

廃シリカスートをを用いた粒子間光架橋性スラリーの 設計と透明シリカ部材へのアップサイクリング

齊藤 健人¹, 桃野 浄行², 多々見 純一³, 飯島 志行^{3*}

Upcycling Silica Soot Waste into Transparent Silica Components Using Interparticle Photo-Cross-Linkable Slurries

Kento Saito¹, Kiyoyuki Momono², Junichi Tatami³ and Motoyuki Iijima^{3*}

Received 13 October 2023; Accepted 4 December 2023

Silica soot waste was successfully upcycled into complex structured transparent silica components by designing interparticle photo-cross-linkable slurry which is composed of small amounts of multifunctional acrylate, photo radical initiator, and silica soot modified by functionalized polyethyleneimine (PEI). After optimizing the additive contents of functionalized PEI and the ball milling time of the slurries to prepare low viscous slurries with improved silica soot dispersion, sintering conditions to achieve full densification of the photo-cured bodies was investigated. Sintering of photo-cured bodies, which was prepared from 32 vol% silica soot slurries stabilized by 1.1 mg/m² of functionalized PEI, at 1350°C for 60 min resulted in successful densification to a transparent silica glass component.

Keywords: Silica soot, Ball milling, Photocuring, Silica glass.

1. 緒 言

光ファイバーの前駆体として用いられる高純度シリカガラスの代表的な製法の一つであるスート法は、酸水素炎中に四塩化ケイ素ガスを吹き込むことで生成するシリカスート（微粒子）を、回転する棒状基材に堆積させてシリカ多孔質体を作製したのち、高温での溶融と冷却操作を経ることで円筒状の大型シリカガラスを製造する量産性に優れた手法である[1,2]。一方、本手法では基材に堆積しきれなかった微粒子が廃シリカスートとして生成しており、その再利用法の構築が望まれている。この廃シリカスートはサブミクロンサイズをもつ球形微粒子で

あつてかつ、原料が四塩化ケイ素ガスであるため高い純度を有する。したがって、セラミックスのプロセッシングにおいて成形性や焼結性の観点で優れた特性を持つことが期待される。すなわち、粉体プロセスの最適化によって、たとえば、複雑形状体への成形と焼結緻密化を経た透明シリカ部材の製造へアップサイクリングできる可能性がある。

粉体原料から複雑形状を持つ透明シリカ部材を製造する手法はこれまでに、シリカ粒子を高濃度に懸濁させたスラリーを用いたフロックキャスト成形法[3]、マイクロ押し出し成形法（ダイレクトインクライティング法）[4]、射出成形法や[5]、積層光造形法[6,7]を経た手法が報告されている。特に、積層光造形法をはじめ、光硬化性をもたせたスラリーを用いた成形操作は、位置選択的な光照射によって任意の複雑形状体を成形できる期待から、近年発展が著しい。一方、スラリーの確実な光硬化と、複雑形状の保持に耐える十分な光硬化体強度を担保する目的で、スラリーに多量のモノマーが配合されており、光硬化体の脱脂、焼結操作が長時間化する課題があった。

われわれはこの課題を解決するため、微量の樹脂分で粒子間を直接架橋してスラリーを光硬化させる、粒子間光架橋性スラリーを設計してきた[8,9]。本スラリーは、ポリエチレンイミンを脂肪酸で部分的に会合させた変性ポリエチレンイミン（PEI-OA）[10]で分散安定化した高濃度シリカスラリーに対して、ごく微量の多官能アクリレート（MA）と光重合開始剤を配合することで調製さ

粉体工学会 2023 年度春期研究発表会 BP 賞受賞研究

1 横浜国立大学 大学院理工学府

(〒 240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5)

Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University

(79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, Kanagawa 240-8501, Japan)

2 株式会社 オハラ

(〒 252-5286 神奈川県相模原市中央区小山 1-15-30)

OHARA INC.

(1-15-30 Oyama, Chuo-ku, Sagami-hara, Kanagawa 252-5286, Japan)

3 横浜国立大学 大学院環境情報研究院

(〒 240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-7)

Faculty of Environment and Information Sciences, Yokohama National University

(79-7 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, Kanagawa 240-8501, Japan)

* Corresponding Author iijima@ynu.ac.jp

れる。このスラリーに光照射を行うと、多官能アクリレートのラジカル重合と、その重合反応熱に伴った PEI-OA と多官能アクリレート重合物間のマイケル付加反応が進行し粒子間に架橋を形成してスラリーが硬化する。得られる光硬化体に含まれる樹脂分がきわめて少ないため、従来法の 10 倍の高速焼成条件でも割れることなく透明なシリカガラス部材を得ることが可能である。これまでに単分散球形シリカ微粒子をモデルとして、粒子間光架橋性スラリーの設計と有用性を示してきたが、工業プロセスで副生された、粒子径が多分散で凝集体を含む可能性のある廃シリカスートを用いても粒子間光架橋性スラリーが設計でき、得られた光硬化体を透明緻密化できるのかは明らかではなかった。そこで本研究では廃シリカスートを出発原料として、粒子間光架橋性スラリーの設計条件が後段の材料プロセスにおよぼす影響を明らかにしたうえで、複雑形状透明シリカ部材の高効率製造に再活用する手法の構築を目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料

