

ゾル-ゲル法によるガラス作製上の問題点

日本板硝子(株)中央研究所研究開発グループ 水野俊明

1. 緒言

近年、金属アルコレートの加水分解、脱水縮合により、ゲルを得、これを乾燥、焼結してガラスを作製する、いわゆるゾル-ゲル法が注目を集めている¹⁻⁴⁾

この方法は多くの利点があるものの、商業ベースで製造を行うためには、克服すべき問題点が多数ある。ここでは、これらの諸問題について解説を試みる。ゾル-ゲル法によるガラス作製に関しては優れた成書^{5,6)}があるので、それらを参考にされたい。

なお、ここで取り上げるガラスとは、体積が数 mm^3 以上の、バルク状のガラスを示す。

2. 解決すべき問題点

ゾル-ゲル法によるガラスの作製は、通常の熔融法に比較して、その歴史が浅く、系統的な研究報告が少ない。従って、解明されていない点が非常に多く、その問題点も枚挙にいとまがない。

敢えて筆者らが重要と考える問題点を挙げるとすると、

- ① 均一な多成分ゲルの作製
- ② 乾燥中のクラックの抑制
- ③ 完全な焼結条件

の三点に絞られる。

①と③の問題点に関しては比較的早くから研究者の関心事であったため、解明されていない詳細な点が残っているものの、開発の方向は既に示されている⁷⁻¹²⁾と判断できる。

しかしながら、②の点は十分な議論が少なく、理論的な裏付けがほとんどないまま研究が進められている感がある。この問題はゾル-ゲル法の最も根本的な点であり、本稿で詳細に説明する。

3. 乾燥中のクラックの発生機構

ゲル化後、乾燥のために多量の水分やアルコールを蒸発させなければならない。この時、クラックが発生しやすく、モノリス（最初の形状を保っている）として乾燥することは、サンプルが大きくなればなるほど、困難さが急増する。

クラックは、ゲルが液体に覆われている状態（乾燥が始まっていない時）では起こらず、乾燥が進み、乾燥面（気-液界面）がゲル中に入った時に起こり得る¹³⁾。即ち、図1に示したように、ゲル細孔中に気-液界面があるとメニスカスを生じ、それに伴って毛細管力が発生する。この毛細管力は次のように示される¹⁴⁾。

$$\Delta P = (2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta) / r \quad (1)$$

ここで、 ΔP は発生する毛細管力、 γ はゲル細孔を満たしている液体の表面張力、 θ は液体とゲルの濡れの角度、そして r は細孔半径である。通常、 $\cos \theta$ は1に近い値を取る所以、この毛細管力は正となり、細孔の壁を引き寄せる方向に働く。その結果として、ゲルの弱い部分でクラックが発生することになる。

定性的に考えると、式(1)で計算される毛細管

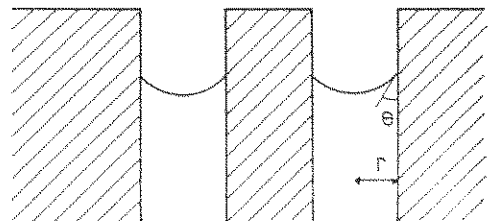


図1 ゲルの概念図

力がゲルの強度を上回るとクラックが発生し、逆に、ゲルがこの毛細管力に打ち勝つほど強ければ、モノリスとして乾燥できるといえる。

4. クラック抑制策

上記の考え方からすると、乾燥中のクラックを避けるための基本的アイデアは、

- ① 毛細管力を減少させる
- ② ゲルの強度を上げる

のいずれか（あるいはその両方）を実現できればよい。以下にこれまでに提案されている具体的方策を解説する。

4.1 毛細管力の低減策

式(1)から考えると、毛細管力を減少させるためには、単純に、

- ① ゲル細孔径を大きくする
- ② 液体の表面張力を減少させる
- ③ ゲルと液体の濡れ性を悪くする

ことが考えつく。

ゲルの細孔径を任意にコントロールできる技術が現在では確立されていないが、ゾル液のpHを変えることあるいはゲル化温度を上げることである程度は可能である¹⁴⁻¹⁶⁾。その例を表1と図2に示す。しかしながら、これらの技術で制御できる細孔径の範囲はかなり狭く、毛細管力低下にたいする効果はさほど期待できない。細孔径をコントロールする技術は、むしろゲルの焼結性を向上させるのに有効である。今後、何らかの方法でこの技術の確立が望まれる。

