

ゾルーゲル法で作られる重金属酸化物ガラス

三重大学工学部分子素材工学科

神谷 寛一・那須 弘行

Sol-Gel Preparation of Heavy Metal Oxide Glasses

Kanichi Kamiya and Hiroyuki Nasu

Department of Chemistry for Materials, Faculty of Engineering, Mie University

Abstract

Sol-gel method was applied to the preparation of glasses composed of heavy metal oxides. Monolithic and fiber glasses of the PbO-TiO_2 system, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ film glasses and $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$ glasses were successfully fabricated. Optical nonlinear susceptibility $\chi^{(3)}$ of above titanate glasses was very high as $10^{-12} \sim 10^{-11}$ esu. In the sol-gel-derived germanate glass, the fraction of 6-fold coordinated Ge ions was found to be much larger than in melt-derived glass, owing to low processing temperature involved in the method.

1. 緒 元

現在大規模に製造され、使用されているガラスは、クラーク数の大きな限られた種類の軽元素で構成されている。この限られた数の元素だけから実に多様で多機能のガラスが作られていることは、先達の何世紀にもわたる努力と創造性のたまものである。しかし、さらに新しいガラスの開発となると溶融法以外の製造法の確立と組成の軽元素以外への拡張がキーポイントとなると思われる。ここでは、溶融法に代わるものとしてゾルーゲル法を用いて作られる、重い元素の酸化物を多量に含むガラスについて述べる。では、このことはどんな点で興味がもたれるのか？

近年、光学非線形性の大きな物質がフォトニクス材料としての研究対象になっているが、耐候性、加工性、機械的性質などの観点から高屈

折率を持つ均一系ガラスも候補の一つになっている。重金属原子は軟らかい電子雲をもち、分極率が大きいガラスに大きい屈折率と非線形性をもたらす¹⁾。実際、 TeO_2 は広い組成範囲でガラスを形成し²⁾、 $\text{PbO-TiO}_2\text{-TeO}_2$ 系ガラスは2.3程度の大きな屈折率と光シャッター効果を示すほどに高い三次の光学非線形感受率 ($\chi^{(3)} = \sim 10^{-12}$ esu) をもつことがわかっている³⁾。しかし、 TeO_2 以外の重金属酸化物のガラス形成能は小さく、溶融法で重金属酸化物だけあるいはこれを多量に含有するガラスを作るとは極めて困難である。これは、融液の粘度が低く、冷却過程で容易に結晶化が起るためである。このような新規機能をもつガラスの作製に、溶融状態からの結晶化を回避できるゾルーゲル法を適用することができるとかが一つの興味となる。

既成の酸化物ガラスの中で、比較的重い原子、例えばGe、Ti、Nbなどは二種以上の配位状態を

採ることが明らかにされ、光学特性を初めとするガラスの物性設計においてカチオンの配位数制御は重要視されている。一般的には、原子やイオンは高い温度では低い配位数を取りやすい。そのため熔融法などの高温プロセスでは組成を選択することで配位数制御が行われている。このようなガラスをゾル-ゲル法で作製すれば、低温プロセスであることの利点が活かされて、熔融法の場合より高配位状態の原子が優勢になると期待される。これが重金属酸化物ガラスのゾル-ゲル法による作製の第二の興味である。

本稿では、第一の視点から PbO-TiO_2 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系ガラスを、そして第二の視点から、 $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$ ガラスをゾル-ゲル法で作製し光学特性の評価や構造解析を行った結果を述べる。

2. 重金属酸化物を含むチタン酸塩ガラスの作製と三次の光学非線形性の評価

熔融法で作られる $\text{MxOy-TiO}_2\text{-TeO}_2$ ガラスの三次の光学非線形感受率、 $\chi^{(3)}$ の評価研究を通じて、筆者ら³⁾は PbO 、 TiO_2 、 Bi_2O_3 、 Nb_2O_5 がガラスの $\chi^{(3)}$ へ大きな寄与を持つことを知った。そこで、 PbO-TiO_2 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系ガラスを作り、それらの $\chi^{(3)}$ を評価した。ガラス作製にはゾル-ゲル法を適用した。

