

機能性ガラスの利用

Utilization of Functional Glass



技術開発本部
前 背 戸 智 晴
Tomoharu Maeseto
和 田 耕 一
Koichi Wada

Many functional glasses have been recently developed and applied practically. Electrical functional glass is especially noticed in the expectation for development of new application field. Electro-conductivity of glass have been investigated in relation to glass components, and it was clarified that Yttrium improves electro-conductivity and water durability of glass.

まえがき

従来、ガラスは透光性、成形の容易さ、コストの安さ、安定性などを利用して窓ガラス、レンズあるいは食器などに多く利用されてきた。近年、高純度化や生産技術の改善によりガラス固有の特性を高めたり、あるいは添加成分を工夫してこれまでにない特性を発現させたりすることで、従来の用途範囲を越えた新しい分野への利用が図られている。これらのガラスはニューガラスあるいは機能性ガラスと呼ばれている。機能性ガラスには、光学的・電磁氣的・機械的・化学的・熱的機能性ガラスなどがある。これらの中で電氣的機能に注目し、導電性ガラスについて開発研究を行ったのでここに紹介する。

1. 機能性ガラス

ガラスの一般的な特長は

- 1) 種々の元素の組合せが可能（無限の組み合わせが存在する）
非化学量論的な構成であるため、周期律表のほとんどの元素の組合せが可能であり、ガラスの種類は無限である。
- 2) 形状が自由
板状・繊維状・管状など成形が容易にできる。
- 3) 錆びたり、変質したりせずに安定
金属やプラスチックのように変質せず、安定であり化学的耐久性も高い。
- 4) 資源（原料）が豊富で安価
また、欠点としては
- 5) 割れ易い
ガラスが割れ易いのは、ガラス表面に $3\text{-}6\mu$ の微細なクラック(Griffith's flaw)が存在しているためだといわれている。
などが挙げられる¹⁾。
従来、ガラスはこれらの一般的な特長を利用して窓ガラス、レンズ、食器などに利用されてきたが、近年、従来の用途範囲を越えた新しい分野への利用が図られている。これらのガラスはニューガラスあるいは機能性ガラスと呼ばれている。

次に、機能性ガラスを機能別に例を挙げ説明する。

1.1 光学的機能

1) 光ファイバー用ガラス

ガラスは透明であると考えられているが、窓ガラスの厚さが 30 cm になると透過率は $1/2$ に減少し、10 m になると $1/10^{10}$ に減少する。光通信用にガラスファイバーが実用化されたのは、均質で欠陥の無いガラスをつくる製造技術が進歩したこと、および光吸収の原因となるガラス中の Fe, Cu, Cr などの遷移金属イオンあるいは水分が十分に除去できるようになったことで、ガラスファイバー中での光の損失が極めて小さくなったためである。現在、シリカ系ガラスで 0.2 dB/km、フッ化物ガラスで 12 bB/km の低損失ガラスファイバーが得られ、さらに、フッ化物系では 0.001 dB/km 以下のガラスが開発されるものと期待されている。0.2 dB/km ということは、光が 1 km 進んだ後に 95 % の光が残っているということを意味する。

2) フォトクロミックガラス

フォトクロミックガラスは眼鏡用レンズとしてよく知られているガラスである。ガラス組成中に透明な AgCl の微細な結晶を析出させており、光を照射すると AgCl が金属銀と Cl^- に分解して暗色化し、光の照射が終わると逆反応が起こり、AgCl に戻り、透明になる。今後、画像記録材料、光メモリ、窓ガラスなどへの応用が考えられている。

3) レーザー発振用ガラス

レーザー光はガラスにエネルギーを与えることにより、電子が励起準位へ励起され、励起準位からさらに低いエネルギー準位へ遷移することにより発振される。このレーザー発振に必要な入力エネルギーの値（しきい値）が小さいことが、レーザー発振用ガラスには要求される。レーザー発振用ガラスとしては、Nd 含有ガラスがよく知られている。Nd はこの励起状態からの遷移後のエネルギー準位が、基底状態より約 $2\ 000\ \text{cm}^{-1}$ エネルギーの高い状態であるため、しきい値が小さいという特長を有する。ガラスは単結晶体と異なり大型形状品ができるため大出力レーザー光を得るのに有利である。また、ガラス組成を変えることにより熱膨張、屈折率、耐久性などの性質を必要に応じて調整できるなどのメリットがある。

