

電氣的機能性ガラス

The Electric Functional Glasses



技術開発本部
前 背戸 智 晴
Tomoharu Maeseto
原 龍 雄
Tatsuo Hara
(化)焼成課
宮 内 啓 隆
Hiroataka Miyachi

The new glass which has the high dielectric constant was developed for the discharge electrode. The effect of components for the dielectric constant of glass was investigated. As a result, it was found that rare earth metals, especially Gd_2O_3 and Sm_2O_3 , improve the dielectric constant of glass remarkably. In this paper, the effect of rare earth metals for the dielectric constant of glass is outlined.

まえがき

近年、光学的・電氣的・磁氣的・機械的・化学的・熱的など種々の機能性ガラス（ニューガラス）が数多く発表され、また実用化されている。当社においても従来より各種機能性ガラスの開発を行ってきている。今回、フィルム表面処理用のトリーターロールなどの無声放電を利用したガラスライニング製放電電極用高誘電率ガラスの開発を行ったので、他の電氣的機能性ガラスとあわせてここに紹介する。

1. 電氣的機能性ガラス

現在ガラス製品として市場に出ているものには、理學器具、瓶・板ガラス、眼鏡などのガラス本来の性質の透明性や耐食性を利用したものが多い。しかしこれらと異なり、超イオン導電性ガラス、生体適合性ガラス（人工骨・歯など）、多孔性ガラス（フィルタ）など機能を極限まで発揮させたガラスを機能性ガラス（ニューガラス）という。機能性ガラスの代表的な機能とその利用例を第1表に挙げる。

いくつかの電氣的機能性ガラスを次に紹介する。

1) 超イオン導電性ガラス

ガラスは通常絶縁物であるが $10^{-2}S/cm$ オーダーの電気伝導度を有するガラスが開発されている。 $AgI-MoO_3-Ag_2O$ 系、 $AgI-Ag_2O-P_2O_5$ 系などのガラスがそうであり、これらは Ag^+ が伝導のキャリアーである。これから先に、 Li を含有する超イオン導電性ガラスが開発されればそれを固体電解質とした小型電池など実用化へ大きく進むものと思われる。

2) エレクトロクロミズム

光があたると着色するフォトクロミズムと同様に、電場をかけると着色するガラスがエレクトロクロミズムガラスである。酸化タングステン(WO_3)がガラス状態のとき電子と水素イオンの両方が同時に WO_3 中に入って、 $HxWO_3$ （着色ブロンズ）を形成すると発色する。一部自動車用窓ガラスの遮光に取り入れられている。

2. 電氣的機能性ガラスライニング用ガラス

今回開発したガラスライニング用高誘電率ガラスおよび

従来製品である pH ガラス、以前に開発研究した導電性ガラスについて紹介する。

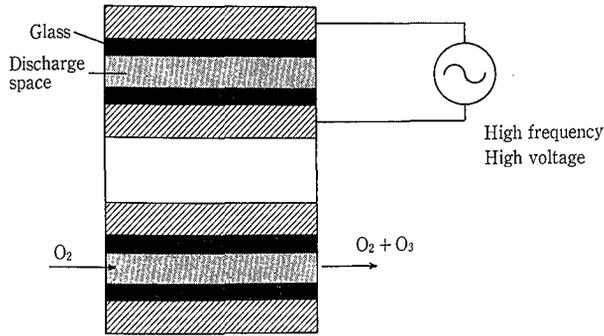
2.1 グラスライニング製放電電極用高誘電率ガラス

トリーターロールはガラスライニングしたロール間に無声放電を起させ、その放電エネルギーを利用し印刷性向上などのフィルムの表面処理を行うものである。また、消毒・脱臭などに利用するオゾンを生産させるオゾンナイザーも同様に無声放電を起させ、その放電エネルギーを利用し酸素からオゾンを生産させている。第1図に二重円筒管型の断面構造模式図を示す。これらの製品はその放電エネルギーが大きいほど、処理効率や発生効率が大きくなる。そのため、電極面積を大きくする、誘電体（ガラス）の誘電率を大きくする、印可電圧を高くすることなどの方法がある。印可電圧を高くするとランニングコスト up および装置の大型化を招き、電極面積を大きくすることも同様の

