

# 多孔質ガラス

旭硝子(株)開発本部主幹技師 鈴木由郎

## 1. はじめに

多孔質ガラスは化学的機能をもつガラスの代表的なものである。ガラスの多孔質体には各種のものがあるが、先ずいわゆるガラスフィルターがあげられる。これはガラスの粒を焼結したもので、孔の大きさが  $1\sim 100\ \mu\text{m}$  であり、孔径分布の非常に広いものである。

第2はいわゆるゾルゲル反応でつくったゲルを乾燥したものである。これもやはり多孔質であるが、細孔径が  $50\text{nm}\sim 40\ \mu\text{m}$  の範囲に分布した多孔体である。

ここで紹介する多孔質ガラスは、ガラスを分相させて、その一方の成分を液に溶かして流し去り、残留したスケルトンを指すものとする。特徴的には孔の大きさが  $4\ \text{nm}$  から  $1\ \mu\text{m}$  の間にあり、細孔径の分布は  $\pm 10\%$  の狭い範囲に納めることができることである。例えば細孔径  $0.5\pm 0.05\ \mu\text{m}$  のものを作ることができる。

このように分相によって多孔体をつくること

を詳しく述べることにする。熱処理によってガラスが2成分の液(又はガラス)に分離する現象を分相と言う。液体状態では液に分かれることもあるが、粘性の高い領域では図1に示すように微小な領域で2液相に分かれたようになる<sup>1)</sup>。多孔質ガラスを得るための条件は、(1)2つの相に分かれたうちの各相が連絡していること、(2)分相がガラスの形をくずさずに固体状態で進行すること、(3)2つの相の一方が薬液に溶解し、一方が不溶性であることの三つである。

分相を起し易いガラスは特別な組成のものであって、一般にほう酸を含むガラスがこの傾向がある。SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O系を例にあげると、これを分相させるとガラス組成により分相が起っても図1-aと図1-bの2つのケースが現われる。図1-bの場合のみ薬液に一方の相を溶出させて多孔体を得ることができる。

最も有名なのはノードバーグ<sup>2)</sup>により1934年に発見された多孔質バイコールである。この

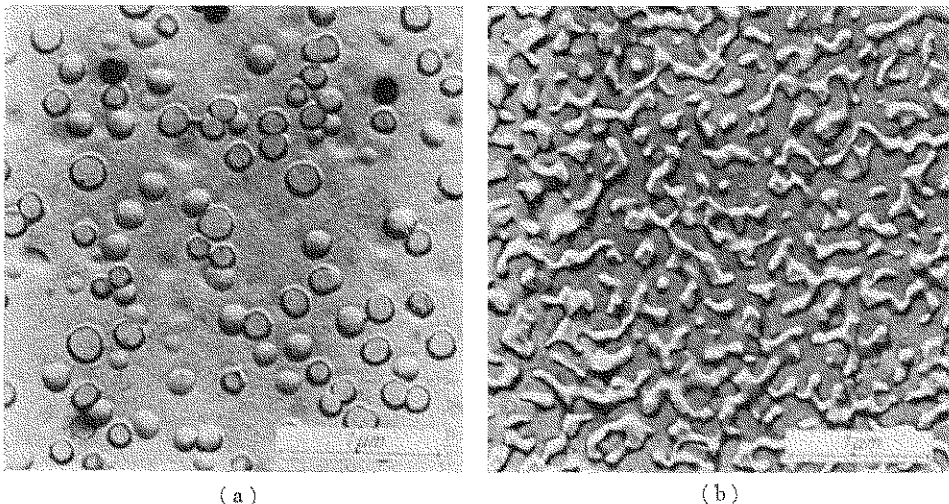


図1 分相の様式

表 1 多孔質ガラスの母ガラス組成

母ガラス組成	溶出成分	備考
(1) $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$	CGW 1934
(2) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$	$\text{CaO-B}_2\text{O}_3$	宮工試
(3) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZrO}_2\text{/TiO}_2$	$\text{CaO-B}_2\text{O}_3$	
(4) $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$	Rabinovich.
(5) $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$	九州大

多孔質体は  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  系のガラスを分相させ、酸で  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  質のガラスを溶出させ、96%  $\text{SiO}_2$  (4%は  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) を残すことにより製作される。この系統の多孔質ガラスについては大阪工業技術試験所の江口ら<sup>3)</sup>によって詳細な研究が行われている。

