

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 3日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010年度～2012年度

課題番号：22550182

研究課題名（和文） 分相によるガラスの高機能化

研究課題名（英文） Glasses with advanced functions by its phase separation

研究代表者

矢澤 哲夫 (YAZAWA TETSUO)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50347522

研究成果の概要（和文）：ボロシリケート系、ホスホボロシリケート系ガラス、フェニル系有機無機ナノハイブリッドガラスについて、当該分相構造のダイナミクス及び当該分相構造中に析出した YBO_3 、 TiO_2 結晶の示す物性を、発光、光触媒能、導電性の観点より検討した。熔融法によって作製されたガラスにおいて、アナターゼ型 TiO_2 結晶が単相で析出することを見出し、当該結晶は、多孔化のための酸処理後も失われないことを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：The dynamics of phase separation and the properties on photo luminescence, photocatalytic ability and conductivity of YBO_3 and TiO_2 crystals deposited in its structure were investigated about boro silicate glass, phospho boro silicate glass and organic-inorganic nanohybrid glass system. It was clarified anatase type TiO_2 with single crystal phase was deposited from the glass prepared by melting process and this crystal was not lost by the acid leaching for its porocification.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	4,000,000	1,200,000	5,200,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：ガラス、分相

1. 研究開始当初の背景

ガラスの分相に関する研究は、アルカリシリケート系やホウケイ酸系を中心に展開されてきたが、近年はむしろガラスに普遍的な現象であるとの認識が広がっている。ガラスの結晶化については、1957年の米国の Stookey らによる、ガラス中に結晶を析出させる結晶化ガラスの手法の発表以来、様々な機能性結晶化ガラスが開発されている。しかしながら分相現象は結晶化過程よりも解析

が困難なために未だ未解明の点が多く、ガラス中でのナノ構造形成の手段として重要であるにも関わらず、機能性ガラスを得る手法としては汎用されていない。研究代表者らはこれまでホウケイ酸ガラスを中心に、その分相過程や多孔化などの研究を行ってきた。ホウケイ酸ガラスは加熱によりイオン結合が支配的な高極性の $Na_2O-B_2O_3$ 相と化学的耐久性に優れる SiO_2 相の2相に相分離する。この高極性領域には様々なイオンが溶け込む

ため、分相領域のサイズに制限された機能性ナノ結晶が高密度に析出する。この特徴を生かし、研究代表者らは、赤色蛍光を発する、 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ ナノ結晶が $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 相中に析出することを報告している (*Glass Tech: Eur. J. Glass Sci. Technol. A*, 50, 233 (2009))。当該ガラスは、結晶化時間に伴い発光強度が増大するが、未分相ガラスでの均一な体積結晶化とは異なり、分相構造内に析出した結晶の蛍光特性は、結晶の歪みと関係しており、空間的に制限された分相構造中では結晶に特異な応力が負荷されることを示唆する結果が得られている。このように、分相構造中に析出した結晶は、歪みや分相構造の制限による結晶のアスペクト比、ナノ結晶の高密度化、それに基づく結晶どうしの連通性等による多彩な機能を発現する可能性がある。こうした多彩な機能を有する、結晶化ガラスを得るためにもガラスの分相について、ガラスを構成する原子、イオンの配列からの観点、即ちガラス構造論的観点から、さらに踏み込んだ研究を行っていく必要があるものと考えられる。

2. 研究の目的

ガラスの分相は古くから知られている現象であるが、ガラスの機能化設計の手法としてはあまり用いられていない。ガラスは非晶質のために詳細な解析が困難であり、分相メカニズムや分相ダイナミクスの詳細についても未だ不明な点が多い。分相は制御された条件下で自己組織化的に進行し、新たなナノ構造の構築手法として期待できる。そこで本研究では、分相ダイナミクスを明らかにするとともに、図1に示すように分相構造中に機

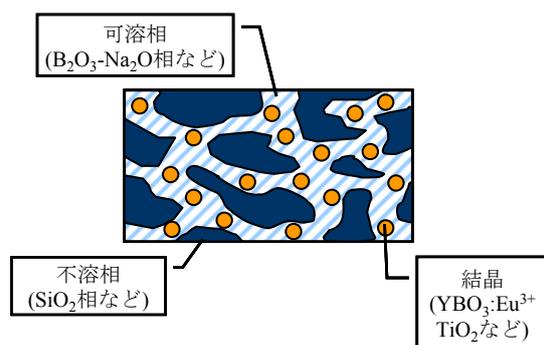


図1 分相構造中の機能性結晶の析出

能性ナノ結晶を析出させる機能発現の場として積極的に利用すること、及び当該分相構造を酸リーチングすることにより生成した非常に高い反応性を有するシラノール基を用いることによるガラスの更なる高機能化を実現することを目的としている。