ゲルの細孔を満たしている液体は、通常、アルコールと水の混合であるので、その表面張力は、混合比にも依存するが、数十 dyne/cm 程度である。

図3は各種のかさ比重を持った乾燥ゲルを、表

表1. ゲル調製時の触媒と乾燥ゲルの性質の関係

触 媒	かさ比重	細孔分布(A)
酸	1.8	20~70
	1.24	47~62
	1.05	
塩 基	0.98~1.46	20~80
	0.8	
	0.468	110~145

面張力の異なる液体に浸漬した場合にクラックが発生するかどうかを調べた結果¹⁰⁾である。明らかに液体の表面張力を下げていくとクラックが発生しにくくなることがわかる。この結果からも、ゲル細孔中の液体の表面張力を低下させれば乾燥中にクラックが発生することが少なくなることが推察される。しかし、この方法でも、液体の表面張力を極端に低下させることは事実上不可能であるため、毛細管力の低下には限界がある。

ゲル表面は多数の水酸基が存在するため、一般的に親水性と考えられる。ゲル表面と液体の濡れ性を悪くする方策が具体的に示されていないので、その可能性は計り知れない。しかし、上記三方策のうち唯一この方法のみが毛細管力をゼロにできる ($\theta=90 \text{ deg}$ で $\cos \theta=0$, よって $\Delta P=0$)。

式(1)を離れ、乾燥中のクラックを避ける理想的な状況、即ち、毛細管力をゼロにするための方法を考える。そのためには、乾燥中に気-液界面が存在しない状態であればよい。即ち、

