

# 分相・結晶化によるガラスの高機能化

兵庫県立大学大学院工学研究科

大 幸 裕 介・矢 澤 哲 夫

## Functionalization of glasses via Phase-separation-Crystallization

Yusuke Daiko, Tetsuo Yazawa

University of Hyogo

はじめに

兵庫県立大学矢澤研究室では、ガラスの特徴を生かした機能性材料の創成を1つの大きな研究テーマに掲げており、ここでは「分相および結晶化」に焦点を当てて、これまでに学会等で発表したいくつかのトピックスを取り上げ、その開発経緯をご紹介したい。筆者らの研究室では専ら母ガラスにスピノーダル形に分相する組成のホウケイ酸塩ガラスを用いている。よく知られているように、このガラスはガラス転移点

以上の温度で長時間加熱すると、イオン結合が支配的な極性相 ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ) と共有結合が支配的なシリカ相の2相に分かれる。完全に100% 分離するわけではなく、分相における“てこの原理”に従って極性相にもシリカは存在する。図1にホウケイ酸ガラスの分相・結晶化の概略図を示した。それでは以下に具体的な例をいくつか挙げて説明する。

### 1. 多孔質化とナノゲート

分相後のガラスを酸で処理すると、極性相は

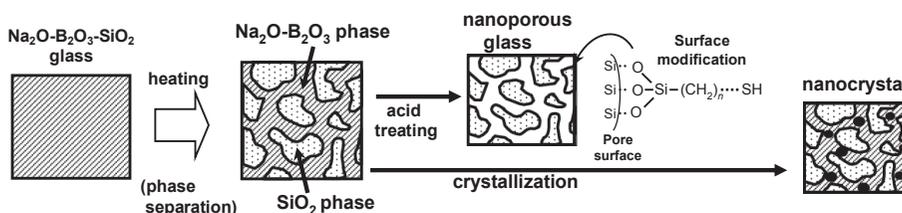


図1 ホウケイ酸ガラスの分相・表面修飾および結晶化の概略図

〒671-2280 兵庫県姫路市書写 2167

TEL 079-267-4722

FAX 079-267-4722

E-mail: daiko@eng. u-hyogo. ac. jp

溶出して1~数10ナノメートル程度の連通ナノ細孔を有するガラスが得られる。バイコールガラスの名称で良く知られている。骨格がほぼSiO<sub>2</sub>のみであるため、細孔径のサイズによるが可視・紫外の広い範囲で透明であり、得られる細孔は、光を利用可能なナノ反応場と捉えることもできる。

酸処理過程において母体ガラスに対する酸の量(浴比)が小さい場合には、Na<sub>2</sub>O・B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>極性相のサイズがそのまま細孔径に等しくならず、冒頭で述べた極性相中のシリカ成分が酸処理過程でコロイダルシリカとして堆積することで、ナノ細孔が形成される。重要な点として、ゾル-ゲル法では有機成分の除去および機械的強度の向上のために、一般に加熱を経て多孔質材料が得られるが、このホウケイ酸ガラスを用いる場合、ナノ細孔形成は酸処理によるSi-O-Si結合、Si-O-B結合等の切断によっているために、加熱処理を経たものと比較して、表面の-OH基濃度が極めて高いことが挙げられる。このような多量に存在する表面OH基をうまく利用することで、シランカップリング剤などによる表面修飾<sup>[1]</sup>やタンパク質分子を細孔内に閉じ込めることなどが可能となる。例えば表面にカルボキシ基を導入した例では、カルボキシ基

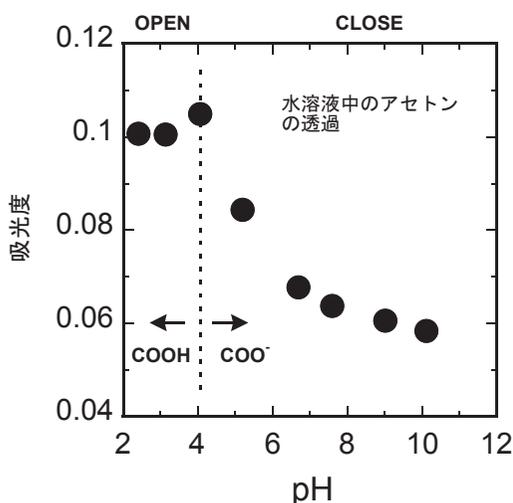


図2 細孔表面をCOOH基で修飾したときの溶液pHとアセトン透過量の関係

は等電点(pH=4)付近を境に水和/脱水和状態が大きく変化するため、pHに応答して開閉するナノゲートが得られる[図2では水溶液中のアセトンの透過量がpHによって変化している]。