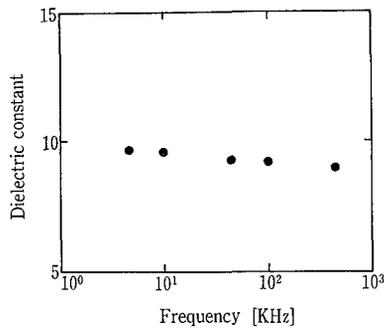
第1表 機能性ガラスとその用途

Table 1 Functional glasses and their applications

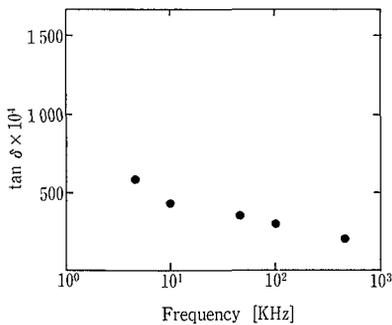
Function	Application
Optics	Optical fibers Photo-chromic glasses Laser glasses
Electronics	Superionic conducting glasses: Solid electrolyte Delayline glasses: Parts for VTR
Mechanics	Machinable glasses: Parts for machinery High-strength glasses : Glasses for spectacles, bottles
Chemistry	Alkali-resistant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



第1図 オゾン発生用放電電極構造模式図
Fig. 1 The schematic structure of glass coated discharge electrode for ozone generator



第2図 誘電率と周波数の関係 (15Na₂O-15CaO-70SiO₂-3Gd₂O₃系)
Fig. 2 Relationship between dielectric constant and frequency (at 15Na₂O-15CaO-70SiO₂-3Gd₂O₃ system)



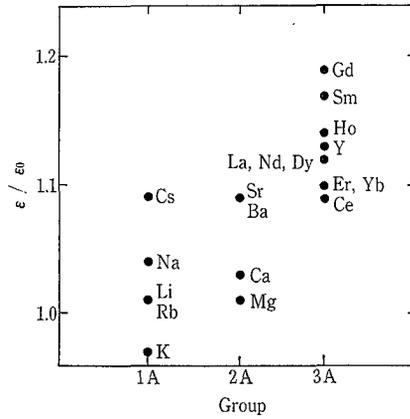
第3図 tanδと周波数の関係 (15Na₂O-15CaO-70SiO₂-3Gd₂O₃系)
Fig. 3 Relationship between tanδ and frequency (at 15Na₂O-15CaO-70SiO₂-3Gd₂O₃ system)

結果を招く。ガラスの誘電率を上げると、放電エネルギー密度を上げることが可能である。したがって、放電エネルギー密度が上がっただけ放電エネルギーがあがり処理効率などを上げることが可能になる。

以上の点からライニング用高誘電率ガラスを開発した。

2. 1. 1 実験および結果

アルカリ、アルカリ土類、希土類について誘電率に及ぼす影響を調べるためにライニング用ガラス組成に近くかつ単純な組成である 15Na₂O-15CaO-70SiO₂(mol%) のガラスに各元素の酸化物を 3 mol% 添加したときの誘電特性



ε₀: Dielectric constant of 15Na₂O-15CaO-70SiO₂ (mol%) base glass
 ε: Dielectric constant of 15Na₂O-15CaO-70SiO₂-3R₂O (RO, R₂O₃) (mol%) glass

第4図 添加元素と誘電率向上効果の関係
Fig. 4 Relationship between ε/ε₀ and additional element (1A, 2A, 3A)

第2表 E-31 ガラス物性
Table 2 The physical property of E-31 glass

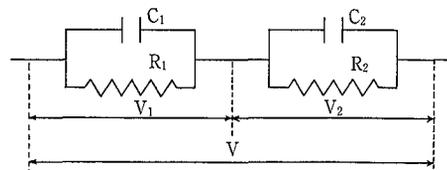
Glass No.	E-31	
Dielectric constant	17	(at 25°C 100 kHz)
tan δ	0.004	(at 25°C 100 kHz)
Thermal expansion	107*10 ⁻⁷ /°C	(50-400°C)
Firing temp.	570°C	