- ④ 超臨界条件下で乾燥する
- ⑤ フリーズドライ法を適用する

方法が有効に働きそうである。

ゲルの臨界条件下での乾燥法の原理を図4に示

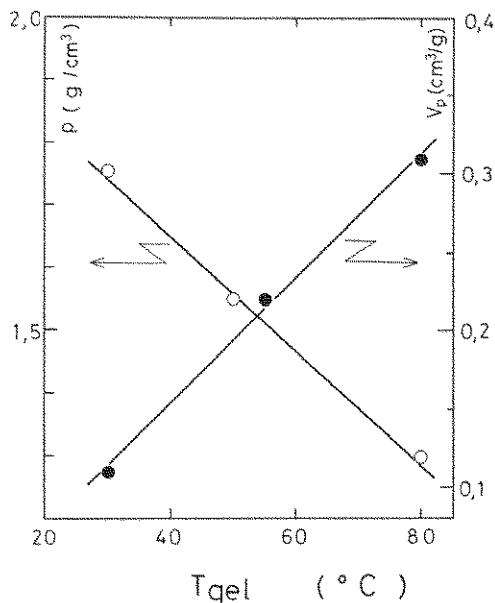


図2 ゲル化温度(T_{gel})とゲルのかさ比重(ρ)および細孔体積(V_p)の関係

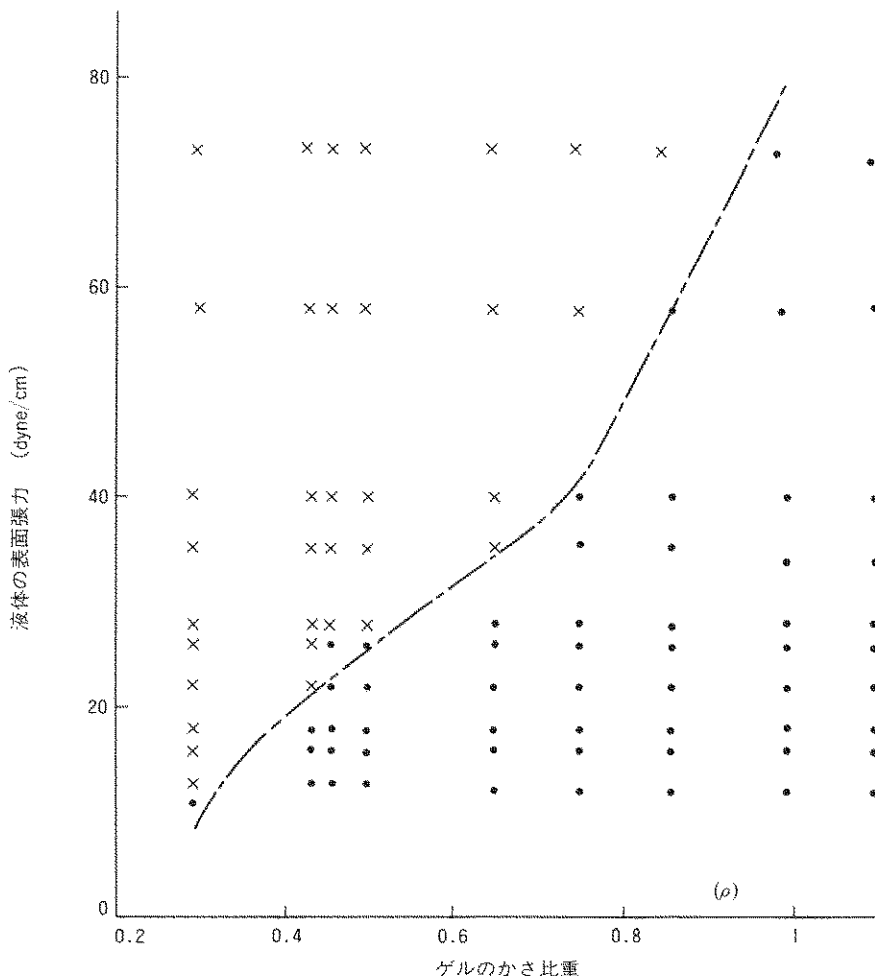


図3 異なったかさ比重のゲルを各種の液体に浸漬した場合のクラックの有無 (• ; クラック発生せず, x ; クラック)

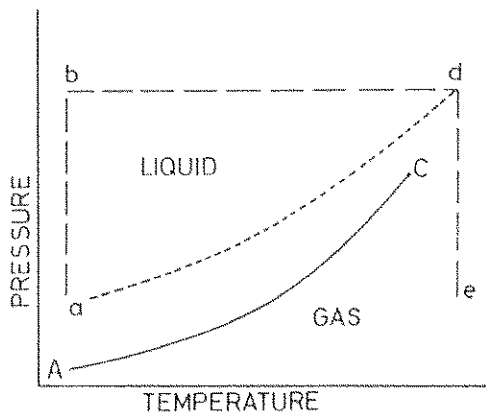


図4 超臨界条件乾燥の原理

す。最初、乾燥すべきゲルを入れた容器の圧力を上げ(a→b)、さらに、温度を上げる(b→d)、その時の温度および圧力はゲルを満たしている液体の臨界点以上でなければならない。その後、容器の弁を少し開けてゆっくりと蒸気を抜く(d→e)。最後に冷却してサンプルを取り出す。この技術には、通常オートクレーブを使用する、この技術は系統的に研究され^{16,17)}、最近では、他の研究者もこの方法を採用するようになってきた^{18,19)}。

液体の昇華現象を利用して気-液界面をなくして乾燥する、いわゆるフリーズドライ法を、ゲルの乾燥に適用する試みがなされている²⁰⁾。この技術の詳細については報告されていないので、不明