第 1 表 機能性ガラスとその用途

Table 1 Functional glasses and their applications

Function	Application
Optics	Optical fibers Photo-chromic glasses Laser glasses
Electronics	Superionic conducting glasses : Solid electrolyte Delayline glasses : Parts for VTR
Mechanics	Machinable glasses : Parts for machinery High-strength glasses : Glasses for spectacles, bottles Oxynitride glasses : Tempered glasses
Chemistry	Alkali-resistant glasses : GRC (Glass fiber reinforced cement) Porous glasses : Membrane
Heat resistance	Super-low thermal expansion glass : Super-precision parts Heat-resistant glasses : Heat-resistant tile
Biology	Glass-ceramics(apatite) : Artificial bone, tooth

1. 2 電磁氣的機能

1) 超イオン伝導性ガラス

超イオン伝導性ガラスという食塩の水溶液と同程度の導電率を持つガラスが開発され、センサー・固体電池・2次電池などの用途への利用が検討されている。

2) 遅延線ガラス

遅延線ガラスは、電気信号の速度とその電気信号を弾性波に変換してガラス中を通過させた時の速度の差を利用して、信号を重ね合わせた時の位相のずれを補正する目的で使用される。用途として、カラーテレビの色信号の重ね合わせや、VTRの再生信号の遅延に利用されている。

1. 3 機械的機能

1) 切削性ガラス

従来、ガラス・セラミックスは機械加工が不可能であると考えられていたが、ガラス中に雲母などの結晶を析出させた切削性結晶ガラスが実用化されている。この結晶化ガラスは結晶によりクラックの進展が抑えられるため、機械加工が可能となっている。

2) 窒素含有ガラス

窒素をガラス中に導入することにより、硬度・ヤング率・破壊靱性・粘性などが増加する。このような高弾性・高硬度を持つ窒素含有ガラスの実用化技術が研究されている。

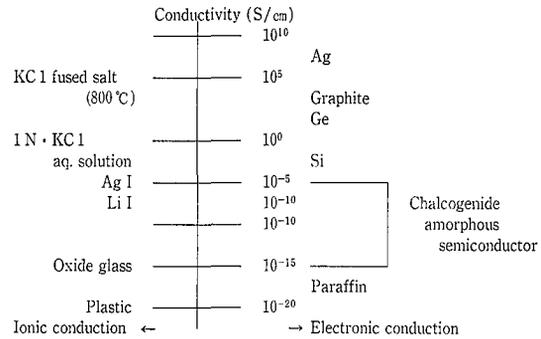
1. 4 化学的機能

1) 耐アルカリ性ガラス

ガラス繊維強化セメント(GRC)用ガラス繊維としてNa₂O-ZrO₂-SiO₂系など種々の耐アルカリ性ガラスが開発されている。

2) 多孔性ガラス

多孔性ガラスは母ガラス(Na₂O-B₂O₃-SiO₂系)を溶解した後、熱処理して分相(B₂O₃-Na₂O, SiO₂)させ、さらに酸処理を行い、母ガラスより分相したガラス相(B₂O₃-



第 1 図 各種物質の導電率 (25 °C)

Fig. 1 Conductivity of various materials (at 25 °C)

Na₂O)を溶出させることにより得られる。吸着体・ガス分離膜・液体分離膜・触媒担体などへの利用が検討されている。

1. 5 熱的機能

1) 極低熱膨張ガラス

極低熱膨張ガラス(SiO₂, SiO₂-TiO₂系, SiO₂-Al₂O₃-Cu₂O系ガラス)は0~10×10⁻⁷/°Cの熱膨張係数を持ち、通常のガラス・セラミックスの熱膨張係数約40~200×10⁻⁷/°Cと比べ極めて低い熱膨張係数を持つことから、寸法の安定性が要求される精密光学部材(天体望遠鏡用レンズ)などに利用されている。