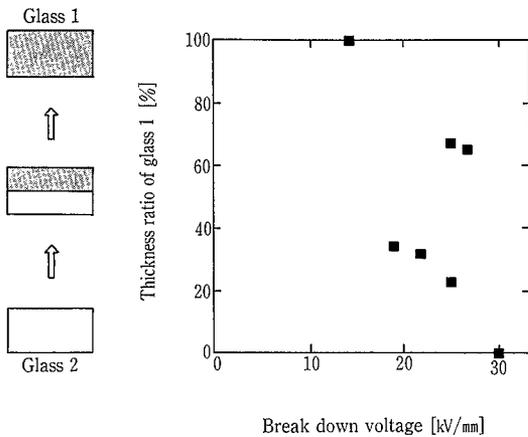
(誘電率, tan δ) を測定した。測定は25 °C 1 kHz-1 MHzにてベクトルインピーダンスアナライザ (YHP製 HP4192 A) を使用して行った。3 mol% ガドリニウム (Gd) を添加したガラスについて誘電率および tan δ の周波数依存性を第2図および第3図に示す。周波数増加と共に若干誘電率は減少し、また tan δ についても周波数増加と共に減少した。その他の元素についても同様の結果が得られた。次に、第4図に1 kHzでの誘電率の向上率(添加後の誘電率/添加前の誘電率)を縦軸にとったグラフを示す。図から誘電率に関して希土類の向上効果が大きいことがわかる。そのような結果を考慮し、試作したガラス E-31 の結果を第2表に示す。

通常のライニング用ガラスの誘電率は7前後であるから、E-31で約2.4倍である。このガラスは上引きガラスであり、現在次のような理由により下引きガラスを検討中である。

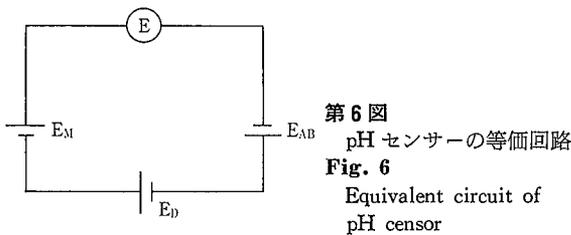
2. 1. 2 ガラスライニングの誘電率と耐電圧

ガラスライニングは上引きガラスと下引きガラスの複合体である。したがって等価回路で表わすと次のようになる





第5図 2層ガラスの絶縁耐力と2層のガラス厚み比率の関係
Fig. 5 Relationship between break down voltage of two layer glass and thickness ratio of two glass layers



第6図 pHセンサーの等価回路
Fig. 6 Equivalent circuit of pH sensor

- S: 電極の面積 [m²]
- C₁: 上引ガラスの静電容量 [F]
- C₂: 下引ガラスの静電容量 [F]
- ε₀: 真空の誘電率 8.855*10⁻¹² [F/m]
- ε₁: 上引ガラスの比誘電率
- ε₂: 下引ガラスの比誘電率
- d₁: 上引ガラスの厚さ [m]
- d₂: 下引ガラスの厚さ [m]
- R₁: 上引ガラスの抵抗 [Ω]
- R₂: 下引ガラスの抵抗 [Ω]

全体としての容量Cは

$$C = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} = \epsilon_0 \epsilon_1 \epsilon_2 \frac{S}{\epsilon_1 d_2 + \epsilon_2 d_1}$$

となるから、複合体としての誘電率εは

$$\epsilon = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 (d_1 + d_2)}{\epsilon_1 d_2 + \epsilon_2 d_1}$$

となり各層の厚みと誘電率に依存することになる。つまり、上引き層の誘電率のみを2倍にしても全体としては2倍にはならない。

また、V₁、V₂は各々のインピーダンスの比となるので

$$\dot{V}_1 : \dot{V}_2 = \frac{1}{\frac{1}{R_1} + j\omega C_1} : \frac{1}{\frac{1}{R_2} + j\omega C_2}$$

$$V_1 : V_2 = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{R_1^2} + (\omega C_1)^2}} : \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{R_2^2} + (\omega C_2)^2}}$$