## 2. ナノ結晶析出

極性相には様々なイオンが溶け込みやすく、この性質を利用すると空間的に狭い極性相に選択的に結晶析出するガラスが得られる<sup>[2]</sup>。一例としてEu<sup>3+</sup>添加Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>蛍光体を母ガラスに添加してガラスを作製し、その後に結晶化処理(900℃, 15時間)を施すと極性相にのみYBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>が析出し赤色発光を示す(励起波長: 254 nm)。結晶化後のガラスを酸処理して極性相を溶かし出すとYBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>は検出されなくなることからも、このYBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>が極性相にのみ選択析出することは明らかである。狭い極性相でのみ結晶が析出するためか、20~30 nm程度の比較的サイズの小さいナノ結晶が分散したガラスが得られる。面白いことに、このYBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>結晶析出には母ガラスに1~3 mol%程度のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加することが不可欠である。これまで熔融にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>るつぼを利用して、たまたま白金るつぼで熔融したら全く当該結晶が析出なかった、というのが発見の経緯である。原料として加えたEu<sup>3+</sup>添加Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>蛍光体は熔融後には残っていない。Al<sup>3+</sup>の存在によって3価のホウ素が増加する傾向が見られており、この3価ホウ素と原料であるEu<sup>3+</sup>添加Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が反応して、結果としてYBO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>結晶が析出すると考えている。

## 3. 多孔質化+結晶析出

1と2で述べた「多孔質化」と「結晶化」を併せ持つガラスの作製にも注力している。TiO<sub>2</sub>を20 mol%含んだガラスを分相・結晶化後に酸処理を施すと、酸化チタン(ルチル型)の析出した多孔質結晶化ガラスが得られる。比表面積は70~100 m<sup>2</sup>/gであり、様々な物質を急速

に吸着し、且つ光分解によって自己浄化する吸着剤としての応用が期待される<sup>[3]</sup>。ただし、吸着能は良好である一方で、光分解活性は今のところ十分ではない（分解に長時間を要し、また吸着物を全て光分解できない）。表面分析(XPS測定)より、ガラス表面のSi成分が酸処理後に明瞭に増大することが明らかとなった。恐らく冒頭で述べた極性相中のシリカ成分が酸処理時にガラス表面に再堆積することで、活性点が減少しているのではないかと考えている。

ルチル型と比較して、アナターゼ型酸化チタンの方が光触媒活性は高い。ガラス組成を様々な検討した結果、このほどTiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O系ガラスにおいて10 nm程度のアナターゼ型酸化チタンのみが単相析出することが明らかとなった。このガラスは結晶化処理後も可視域で50%程度の透過率を示し、酸処理後の比表面積は70 m<sup>2</sup>/g程度である。

このガラスは融液粘度が高いために非常にガラス収率が悪く、作製しづらい。そこでアルカリ土類やホウ酸量、酸化亜鉛の添加などを検討したところ、確かに融液粘度は低下してガラス収量は増加したが、アナターゼ型ではなくむしろルチル型酸化チタンが顕著に観察されるようになった。溶融直後はいずれのガラスもアモルファスで変化は見られないが、結晶化処理後にはアナターゼ型もしくはルチル型に分かれる。将来(=加熱後)なるべき姿(結晶相)をアモルファス相が既に記憶しているようで興味深い。700℃程度で結晶化処理するため、熱力学的には高温相のルチル型が安定であると考えられる。例えば、構造がリジッドで硬いガラスでは、相転移(アナターゼ→ルチル)が生じにくく、準安定相であるアナターゼ型が析出するのではないかと想像し、インデンテーション試験に基づきガラスマトリックスの硬度や粘性と析出結晶相の関係を調べているところである<sup>[4]</sup>。

#### 4. 分相とイオン伝導パス

図1に示すスピノーダル分相では、極性相が

連通しており高分子電解質膜(Nafion<sup>®</sup>)のイオン伝導パスとそっくりに見える(フッ素樹脂骨格にスルホン酸基を有し、親水部が連通した逆ミセル構造をとる)。プロトン(H<sup>+</sup>)が伝導するガラスが得られれば、ガラスを用いて燃料電池発電が可能となる。

高温で熔融成形するガラスは元来プロトン(OH基)をほとんど含んでおらず、「ガラス中のプロトンは電荷担体にはならない」といった報告も多く見受けられる<sup>[5]</sup>。ところが1990年代当時名古屋工業大学に在籍されていた阿部先生およびイギリスのHench先生は、ガラス中をプロトンも伝導することを100種を超えるガラスの検討から証明した<sup>[6]</sup>。

筆者らは、まず始めにガラスの分相処理前後でのイオン導電率について調べた。スピノーダル分相後にイオン導電率が上昇することがすぐに明らかになったものの、ホウケイ酸塩ガラスではNa<sup>+</sup>イオン伝導が支配的であり、プロトン伝導性はほぼゼロと言って良い値であった。プロトン輸率を測定するのだが、当初は0.04と観測するのも困難なほど、ただホウケイ酸塩ガラスからリンケイ酸塩ガラスにすると、プロトン輸率は0.04→0.2→0.6と上昇していった。ただしNa<sup>+</sup>イオンもプロトンと一緒に動いてしまい、そこからは中々プロトン輸率が上昇しない日々が続いた。そんな折に「混合アルカリ効果」とまさに再会し、そしてNa<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>系ガラスでプロトン輸率1.0を示すことを明らかにした。さらに500℃で水素と酸素によって発電することを実証した<sup>[4]</sup>。