シリカ微粒子として実機プラントから回収された廃シリカスート（株式会社オハラ、Fig. 1, メジアン径 137 nm, 比表面積 20.0 m²/g), PEI-OA の原料としてポリエチレンジアミン (PEI, 富士フィルム和光純薬株式会社, 分子量 1800) とオレイン酸 (OA, 富士フィルム和光純薬株式会社), 粒子間光架橋性スラリーの溶媒としてテルピネオール (異性体混合物) (富士フィルム和光純薬株式会社, 95.0%) とテトラヒドロフラン (THF, 富士フィルム和光純薬株式会社, 99.5%) を使用した。また、多官能アクリレートとして M-400 (東亜合成株式会社, 5-6 官能型), 紫外光応答型の光重合開始剤として 2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン (BDK, 東京化成工業株式会社) を用いた。

2.2 PEI-OA 溶液の調製

既報[10]に基づき、PEI を構成するアミンがすべて第 2 級アミンと仮定した際に算出される全活性アミン量に対して、15 mol%分が OA で会合された PEI-OA を調製した。PEI 1.000 g と OA 0.985 g を、総量で 20.00 g とする

ようにテルピネオールに混合し、5 min の超音波処理後、24 h のスターラー攪拌を施した。

2.3 PEI-OA の吸着量評価

廃シリカスートに対する PEI-OA の吸着量は、スラリーを遠心分離した上澄み溶液に含まれる PEI-OA 量を定量した後、物質収支により見積もった。2.2 で調製した PEI-OA 溶液を用いて、PEI-OA の添加量を 0~1.2 mg/m² (スラリーに添加する廃シリカスートの表面積基準) としたテルピネオールと THF の混合溶液 (体積比 55:45) を用意した。この溶液 19.00 g に廃シリカスートを 1.00 g 添加し、5 min の超音波処理後、24 h のスターラー攪拌を施した。得られたスラリーを遠心分離 (28,305 G, 20 min, ベックマン・コールター株式会社, Allegra X-30R) することで得られる上澄み溶液 10.0 g を、エタノール 20.0 g と混合した溶液の導電率を測定した。あらかじめ既知量の PEI-OA を溶解したテルピネオール, THF とエタノールの混合溶液の導電率を評価することで作製した検量線を用いて、上澄み溶液中に含まれる未吸着の PEI-OA を定量した。

2.4 粒子間光架橋性スラリーの調製

2.2 で調製した PEI-OA 溶液を用いて、PEI-OA の添加量を 0.8~1.2 mg/m² (スラリーに添加する廃シリカスートの表面積基準) としたテルピネオールと THF の混合溶液 (体積比 55:45) を用意した。表面フッ素化処理されたポリエチレン製ポット (100 ml) に、PEI-OA 溶液, ZrO₂ ボール (5 mm, スラリー:ボール=100:32 (体積比)), および廃シリカスート (スラリーの総体積に対して 23~33 vol%) を加え、自転公転ミキサー (株式会社シンキー, あわとり練太郎 ARE-250) を用いて遊星混合した。廃シリカスートの添加操作については 1 回目に添加総量の 1/2, 2 回目と 3 回目に添加総量の 1/4 ずつを PEI-OA 溶液に添加し、添加操作ごとに遊星混合 (自転 200 rpm, 公転 500 rpm, 1 min) と超音波処理 (1 min) を施した。3 回目の添加操作後は、さらに遊星混合 (自転 200 rpm, 公転 500 rpm, 3 min), 超音波処理 (1 min) とボールミル処理 (100 rpm, 24 または 72 h) を施した。その後、MA (粒子に対して 7.5 wt%) とラジカル光開始剤 BDK (MA に対して 2 wt%) を添加し、遊星混合 (自

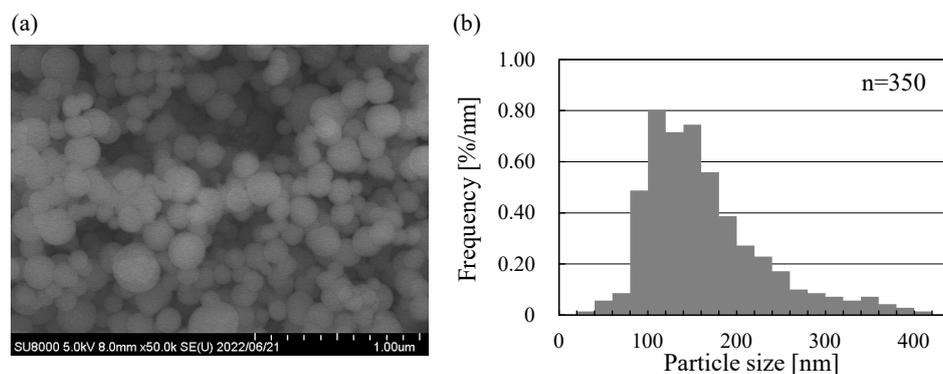


Fig. 1 (a) FE-SEM image of silica soot and (b) number based particle size distribution of silica soot (circle equivalent diameter analyzed from the FE-SEM image shown in (a))