第3表 絶縁破壊時の各層におけるkV/mmの計算値
Table 3 The calculated voltage per glass thickness value of E-31 and slide glass at breakdown

Thickness ratio of E-31	E-31+SI-1 [kV/mm]	E-31 [kV/mm]	SI-1 [kV/mm]
1.00	14	14	0
0.67	25	16.6	42.1
0.65	27	17.6	44.6
0.34	19	9.4	23.9
0.32	22	10.8	27.3
0.23	25	11.4	29.1
0	30	0	30

E-31: Experiment glass No. E-31
SI-1: Slide glass

ここでガラスの抵抗はかなり大きく $1/R^2 \ll (\omega C)^2$ であるから $1/R^2 = 0$ とすると次のように簡単になる。

$$V_1 : V_2 = \frac{1}{\omega C_1} : \frac{1}{\omega C_2}$$

各層における厚さあたりにかかる電圧の比は次のようになる。

$$\frac{V_1}{d_1} : \frac{V_2}{d_2} = \frac{1}{\epsilon_1} : \frac{1}{\epsilon_2}$$

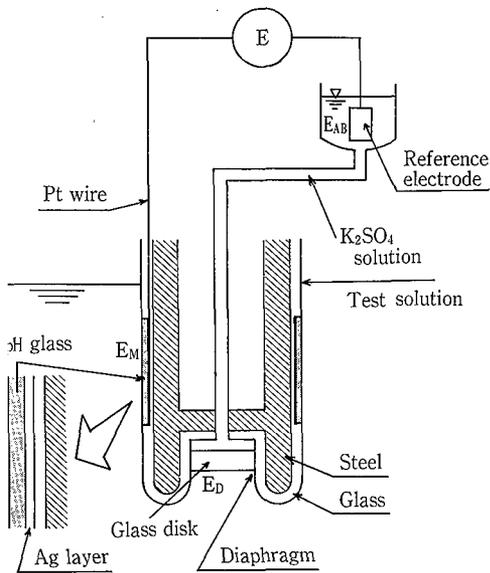
したがって、各層にかかる電圧はやはり各層の誘電率と厚さに依存することになり、厚み当りの電圧では誘電率の小さい方が大きくなることになるので、ガラスライニング層としての耐電圧に影響すると考えられる。以上のような理由により上引き層と下引き層の誘電率を合わせる必要がある。

そこで、実際に誘電率に差のある2種類のガラス(スライドガラス ε=6.7に、E-31 ε=17をコーティングしたものを)を一方の層の厚さを固定し、他方の厚さを変化させ、耐電圧を測定した結果を示す。測定は25°C AC 60Hz 1kV/sec 絶縁油中にて下部平板、上部丸型電極(JIS C2110)にて測定した。第5図にその結果を示す。結果より、絶縁破壊した時点での複合層の単位厚さあたりにかかる電圧、および各層の単位厚さあたりにかかる電圧を計算したものを第3表に示す。

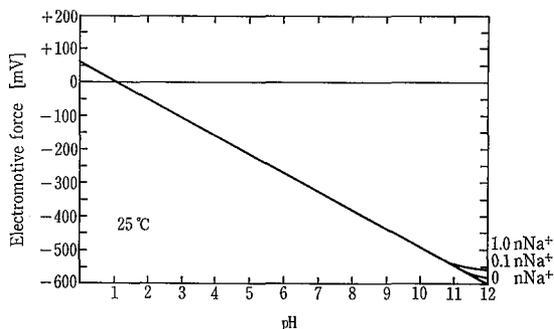
誘電率の低いスライドガラスに単位厚さあたりに大きな電圧がかかり、スライドガラスのもつ絶縁破壊強度を越えるため、スライドガラスの層が先に絶縁破壊をし、つづいて全電圧が残ったE-31層にかかるためE-31層が絶縁破壊をすると予測される。結果は、E-31厚み比率が0.67, 0.65のものは破壊時点で両層の単独での耐電圧値を超えてしまっているが、その他では予測と近い結果となっている。