な点が多い。

4.2 ゲルの強度向上策

この方法に関する研究はこれまでほとんどなかった。唯一この分野に属するクラック抑制策の考え方を紹介する^{21,22)}。

(a) 乾燥中のゲルの構造変化

ゲルの構造を、図5に模式的に示したように、微細な粒子から成り立っていると考える。この場合、ゲル全体の強度はこれらの粒子の接点の強度に大きく依存している。

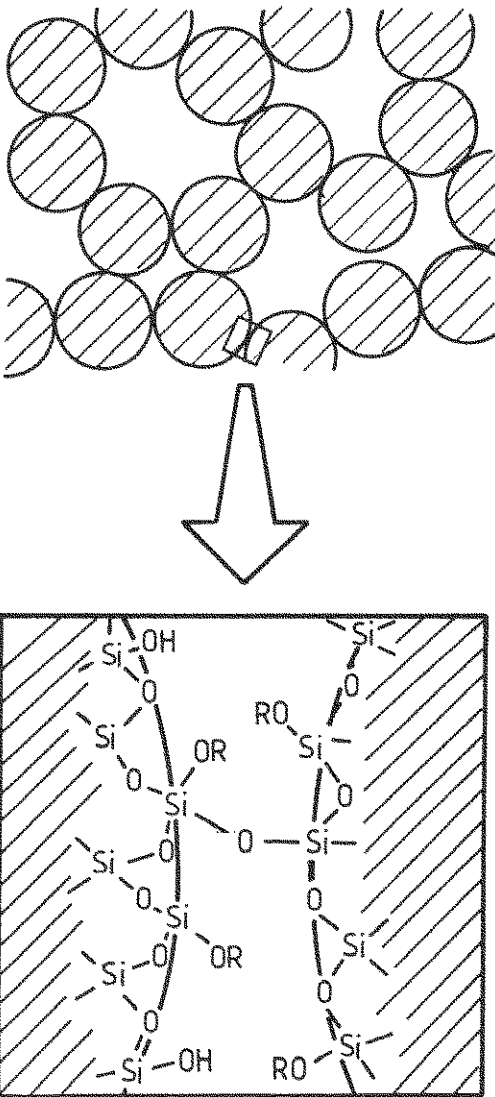


図5 ゲルの構造

これらの粒子の表面は、未反応の官能基が多数残留している。湿ったゲルの状態で細孔を満たしている液体が水とアルコールの混合液であるため、ゲル粒子の表面はこの液体と平衡に達しており水酸基とアルコキシ基によって覆われていると考えられる^{13,23)}。

この状態のゲルを乾燥していくと、細孔中の液体が減少していくため、粒子は相互に接近していく。そして、未反応の官能基は反応するのに充分近い距離になってくる。この時、水酸基が別の水酸基と接近すれば、脱水縮合反応が起こり、水を出してメタロキサン結合を生成する。このメタロキサン結合が生成されると、粒子間のネック部が成長し、ゲルの強度は上がる。しかし、他の組合せ（水酸基とアルコキシ基あるいはアルコキシ基とアルコキシ基）であれば、このような反応はほとんど期待できない。即ち、それらの官能基は未反応のままゲル中に残留することになり、ゲルの強度はさほど向上しない。

理論的なゲルの最強値は、従って、ゲル中の官能基が全て水酸基の時に発揮されると考えられる。これは一般的に報告されている、原料混合時に多量の水を添加するとモノリスゲルとなりやすいという結果²⁴⁾と一致する。

(b) ゲル強化の具体策

上記の考察の結果、乾燥中のゲルのクラックを抑制するためにはゲル中のアルコキシ基を水酸基に置換すればよいことがわかる。換言すると、



で表現される平衡式を右側に進めればよい。そのための具体的かつ簡単な方法は、水の含有量が高い液体にゲルを浸漬して、ゲル細孔中の液体の水分量を上げ、結果として、平衡式(2)を右側に進めるものである²⁵⁾。

手順の概要を図6に示す。テフロン製の容器でゲルを作製し、養生後、通常はそのまま乾燥する(a)が、この方法(b)では、ゲル中のアルコキシ基を水酸基に置換するために、処理液をこの容器に入れ、一定温度で一定時間保持しておく。その後、処理液を捨て、乾燥を行う。乾燥は、これまでのように開口面積の小さいカバーを使用する^{26,27)}ことなく、完全にオープン状態で、

