

# チタノリン酸塩ガラスの開発と応用

三重大学大学院工学研究科分子素材工学専攻 助教 工学博士

橋本 忠 範

## Development and Application of Titanophosphate Glasses

Tadanori, Hashimoto

Division of Chemistry for Materials, Graduate School of Engineering, Mie University

### 1. はじめに

チタノリン酸塩ガラスをインターネットで検索するとほぼ100%筆者らの関連サイトにリンクされている。今はマイナーなこのガラスも1960年代は電気伝導性材料として、1970年代は結晶化させて低熱膨張材料あるいはイオン伝導性材料として研究が盛んに行われていた。30年ほどの空白の期間をへて、筆者らはこのガラスを用いて鉛やヒ素を含まない環境にやさしい軽量・高屈折率の光学ガラスの開発に成功している<sup>1)</sup>。さらに、このガラスの光触媒機能性と光誘起親水性を確認しており、このガラスが世界初のコーティングフリーのセルフクリーニングガラスであることを見いだしている<sup>2),3)</sup>。本稿では、チタノリン酸塩ガラスのエコガラスならびにセルフクリーニングガラスへの応用について解説する。

### 2. エコガラスとは

2006年からエコガラスという用語に、二つの意味が存在することになった。一つは、光学ガラスの世界で元々使われていた環境対策光学ガラス (eco-optical glass) のことである。もう一つは、2006年から板硝子協会が使用し始めたエコガラス (ecoglass) である。ここでの定義は「住宅性能表示制度」の温熱環境性能で最高位の評価を得られるガラスのことである。つまり「レースのカーテンだけで、次世代省エネ基準を満たすことができるLow-E複層ガラス」のことである。(詳しくは<http://www.ecoglass.jp/>を御覧頂きたい。) これ以降、本稿で扱うエコガラスは前者の意味で用いている。

経済産業省は2006年夏から、主要な家電製品の素材や部品に使われている物質名の表示を電機メーカーに対して義務づける方針を決めた。表示によってメーカーが製品作りの段階からリサイクルしやすい素材を採用し、設計することも期待している。電気製品の原材料の表示義務は、EUや中国などでも検討が進んでいる。製品の物質規制では、EUが鉛などの特定有害物質について一部の電気製品での使用禁止を求めるWEEE&RoHS指令を策定し、2006

〒514-8507 三重県津市栗真町屋町 1577

TEL 059-231-9436

FAX 059-231-9436

E-mail: hasimoto@chem.mie-u.ac.jp

年7月から適用している。これにより、たとえ特性が優れていても鉛などの特定有害物質を含む光学ガラスは、事実上販売できなくなる。このような事態に対応するために、各光学ガラスメーカーは、従来の約100種類の光学ガラスの代替ガラスとしてPbOやAs<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含まないエコガラスを開発してきた<sup>4)~6)</sup>。現在のエコガラスは、おおむね既存のガラスの特性を満足できているが、非エコガラスでしか満たせない性能もあり、現在でも非エコガラスの生産が行われている。このようにエコガラスの研究を続ける必要性があり、我々が、チタノリン酸塩ガラスをエコガラスの対象として研究してきた結果を以下に記す。

### 3. エコガラスとしてのチタノリン酸塩ガラス

これまでに我々は高屈折率・高非線形光学感受率を有するガラスの開発を行ってきた。高屈折率が要求される場合にPbOの代替成分としてTiO<sub>2</sub>を使うことは光学ガラスの設計では常識である。実際に鉛クリスタルガラスの代替品としてチタンクリスタルガラス<sup>5)</sup>というものが製品化されている。しかし、TiO<sub>2</sub>成分の添加は紫外光領域から可視光領域での透過率を低下