2. 1 PbO-TiO_2 ガラス⁴⁾

酢酸鉛三水和物 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を5Torrの減圧下で120℃に加熱して脱水し、2-メトキシエタノールで希釈した $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ (TIP)をゆっくりと滴下し、充分攪拌した後120℃で2時間加熱した。この時、酢酸鉛とTIPの総量は、0.1モルとし、混合比は酸化物組成で $(100-x)\text{PbO} \cdot x\text{TiO}_2$ ($x = 60, 70, 80$ モル%)となるようにした。反応後、45℃で5torrの減圧下で溶媒と副生物を蒸留によって除去し Pb-Ti 錯アルコキシドを得た。この錯アルコキシドを0.4モルの無水エタノールで希釈し、所定量の水と0.2モルの無水エタノールの混合液を氷/水浴で冷却しながら、攪拌下でゆっくり滴下した。

最終的な溶液の組成はモル比でアルコキシド/ $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1/r/4$ ($r = 1.5$)である。ここで、 r は Pb-OAc 結合が加水分解しないのでTiに対するモル比として定めた。ゾルをポリプロピレン製のビーカーに移し、軽く蓋をして室内に放置した。いずれのゾルも4~5時間後にゲル化した。湿潤ゲルを、密封した状態で半日間室内に放置した後60℃で熟成し、その後RH = 40%、60℃の条件下で、蓋に穿った2mmφの小孔から揮発分を逃がすことによって乾燥させた(約1ヶ月)。

図1に TiO_2 含有量の異なるゲルのDTAおよびTG曲線を示す。この測定時の昇温速度は10℃/minである。重量減を伴う100℃付近の吸熱ピークおよび300℃付近の発熱ピークはそれぞれ水とアルコールの逸脱、および酢酸基の燃焼によるものであることがIR測定によって確認された。400℃以上の発熱ピークは結晶化によるものである。酢酸基の離脱と結晶化の間の温度領域で PbO-TiO_2 ガラス(厳密にはアモルファス)が得られることになる。これらの結果を踏まえて、大きなバルク体を作るための加熱スケジュールを定めた。つまり、加熱に際し、1℃/minの昇温速度ですら大きすぎてゲルは破碎されたので、まず、150℃まで0.1℃/minで昇温して、そこでいったん3時間保持して水やアルコールを除き、酢酸基が燃焼する250℃までを再び0.1℃/minで昇温して3時間保持した。それ以上の温度への加熱は1℃/minの速度で行った。図2に、500℃まで熱処理して得られた PbO-TiO_2 ガラス(厚さ、約1mm)を示す。いずれも淡黄色で、透明性は良好であるが、気孔率は10~20%であり、まだかなりポーラスであった。

以上のようにして作られたガラスの三次の光学非線形性を第三高調波発生(THG)法で評価した。図3に示したTHGメーカ-フリンジパターンから求めた $\chi^{(3)}$ の値と、エリブソメーター法で測定した633nmでの屈折率の関係を図4に示す。三つの組成とも $\chi^{(3)}$ は 10^{-12} esuのオー