第2は宮崎工業試験所の中島<sup>4)</sup>によって新しく見出された多孔質ガラスで、母ガラスは  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  の系統であり、分相させてから主としてカルシウムとほう酸を酸に溶出させてアルミノけい酸質の骨格を残したものである。多孔質バイコールの細孔径が4nm~10nmであるのに対してこの多孔質体は細孔径が0.3~1 $\mu\text{m}$ と大きいことである。

以上が基本であって、表1のように種々の組成のガラスを母ガラスとするとする多孔質ガラスが発表されている。この表の第3番目は骨格にジルコニヤを残して耐アルカリ性向上を狙ったもの、第4はりん酸ソーダを溶出させるもの、第5は酸化ランタンと酸化チタンの骨格を残すものである。

## 2. 製造法

多孔質ガラスの製造プロセスを図2に示す。先ず所要のガラスを通常通り1300°Cないし1500°Cで熔融したのち、適当な温度で板、棒、管などを成形する。成形したガラスは徐冷される。その後切断、研磨、粒状化など各種の加工を施してから、分相のための熱処理を行なう。熱処理条件は表1の(1)のガラスで580°C前後の温度、(2)のガラスで690°C前後の温度で、処理時間は両者共数時間から40時間程度である。細孔径は温度が高く、時間が長い程大きくなる。

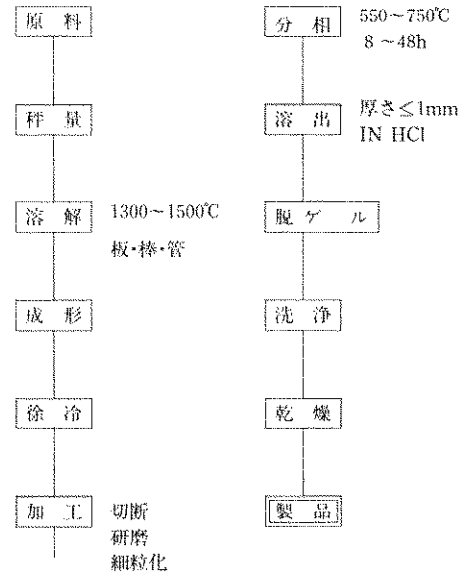


図 2 多孔質ガラスの製作

分相したガラスから酸(例えば1Nの塩酸)により可溶性成分を除去する。この場合ガラスの肉厚が厚いと溶出時間が長くなる。また溶出、未溶出の界面ではガラス構造が変わるため応力が発生するので、クラックが発生しやすい。従って製品の肉厚は薄い方が良く、溶出液の温度が高い方が応力の発生が少ない。

溶出後の多孔体の空孔中にはシリカの微粉(ゲルと称する)が残りやすい。これは溶出しやすい相中のシリカ分が、酸に不溶性のためである。量の少ない場合は弱アルカリ性の液で除去できるが、細孔径の小さい多孔質ガラスではゲルが多量に沈積しやすいため、アルカリで溶出しようとしても骨格も同時に溶解してしまうので、酸溶出時にゲルを残さないようにしなければならない。すなわち、酸溶出時にシリカの酸中の濃度が溶解度以下になるような、極めて多量の酸を用いて溶出すればゲルの残らない多孔質ガラスを製作することができる。

弱アルカリで処理してから、水で洗浄し、乾燥し、製品となる。

表 2 多孔質バイコールの組成

ガラス組成		(wt%)	原 料
母ガラス	SiO <sub>2</sub>	62	珪砂
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	アルミナ
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27	ほう酸
	Na <sub>2</sub> O	8	ソーダ灰
多孔質ガラス	SiO <sub>2</sub>	96	
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	
	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4	
	アルカリ	Trace (≈0.1)	

3. 性 質

代表的な多孔質ガラスである多孔質バイコールのガラス組成を表 2 に示すが、母ガラス組成にはシリカ、ほう酸とソーダの他にアルミナが 3%入っている。このアルミナはこの多孔質ガラスの製造プロセス中の安定性に微妙な役割を果たしている。すなわち、酸による溶出過程で、アルミナ含有ガラスでは応力が発生し難い。多孔質ガラスの組成はシリカが 96%で、ほう酸が 3%、アルミナが 0.4%で、0.1%以下のトレース程度のアルカリから成っている。