させたり、失透傾向を強めガラスの作製を困難にしたりするので、あえて多量のTiO<sub>2</sub>を添加しないのが普通である。しかし、社団法人ニューガラスフォーラムが監修しているガラスの国際ガラスデータベースINTERGLADを使用して、TiO<sub>2</sub>を多量に含むガラスを検索したところTiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>という非常にシンプルなガラスが存在することが分かった。(光栄なことに現時点では、我々のデータも掲載されている。)このガラスは、我々がエコガラスとして開発した無色透明なチタノリン酸塩ガラス<sup>1)~3)</sup>の前駆体ガラスであるTi<sup>3+</sup>を含むチタノリン酸塩ガラスであり、古くから電気伝導性ガラスとして知られている。電気伝導性の起源となるTi<sup>3+</sup>の存在は可視光透過性を低下させるために(図1左上の光吸収スペクトル・右上の写真)、光学応用には適さないことが容易に想像できる。着色の起源であるTi<sup>3+</sup>はガラス溶融時にできることが分かっていたので、溶融時にTi<sup>3+</sup>を減らすことを試みた。Ti<sup>3+</sup>を減らすことはできたが完全には無色にできなかった。溶融温度が高すぎるためにTi<sup>3+</sup>を完全には酸化できないことが分かったので、ガラスを一旦作製した後、結晶化しない程度の温度で空気中長時間(典型的には数日)の熱処理をしたところ無色透明なガラス

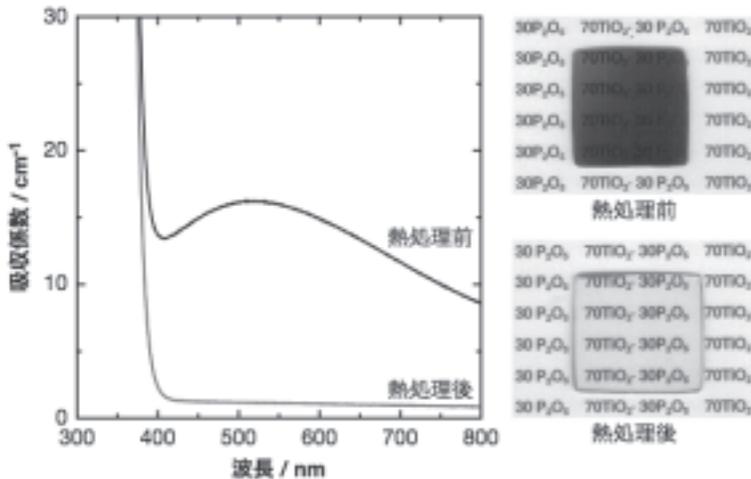


図1 無色化するための熱処理前後のチタノリン酸塩ガラス (70 TiO<sub>2</sub>・30 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) の光吸収スペクトル (左) と写真 (右)

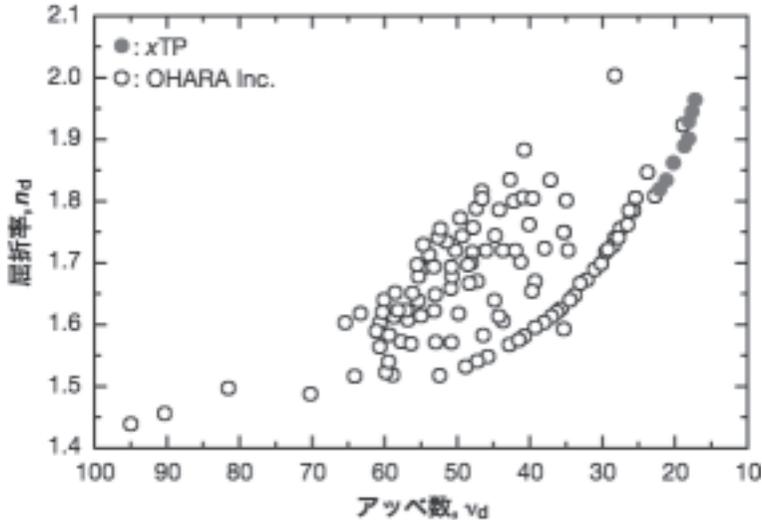


図2 チタノリン酸塩ガラス ( $x\text{TiO}_2 \cdot (100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ) の屈折率 ( $n_d$ ) とアッペ数 ( $v_d$ ) の関係

を得ることができた (図1 左下の光吸収スペクトル・右下の写真)。このガラスを開発した当初は、組成によっては1mm厚程度のガラスを無色にできないこともあったが、第三成分 ( $\text{K}_2\text{O}$  や  $\text{SnO}_2$ ) の添加で無色化に要する熱処理時間を劇的に短くすることに成功している。