転 200 rpm, 公転 500 rpm, 3 min) と超音波処理 (1 min) を施した。ボールを除去したのちに脱泡混合 (自転 800 rpm, 公転 2000 rpm, 3 min および自転 60 rpm, 公転 2200 rpm, 3 min) を経て粒子間光架橋性スラリーを調製した。各スラリーの流動特性は、レオメーター (株式会社アントンパール・ジャパン, MCR102) を用いた流動曲線の測定により評価した。コーンプレート型治具を用い、温度 25°C でせん断速度の上昇過程 ($0 \sim 80 \text{ s}^{-1}$) と下降過程 ($80 \sim 0 \text{ s}^{-1}$) におけるせん断応力を測定した。なお、流動曲線の評価にあたっては、MA とラジカル開始剤を配合する前のスラリーを用いた。また、各スラリーの粒子径分布を、動的光散乱法 (株式会社堀場製作所, SZ-100-Z) により測定した。

2.5 成形と脱脂・焼成

2.4 で調製した粒子間光架橋性スラリーを円柱状のテフロンモールド ($\phi 20 \text{ mm}$) に注型し、紫外光 (波長 365 nm, 70 mW) を鋳型の上部より 90 s 照射した。硬化後脱型し、乾燥 (80°C , 24 h) を施すことで光硬化体を作製した。得られた硬化体に対し電気炉 (フルテック株式会社, FT-107FM-V1) を用いて脱脂・焼成操作 (大気圧下, 昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 焼成温度 $1300 \sim 1375^\circ\text{C}$, 保持時間 $30 \sim 75 \text{ min}$) を施した。光硬化体の曲げ強度は、切削加工機 (ローランド ディー.ジー.株式会社, monoFab SRM-20) により $40 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ の直方体に切削加工した光硬化体の試験片を作製し、精密万能試験機 (株式会社島津製作所, AG-X) を用いた三点曲げ試験により測定した。光硬化体の相対密度 (RD) は、光硬化体の重量と寸法から求めたみかけ密度を、シリカ緻密体の密度 ($2.20 \text{ g}/\text{cm}^3$) で除することで求めた。また、破断面の微構造を電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, 株式会社日立ハイテクノロジーズ, SU8010) により観察した。焼結体の光学特性は、自動研磨装置 (BUEHLER 社, ECOMET4) により表面研磨を施した焼結体に対し、紫外可視分光光度計 (日本分光株式会社, V-750) を用いて $200 \sim 800 \text{ nm}$ の波長領域における直線透過率を測定する

ことで評価した。また、焼結体の相対密度をアルキメデス法により、非晶質性を X 線回折装置 (株式会社リガク, Multiflex 2kW) を用いて評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 廃シリカスートをを用いた粒子間光架橋性スラリーの設計

反応性高分子分散剤 PEI-OA の最適添加量を見積もるため、PEI-OA の添加量が廃シリカスートスラリー (25 vol%, ボールミル処理時間 24 h) の流動特性と廃シリカスートに対する PEI-OA の吸着量におよぼす影響を評価した結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 (a) に示した粘度曲線では、黒塗りのプロットがせん断速度の上昇過程、白抜きのプロットがせん断速度の下降過程において測定されたみかけ粘度である。PEI-OA の添加量が $0.8 \sim 1.2 \text{ mg}/\text{m}^2$ の添加条件では、いずれのスラリーもせん断速度の上昇と下降の過程でヒステリシス性は見られず、せん断場の印加により崩壊する粗大な凝集構造が形成されていないことが示唆された。また、PEI-OA の添加量が $1.0 \text{ mg}/\text{m}^2$ を超えると顕著にみかけ粘度が低下する様子も確認された。この要因を明らかにするため、Fig. 2 (b) には廃シリカスートに対する PEI-OA の添加量と吸着量の関係を、せん断速度 80 s^{-1} におけるみかけ粘度とあわせて示す。なお、この図中には添加した PEI-OA のすべてが廃シリカスートに吸着した場合の値を補助線として示している。PEI-OA の添加量が少ない条件 ($< 1.1 \text{ mg}/\text{m}^2$) では、添加した PEI-OA のほぼ全量が廃シリカスートに吸着していた一方、PEI-OA の添加量が $1.1 \text{ mg}/\text{m}^2$ を超えると PEI-OA の吸着量が増大しなくなり、PEI-OA が廃シリカスート上で飽和吸着状態に至った。既報で用いたシリカ微粒子と同様に [8], 廃シリカスートをを用いた場合でも PEI-OA が良好に粒子表面に吸着でき、PEI-OA の飽和吸着条件付近では効果的な立体障害斥力の発現によってスラリー粘度が低下したものと考えられる。