3. 研究の方法

(1) ガラスの作製

Si, B, Na, Ca, P等の原料として、シリカ、

ホウ酸、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、五酸化リン等を用いて、アルミナあるいは白金るつぼ中で、 $1400\sim 1600^\circ\text{C}$ で熔融した。また、有機無機ナノハイブリッドガラスはシリコンテトラエトキシド等を用いるゾルゲル法によって作製した。

(2) 分相構造および分相ダイナミクス

①高磁場NMRによる解析

ガラス融液の冷却速度や分相処理温度、時間またガラス組成などによって分相構造の大きさや連通性は大きく変化する。またガラス融液からの冷却および分相過程で、3配位と4配位ホウ素の割合は変化すると考えられる。構造解析には一般にNMR分光法が有力であるが、ホウ素(^{11}B)核は四極子相互作用のためにスペクトル幅が広がり、汎用NMR(300~500 MHz)では形状や配位数の詳細を明らかにすることは困難である。本研究は、高磁場(930 MHz)を利用したNMR分光スペクトルより、ホウ素配位数、結合形状とそれらの空間的な繋がりに関する解析を行った。

②軟X線放射光による解析

ホウ素や炭素などの軽元素の分析に高い感度を有する軟X線放射光によってホウ素の配位状態及び電子状態の解析を行った。

③薄膜の分相

ゾルゲル法によりフェニル基を含むシリカゾルを作製し、ディップコーティング法によりフェニル基を含む基板上でゲル化(ガラス化)することにより、当該基板がガラス薄膜の分相に及ぼす効果について、全反射赤外分光分析(ATR-FTIR)法によってフェニル基の分布を測定することにより解析した。

(3) 分相構造の特徴を生かしたガラスの高機能化

①発光特性

分相構造中に析出した $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ の発光を検討することにより、当該構造中に析出する結晶の歪みの解析を行った。即ち、結晶の対称性が良好な580-600 nmの発光に起因するピーク面積値(O)と、結晶の対称性が悪い600-640 nmの発光に起因するピーク面積値(R)の比R/O値を結晶の歪みの指標とした。

②チタニアを析出したガラスの光触媒特性

研究代表者らは既に、分相性ホウケイ酸ガラスに酸化チタンを加えることで、当該分相構造中にルチル型酸化チタンの微結晶が高分散した多孔質光触媒ガラスについて報告している (*Ceramics International*, 35, 1693 (2009))。このガラスは迅速な有機物等の吸着と、吸着物質の光分解機能を併せ持っているが、アナターゼ型よりも光触媒活性が劣る

ルチル型 TiO_2 が析出し、不透明であるなど、種々な欠点があった。そこで本研究では更なる光触媒能の高活性を図るために、透明で、かつアナターゼ型 TiO_2 のみを析出させた多孔質光触媒ガラスの創製を、ガラス熔融法にて試みた。またこのガラス組成に酸化ニオブを加えることで、多孔質透明伝導性結晶化ガラスの創製も併せて試みた。当該ガラスは太陽電池への広汎な応用が期待されるものである。光触媒能の評価は、6.4 ppm のメチレンブルー (MB) 水溶液 50 ml を入れた直径約 9cm のシャーレに 24h 含浸させ、紫外光 (強度 $0.04\text{mW}/\text{cm}^2$) を照射し、所定時間ごとの MB 溶液の濃度を測定した。

③細孔表面特性

分相処理により得られる $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 相は酸に可溶であり、この分相ガラスを酸処理して多孔化することで、得られる多孔質ガラスの骨格は SiO_2 よりなるために、十分な機械的強度を有するとともに細孔表面のシラノール基 (SiOH 基) は極めて反応性に富んだものである。当該シラノール基と各種シラン化合物とは容易に反応して機能性に富んだ細孔表面を創出する。反応は、乾燥したトルエン中にヘキサメチルジシラザン含有させ、24h 程度環流することによって行った。エタノール、アセトン/水の分離にはパーパーレーション法を用い、エタノール、アセトンの定量にはガスクロマトグラフを用いた。

4. 研究成果

(1) 分相構造および分相ダイナミクス

①高磁場 NMR による解析

ホウ素の空間的な繋がり方を ^{11}B の 2D 相関 NMR 分光スペクトルより明らかにした。この際、21.8T の強磁場の NMR 測定装置を用いて精密に解析を行った。この結果、分相において酸に対する可溶相であるアルカリボレート相中の B はリング状にて存在していること、酸に対する不溶相であるシリカリッチ相中の B は、孤立した状態で Si と結合していることを明らかにした。