物性的には表 3 に示すように<sup>5)</sup>、見掛け密度が 1.45~1.50 g/cm<sup>3</sup>、空隙率は 28 vol%、平均細孔径は 4 nm (40 Å) で、内表面積が 250 m<sup>2</sup>/g である。曲げ強度は 421 kg/cm<sup>2</sup> であり、熱膨張率は 8×10<sup>-7</sup>/°C で石英ガラスに近い。耐水性については、シリカが若干水に溶けるものの、良好である。また高シリカガラスであるので、耐酸性は非常によいが、耐アルカリ性は悪くて、pH の高い領域では溶解しやすい。

この表に示す空隙率と平均細孔径については

表 3 多孔質バイコールの物性

見 掛 密 度	1.45~1.50 g/cm <sup>3</sup>		
空 隙 率	28 Vol%		
平 均 孔 径	4 nm		
内 表 面 積	250 m <sup>2</sup> /g		
曲 げ 強 度	421		
熱 膨 張 率	8×10 <sup>-7</sup> /°C		
耐 水 性	やや良		
耐 酸 性	良		
耐アルカリ性	悪		
特殊品			
細 孔 径	9 nm	15 nm	20 nm
細 孔 容 積	0.59cm <sup>3</sup> /g	0.65cm <sup>3</sup> /g	0.66cm <sup>3</sup> /g

表 4 シラスポーラスガラス

母ガラス組成 (1例)		原 料	
SiO <sub>2</sub>	49.28%	シラス	56.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.47	ほう酸	24.86
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.70	ソーダ灰	4.61
CaO	17.17	生石灰	13.91
Na <sub>2</sub> O	4.97		
K <sub>2</sub> O	2.20		
MgO	0.19		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.07		
多孔質ガラス			
SiO <sub>2</sub>	71.6%		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.3		
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.0		
Na <sub>2</sub> O	5.0		
K <sub>2</sub> O	3.8		
CaO	1.9		
MgO	0		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0		

疑問がある。つまりこの値はゲルが細孔に詰まっている状態のものであり、果たしてなにを表示しているのかという問題がある。熱処理条件は必ずしも同じとは言えないが、大量の塩酸を用いて注意しながら溶出すると、表 3 の下に示すような細孔径が 9 nm, 15 nm, 20 nm に中心をもちしかも非常にシャープな分布をしていて細孔容積が 0.6~0.65 cm<sup>3</sup>/g (空隙率約 60%) の多孔質ガラスが得られる。塩酸の量が少ないと、細孔径の分布の広い多孔質ガラスとなり、平均的細孔径は約 4 nm となる。

いま一つは、シラスポーラスガラスと呼ばれるものである<sup>4)</sup>。原料としては、シラス (アルカリを含む含水アルミノシリケート) とほう酸とソーダ灰と石灰石を混合した調合を用いてつくられたガラスを母ガラスとしたものである。このガラス組成は表 4 に示すような主成分がシ

表 5 シラスポーラスガラスの物性

細 孔 径	200~10,000 nm	
気 孔 率	50~60%	
細 孔 容 積	0.4~0.6 cm <sup>3</sup> /g	
比 表 面 積	0.2~8.0 m <sup>2</sup> /g	
真 密 度	2.5 g/cm <sup>3</sup>	
熱膨張係数	60×10 <sup>-7</sup> /°C	
曲 げ 強 度	710~840 kg/cm <sup>2</sup>	