以上の検討に基づき、PEI-OA の添加条件を、スラリー

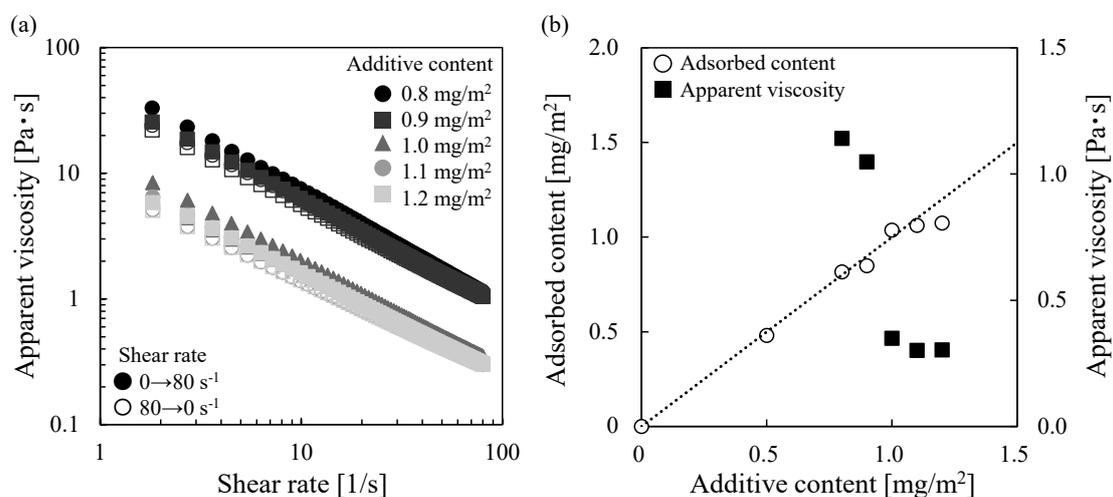


Fig. 2 Effect of PEI-OA additive content on (a) viscosity curves of silica soot slurries and (b) relations among PEI-OA additive content, PEI-OA adsorbed content, and apparent viscosity of 25 vol% silica soot slurries at 80 s^{-1}

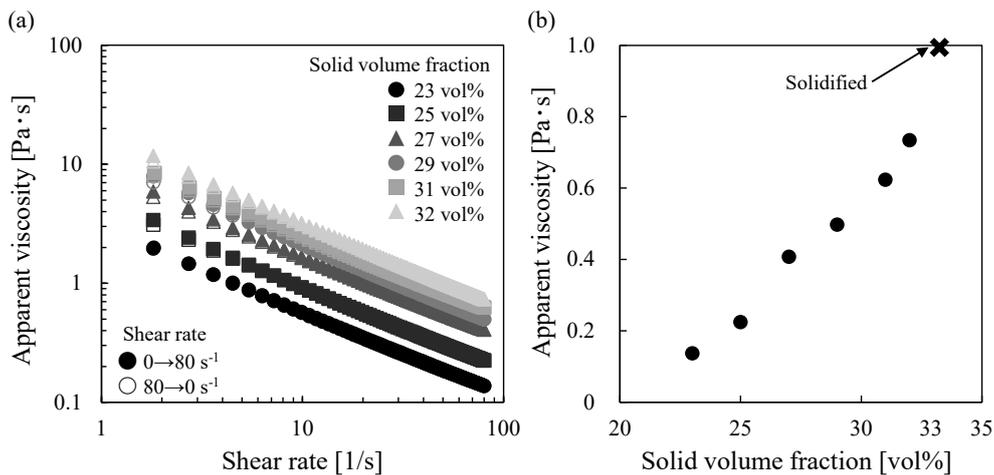


Fig. 3 (a) Viscosity curves of silica soot slurries stabilized by 1.1 mg/m² of PEI-OA and (b) the apparent viscosity of silica soot slurries at 80 s⁻¹

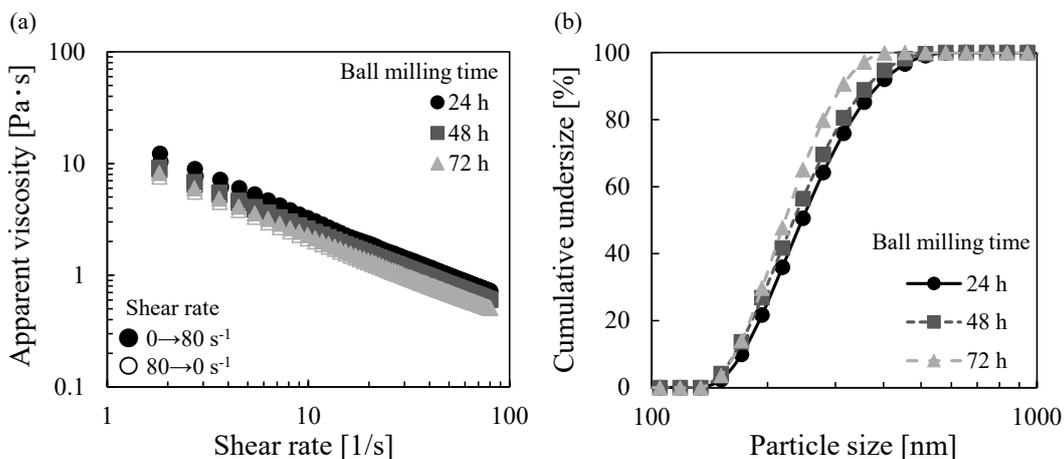


Fig. 4 Effects of ball milling time on (a) the viscosity curves of 32 vol% silica soot slurry and (b) aggregate size distribution