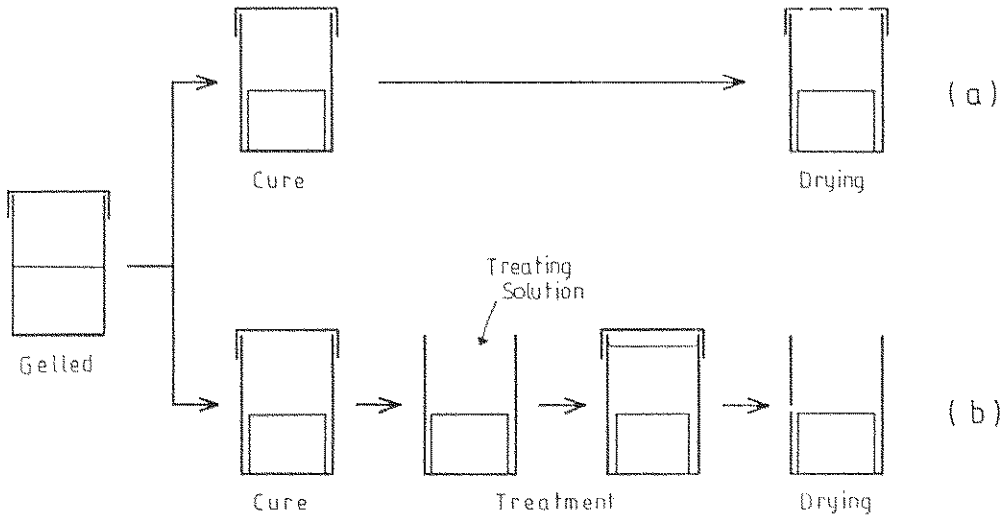


図6 ゲル乾燥の手順

60~100°Cに予め設定してある乾燥器に入れて行う。この場合、乾燥速度で表現すると、通常の乾燥法に比べ、数倍速くなっている。

ゲル中に残留しているアルコキシル基を水酸基に置換する反応の程度は、各種の要因に影響される。ここでは、重要な要因について紹介する。

図7は、横軸に処理液の水分量、縦軸に処理によってゲルとの間で移動（流入あるいは流出）した水分量とアルコール量を示したものである。処理液の水分量が約30%を越えると、水がゲル中に流入し、逆に、アルコールが流出されてくるようになる。処理液の水分量が増加していくと、その傾向はますます顕著になってくる。この30%という値は、置換処理の対象となったゲルの細孔中の液体の水分量（33%）とほとんど等しく、式(2)から考えても、この処理液での置換はほとんど起こっていないといえる。水酸基置換をより完全に行うためには、水分が100%の純水を用いるのがよいことがわかる。

これらの処理を終わったゲルを、乾燥器で乾燥してみると、処理液の水分量が30%以下の場合には、60°Cでの乾燥で粉々に割れてしまうが、それ以上の含水量の処理液で処理したゲルは、最高100°Cでの乾燥が可能となった。予想通り、水酸基への置換により、乾燥中にゲルが強化されたためと

いえる。

10 mlのゲルを実際に乾燥した時の重量減少を

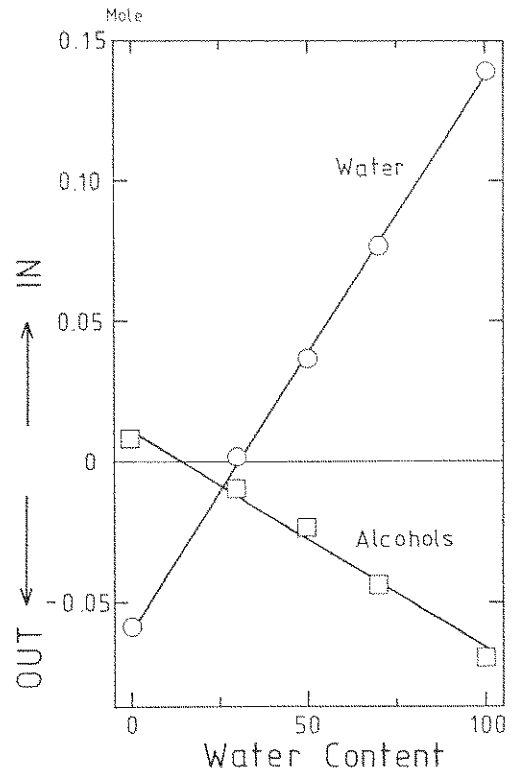


図7 置換処理による水およびアルコールの移動量

表2. 処理時間と乾燥中のクラック発生の有無 (60°C 乾燥)

処 理 液	60°C での処理時間 (h)							
	0.5	1.0	2.0	4.0	5.0	8.0	15.0	24.0
1N-HCl	×	○	○	—	○	○	○	○
イオン交換水	×	×	○	○	—	—	○	○
2N-NH ₃	×	×	×	○	○	○	○	○