②軟 X 線放射光による解析

熱履歴 (ガラス融液の冷却速度、分相処理温度) や組成の異なるボロシリケートガラスを系統的に作製して、ホウ素の配位数について軟 X 線スペクトルと第一原理計算である DV-X α を用いて解析を行った。その結果、軟 X 線スペクトルにおける 199 eV 付近のピークは 4 配位ホウ素、203 eV 付近のピークは 3 配位ホウ素であることが明かとなった (図 2)。これに基づき、 $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ($x=0-03$) ガラスにおいて、 Na_2O が増加すると 4 配位ホウ素の

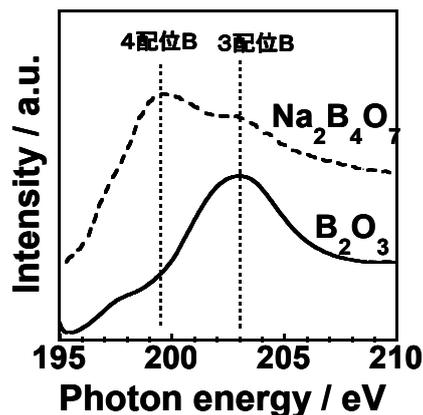


図 2 軟 X 線放射光による B の分析

割合は増加し、分相後の当該ガラスにおける 4 配位ホウ素も増加することを示した。

③薄膜の分相

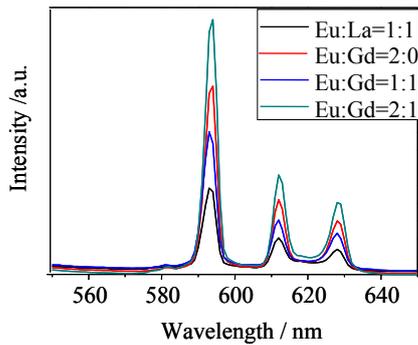
ATR-FTIR スペクトルから得られるシロキサン骨格とフェニル基に由来する IR の吸収ピーク強度を用いて、フェニル基成分の割合を定義した。ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート上に作製したコート膜は、コート表面におけるフェニル基の割合が低下した。これは、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート及びコート膜中のフェニルトリエトキシシラン (PhTES) 中に存在するフェニル基同士の間で π 電子相互作用が発現し、その結果、コート膜中の PhTES 成分の基板側への移動が生じたと考えられ、コート膜のような薄膜において、コート基板の影響により分相構造が発現したと考えられる結果が得られた。当該コート膜の密着強さと π 電子相互作用のエネルギーから π スタッキングは数百層程度と見積もられた。

(2) 分相構造の特徴を生かしたガラスの高機能化

①発光特性

分相構造中に $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 赤色発光ナノ結晶を析出させる際に、ガラス転移温度よりやや高い温度にて延伸することで、分相構造中に析出した結晶を延伸方向に配列させることを試みた。発光スペクトルより得られる R/O 値より、歪みの程度を解析したが延伸による顕著な歪みの効果は観測できなかった。

また、当該ナノ結晶の Y^{3+} の位置にイオンサイズの違う La^{3+} や Gd^{3+} を置換することによって当該結晶に歪みを与え、発光強度、発光特性の変化を検討したが、R/O 値には大きな変化が見られず (図 3)、イオン置換による構造の歪みは観測されなかった。



	Eu:Gd=2:0	Eu:La=1:1	Eu:Gd=1:1	Eu:Gd=2:1
R/O	0.8846	0.8923	0.8119	0.8839

図3 La, Gdイオンの置換効果

②チタニアを析出したガラスの光触媒特性
 $TiO_2-SiO_2-K_2O-B_2O_3$ を組成とするガラスに少量の Nb_2O_5 を加えてガラス原料とし、アルミナ坩堝を用いて、 $1600^\circ C$ 、1hで溶解後、ツイローラーを用いた超急冷を行って作製した。得られたガラスを $700^\circ C$ 、15hで処理して分相、結晶化を行った。その後、 $3N-HNO_3$ で可溶ガラス相を溶出させた。図4に各処理後のXRD

