由は、①融点が高いか、融体の結晶化速度が速いために溶融法ではガラスにならないものでもガラスを作ることができる。②高純度の原料を用いることができ、またゲルを加熱するための容器が不要であるので純度の高いガラスが作れる。③均一溶液中での化学反応を主体にしたプロセスであるので、均質性にすぐれたガラスが作れる。④分子設計に基づいたガラスの調製が可能である。⑤薄膜化や繊維化が容易である。などの点にあり、ここ数年の間に、従来の溶融法では得られなかった組成のガラス、多孔質ガラス、結晶化ガラス、有機物との複合体などが作られてきた。

ここでは新しい機能性を有したガラスを作るという観点から、筆者の研究室で扱ってきたガラスを中心に紹介する。

2. 多孔質ガラス

ゾル・ゲル法で得られたゲルは、数百 m^2/g の比表面積を有した多孔質である。ガラスを作るときには、加熱して無孔化しなければならないが、多孔質のまま、利用し得る性能を有していれば材料としての価値があろう。その一つとして耐アルカリ性にすぐれた ZrO_2 - SiO_2 系多孔質ガラスを作

った。加水分解した $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ と $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ との反応から複合金属アルコキシドを合成し、その後加水分解-重合反応によってゲルを作る。ゲルは 900°C 付近で無孔化するので、それより低い温度で加熱したものは多孔質ガラスになる。細孔容積と比表面積が、それぞれ、 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$, $500 \text{ m}^2/\text{g}$ ぐらいのものまで作ることができ、細孔半径は $10\sim 50 \text{ \AA}$ であった。ゾル・ゲル法では、 ZrO_2 を 50 モル%程度まで含ませることができ、その ZrO_2 含有量と耐アルカリ性との関係を Fig. 1 に示す。耐アルカリ性は 90°C 、 2 N-NaOH 溶液に浸し、 $0.01 \text{ mg}/\text{dm}^2$ のガラスが溶け出すのに要した時間で示してある。 ZrO_2 の量の増加とともに時間が

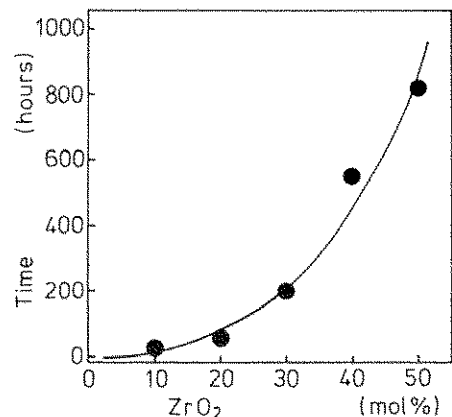


Fig. 1 ZrO_2 - SiO_2 系多孔質ガラスの耐アルカリ性

長くなり、すぐれた耐アルカリ性を示すことがわかる。

従来の多孔質ガラスはガラスの分相現象を利用して作られたシリカ組成のもので、アルカリに対する耐食性は全くない。耐アルカリ性の要求されるようなところでの利用が期待できる。またガラス製品などにコーティングして保護膜としての応用も可能である。

3. 結晶化ガラス

ゲルを高温で加熱すると結晶化するので、結晶化ガラスとして応用を図ることができる。

正方晶ジルコニアは高強度・高じん性セラミックスとして利用されている。ZrO₂-SiO₂系ガラスを900℃付近で加熱すると正方晶ジルコニアが析出してくる。この結晶は、加熱温度および時間の増加とともに大きくなるが、ある程度以上では単斜晶ジルコニアへ転移する。正方晶ジルコニアを析出した結晶化ガラスの破壊じん性値は結晶の量及び径の増大とともに高くなり、3ZrO₂・2SiO₂組成で約5MPa√mに達した。結晶化していないガラスでは、1MPa√m程度なので、かなり高くなっていることがわかる。Al₂O₃を加えたAl₂O₃-ZrO₂-SiO₂系ガラスについても、同様に、正方晶ジルコニアを析出した結晶化ガラスを作り、破壊じん性値を測定した。Fig. 2に、作製した結晶化ガラスのZrO₂及びAl₂O₃含有量と破壊じん性値との関係を示す。破壊じん性値はZrO₂含有量の多いものほど高く、また同時にAl₂O₃の添加の影響を強く受けるが、最高で9MPa√mもの高い値を示した。破壊じん性値が著しく高くなる要因の一つは、Al₂O₃を加えることでマトリックスの弾性率が上がるためだと考えられている。組成を選び、析出結晶を制御することでかなり高い破壊じん性値をもつものが得られる可能性がある。

これらの結晶化ガラスは塊状ゲルを加熱して作るのだから、粉末を焼結させて作るセラミックスより、かなり低い温度で製造できる利点もある。

4. 光応用ガラス

ゲル状態の高い反応性を利用した結晶化ガラスの作製の応用として、筆者らは最近、CdS微結晶

を含有したガラスを作った。CdO-SiO₂系多孔質ガラスを作り、その後H₂Sガスと反応させるとCdS結晶が生成する。この方法では、ガラス中で、Cdイオンが均質に分散しているので、非常に微細なCdS結晶が生成する。結晶の大きさは100Å以下であり、その大きさは作製条件を制御することで、かなり自由に制御することができる。また、その含有量を多くできることも、ゾル・ゲル法の大きな特徴の一つである。このようなガラスの光吸収スペクトルの一例をFig. 3に示す、微細な