1. 6 生体機能

1) 生体親和性結晶化ガラス

CaO-P₂O₅系結晶化ガラスは、生体親和性もよく、強度も人骨より高い。また、生体親和性のよいアパタイト(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)を高密度焼結し人工骨、歯に利用する研究が行われている。

機能性ガラスの機能とその利用例を第1表に示す。

当社は、これら機能性ガラスのうち今回導電性ガラスに着目し、研究開発を行ってきた。次にその成果について紹介する。

2. 導電性ガラス

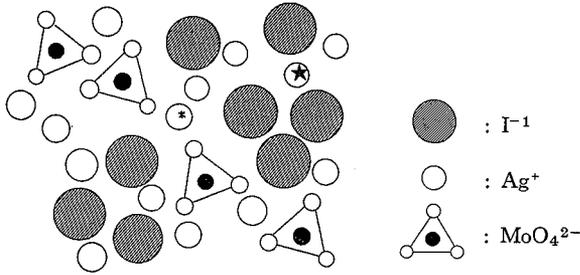
2. 1 ガラスの電気伝導

従来、ガラスは電気的絶縁物質(導電率10⁻¹³~10⁻¹⁵ S/cm程度)として使用されてきた。例えば、米国においては電柱に付設する碍子(ガイシ)にも使用されている。しかし、近年超イオン伝導性ガラスと呼ばれる、非常にイオン伝導性のよいガラスが開発され注目されている²⁾。このガラスは10⁻² S/cmという高い導電率を持っており、固体電解質としての利用が考えられている。同じオーダーの導電率を持つ物質として飽和食塩水が知られている。参考までに室温(25 °C)における各種物質の導電率を第1図に示す¹⁾。

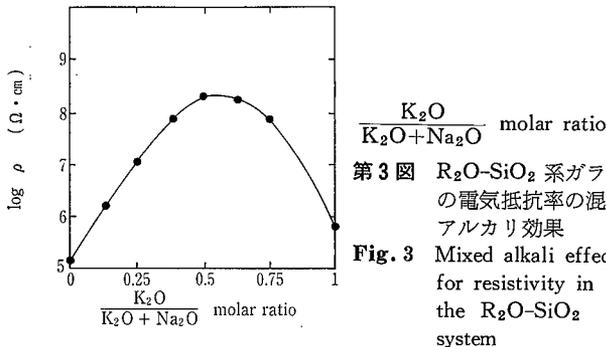
電気伝導には、イオン伝導と電子伝導の二種類がある。ガラスには、カルコゲン化物ガラス(酸素の代わりにカルコゲン元素[イオウ, セレン, テルル]を含むガラス)のように電子伝導性ガラスも存在するが、大部分はイオン伝導性のガラスである。

2. 2 導電機構

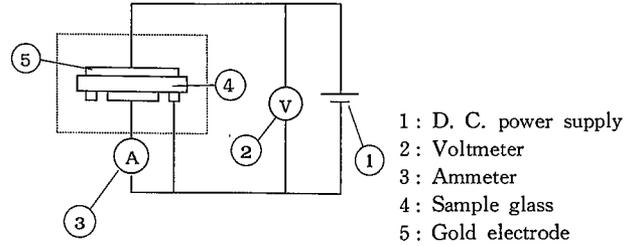
イオン伝導の場合、電荷のキャリアーは主として1価の



第2図 超イオン伝導性ガラスの構造モデル(AgI-Ag₂MoO₄系)
 Fig. 2 Model structure of superionic conducting glass: (AgI-Ag₂MoO₄ system)