内に存在する余剰の PEI-OA 量が少なく、かつスラリーのみかけ粘度が効果的に低下した 1.1 mg/m² に固定した。廃シリカーストの体積濃度がスラリーの流動特性におよぼす影響を Fig. 3 に示す。粒子濃度が 32 vol% に至るまでせん断速度の上昇と下降の過程でヒステリシス性は見られず、せん断場の印加により崩壊する粗大な凝集構造が存在しない分散安定性に優れたスラリーが設計できた。一方、粒子濃度を 33 vol% に増大させると、スラリーは固化した。平均粒子表面間距離が極度に小さくなり、廃シリカースト表面に吸着させた PEI-OA 層の重畳に伴って粒子の運動性が著しく損なわれたものと考えられる。これらの結果を踏まえて、PEI-OA の添加量を 1.1 mg/m²、廃シリカーストを 32 vol% としたスラリーを基本配合条件とした。

廃シリカーストのスラリー中での分散を促進させるため、粒子濃度 32 vol% のスラリーに対するボールミル処理時間がスラリーの流動特性と液中の粒子径分布におよぼした影響を Fig. 4 に示す。24~72 h のボールミル処理を施したいずれのスラリーについても、せん断速度の上昇と下降の過程でヒステリシス性は見られなかった。さ

らに、ボールミル処理時間の増大に伴ってスラリーのみかけ粘度がしだいに低減することが確認された。これらのスラリー中における廃シリカーストの粒子径分布を評価したところ、ボールミル処理時間の増大に伴って粒子径分布が微粒側に移行することが明らかとなった。SEM により原料粉体を観察すると (Fig. 1)、一次粒子がサブミクロンサイズに集合した構造が散見され、この凝集構造の解砕が進行したものと考えられる。

3.2 三点曲げ試験による光硬化体の強度評価

廃シリカーストを用いた粒子間光架橋性スラリーの配合条件が、光硬化体の力学的特性におよぼす影響を明らかにするため、粒子濃度を 25 および 32 vol%、ボールミル処理時間を 24 および 72 h として作製したスラリーを対象に MA と開始剤を配合し、光硬化させて作製した光硬化体の三点曲げ試験結果を Fig. 5 に示す。また、Fig. 6 には試験片の破断面を FE-SEM により観察した結果を、光硬化体の相対密度とあわせて示す。粒子濃度を 25 vol% として 24 h のボールミル処理をしたスラリーから得た光硬化体の平均曲げ強度は 2.21 MPa であったが、ボールミル処理時間を 72 h に増大させると三点曲げ強度は

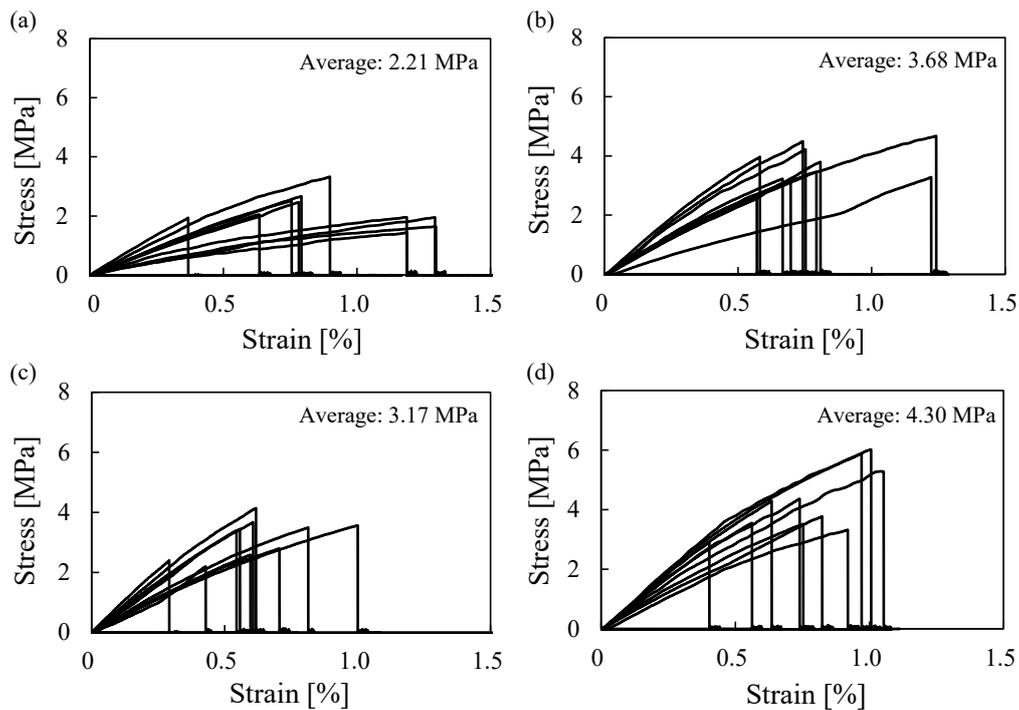


Fig. 5 Stress-strain curve of the three-point bending test of photo-cured green bodies prepared from a silica soot slurry having different conditions. (a) 25 vol% - 24 h, (b) 25 vol% - 72 h, (c) 32 vol% - 24 h, (d) 32 vol% - 72 h (solid volume fraction – ball milling time)