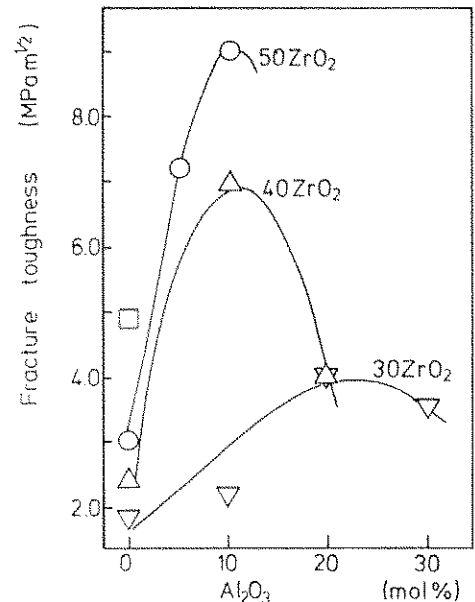
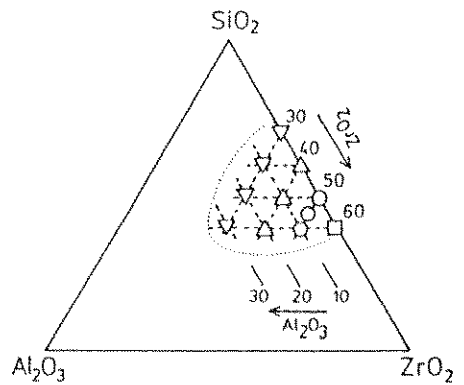


Fig. 2 Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂系結晶化ガラスの組成と破壊じん性値

CdS 結晶による量子サイズ効果によって吸収端波長が短波長側へシフトしている。微細な半導体結晶を含むガラスは、非線形光学材料の候補になっており、そのようなガラスもゾル・ゲル法で作製できるものとして興味あろう。

有機物との組合せについても注目すべき研究が行われている。溶液の調合段階で混合するので、分子レベルの混合・反応が可能であり、有機物のもっている機能と無機ガラスの強度や環境に対する安定性を持ち合わせた材料を創り出すことができよう。キニザリンやフタロシアニンはフォトホールバーニング(PHB)現象を示し、記録密度の非常に高い材料の候補である。牧島氏はこれと Si(OC₂H₅)₄ を反応させた後、加水分解してゲル体とした。シリカゲルの中に有機色素がモノマーの形で分散しており、レーザー照射によってシャープな PHB 効果を示すことを観測している。マトリックスが非晶質であるので、不均一幅を広くすることができる利点もあり、今後の展開が期待できる。

5. 中空ガラス球

ゲルを高温に加熱して、溶融と同時に発泡させることで中空ガラス球を作ることができる。ゾル・ゲル法で作ったゲルはすでに最終的なガラス構造を形成しているので、溶融するとしても、低温かつ短時間で操作を終えることができる。Na₂O

-CaO-B₂O₃-SiO₂ 系について、それぞれの金属アルコキシドから通常の方法でゲル粉末を作った。その際に、中空ガラス球の肉厚を変えるために発泡剤として尿素を加えることもある。ゲル粉末をたて型の炉内を通過させることで、中空ガラス球が得られる。炉は SiC を発熱体に用いた約 1 m 程度の長さで、中心部付近の最高温度は 1400~1500°C である。ゲル粉末の炉内通過時間も数秒に過ぎないが、真球度や肉厚の均一性にすぐれた中空球を作ることができている。Fig. 4 に中空ガラス球の写真を示す。このような方法で、直径が 50~2000 μm で、肉厚が 0.1~20 μm ぐらいの範囲の中空ガラス球が作られている。

以上の内容はゾル・ゲル法の一面を述べたに過ぎない。これらのほかに、IC 基板用シリカガラス、光ファイバーを含めた各種ガラス繊維およびガラス薄膜についても、他の多くの研究室ですぐれたものが作られている。これからも、さらに多くの材料が開発されていくものと期待できる。

〔筆者紹介〕



野上 正行(のがみ まさゆき)
1973 名古屋工業大学修士課程修了
大阪工業技術試験所以来、ゾル・ゲル法によるガラスの研究に従事
現在 愛知工業大学 応用化学科 助教授

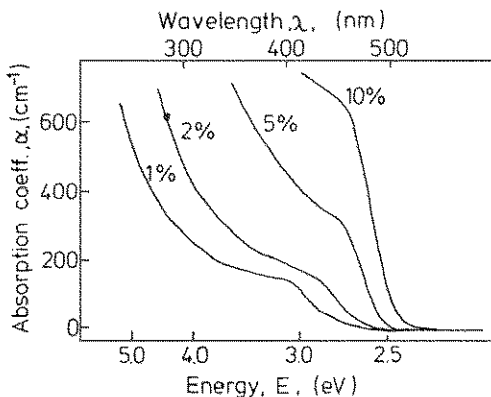


Fig. 3 CdS-SiO₂ 系ガラス(図中の数字は CdS 含有量の)の吸収スペクトル

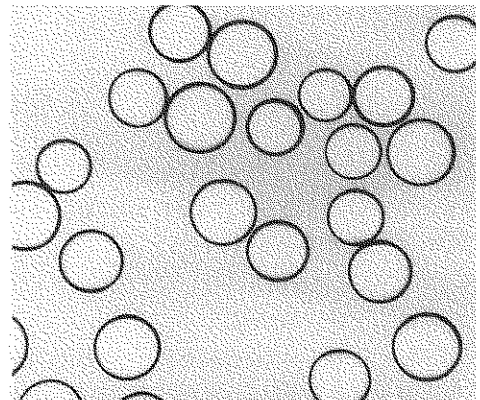


Fig. 4 中空ガラス球