Na⁺, K⁺, Li⁺などのアルカリイオンである。また、他に Ag⁺, Cu⁺, O₂⁻などのイオンがキャリアとして知られている。前述の超イオン伝導性ガラスは、AgI-MoO₃-Ag₂O系、AgI-Ag₂O-P₂O₅系などのAgを主成分としたガラスで、Ag⁺がキャリアとなる。第2図に構造モデルを示す¹⁾。このガラスは通常のガラスと違い、単純な孤立イオンで形成されていて網目構造を形成していない。このようなガラスが安定なガラスとして存在し得るのは、MoO₄²⁻の近くにあるAg⁺(*)が、MoO₄²⁻の酸素イオンと部分的に強く共有結合しているためである。従って、MoO₄²⁻の酸素イオンと部分的に共有結合しているAg⁺(*)は電気伝導性には関与できず、I⁻に囲まれたAg⁺(★)がイオン伝導のキャリアとなっている。一般的なガラスのキャリアはアルカリイオンであり、ガラス中のアルカリイオンの濃度が増すと導電率は増加する。しかし、ただアルカリイオンが多ければよいということではなく、アルカリイオン濃度が一定であっても、複数のアルカリイオンが混在すると導電率が減少するという現象が生じる。これを混合アルカリ効果という。例として、カリウムとナトリウムの2つが入っている系に関し、第3図にアルカリイオン中のカリウムイオンの濃度と電気抵抗率の関係を示す³⁾。図からわかるように、どちらかのイオンのみが存在している状態から、他のイオンで置換される量が増加するにつれて電気抵抗率が増加し(導電率が減少し)、置換量が1/2で抵抗値が最大となる。このような混合アルカリ効果は他の物性(化学耐久性、粘性など)においても見られるが、その原因について明確なことは分かっていない。電気伝導性だけでなく、耐久性や機械的強度なども考慮するとき、この混合アルカリ効果の存在がガラスの成分設計の自由度を阻害している。



第4図 導電率測定回路図
 Fig. 4 Electric circuit for measurement of D. C. conductivity

2. 3 希土類含有導電性ガラス

最近希土類を含有したガラス・セラミックスの電気特性に関する研究発表が多くされている⁴⁾⁵⁾。シリカガラス中でのアルカリイオンの可動性は、いかに酸素イオンからアルカリイオンが離れ易いか、いかにアルカリイオンが移動できる広い間隙が存在するかによって決まる。希土類はガラス構造中において、Na⁺が結合している非架橋酸素に影響を及ぼし、Na⁺と非架橋酸素イオンの結合力を弱める効果があるため、Na⁺が動き易くなり、ガラスの導電率が大きくなるものと考えられている。

3. 耐食性を有する導電性ガラスの開発

3. 1 背景および目的

機能性ガラスは、その単機能だけで用いられることは少なく、強度や耐食性といった実用機能もあわせて要求される。導電性ガラスは、一般的に耐食性が劣るといわれている。そこで、今回開発を行うに際し、耐食性にも着目した。

ガラスの成分系として、多くの系が発表されているが、その中で高イオン伝導性ガラスとして SiO₂-Na₂O-Y₂O₃系⁴⁾が発表されていること、成分系がシンプルであることから SiO₂-Na₂O-Re₂O₃系 (Re₂O₃: 希土類酸化物)を選択した。ここで各酸化物の役割は、

- SiO₂ : ガラスの骨格形成
- Na₂O : 導電性のキャリアー(Na⁺)
- Re₂O₃ : 導電性と耐食性の向上

といわれている。

希土類酸化物としてイットリア(Y₂O₃)、酸化ネオジウム(Nd₂O₃)、酸化セリウム(Ce₂O₃)を選択し比較評価を行った。また窒素をガラス中に導入することにより、導電率が増加するという報告⁶⁾もあり、窒素の効果を確認するために窒素含有ガラスについても評価した。

3. 2 実験方法

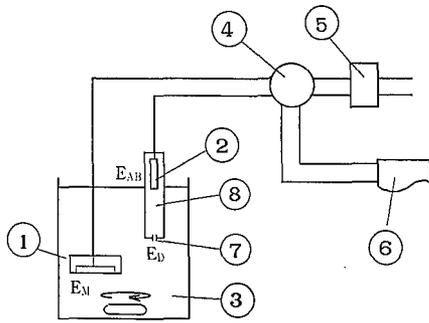
3. 2. 1 導電率の測定

1) 試料の作成

試料をφ20 mm、厚さ1 mmまで研磨し、最終的に両面を鏡面研磨仕上げした。試料の両面に金を蒸着し、リード線を導電性塗料で取り付け電極とした。試料は表面電流の影響を除くため三端子法で測定した。