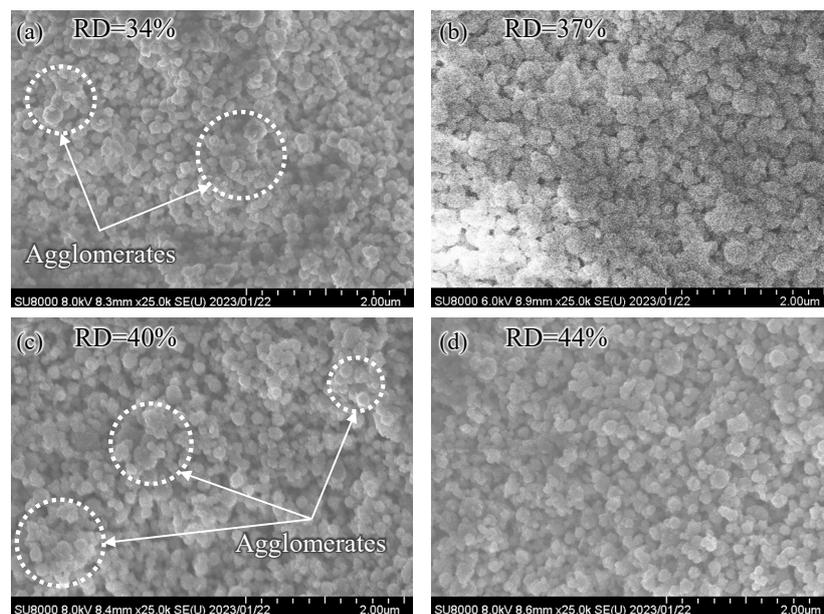


Fig. 6 FE-SEM image of the fracture surface and apparent relative density (RD) and of photo-cured green bodies prepared from a silica soot slurry having different conditions. (a) 25 vol% - 24 h, (b) 25 vol% - 72 h, (c) 32 vol% - 24 h, (d) 32 vol% - 72 h (solid volume fraction – ball milling time).

3.68 MPa に増大した。また、粒子濃度を 32 vol% に増大させると、光硬化体の三点曲げ強度は 24 h のボールミル処理を施した系では 3.17 MPa、72 h のボールミル処理を施した系では 4.30 MPa に増大した。おのおのの試験片の破断面を観察してみると、ボールミル処理時間が 24 h の系ではいずれもサブミクロンサイズの凝集構造が光硬化

体中に点在している様子が確認された。光硬化体の相対密度は、粒子濃度が 25 vol% のスラリーから得られた光硬化体で 34%、32 vol% のスラリーから得られた光硬化体で 40% であった。一方、ボールミル処理時間が 72 h の系では光硬化体中の凝集構造が消失していた。光硬化体の相対密度も、粒子濃度が 25 vol% のスラリーから得られ

た光硬化体では 37%, 32 vol%のスラリーから得られた光硬化体で 44%に向上した。したがって、スラリーの粒子濃度を増大させた際には光硬化体の粒子充填密度が向上したため、ボールミル処理時間を延長させた際には光硬化体の粗密分布を誘発する凝集構造が解砕された結果として粒子充填密度が向上したため、光硬化体の平均曲げ強度が向上したものと考えられる。

3.3 焼結体の作製

廃シリカーストを用いた粒子間光架橋性スラリーから作製した光硬化体を緻密化させるための焼成条件を見出すため、粒子濃度を 25 vol%, ボールミル処理時間を 24 h としたスラリーの光硬化体を乾燥させ、さまざまな焼成条件で焼結させた試料の概観と XRD スペクトルを Fig. 7 に示す。なお、試料外観は、光学測定のために表面研磨を施した試料について裏面から照明をあてながら撮影したものである。また、各試料の相対密度 (RD) と表面研磨処理後の厚み (t) を同図に示す。1300°C で 60 min 保持させた試料、および 1350°C で 30 min 保持させた試料は、おのおの相対密度が 98.8%および 98.0%に到達した

が、試料の淵のみが透明化し、中央部は不透明であった。これらの試料の XRD スペクトルからは、アモルファス相に起因するブロードな回折ピークのみが観察されたため、試料の結晶化は生じておらず、不透明領域は気孔が内部に残存し未焼結部位が存在したことに起因すると考えられる。そこで、焼成条件を 1350°C で 60 min 保持させる条件に変化させたところ、焼結が進行して相対密度が 99.1%の透明な緻密体が得られた。また、焼成温度をさらに 1375°C に上昇させたところ、クリストバライト相が生成しはじめ、試料が失透した。