○; クラック無し(モノリス), ×; クラック発生

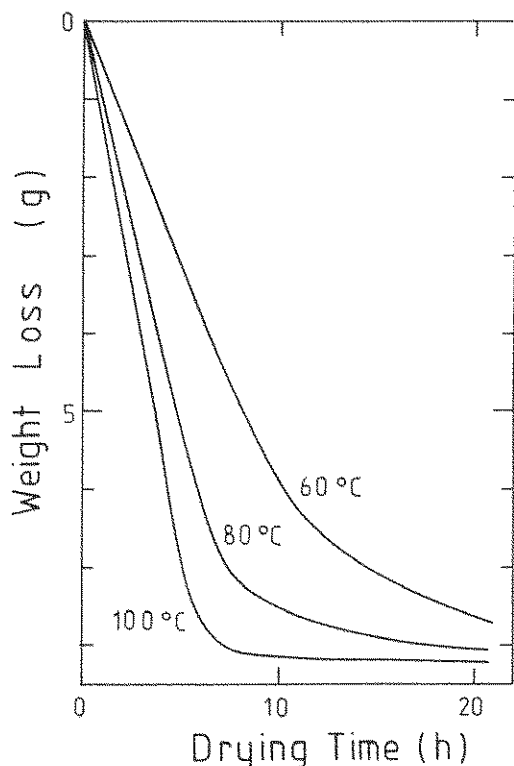


図8 乾燥中のゲルの重量変化

測定したのが図8である。乾燥の初期はほぼ直線的な減少を示す。この傾向は、微粒子から成る通常のセラミクスに見られるものと同じである²⁹⁾。乾燥が完全に終了(重量減少が認められなくなる時点)するまでの必要時間は、100°Cで約8時間、80°Cで約20時間、60°Cでは50時間であり、これまでの方法に比べ格段に早い。

表2は、各種の処理液を用いた場合、最低何時間処理を施せば置換処理の効果が確認できるかを示したものである。処理液のpHにたいする依存性があるが、いずれの処理液でも、2時間も処理

をすれば、60°Cでの乾燥に耐えられるようになる。わずか数時間の処理で、非常に脆いゲルがこのような乾燥されやすくなるのは驚きである。

図8の乾燥初期の直線部の傾きを乾燥速度として採用すると、図9に示したように処理液の種類により最大乾燥速度は変化する。多少の誤差はあるが、ここに示した範囲内の処理液であれば、約1g/hの乾燥速度は達成できることがわかる。また、最も速い乾燥速度は、4規定の塩酸で処理した場合であり、100°Cの乾燥器内で1.33g/hを記録した。

比較のため、同じ混合比で作製したゲルを、未処理のまま通常の乾燥方法(ピンホールを有するカバーを用いて乾燥を行う)を試みたところ、最大の乾燥速度は0.27g/hであった。よって、この水酸基への置換により乾燥速度を約5倍上げてモノリスとして乾燥できたことになる。

(e) 得られた乾燥ゲルの性質

この技術では式(2)で表されるアルコキシル基から水酸基への置換が、ゲル中で起こっていると考えられる。もしこれが事実であれば、乾燥後のゲルのアルコキシル基の量が減少しており、従って、ゲルの炭素含有量が減少している。

これを確認するため、ゲルの昇温時における重量減少の測定(TGA)を行ってみた(図10)。(a)は、通常の方法で乾燥した未処理ゲルであるが、400°C付近で有機物の離脱に伴う重量減少が認められる。ところが、置換処理を施したゲル(b)はそのような重量減少ピークが確認できず、ゲル中に残留している有機物が少ないことを示唆している。最近、これと同様の結果²⁹⁾が報告されている。

表3は乾燥ゲルの性質を測定した結果である。特徴的な結果は、いずれの処理液を用いた場合も

Solution		DRYING RATE (g/h)		
		0.5	1.0	1.5
HCl	4 N	○	○	○
	2 N	○	○	X
	1 N	○	○	X
	0.1 N	○ ○	X	
	0.01 N	○	X	X
WATER		○ ○ ○	○	X
NH ₃	0.2 N	○ X	X X	
	2 N	○	○ X	
	4 N	○	○	X

○; Monolithic, X; Cracked

図9 処理液による最大乾燥速度の変化

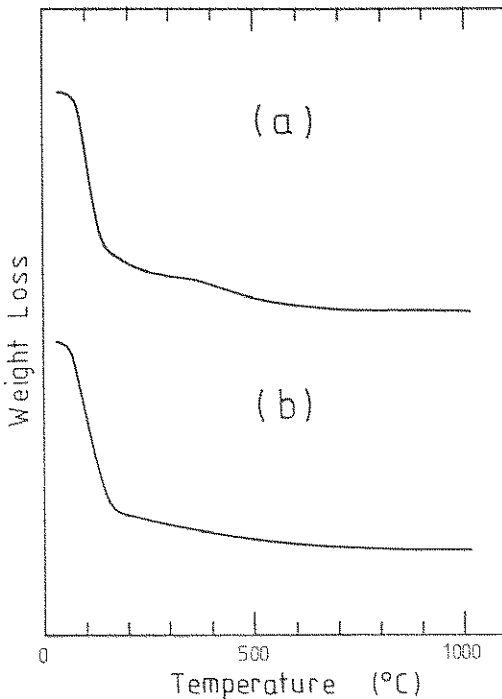


図10 TGAの結果

かさ比重が、未処理に比較して、小さいということである。これは焼結には好ましい状況である。

さらに特徴的な結果は、ゲルの構造が、処理液によって相当大きく変化するということである。この現象を一段と進めれば、ゲルの細孔径をコン

表3. 乾燥ゲルの性質

処理液	収縮率 (%)	比表面積 (m ² /g)	かさ比重
4H-HCl	48.0	744	0.96
1N-HCl	52.1	804	0.89
イオン交換水	52.2	542	1.20
2N-NH ₃	44.9	369	0.73
(未処理)	53.0	616	1.27