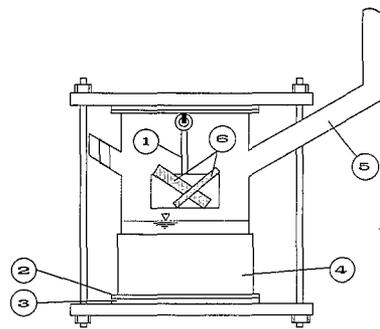
2) 測定方法

100 °Cに保持した熱風循環炉に試料を取り付け、第4図のような回路を構成した。炉の温度を100 °Cに保持しながら、測定回路にDC100 Vの電圧を印加した。電圧印



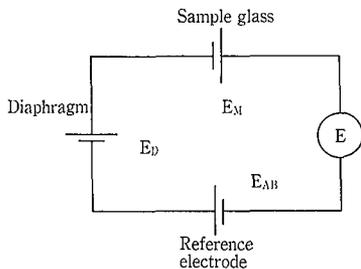
- 1: Sample glass
- 2: Reference electrode
- 3: Test solution
- 4: Amplifier
- 5: Rectifier
- 6: Recorder
- 7: Diaphragm
- 8: KCl solution

第5図 起電力値測定装置図
Fig. 5 Apparatus for measurement of electromotive force



- 1: Quartz basket
- 2: Gasket
- 3: Glass plate
- 4: Heater
- 5: Column
- 6: Sample glasses

第7図 耐水試験装置図
Fig. 7 Apparatus for water durability test



第6図 起電力値測定原理
Fig. 6 The principle for measurement of electromotive force

加直後から電流値の時間的変化を読み取った。電流値は時間と共に減少するので、電流値がほぼ一定になった時の値から導電率を計算した。

3. 2. 2 水素イオン濃度に対する起電力特性の測定

水素イオンに対する起電力特性を測定した。

1) 試料の作成

φ 20 mm, 厚さ1 mm の試料の片面に φ 18 mm に金を蒸着した後、導電性塗料でリード線を取り付けた。絶縁のため樹脂で第5図の試料のように片面全面をコーティングして測定用電極とした。

2) 測定方法

作成した試料電極と比較電極（市販品）を測定溶液中に浸漬し、第5図に示した測定回路により比較電極と試料電極との間に発生した起電力値を増幅し、電圧計で読み取った。測定溶液には市販の緩衝液を使用した。水素イオン濃度値に対する起電力値は、被測定溶液の温度により変化するため、測定溶液の入っているビーカーを恒温水槽内に入れ 30 °C に保持した。

起電力値測定原理を第6図に示す。試料表面上においてネルンストの式が成立し、式(1)が成立する⁷⁾。

$$\begin{aligned}
 E &= -E_{AB} + E_M + E_D \\
 &= E_M + (E_D - E_{AB}) \\
 &= -\frac{2.303RT}{F} \log [H^+]_M + E_0 \quad (1) \\
 &\quad (E_0 = E_D - E_{AB})
 \end{aligned}$$

ここに、

- R : 気体定数
- F : ファラデー定数
- T : 絶対温度
- $[H^+]_M$: 水素イオン濃度
- E_* : 各部の電位

式中の $-\log [H^+]_M$ の係数がネルンスト係数であり、温度依存性を有する。

式(1)において E_0 は電極固有の値で定数とみなせるので、発生した起電力値を縦軸にとり、横軸に水素イオン濃度をとれば直線関係となる。測定値をプロットしその傾きよりネルンスト係数を求め理論値(60 mV/ $-\log[H^+]$ at 30 °C)と比較することで起電力特性を評価した。