図2に二成分チタノリン酸塩ガラスの屈折率 ( $n_d$ ) とアッペ数 ( $v_d$ ) の関係 (アッペダイヤグラム) を市販のエコガラスのデータ (<http://www.ohara-inc.co.jp/>) と併せて示す。一般に、高屈折率のものは低アッペ数 (高分散) を示す。市販のエコガラスと比較してチタノリン酸塩ガラス (図中の●) は高い屈折率 ( $n_d = 1.8\text{--}2.0$ ) と低いアッペ数 ( $v_d = 17\text{--}22$ ) を示すことが分かった。 $\text{TiO}_2$  含有量が74 mol%の時、最高で  $n_d = 1.96$  という高い屈折率が得られている。

種々のチタノリン酸塩ガラスの物性 (密度・ガラス転移温度・屈折率・アッペ数) を表1に示す。市販の高屈折率エコガラスの一般的な特徴として  $\text{PbO}$  を使わないことで軽量化される傾向にはあるが、市販の高屈折率エコガラスの密度は  $5\text{ gcm}^{-3}$  を越えることもある。これに対してチタノリン酸塩ガラスは、高い屈折率を持

ちながら  $3\text{ gcm}^{-3}$  程度の低密度化を実現していることは特筆に値する。さらに市販のエコガラスの課題として着色度が悪い (色が付いている) という問題があるが<sup>3)</sup>、チタノリン酸塩ガラスの着色度は良好である (例えば74 TPの着色度は43/39)。

エコガラスの最も重要な利用分野として小型非球面レンズが挙げられる。小型非球面レンズ用モールドプレスガラスとして使うためには  $600^\circ\text{C}$  以下のガラス転移温度 ( $T_g$ ) を持つ必要がある。エコガラスは非エコガラスに対して  $100\text{--}150^\circ\text{C}$  高いガラス転移温度を持つことが知られているが<sup>4)</sup>、二成分チタノリン酸塩ガラスも比較的高い  $T_g$  (約  $640^\circ\text{C}$ ) を示すものしか得られていない。高屈折率モールドプレス用ガラスでニーズの多いのが  $n_d = 1.88, v_d = 40$  と  $n_d = 1.85, v_d = 24$  である<sup>7)</sup>。また、高屈折高分散 ( $n_d \geq 1.8, v_d \leq 25$ )・高屈折低分散 ( $n_d \geq 1.76, v_d \geq 49$ ) ガラスの開発の要望もある<sup>8)</sup>。チタノリン酸塩ガラスの特徴は高屈折高分散なので、 $600^\circ\text{C}$  以下の  $T_g$  と  $1.8$  以上の  $n_d$  を持つガラスのラインナップの充実を当面の目標にしている。そのために、低融性化に効果が期待できる成分の中で高屈折率を維持できる可能性のあ

表1 種々のチタノリン酸塩ガラスの物性

サンプル	密度, $\rho$ / $\text{gcm}^{-3}$	ガラス転移温度, $T_g$ / $^{\circ}\text{C}$	屈折率, $n_d$	アッベ数, $\nu_d$
60TP	2.83	648	1.819	22.09
62TP	2.85	647	1.834	21.15
64TP	2.86	644	1.862	20.21
66TP	2.89	643	1.889	18.67
68TP	2.92	640	1.901	18.10
70TP	2.92	635	1.929	18.08
72TP	3.00	632	1.940	17.64
74TP	3.03	630	1.964	17.29
12K50TP	2.82	707	1.750	23.88
13K50TP	2.82	705	1.755	22.81
14K50TP	2.82	698	1.756	22.17
14K60TP	2.92	642	1.827	20.06
10Zn60TP	3.09	605	1.879	19.33
12Zn60TP	3.15	595	1.903	19.56
14Zn60TP	3.24	580	1.930	19.15
6 La60TP	3.16	666	1.869	23.62
7 Li7Zn50TP	2.89	585	1.790	22.14
8 Li8Zn50TP	2.94	579	1.800	21.92
9 Li9Zn50TP	3.01	564	1.810	21.59
7 Li7Zn60TP	3.12	570	1.894	19.02