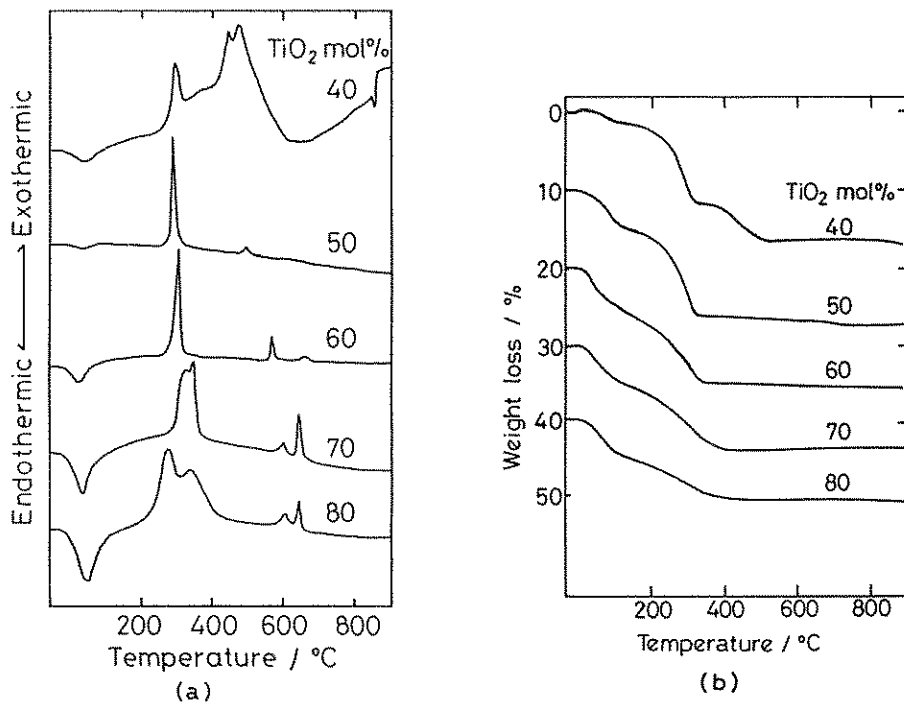


Fig.1 (a) DTA and (b) TG analysis data of the PbO-TiO₂ gels with different TiO₂ contents

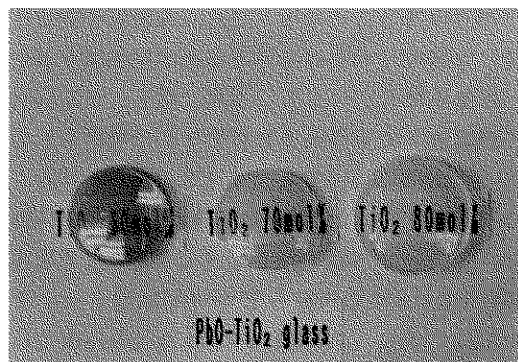


Fig.2 Photograph of the sol-gel-derived PbO-TiO₂ glasses

ダーであり、酸化物ガラスの中では最高の部類の非線形性を持つことがわかる。気孔がないと仮定したときの $\chi^{(3)}$ の値(図中の□印)はTeO₂系ガラスをも上回るので、このガラスをさらに緻密にすることが今後の課題である。

ゾル-ゲル法の利点の一つは得られる材料の形態制御の容易さにある。フォトンクス応用では膜やファイバー形状のものが重要であること

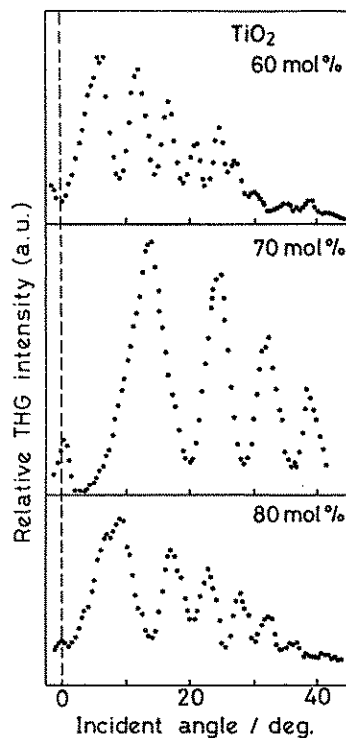


Fig.3 Maker fringe patterns of the PbO-TiO₂ glasses with different TiO₂ contents

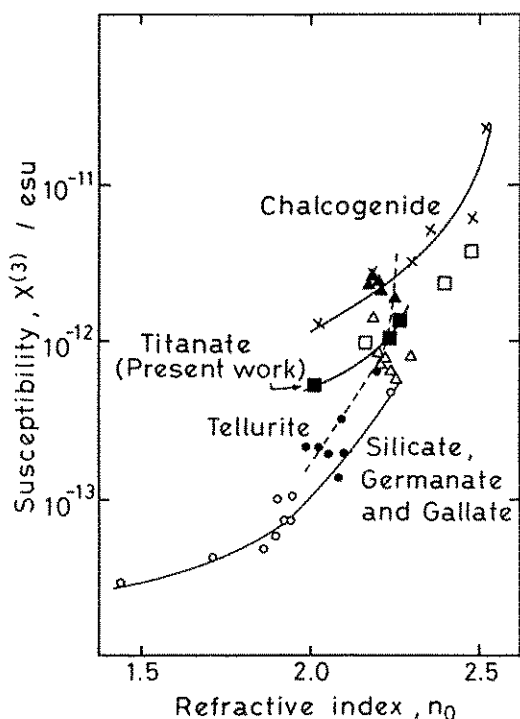


Fig. 4 Relationship between $\chi^{(3)}$ and refractive index for various glasses
 ■ : PbO-TiO₂ glasses, □ : corrected for porosity