家庭用燃料電池は、現在100℃未満で動作する高分子形もしくは750℃以上で動作する固体酸化物形の2種が主流である。高分子形では温度が低いために電極に多量の白金を必要とし、また廃熱の有効利用が難しい。一方酸化物形は逆に温度が高いために電池部材に高価な耐熱性材料を使用している。500℃程度であれば電池骨格にステンレスを使用でき、白金を必要とせず、また廃熱をうまく利用したコジェネレーシ

ョンシステムへの展開など、様々な利点がある。電池出力の単位 ( $\text{W}/\text{cm}^2$ ) から明らかなように、燃料電池発電には“ある程度の大きさ”の電解質が要求される。ガラスは一度に、多量にかつ大面積製造が得意であり、電解質用途として何とかして活路を見出したい。もちろん出力が低くは意味がなく、ただ1年前のマイクロワットレベルに比べれば日進月歩である。

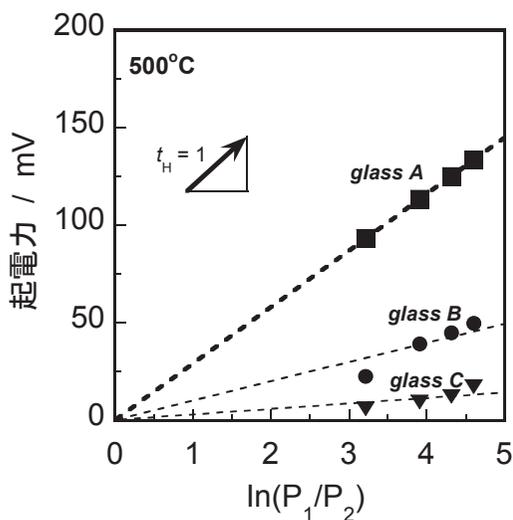


図3 プロトン輸率測定結果 (glass A: 混合アルカリガラス  $t_H=1.0$ , glass B: リンケイ酸塩ガラス  $t_H=0.6$ , glass C: 3 mol% $\text{P}_2\text{O}_5$  を添加したホウケイ酸塩ガラス  $t_H=0.2$ ) ( $P_1$  と  $P_2$  はそれぞれ可変水素ガス [1-100%] および基準水素ガス [1%] の分圧)

$\text{SnP}_2\text{O}_7$  という材料も  $300^\circ\text{C}$  程度で高いプロトン伝導性を示すことから注目されている。しかしながら難焼結性で焼結密度が低い本質的な課題を抱えている。燃料電池では、水素と酸素ガスで電気を生み出すため、緻密体でなければガスリークが生じて電池特性に深刻な悪影響を及ぼす。そこでガラスからの結晶析出に着目して、 $\text{SnO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  系ガラスの組成と結晶相について詳細な検討を始めたところ、最近  $\text{SnP}_2\text{O}_7$  が単相析出した結晶化ガラスの作製に成功した。得られた試料は緻密でガスリークは無く、ガラス相と結晶相の機能をうまく併せている。興味深い点として、 $\text{SnO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$  比を変え

るとプロトン輸率 1.0 (プロトン電導体) からプロトン/電子混合電導体 (プロトンと電子のいずれも伝導する電解質) まで制御可能であることが明らかとなった<sup>[8]</sup>。現在のところ導電率は十分ではなく、半導体ガラスでの知見を参考にドーパントの検討などを行っている。混合電導体は例えばメンブレンリアクターなど幅広い応用が期待され、ガラスの多様性には全く興味が尽きない。

おわりに

ホウケイ酸ガラスの「分相および結晶化」をキーワードに、筆者らが取り組んでいる研究について羅列的ではあるが紹介させて頂いた。紙面の都合で合成条件等の詳細や図表の多くは割愛させて頂いたが、何か一つでも参考になる情報を提供できれば幸いである。こういった機会にはいつも書いているが、さらに良い材料にしていくためにも、もし上述の研究についてコメントやお気づきの点があれば、どうかぜひともご指摘をお願いしたい。最後にこの紙面をお借りして、一緒に研究して下さる企業の方々および学生さんに深く感謝申し上げます。

(連絡先: 大幸 daiko@eng. u-hyogo. ac. jp / 矢澤 yazawa@eng. u-hyogo. ac. jp)

#### 参考文献

- [1] Y. Daiko *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 113, 1891-1895 (2009).
- [2] E. Fujinaka *et al.*, *Glass Technol. Europ. J. Glass Sci. Technol.*, 50, 233-235 (2009).
- [3] F. Machida *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 93, 461-464 (2010).
- [4] 白井他, 日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム講演要旨集 1G19
- [5] E. M. Ernsberger, *Phys. Chem. Glasses*, 21, 146 (1980).
- [6] 例えば Y. Abe *et al.*, *Phys. Rev. B*, 38, 10166-10169 (1988).
- [7] Y. Daiko *et al.*, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 14, B63-65 (2011).
- [8] S. Yamanishi *et al.*, 2012 MRS fall meeting, abstract book G4. 10