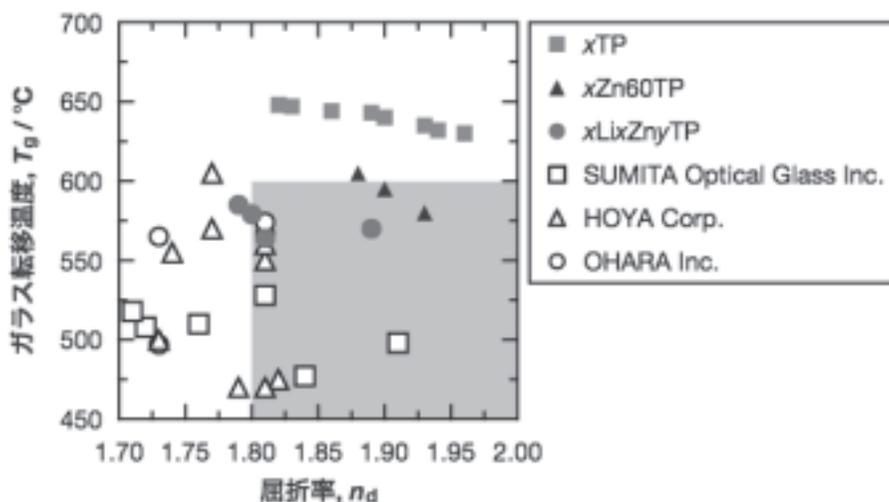


図3 低融性高屈折率チタノリン酸塩ガラス ( $x\text{ZnO} \cdot 60\text{TiO}_2 \cdot (40-x)\text{P}_2\text{O}_5$  および  $x\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{ZnO} \cdot y\text{TiO}_2 \cdot (100-2x-y)\text{P}_2\text{O}_5$ ) のガラス転移温度 ( $T_g$ ) と屈折率 ( $n_d$ ) の関係

る成分として ZnO (あるいは  $\text{Li}_2\text{O}$  と ZnO) を添加した。低融性高屈折率チタノリン酸塩ガラスのガラス転移温度 ( $T_g$ ) と屈折率 ( $n_d$ ) の関係を図3に示す。

$\text{Li}_2\text{O}$ -ZnO- $\text{TiO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  ガラスは、高屈折高分散 ( $n_d = 1.81, \nu_d = 21.6$ ) を維持しつつチタノ

リン酸塩ガラスの中で、最も低い  $T_g$  ( $560^{\circ}\text{C}$ ) を示した。また、ZnO- $\text{TiO}_2$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  ガラスは  $600^{\circ}\text{C}$  より低い  $T_g$  を持つチタノリン酸塩ガラスの中で最も高い屈折率 ( $n_d = 1.93, \nu_d = 19.2, T_g = 580^{\circ}\text{C}$ ) を示した。 $\text{Li}_2\text{O}$  や ZnO を含むチタノリン酸塩ガラスは、高屈折高分散のモールド

プレス用エコガラスとして期待できる。

#### 4. セルフクリーニングガラス

光触媒ガラスの一つであるセルフクリーニングガラスは、自分できれいになるガラスあるいは汚れにくいガラスであり、窓の清掃作業などのメンテナンス費用を抑えることができるだけでなく、ヒートアイランド対策用の建材用ガラスとしても注目されている。実用化されているものとして、日本板硝子(株)のクリアテクト<sup>®</sup>、旭硝子(株)のビューテック<sup>®</sup>、セントラル硝子(株)のファインセルフ、(株)PPG-CIのSunClean<sup>™</sup>などが挙げられる。特に有名なのは愛知県常滑市沖合の中部国際空港のターミナルビル(20,000 m<sup>2</sup>)のクリアテクト<sup>®</sup>であろう。また、最近の自動車の半数以上のバックミラーにはこのセルフクリーニングガラスが採用されている。このセルフクリーニングガラスは、TiO<sub>2</sub>あるいはその複合体をコーティングしたガラスであり、TiO<sub>2</sub>の光触媒活性と光誘起親水性の両方の性質を利用している。