トロールできるようになると期待している。

これらのゲルを、大気中で焼結した例を図11に示す。1000°Cでの熱処理ではまだ少々細孔が残っているようであるが、1050°Cまで上げると、非常にきれいなガラスとなった。温度をさらに上げて、1100°Cにするとゲル中に残留している水分のため、発泡してしまう。この発泡現象は、熱処理中の雰囲気を適当に調整すれば解決できる。

4.3 その他のクラック抑制策

溶媒としてホルムアミドを使用すると、乾燥時のクラックが大幅に抑制することができるとの報告がある^{30,31)}。その機構については、一致した理論がまだないが、ホルムアミドの低表面張力のためとの考えがある³²⁾。しかしながら、ホルムアミドが50%の時が最適と報告している³⁰⁾ことから、この説には疑問が残る。今後、一層の研究結果の発表が待たれる。

最近、アルコール混合液にシリカの超微粉を

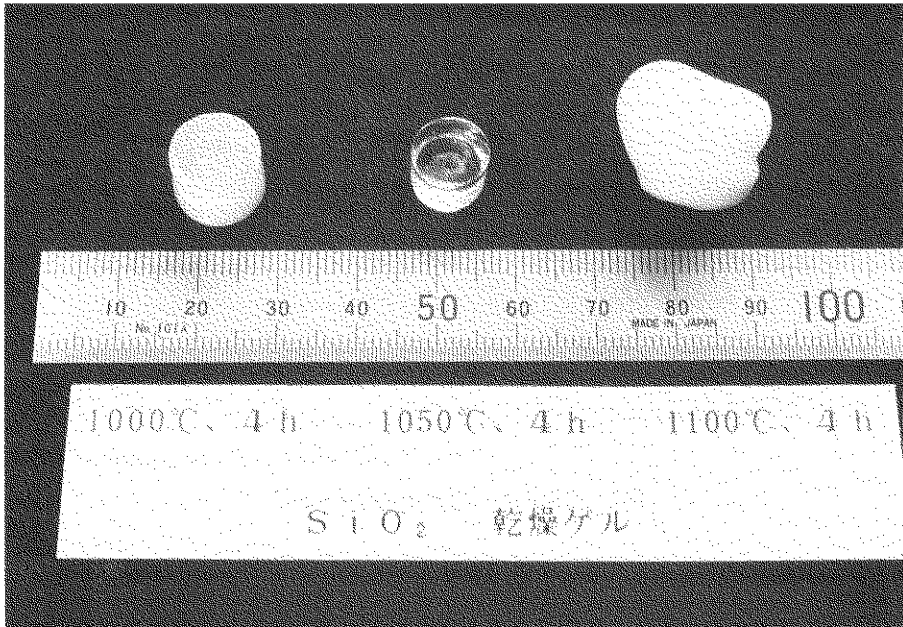


図11 ゲルの焼結結果

混合した後、このスラリーの pH を調整してゲルを得る方法で、大きなシリカガラスを作製したとの報告がある^{33,34)}。

この技術のクラック抑制の基本的考えは、未だに明確ではないが、ゲルマトリックス中に発生したマイクロクラックが、シリカの微粒子によって止められるためと考えられる。この考えは、セラミックスのクラック抑制策として比較的頻繁に使われる技法である²⁹⁾。

5. 結言

ゾル-ゲル法によるバルク状ガラス作製上の問題点を、ゲルの乾燥工程を中心にして解説した。この問題は、いまだに解決されたとは言い難く、今後より一層の研究が期待される。