2.2 pHガラス

実験室で使用されるガラス膜電極のpHセンサーはよく知られているが、工業用pHセンサーでは耐圧性、耐熱性、機械的強度などの点で信頼性の乏しいガラス膜電極を使用することは問題である。そこで上記の問題を解決したガラスライニング製pHセンサーを開発し販売している。



第7図 pH センサー構造模式図
Fig. 7 Schematic structure of pH sensor



第8図 pH センサーの起電力特性
Fig. 8 Electromotive force of pH sensor

2. 2. 1 測定原理

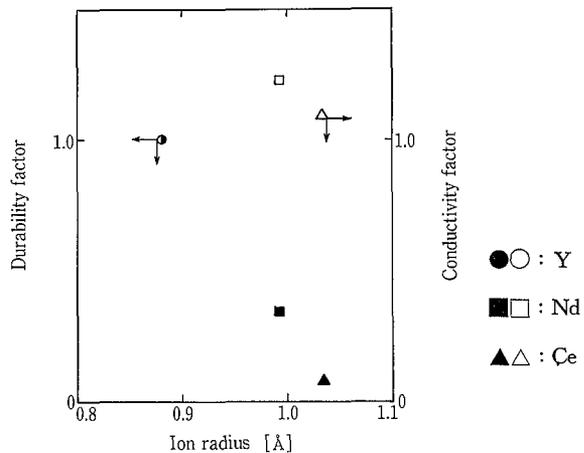
第6図に pH センサーの測定原理図を示す。測定電極部はガラス膜電極のようにガラス膜の両面が溶液に接するのではなく、片面にのみ接液し、他面は直接銀導体に接する構造となっている。接液面上で溶液の pH に応じた電位が発生する。つまり、測定電極接液面上でネルンスト式が成立する。したがって、測定電位 E は

$$\begin{aligned} E &= -E_{AB} + E_M + E_D \\ &= E_M + (E_D - E_{AB}) \\ &= -\frac{2.303RT}{F} \text{pH}_M + E_0 \\ (E_0 &= E_D - E_{AB}) \end{aligned}$$

E_0 は電極固有の値であるので、E を測定することによって pH_M を求めることが可能である。

2. 2. 2 構造

簡単には第7図のような構造をしており、比較電極の内部液にはプロセス側より若干高い圧力がかけられており、ガラスディスクが焼ばめされているダイヤフラムから内部液がわずかに流出するようになっている。したがってダイヤフラム部でのつまりなどによる測定誤差が発生しない。



第9図 希土類のイオン半径と耐水性、導電率の関係 (Y含有ガラスの耐水性、導電率を1とした)
Fig. 9 The water durability and conductivity as a function of rare-earth elements
The yttria factor=1

2. 2. 3 性能

1) 起電力特性

理論値は59.15 mV/pH (at 25 °C) である。55 mV/pH (at 25 °C) 以上とガラス電極と同程度保証することが可能である。測定誤差はpH0~10では±0.1 pH以下である。ただし第8図に示すように pH 10以上ではアルカリ誤差が発生する。

2) 耐食性

pH ガラスの耐食性は通常の 化工機用ガラスに比べ劣るが、当社が規定している 0.1 mm/year 以内の条件であれば24時間連続使用で1年間の性能保証をしている。

3) 機械的強度

機械的強度はガラスライニング製であるため、パッフルなどと同等の高い機械的強度を有している。

4) 熱的特性

使用温度範囲は0~140 °C である。熱衝撃は当社標準ガラスチール同様 $\Delta T=130$ °C である。

5) 応答性

pH 0 から pH 10への pH 値の急変でも90%応答で約3秒以内とすぐれた応答性を示す。

2. 3 導電性ガラス

以前に、高耐食性と高導電性を有する導電性ガラスを開発することを目的とし、希土類含有導電性ガラスを検討し、耐水性と導電性および pH 特性を測定・評価した。

2. 3. 1 耐水性と導電率と pH 特性の測定

耐水性はバルクのガラスを使用し 100 °C・蒸留水・気相中にて320時間で試験した。

導電率の測定は直流3端子法で100 °Cで行った。

pH 特性は30 °Cにて緩衝液を使用し、起電力値を測定した。

2. 3. 2 結果

$\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスにおいて、R を Y, Nd, Ce としたものについて、イオン半径を横軸に、耐水性と導電率 (イットリア含有ガラスの物性=1としたもの) を縦軸にとったグラフが第9図である。導電性に関しては、あま