から、PbO-TiO₂ガラスを膜や繊維にすることを試みた。膜は、ディップコーティング法で容易に作ることができるので、ここでは割愛し、50 PbO・50TiO₂組成の繊維についての結果³⁾を述べる。

出発原料のPb-Ti錯アルコキシドは、Pb(CH₃COO)₂・3H₂Oの脱水を最初から2-メトキシエタノール中で行ったことを除けば、バルク体を作製したときと同様の手順で合成された。しかし、酢酸鉛とTIPの反応時間を変化させ分子量が670~1200のアルコキシドオリゴマーを合成し、分子量がどのようにゾルの曳糸性やゲルの結晶化挙動に影響するかをも検討した。このようにして得られた錯アルコキシドをモル比で10倍量のエタノールで希釈し、攪拌しながら同量のエタノールで希釈した水を滴下してゾルを調製した。最終的な溶液の組成は、モル比でアルコキ

シド/H₂O/エタノール = 1/r/20 ($r = 0.1 \sim 1.4$) である。バルク作製時に比べアルコール量が多いのは、急速なゲル化を抑え、重合物を紡糸に都合の良い一次元的なものにするためである。加水分解・重合反応は60℃で進行させた。図5にゲル化直前(60~80分後)にゾルの曳糸性を調べた結果を示す。ゾルは、空気中の湿気だけで加水分解させた時($r = 0$)でも曳糸性を示すが、紡糸は r をある程度までは大きくする方が容易であった。しかし、水が多すぎるとゾルは曳糸性を示さずゲル化した。また、曳糸性を発現させるために添加する水の量は、錯アルコキシドを調製するための時間が長い(重合度が大きい)ほど減少した。これはオリゴマーが時間とともに線状よりも、むしろ三次元的に成長するためではないかと思われる。紡糸したゲル繊維の写真を図6に示す。

ゲル繊維は、熱処理するとアルコール、水および酢酸基を失ってガラス化し、より高い温度では結晶化したが、この熱変化過程で注意すべき二つの事実が見いだされた。一つは、重合度

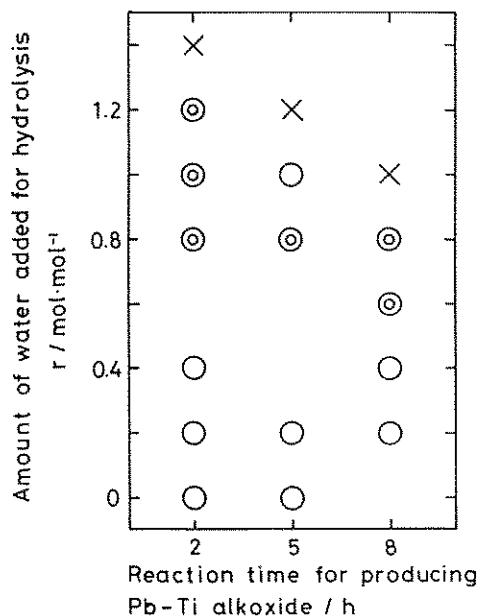


Fig. 5 Spinnability of Pb-Ti complex alkoxide solution;
 ⊙ : spinnable, ○ : less spinnable, × : not spinnable

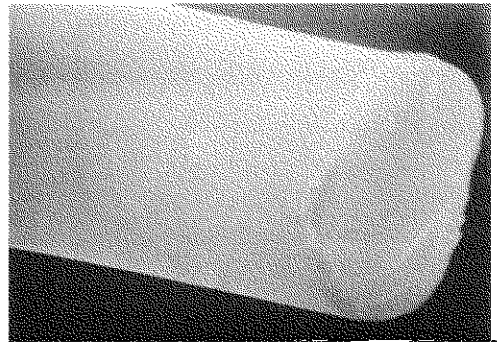
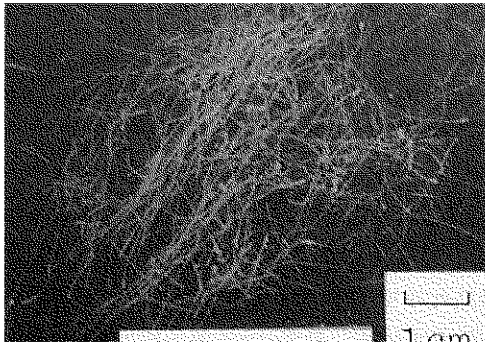


