シリカガラスの無共溶媒ゾル–ゲル合成と高効率紫外蛍光体への応用

Cosolvent-free sol–gel synthesis of silica glasses and their application to highly efficient ultraviolet phosphors

首都大 ○梶原 浩一、須田 真優、金村 聖志
TMU ○Koichi Kajihara, Mayu Suda, Kiyoshi Kanamura
E-mail: kkaji@tmu.ac.jp

緒言 シリカガラスの液相合成法の一種であるゾル–ゲル法では、熔融状態を経ずに比較的低温 (~1300°C) でガラス化できる、熔融状態では分解するような準安定構造をガラス中に凍結しうるなどの特徴がある。しかし、中間体であるゲルは乾燥中に亀裂が入りやすく、乾燥にも時間を要するうえ、共溶媒 (アルコール)、乾燥制御剤、高分子など、しばしば多くの試薬を必要とするため、ゾル–ゲル法によるシリカガラスの合成は近年あまり注目されていなかった。本講演では、我々の開発した、ケイ素アルコキシドと水という必須原料から乾燥しやすい多孔質ゲルが合成できる無共溶媒ゾル–ゲル法 [1–3] と、この手法をベースとした高効率紫外蛍光体について発表する。

実験 テトラエトキシシラン (TEOS) に希硝酸を加えて 20°C で撹拌透明化後、酢酸アンモニウム水溶液を加えて得た透明溶液を 20°C で静置してゲル化させた。必要に応じて TEOS–希硝酸溶液にトリフェニルホスフィンオキシド (TPPO)、酢酸アンモニウム溶液に希土類酢酸塩を加えた溶液を用いた。最終的な溶液組成はモル比で TEOS : H_2O : HNO_3 : $AcONH_4$: $(AcO)_3RE$: TPPO = 1 : 10 : 0.002 : 0.01 : $z_{RE} = z_{Gd} + z_{Pr}$ = 0.01 : 0.01 とした。湿潤ゲルを 60°C で熟成および乾燥後、ヘリウム中 1200–1300°C で 0–1 h 保持して焼結した。

結果と考察 Fig. 1 に 10.4 g (50 mmol) の TEOS から得られた乾燥ゲルとガラスを示す [2]。希硝酸による TEOS の加水分解を水/TEOS 比 ≲2 と水不足状態で行うことで未反応のアルコキシ基の残った疎水性オリゴマーを形成する。次に、酢酸アンモニウム水溶液を加えて中和すると加水分解が抑制された状態で重縮合が進むため、ゲル化と並行してシリカリッチ相と溶媒リッチ相とへの相分離が起こり、マクロ多孔質ゲルが得られる。Fig. 1 に示したゲルの乾燥時間は 2 日、ガラスを得るのに要した期間は 4 日であった。マクロ多孔質ゲルは乾燥しやすく、200 °C h^{-1} ですみやかに昇温できることに加え、酸性下での反応でありながらゲル化時間が 30 分以内と短く、合成開始から 1 日で乾燥を開始できたため合成時間が短縮できた。Fig. 2 に希土類として Gd と Pr を含むシリカ–$(Gd,Pr)PO_4$ 透明結晶化ガラスの発光スペクトルを示す。発光の内部量子効率と外部量子効率はそれぞれ ~0.98、~0.92 であり、発光効率がほぼ 1 の紫外蛍光ガラスが得られた。

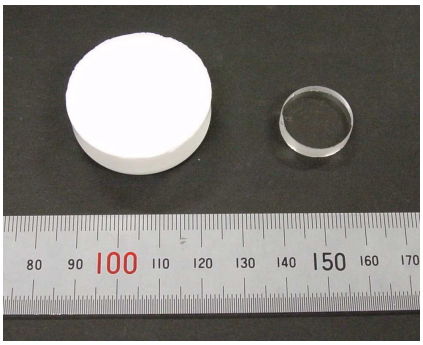

Fig. 1: Photograph of a macroporous dried silica gel and a silica glass derived from the gel by sintering at 1300°C.

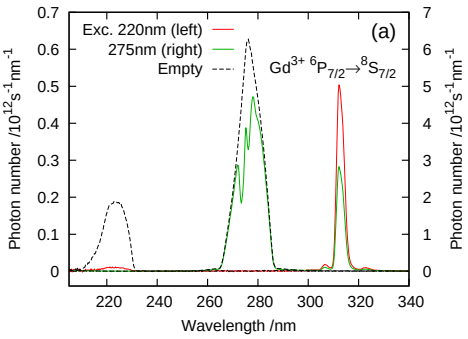

Fig. 2: UV PL spectrum of a silica–$(Gd,Pr)PO_4$ transparent glass-ceramics under excitation at 220 nm.

[1] K. Kajihara, J. Asian Ceram. Soc. **1**, 121 (2013).
[2] K. Kajihara, M. Hirano, and H. Hosono, Chem. Commun. **2009**, 2580 (2009).
[3] K. Kajihara, S. Kuwatani, R. Maehana, and K. Kanamura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **82**, 1470 (2009).

© 2018年 応用物理学会