以上の検討より、廃シリカーストを用いた粒子間光架橋性スラリーから得られる光硬化体の焼成条件を、1350°C で 60 min 保持として、スラリーの調製条件が焼結体の概観と結晶性におよぼした影響を Fig. 8 に示す。いずれのシリカーストスラリーからも、目視で透明性を有する、相対密度が 99%以上に緻密化された焼結体を得られた。また、各試料の XRD プロファイルに着目すると、いずれの焼結体にも特異なピークは見られず、非晶質な状態を保っていることが確認された。各試料の透明

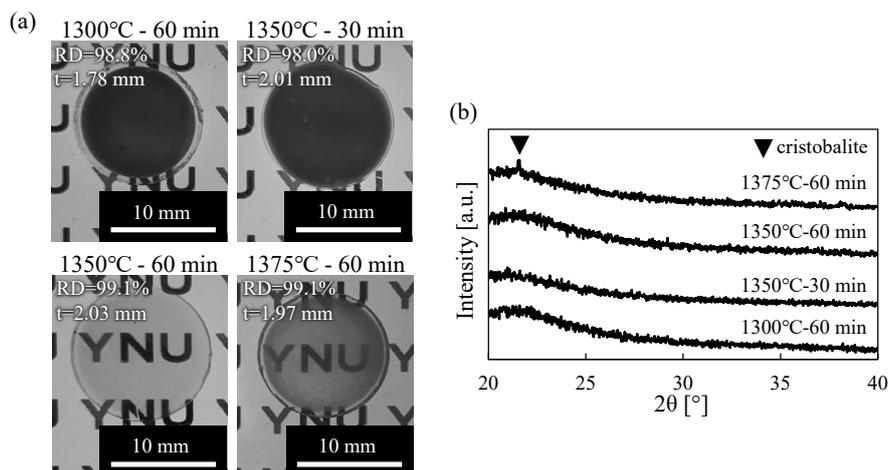


Fig. 7 (a) Photograph and (b) XRD spectra of silica bodies sintered at different heating profiles (heating temperature – holding time)

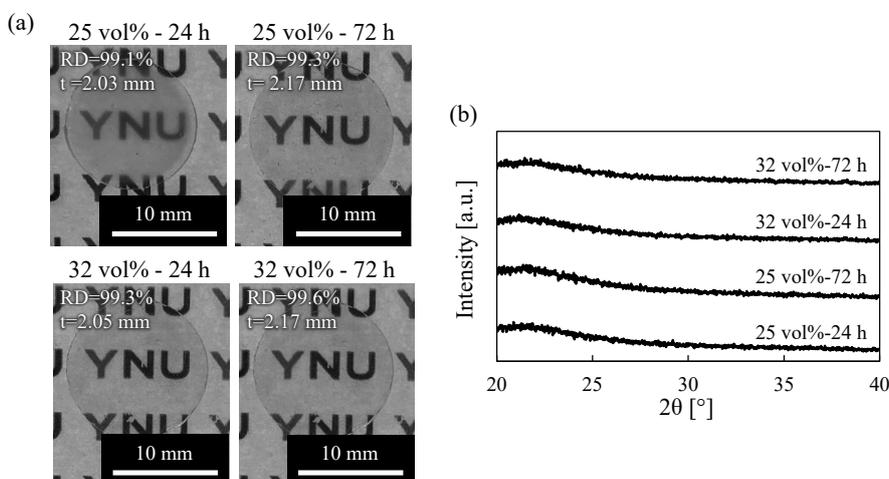


Fig. 8 (a) Photograph and (b) XRD spectra of sintered bodies prepared from a silica soot slurry having different conditions (solid volume fraction – ball milling time)

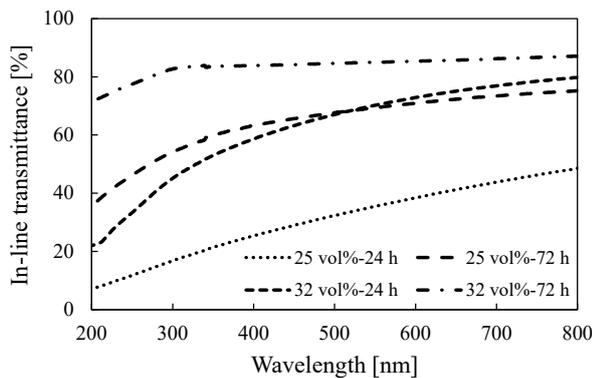


Fig. 9 In-line transmittance of sintered silica bodies prepared from a silica soot slurry having different conditions (solid volume fraction – ball milling time)

性を定量化するため、焼結体の直線透過率を評価した結果を Fig. 9 に示す。粒子濃度が 25 vol%, ボールミル処理時間が 24 h のスラリーから作製した焼結体は、波長 600 nm における直線透過率が 38.4% であり、相対的に低い値をとった。可視光を散乱させる気孔が焼結体内から完全に排出されていないものと考えられる。粒子濃度を 25 vol% のままボールミル処理時間を 72 h に増大させた場合や、ボールミル処理時間を 24 h に固定したまま粒子濃度を増大させた系では、焼結体の直線透過率が向上した。3.2 節で考察したように、光硬化体の密度向上や、凝集体の解砕に伴って焼結緻密化が進行しやすくなったものと考えられる。粒子濃度を 32 vol% に増大させてかつ、ボールミル処理時間を 72 h に増大させたスラリーから作製した焼結体は、もっとも高い直線透過率を呈し、既往の研究[8]で用いられた単分散球形高純度シリカ粒子から作製された焼結体に迫る値であった。また、シリカ原料粉体によっては、焼結体の紫外域 (<300 nm) における直線透過率が顕著に減少する[11]ことがあるが、廃シリカスートから得られた焼結体ではこの紫外域における直線透過率の減少が抑制された。これは、スート法におい