り差はみられないが、耐水性に関してはイットリアがかなり良いことが分かる。

また、pH 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/pH、ネオジウム含有ガラスで 53 mV/pH、セリウム含有ガラスで 52 mV/pH の値が得られ、イットリア含有ガラスが一番理論値に近い値が得られた。この結果より、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系について実験を行った。

2. 3. 3 イットリア含有ガラスの耐水性と導電率

$\text{Na}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系において、 Y_2O_3 mol% を一定とし $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比を変化させたものについて、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比を横軸に、耐水性（腐食速度 [mm/year] の逆数）と導電率を縦軸にとったものが第10図である。 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比が大きくなると共に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。つまり、ガラス中の Na^+ 濃度が増加し、骨格形成成分のシリカが減少したために導電率は増加し、耐水性が減少したと考えられる。

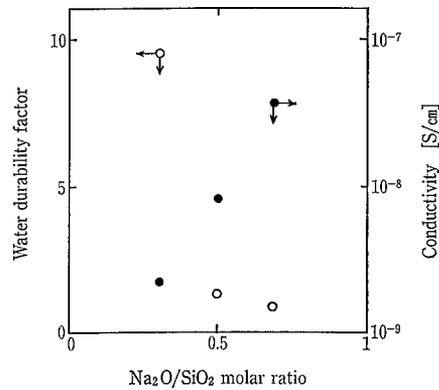
2. 3. 4 導電性ガラスの用途

pH ガラスとして起電力特性を満足し、かつ導電率が小さければ応答性が速くなることが期待できる。また、ガラスライニング製リアクターにおいて静電気によるガラスライニング機器の損傷などの事故が生じている。そういった静電気による事故防止手段の1つとしてガラスの導電率を大きくする方法がある。一般には 10^{-8}S/cm 以上にすれば良いといわれている。上記イットリア含有導電性ガラスは 100°C においてはその条件を満足しているが、室温付近ではまだ2桁程度およばない。

む す び

以上今回開発研究したガラスライニング製電極管用高誘電率ガラス、pH ガラス (pH センサー) および以前に開発した希土類含有導電性ガラスについてその物性などを紹介した。

高誘電率ガラスについては目的用途として、オゾナイザーなどの無声放電を利用した放電電極への適用を考えている。pH センサーは既に反応器内の溶液の pH の直接測定に数多く販売している。希土類含有導電性ガラスについては、目的に応じて改良の必要はあるが電気回路部品・発熱



第10図 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比と導電率、耐水性の関係
 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比=0.7のガラスの耐水性を1とした
Fig. 10 The water durability and conductivity as a function of the $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ molar ratio
 Water durability factor of glass=1 at $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ molar ratio=0.7

体（ヒーター、自動車や建築物の窓ガラス用くもり止めガラス）・各種センサー・静電気防止ガラス（テレビやコンピュータのブラウン管、ガラスライニング反応器）などの広範囲の目的用途が考えられる。

今後、様々な機能ガラスについても商品開発することにより、ユーザー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), (株)アグネ
- 2) T. Minami et al.: J. Electrochem. Soc., Vol. 124 No. 11 (1977) p. 1659
- 3) M. G. Alexander et al.: Solid State Ionics, Vol. 18 & 19 (1986), p. 478-482
- 4) Epharaim Banks et al.: J. Electrochem. Soc., Vol. 132 No. 11 (1985) p. 2617-2621
- 5) 佐藤ほか：化学セミナー13 pHを測る (1987), 丸善
- 6) 原ほか：神鋼フアウドラー技報 Vol. 33, No. 1 (1989), p. 4-7
- 7) H. Unuma et al.: J. Mater. Sci. Lett. Vol. 6, No. 9. (1987) p. 996-998
- 8) 原ほか：窯業協会, 昭和62年度年会予稿集 (1987) p. 331-332