既存のセルフクリーニングガラスは、外観の良さ(高い可視光透過性)が要求されるので、比較的緻密なTiO<sub>2</sub>膜が形成され、結果的に表面積がかなり低下しているため粉末に対するデータから期待されるほど光触媒活性は高くはない。アモルファスのTiO<sub>2</sub>微粒子や膜が光触媒活性を示すという報告<sup>9)~11)</sup>があるが、予想される通りアモルファスのTiO<sub>2</sub>の光触媒活性は低く、結晶との比較対照にすぎない。溶融法で作製したガラスが光触媒材料として開発されていないのは当然のことと思える。

TiO<sub>2</sub>のもう一つの重要な性質として光誘起親水性が挙げられる。この重要な性質の発見のお陰でセルフクリーニングという新しい研究分野と市場が確立されたのはいうまでもない。アモルファスTiO<sub>2</sub>の光誘起親水性に関する研究<sup>12)~14)</sup>も行われており、光触媒活性と異なりアモルファスでもかなり優れた性能を示す。その一方でアモルファスTiO<sub>2</sub>には光誘起親水性が

ないという報告もあり<sup>15)</sup>、アモルファスまたはヤガラスのセルフクリーニング応用などは論外のものであり、我々の開発したセルフクリーニングガラスの市民権はまだ得られていないようである。

#### 5. セルフクリーニングガラスとしてのチタノリン酸塩ガラス

一般に、セルフクリーニングガラスの場合、光触媒活性より光誘起親水性の方が重要視されている。したがって我々はアモルファスTiO<sub>2</sub>もセルフクリーニング材料としても利用できると考えてきた。しかし、常識的にはアモルファスのTiO<sub>2</sub>が長期間安定で存在するとは考えにくい。しかも、アモルファスTiO<sub>2</sub>薄膜を使用する理由は特になく思われる。

市販のセルフクリーニングガラスがガラス表面に光触媒層をコーティングしたものであることを考えるとTiO<sub>2</sub>ガラスができればコーティングフリーのセルフクリーニングガラスとなり得る。しかし、よく知られているように通常の溶融法ではTiO<sub>2</sub>ガラスはできないので、我々がエコガラスとして開発したTi<sup>3+</sup>を含まないTiO<sub>2</sub>高含有ガラスであるTiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスがガラス自身によるセルフクリーニング特性を示せば多くのメリット<sup>3)</sup>があるため非常に魅力的な材料になり得ると考え以下の検討を行った。

セルフクリーニング特性の評価を行うに当たって、チタノリン酸塩ガラスの光触媒活性は低いと予測されたので通常の評価に用いられる照度(1 mW cm<sup>-2</sup>)よりあえて強い照度(8 mW cm<sup>-2</sup>)を用いた。結論から先に述べると、チタノリン酸塩ガラスには光触媒活性と光誘起親水性があった<sup>2),3)</sup>。高い活性を示した訳ではないが、市販のセルフクリーニングガラスに匹敵するようなデータ(Ag析出チタノリン酸塩ガラス)も得られている。また、WO<sub>3</sub>を添加したチタノリン酸塩ガラスが、通常照度(1 mW cm<sup>-2</sup>)でも光誘起親水化することを見いだしている<sup>16)</sup>(図4)。当たり前かもしれないがチタ

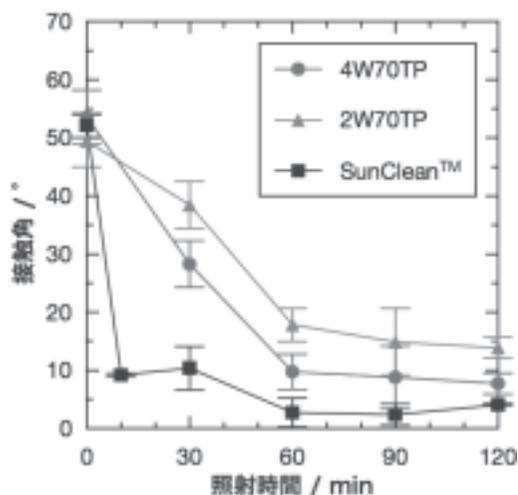


図4 Xe ランプ照射時間に伴うチタノリン酸塩ガラス ( $x\text{WO}_3 \cdot 70\text{TiO}_2 \cdot (30-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ) の水に対する接触角の変化 ( $1\text{ mW cm}^{-2}$ )