3. 2. 3 耐水性の評価

流延したガラスから φ 2 mm, L=20 mm の大きさのガラス片をとり、全面を鏡面研磨したものを試料としてテストを行った。テストは沸騰蒸留水の気相中にて行うため、第7図に示すように、ガラス籠に試料を入れ、液相部に浸漬しないようにして行った。テスト装置の上下のメタラ板には、ガラスライニングしたステンレスプレートを使用した。

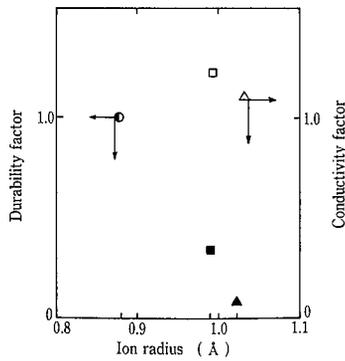
試料が通常のテストピースと比べて表面積が小さく重量減少がとりにくいため、テスト時間を通常のガラスライニングでのテスト時間より長くとした(320時間)。テスト前後の重量減少より耐食性を評価した。

4. 実験結果および考察

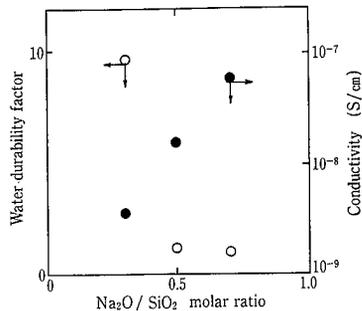
4. 1 希土類の効果

$SiO_2-Na_2O-Re_2O_3$ 系ガラスにおいて、Re を Y, Nd, Ce としたものについて、イオン半径と耐水性、導電率(イットリア含有ガラスの物性=1としたもの)の関係を第8図に示す。導電率に関しては、各元素間で有意差はみられないが、耐水性に関してはイットリアが最も効果的であることが分かった。

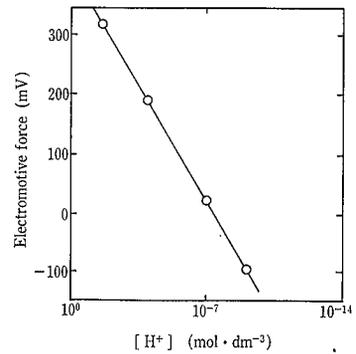
また、水素イオン濃度に対する起電力特性についても測定したが、ネルンスト係数についてイットリア含有ガラスで 57 mV/ $-\log [H^+]$ 、ネオジウム含有ガラスで 53 mV/ $-\log [H^+]$ 、セリウム含有ガラスで 52 mV/ $-\log [H^+]$ の値を示し、イットリア含有ガラスが最も理論値に近い値を示し



○●: Y □■: Nd ▲▲: Ce
第 8 図 希土類のイオン半径と耐水性、導電率の関係(イットリア含有ガラスの耐水性、導電率=1とした)
Fig. 8 The water durability and conductivity as a function of the ion radius of rare-earth elements
 The Yttria factor=1



第 9 図 Na₂O/SiO₂ モル比と導電率、耐水性の関係
 Na₂O/SiO₂ モル比=0.7のガラスの耐水性を1とした
Fig. 9 The water durability and conductivity as a function of the Na₂O/SiO₂ molar ratio
 Water durability factor of glass=1 at Na₂O/SiO₂ molar ratio=0.7



第 10 図 水素イオン濃度と発生起電力値の関係
Fig. 10 Relationship between concentration of hydrogen-ion and electromotive force

第 2 表 窒素を導入した時のイットリア含有ガラスの物性変化
 酸化ガラスの物性=1とした

Table 2 The effects of nitrogen for some properties of SiO₂-Na₂O-Y₂O₃ glass
 Factor of oxide glass=1

Properties	Si-Na-Y-N	Si-Na-Y
Appearance	Black	Transparency
Hardness (Hv)	1.1	1.0
Thermal expansion(50-400 °C)	0.84	1.0
Water durability factor	2.0	1.0
Conductivity factor	0.2	1.0