Table 1. Optical Properties of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ Films Heat-Treated at 500°C

Composition	$T_{633}/\%$	n_{633}	$lc/\mu\text{m}$	$\chi^{(2)}/\text{esu}$
$10\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 90\text{TiO}_2$	91	2.20	2.0	1.7×10^{-12}
$20\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 80\text{TiO}_2$	78	2.12	2.3	1.8×10^{-12}
$30\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 70\text{TiO}_2$	76	2.07	2.6	2.5×10^{-12}

T_{633} : transmittance at 633nm
lc : coherent length

酸塩異常として知られている。この現象は組成によるGeの配位数の変化によって説明されており、6配位のGeの割合は $20\text{R}_2\text{O}\cdot 80\text{GeO}_2$ （モル％）組成で最大25％になることが分かっている⁷¹。ここでは、同組成のガラスをゾル-ゲル法で作り、低い温度でガラスを作ると、高配位状態（6配位）のGeの割合が大きくなるかどうかを調べた。

ガラスの原料には $\text{Ge}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ と NaOCH_3 を用いた。表記の酸化物組成に対応するアルコキシド混合物を無水エタノールで希釈し、それにエタノール、水およびHClから成る溶液を氷/水冷下で攪拌しながらゆっくり滴下した。最終的な溶液の組成は、アルコキシド/ H_2O /エタノール/HCl = 1/2/20/0.005（モル比）である。この溶液を密封し、室内に放置した。ゾルは2日後にゲル化した。湿潤ゲルを 60°C のオーブン中で乾燥させた後 400°C まで $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱してガラスに変換した。この熱処理温度は、揮発分が除かれもはや重量減がなくなる温度と結晶化温度のほぼ中間の温度である。焼成物はアモルファスであり、また原子吸光法で求めた Na_2O 含有量は21.8mol％で、小片について求めた密度は $4.5\pm 0.1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ であった。このガラスの構造をIR、X線動径分布解析、EXAFS解析法によって調べた。

図8にゲルガラスのIRスペクトルを溶融ガラスと比較して示す。 800cm^{-1} 付近のピークはGe-O-Ge伸縮振動によるものである。ゲルガラスのピークは溶融ガラスより低波数側にある。 GeO_4 および GeO_6 多面体におけるGe-O-Ge伸縮振動のピークはそれぞれ 875 と 700cm^{-1} にあるこ

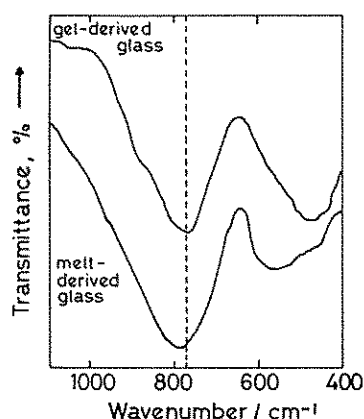


Fig. 8 IR spectra of the sol-gel-derived and melt-derived $20\text{Na}_2\text{O}\cdot 80\text{GeO}_2$ glasses

とを考慮すると、ゲルガラスの方が多くの6配位Geを含んでいると考えられる。 875cm^{-1} ピークからのシフト量から経験式⁷¹を用いて求められる6配位Geの割合は35％であった。

図9にゲルガラスと溶融ガラスのX線動径分布曲線を示す。2Å付近のピークがGe-O対によるものであり、このピーク面積からK近似法で見積もったGeの配位数は5.36であった。配位数から経験式⁷¹を用いて求められる6配位Geの割合は40％であり、溶融ガラスの値（25％）よりかなり大きい。図10には、EXAFS法によって求めたゲルガラスの動径分布曲線を示す。第一ピークだけを逆フーリエ変換したEXAFS曲線にフィッティングする方法で求めた配位数は表2に示すように4.9であり6配位Geの割合は45％であった。