〔参考文献〕

- 1) Proceedings of 1st International Workshop on Glasses and Glass-Ceramics from Gels, (Padova, Italy) *J. Non-Cryst. Solids*, **48** (1982)
- 2) Proceedings of 2nd International Workshop on Glasses and Glass-Ceramics from Gels, (Wurzburg, Germany) *J. Non-Cryst. Solids*, **63** (1984)
- 3) Proceedings of 3rd International Workshop on Glasses and Glass-Ceramics from Gels, (Montpellier, France) *J. Non-Cryst. Solids*, **82** (1986)
- 4) Proceedings of 4th International Workshop on Glasses and Glass-Ceramics from Gels, (Kyoto, Japan) to be published on *J. Non-Cryst. Solids*
- 5) S. Sakka, in *Treatise on Materials Science and Technology*, Vol. 22, Ed. by M. Tomozawa and R. H. Doremus (1982) 129-, Academic Press
- 6) J. Zarzycki, in *Glass Science and Technology*, Vol. 2, Ed. by D. R. Uhlmann and N. J. Kreidl (1984) 209-, Academic Press
- 7) M. Yamane, S. Inoue, K. Nakazawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **48** (1982) 153~159
- 8) B. E. Yoldas, *J. Non-Cryst. Solids*, **38&39** (1980) 81~86
- 9) K. Kamiya, S. Sakka, *J. Mat. Sci.*, **15** (1980) 2937~2939
- 10) S. Satoh, K. Susa, I. Matsuyama, T. Suganuma, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(7) (1985) 399~402
- 11) G. J. Garvey, L. C. Klein, *J. de Physique*, **43**, C-9 (1982) 271~275
- 12) T. Kawaguchi, H. Hishikura, J. Iura, Y. Kokubu, *J. Non-Cryst. Solids*, **63** (1984) 61~69
- 13) G. W. Scherer, *J. Non-Cryst. Solids*, **87** (1986) 199~225
- 14) T. Mizuno, モンペリエ大学博士論文 (1984)
- 15) 山根正之, 窯業協会誌, **86** (1978) 552~559
- 16) M. Prassas, モンペリエ大学博士論文 (1981)
- 17) T. Woignier, モンペリエ大学博士論文 (1984)

- 18) R. A. Laudise, D. W. Johnson, Jr., *J. Non-Cryst. Solids*, **79** (1986) 155~164
- 19) E. Papanikolaou et al, presented on 4th International Workshop on Glasses and Glass-Ceramics from Gels, (Kyoto, Japan) (1987)
- 20) 日本公開特許, 昭 61-86428 号
- 21) T. Mizuno, H. Nagata, S. Manabe, presented on 4th International Workshop on Glasses and Glass-Ceramics from Gels, (Kyoto, Japan) (1987)
- 22) T. Mizuno, H. Nagata, S. Manabe, published on *J. Non-Cryst. Solids*
- 23) E. M. Rabinovich, *J. Non-Cryst. Solids*, **71** (1985) 187~193
- 24) T. Mizuno, J. Phalippou, J. Zarzycki, *Glass Technology*, **26** [1] (1985) 39~45
- 25) 日本特許出願中
- 26) B. E. Yoldas, *J. Mat. Sci.*, **14** (1979) 1843~1849
- 27) S. H. Kwon, S. J. Chung, *Physics and Chemistry of glasses*, **28** [1] (1987) 28~33
- 28) F. H. Norton, "Elements of Ceramics, 2nd ed." (1974) Addison-Wesley Publishing
- 29) 大野正善, 山田武, 高戸範夫, *窯業協会誌*, **94** [7] (1986) 644~650
- 30) S. Wallace, L. L. Hench, *Mat. Res. Symp. Pro.*, **32** (1984) 47~52
- 31) G. Orcel, L. L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids*, **79** (1986) 177~194
- 32) A. Adachi, S. Sakka, presented on 4th International Workshop on Glasses and Glass-Ceramics from Gels, (Kyoto, Japan) (1987)
- 33) 日経マイクロデバイス, 1986年12月号, 154~155
- 34) 両角伸治, *ガラス製造技術講習会* (1987)

[著者紹介]



水野 俊明(みずの としあき)

昭和51年3月三重大学工学部工業化学科卒業, 昭和51年9月から昭和52年12月米国カリフォルニア大学ロサンゼルス校 (UCLA) 材料学科

修士課程終了, 昭和53年4月から昭和54年3月三重大学研究生, 昭和54年4月日本板硝子(株)入社, 昭和57年9月から昭和59年10月仏国モンペリエ大学博士課程終了, 現在, 日本板硝子(株)中央研究所研究開発グループに所属, 主任研究員