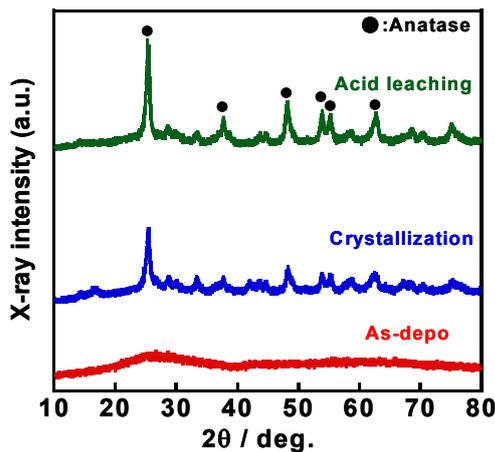


図4 アナターゼ型 TiO_2 結晶の析出

の結果を示す。急冷後のガラスでは結晶相は確認できなかったが、熱処理後はアナターゼ型 TiO_2 の結晶相が単相で析出することが観察された。さらに細孔形成のための酸処理後にも、当該ピークは残存しており、窒素吸着測定により比表面積が $100m^2/g$ 以上を有していることから多孔質ガラス細孔中にアナターゼ型 TiO_2 の微結晶が形成されていると考えられる。当該結晶化ガラスのTEM写真を図5に示すが、結晶粒径が10 nm程度の酸化チタンの微結晶が析出していることがわかる。さらに、図6に当該ガラスの写真を示すが、ツイローラーを用いた超急冷によって、透明なガラスを作製するができた。しかしながら、当該ガラスの光触媒能は、従来のルチル型 TiO_2 とほぼ同様であり、 Nb_2O_5 の添加による導電性の向上もみられなかったが、上述したように、透明で、多孔状のものが得られており、今後の

更なる展開に期待が持てると思われる。

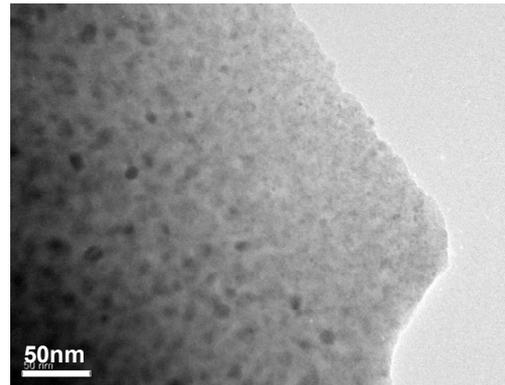


図5 結晶化ガラスのTEM写真の一例



図6 超急冷によって得られたガラスの一例

③細孔表面特性

ヘキサメチルジシラザンで表面改質した多孔質ガラス膜を用いて、エタノール、アセトン/水混合系からのエタノール、アセトンを分離する場合。アセトンの方が混合系の濃度依存性が強いことがわかった。供給液の濃度が10wt%の場合、エタノール、アセトンの分離係数は各々、5、25、透過速度は各々、 $3, 4kgm^{-2}h^{-1}$ であった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

- ①T. Jin, Y. Ma, W. Masuda, Y. Masuda, M. Nakajima, K. Ninomiya, T. Hiraoka, Y. Daiko and T. Yazawa, "Ethanol separation from ethanol aqueous solution by pervaporation using hydrophobic mesoporous silica membrane", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **119**, 549-556(2011).
- ②T. Jin, Y. Ma, W. Masuda, N. Nakajima, K. Ninomiya, T. Hiraoka, J. Fukunaga, Y. Daiko, T. Yazawa, "Preparation of surface-modified mesoporous silica membranes and separation mechanism of

their pervaporation properties”
Desalination, **280**, 139-145(2011).

③Y. Mizuta, Y. Daiko, A. Mineshige, T. Yazawa, ” RSi(OC₂H₅)₃-Si(OC₂H₅)₄ coatings prepared by sol-gel process”, *Ceramics International*, **39**, 925-930(2013).

〔学会発表〕(計6件)

①住田慎治、大幸裕介、嶺重温、小舟正文、矢澤哲夫、ホウケイ酸ガラスからのアナターゼ TiO₂の結晶化、第51回ガラスおよびフォトニクス材料討論会(2010).

②S. Masamune, Y. Daiko, M. Kobune, A. Mineshige, T. Yazawa, Luminescence Properties of YBO₃:Eu³⁺ Doped Borosilicate Glasses Crystallized Under Shear Stress, 3rd International Congress on Ceramics (2010).

③Y. Daiko, K. Imagawa, A. Mineshige, M. Kobune, Y. Muramatsu, T. Yazawa, Soft X-ray Absorption of the phase-separation and boron coordination number for sodium borosilicate glasses, 4th international conference on the Science and Technology for advanced ceramics (STAC-4) (2010).

④正宗覚、大幸裕介、嶺重温、矢澤哲夫、ホウケイ酸ガラスの分相構造を利用した YBO₃:Eu³⁺結晶析出における酸化物添加効果、第52回ガラス及びフォトニクス討論会(2011).

⑤白井寛明、大幸裕介、嶺重温、矢澤哲夫、アナターゼ型 TiO₂析出結晶化ガラスの結晶化挙動と特性評価、日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム(2012).

⑥矢澤哲夫、水田豊、平口大貴、大幸裕介、嶺重温、ハードコートに関する2,3の知見、第53回ガラスおよびフォトニクス材料討論会(2012).

〔図書〕(計1件)

T. Yazawa, Nonoporous Materials, 10.
Nanopore Glass, CRS Press, New York, 2013.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

矢澤 哲夫 (YAZAWA TETSUO)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：50347522

(2) 研究分担者

大幸 裕介 (DAIKO YUSUKE)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：70514404

(3) 連携研究者

村松 康司 (MURAMATSU YASUJI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：50343918