ノリン酸塩ガラスを表面結晶化させると活性はさらに高くなる<sup>17)</sup> (活性を示す結晶を析出させかつ高透過性を維持するのは容易なことではないが)。この表面結晶化は通常のアニールプロセス中に可能なので、いわゆるコーティングプロセスが不要であることやコーティング膜と下地となるガラスとの間の高い密着性は既存のセルフクリーニングガラスとの差別化を図る上で重要なポイントとなる。

最近になって、チタノリン酸塩ガラスのセルフクリーニング特性が作製直後から備わっている訳ではないことが分かってきた。すなわち、 $\text{Ti}^{3+}$ を含むガラスを熱処理する間にガラス表面が $\text{TiO}_2$ リッチな組成になる。そしてこのような表面層を形成できた場合に光誘起親水化が発現するようである。このような $\text{TiO}_2$ リッチなアモルファス層が $500^\circ\text{C}$ 程度の加熱(アモルファス $\text{TiO}_2$ 薄膜なら結晶化するような温度)に対しても極めて安定であることは、実用化を考えた時の重要なポイントなり得る。

## 6. おわりに

最近、高屈折率モールドプレス用のガラス(K-PSFn 214)が住田光学ガラスから発表

された。その名の通り  $n_d=2.14$  でありながらモールドプレス可能なガラス ( $T_g=425^\circ\text{C}$ ) である。(株)OHARAのガラス ( $nd\ 2.1$ )  $n_d=2.10$  を超えていて、量産可能な点でも優れている。この開発競争にどれくらい食い下がるか頭を悩ませながら日々チタノリン酸塩ガラスと学生を眺めている。チタノリン酸塩ガラスのエコガラスとしての研究を始めてから、セルフクリーニングガラスとしての可能性が広がり、現在また新たな分野への利用を始めており、このガラスの奥深さに感謝の日々である。

## 参考文献

- 1) T. Hashimoto, S. Nijima, H. Nasu and K. Kamiya, J. Ceram. Soc. Japan, Suppl., 112, S 1193-S 1199 (2004).
- 2) T. Hashimoto, H. Nasu and K. Kamiya, J. Am. Ceram. Soc., 89, 2521-2527 (2006).
- 3) 橋本忠範, “機能的ガラス・ナノガラスの最新技術”, エヌ・ティー・エス, 291-303 (2006).
- 4) 石橋和史, O plus E, 24, 1116-1119 (2002).
- 5) 寺井良平, マテリアルインテグレーション, 17, 51-55 (2004).
- 6) 寺井良平, マテリアルインテグレーション, 17, 55-61 (2004).
- 7) 中原宗雄, セラミックス, 38, 852-856 (2003).
- 8) 林和孝, 藤原康裕, 郷学禄, 広田慎一郎, The 14 th Meeting on Glasses for Photonics 講演要旨集, 1-2 (2004).
- 9) R. S. Davidson, C. L. Morrison and J. Abraham, J. Photochem., 24, 27-35 (1984).
- 10) S. C. Jung and N. Imaishi, Korean J. Chem. Eng., 18, 867-872 (2001).
- 11) G. A. Epling and C. Lin, Chemosphere, 46, 561-570 (2002).
- 12) M. Nakamura, D. Korzec, T. Aoki, J. Engemann and Y. Hatanaka, Appl. Surf. Sci., 175-176, 697-702 (2001).
- 13) Y. Gao, Y. Masuda and K. Koumoto, Langmuir, 20, 3188-3194 (2004).
- 14) S. Karuppuchamy and J. M. Jeong, Mater. Chem. Phys., 93, 251-254 (2005).
- 15) 河原哲郎, 安崎利明, NEW GLASS, 21, 35-40 (2006).
- 16) 辻和宏, 橋本忠範, 那須弘行, 石原篤, 第47回ガラスおよびフォトンクス材料討論会講演要旨集, 124-125 (2006).
- 17) 泉公洋, 橋本忠範, 那須弘行, 石原篤, 第47回ガラスおよびフォトンクス材料討論会講演要旨集, 36-37 (2006).