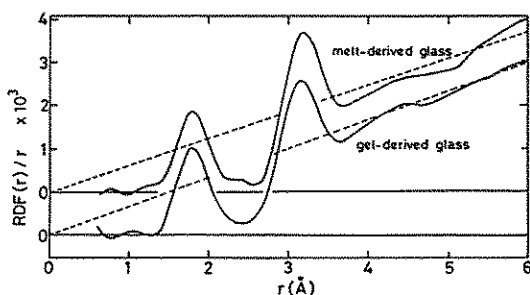


Fig. 9 X-ray radial distribution function curves of the sol-gel-derived and melt-derived $20\text{Na}_2\text{O}\cdot 80\text{GeO}_2$ glasses

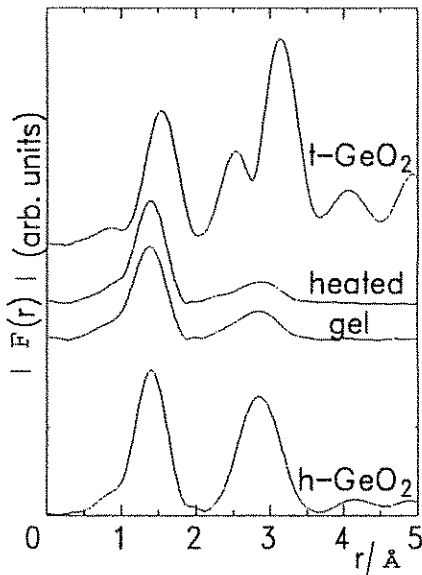


Fig.10 Fourier transform of the sol-gel-derived 20Na₂O·80GeO₂ glass (by EXAFS method)

Table 2. Results of EXAFS Analyses of the sol-gel-derived 20Na₂O·80GeO₂ glass (Double Shell Fitting)

Ge-O distances /Å		Debye Waller Parameter		CN	Content of GeO ₄ /%
r ₁	r ₂	σ ₁	σ ₂		
1.75	1.87	0.047	0.096	4.9	45

CN : coordination number

以上のようにIR、X線解析、EXAFS解析のいずれもがゲルガラスの6配位のGeの割合は熔融ガラスに比べて大きいことを示している。構造のちがいはガラスの結晶化過程からも支持された。すなわち、熔融ガラスからは、6配位Geの割合が25%であるバデアイト型のNa₂Ge₄O₉が主相として析出したのに対して、ゲルガラスからは、GeO₄が稜を共有したGe₄O₁₃グループを骨格とし6配位Geの割合が44%であるNa₄Ge₉O₂₀結晶が主相として析出した。

4. 結言

熔融法では作ることができない重金属酸化物から成るガラス(PbO-TiO₂、Bi₂O₃-TiO₂)をゾル-ゲル法で調製することができた。これらのガラスは歪みやすい電子雲を持つ原子を含むため、三次の光学非線形感受率 $\chi^{(3)}$ は $10^{-12} \sim 10^{-11}$ esuと高い値であった。また、Geのように配位数が環境によって変化する原子を含むガラスをゾル-ゲル法で作ると、高配位状態のカチオンが熔融法に比べて優勢であった。これらのことはゾル-ゲル法が新規な組成のものだけでなく、新規な配位環境を持つ金属原子を含むガラスを作るのにも有用であることを示すものである。

最後に、 $\chi^{(3)}$ の測定に便宜をはかって頂いた京都大学化学研究所の作花先生(現福井工大)と横尾先生に深く感謝いたします。

文 献

- 1) E.M. Vogel and Y. Silberberg, New Glass, 9, 11(1994)
- 2) S.H. Kim, T. Yoko and S. Sakka, J. Am. Ceram. Soc., 76, 865(1993)
- 3) H. Nasu, T. Uchigaki, K. Kamiya, H. Kanbara and K. Kubodera, Jpn. J. Appl. Phys., 31, 3899(1992); H. Nasu, J. Matsuoka and K. Kamiya, J. Non-Crystalline Solids, 178, 23(1994)
- 4) Y. Katagiri, H. Nasu, J. Matsuoka and K. Kamiya, J. Am. Ceram. Soc., 77, 673 (1994)
- 5) K. Kamiya, H. Nasu, H. Honda and Y. Katagiri, Ceram. Trans. (Ceramic Powder Science IV) 22, 497(1991)
- 6) K. Kamiya, M. Tatsumi, H. Nasu and J. Matsuoka, J. Ceram. Soc. Jpn., 101, 1201 (1994)
- 7) S. Sakka and K. Kamiya, J. Non-Crystalline Solids, 49, 103(1982)