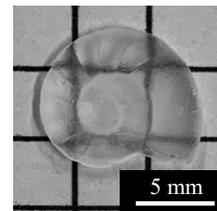


Fig. 10 Silica glass component prepared from silica soot slurry

て廃シリカスートの生成場が高温であるため、紫外光の吸収源を生成する水酸基含有量が低かったためと考えられる[12]。

以上の検討を踏まえ、Fig. 10 には、粒子濃度を 32 vol%, ボールミル処理時間を 72 h として作製したスラリーを複雑形状鋳型に注型し得られた光硬化体を、1350°C (昇温速度 10°C/min), 保持時間 60 min の条件で焼成した焼結体を示す。廃シリカスートを出発原料として、複雑形状を付与した透明シリカ部材を作製することに成功した。

4. 結 言

PEI-OA を飽和吸着させた廃シリカスートを、非水系溶媒に高濃度分散させたうえ、ごく微量の MA とラジカル光開始剤を配合することで粒子間光架橋性スラリーを設計した。粒子間光架橋性スラリーに施すボールミル処理時間を増大させると、凝集構造の解砕によりスラリーの粘度が低減し、光硬化体の強度向上が確認された。また、光硬化体に焼成操作を施すことで、市販シリカ粒子から作製した透明な焼結体に迫る高い直線透過率を呈する焼結体が得られた。粒子間光架橋性スラリーを複雑形状鋳型に注型し、高速 (10°C/min) な脱脂・焼成操作を施すことで、廃シリカスートを複雑形状性の付与により付加価値を高めた透明シリカガラス部材へアップサイクリングできる可能性を見出した。

References

- [1] J. S. Santos, E. Ono, E. Fujiwara, T. P. Manfrim, C. K. Suzuki, Control of optical properties of silica glass synthesized by VAD method for photonic components, *Opt. Mater.* 33 (2011) 1879–1883.
- [2] M. Kyoto, M. Ito, Y. Ishiguro, H. Kanamori, Y. Ohoga, S. Ishikawa, Study of fluorine doping during vapour-phase axial deposition sintering process, *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 2481–2486.
- [3] D. Hiratsuka, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro, Fabrication of transparent SiO₂ glass from pressureless sintering of floc-cast green body in air, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 115 (2007) 392–394.
- [4] D. T. Nguyen, C. Meyers, T. D. Yee, N. A. Dudukovic, J. F. Destino, C. Zhu, E. B. Duoss, T. F. Baumann, T. Suratwala, J. E. Smay, R. Dylla-Spears, 3D-printed transparent glass, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1701181.
- [5] M. Mader, O. Schlatter, B. Heck, A. Warmbold, A. Dorn, H. Zappe, P. Risch, D. Helmer, F. Kotz, B. E. Rapp, High-throughput injection molding of transparent fused silica glass, *Science* 372 (2021) 182–186.
- [6] F. Kotz, K. Arnold, W. Bauer, D. Schild, N. Keller, K. Sachsenheimer, T. M. Nargang, C. Richter, D. Helmer, B. E. Rapp, Three-dimensional printing of transparent fused silica glass, *Nature* 544 (2017) 337–339.
- [7] T. Doualle, J. C. Andre, L. Gallais, 3D printing of silica glass through a multiphoton polymerization process, *Opt. Lett.* 46 (2021) 364–367.
- [8] R. Arita, M. Iijima, Y. Fujishiro, S. Morita, T. Furukawa, J. Tatami, S. Maruo, Rapid three-dimensional structuring of transparent SiO₂ glass using interparticle photo-cross-linkable suspensions, *Commun. Mater.* 1 (2020) 30.
- [9] R. Sato, T. Yahagi, J. Tatami, M. Iijima, Rapid manufacturing of complex-structured transparent silica glass materials through a hybridized approach of photo-curing and machin-

- ing from interparticle photo-cross-linkable suspensions, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 14 (2022) 16445–16452.
- [10] M. Iijima, N. Okamura, J. Tatami, Polyethyleneimine–oleic acid complex as a polymeric dispersant for Si_3N_4 and Si_3N_4 -based multicomponent nonaqueous slurries. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 12847–12854.
- [11] Y. K. Ahn, D. H. Kim, H. S. Lim, S. J. Lee, Fabrication of transparent amorphous silica by controlling forming and sintering processes with spherical nano-silica powder, *J. Korean Ceram. Soc.* 59 (2022) 787–795.
- [12] J. Zhou, B. Li, Correlation between 193 nm absorption and photoluminescence-related defects for fused silica materials, *Opt. Mater. Express* 8 (2018) 775–784.