た。この結果より、希土類についてはイットリアを選定することとし、次に、SiO₂-Na₂O-Y₂O₃系について実験を進めた。

4. 2 耐水性と導電率

SiO₂-Na₂O-Y₂O₃系において、Y₂O₃ mol %を一定としNa₂O/SiO₂モル比を変化させたものについて、Na₂O/SiO₂モル比に対する耐水性と導電率の関係を第9図に示す。图中、耐水性についてはNa₂O/SiO₂モル比=0.7のガラスの場合を1とした。

Na₂O/SiO₂モル比が大きくなるにつれ耐水性は急激に悪くなり、導電率はほぼ直線的に増加した。これはガラス中のNa⁺濃度が増加する一方、骨格形成酸化物のシリカが減少したために導電率は増加するが、逆に耐水性が減少したものと考えられる。

4. 3 水素イオン濃度に対する起電力特性

SiO₂-Na₂O-Y₂O₃系でNa₂O/SiO₂モル比=0.3であるガラス(第9図のNa₂O/SiO₂モル比=0.3のガラス)の各水素イオン濃度に対して発生した起電力値を測定した結果を第10図に示す。測定範囲(10⁻²~10⁻⁹ mol·dm⁻³)において両者は直線関係となりその傾き、すなわちネルンスト係数は30 °Cで57 mV/-log [H⁺]となり理論値(60 mV/-log [H⁺])に近い値が得られた。

しかし、水素イオン濃度が10⁻¹⁰ mol·dm⁻³以下では直線関係からずれる結果となった。これは、ガラスの水素イオンに対する選択性は高いものの、水素イオンに比べ他の陽イオン・陰イオンの濃度が極端に高くなると、高濃度に

なった他のイオンに対して応答してしまうためであると考えられる。

4. 4 窒素導入の効果

SiO₂-Na₂O-Y₂O₃系ガラス(前述と同一のガラス)に目標で5 wt %の窒素を導入することとして、熔融法にてガラスを作成した。その結果を第2表に示す。

作成したガラスの窒素分析値は1.6 wt %であった。これは窒化物が大気中での熔融により酸化され、解離した窒素が窒素ガスとして放出されたためであると考えられる。今回の結果は原の報告⁸⁾にもあるように、窒素を導入することにより、硬度・耐水性の向上および熱膨張係数の減少が見られた。これは窒素がガラス中でシリカと結合している酸素(架橋酸素)の代わりにシリカと結合し、ガラスの骨格を強化したためであると考えられる。しかし、導電率に関しては、1.6 wt %窒素導入により約1/5に減少し、報告とは異なる結果が得られた。

む す び

希土類含有導電性ガラスについて希土類成分の影響とその特性(導電率、耐食性、水素イオン濃度に対する起電力特性)について調べた。その結果、イットリアを含むこのガラスは、10⁻⁸ s/cmの導電性を持ちながら、優れた耐水性を示した。また、水素イオン濃度に対する起電力特性は直線性を示した。今後、このガラスの用途開発を進めていく予定である。

また、その他の機能性ガラスについても研究を進め、ユーザのニーズに応じていくつもりである。

【参考文献】

- 1) 牧島:機能性ガラス入門,(1984), (朝アグネ)
- 2) T. Minami et al.: J. Electrochem. Soc., Vol. 124 No. 11 (1977) p. 1659
- 3) 作花ほか:ガラスハンドブック,(1975), (朝倉書店)
- 4) M. G. Alexander et al.: Solid State Ionics, Vol. 18 & 19 (1986), p. 478-482
- 5) Epharaim Banks et al.: J. Electrochem. Soc., Vol. 132 No. 11(1985) p. 2617-2621
- 6) H. Unuma et al.: J. Mater. Sci. Lett, Vol. 6, No. 9, (1987) p. 996-998
- 7) 佐藤ほか:化学セミナー13 pHを測る,(1987), 丸善
- 8) 原ほか:神鋼ファウダー技報, Vol. 33, No. 1 (1989), p. 4-7