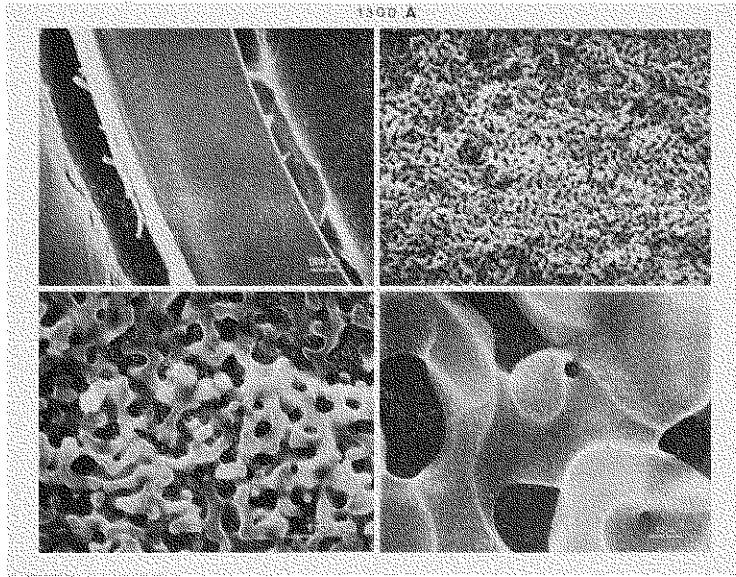


図 3 シラス系多孔質ガラスの細孔の状態

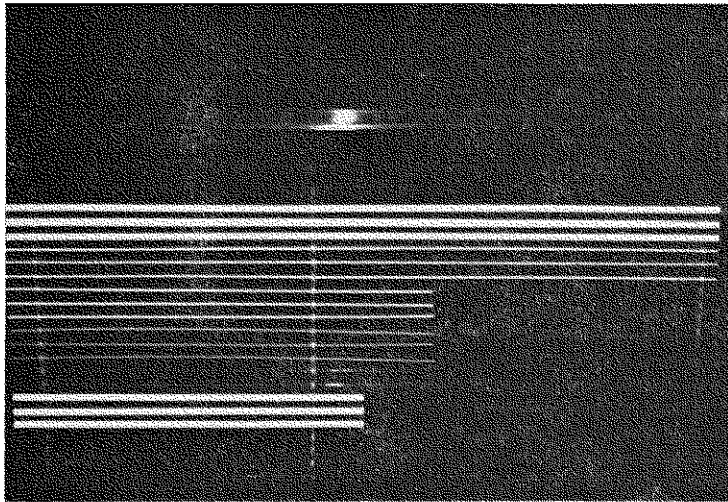


図 4 多孔質ガラスの管

リカ、アルミナ、ほう酸と酸化カルシウムからなるものとなる。これを多孔質ガラス化すると、ほう酸カルシウムが溶出して、ほう酸と酸化カルシウムが特に少ない組成となる。

特性的には粒状のものでは細孔径が 100~10000 nm (10 μm) 位の範囲を取ることができるが、きちんとした形状(例えば管)のものでは 100~1000 nm のものが製作しやすい。細孔径の分布は非常にシャープである。物性は表 5 に示すように空隙率は 50~60%、細孔容積は

0.4~0.6 cm<sup>3</sup>/g で、比表面積は 0.2~8 cm<sup>2</sup>/g である。熱膨張率は 60×10<sup>-7</sup>/°C で、ニュートラルガラスに似ている。曲げ強度は 710~840 kg/cm<sup>2</sup>で、普通のガラス並であって比較的強い。

図 3 に平均細孔径 130 nm の多孔質ガラスの電子顕微鏡写真を示す。試料は管の断面であって、倍率の高い写真では孔径の揃った連結した孔が開いていることがわかる。またこの場合は細孔中にゲルはたまっていないこともわかる。

表 6 多孔質ガラスの応用

分野	例
母材	96%シリカガラス 屈折率分布ガラス 有機無機複合体 超電導金属担体 カーボン抵抗体
分離膜	限外透過膜 混合ガスの分離 クロマトグラフ充填剤
表面	酵素固定 触媒担体

図4は多孔質ガラスの管状の製品の写真である。上の白いものはシラス系の多孔質ガラスで、半透明のものはバイコール系の製品である。

#### 4. 応用

多孔質ガラスは次の観点で応用されている。代表的な例を表6に示す。

##### 母材としての利用

先ず第1は母材として、すなわち其のもの自体を焼結するか、他の物質を染み込ませるか、あるいは含浸させて複合体をつるとかという方法で応用される。最も単純なものは、表2の多孔質ガラスを1000℃以上で焼結させて得られる96%シリカガラスがある。1934年にノードバーグによって見いだされたものである。コーニング社のカタログによれば、その性質は表6のとおりである。石英ガラスと比較すると96%シリカガラスのほうが粘性が低く、熱膨張率は若干大きい。屈折率と密度はほぼ等しい。熱加工性の良いのが特長である。

屈折率分布をもったレンズは種々の方法で作られているが、多孔質ガラスに金属イオンを濃

表 7 96%シリカガラスの物性

	96%シリカ Vycor #7910	合成石英 ガラス #7940
軟化点 (°C)	1500	~1550
徐冷点 (°C)	910	1050
熱膨張率 (×10 <sup>-7</sup> /°C)	7.5	5.6
n <sub>D</sub>	1.458	1.458
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.18	2.20

コーニング社カタログより

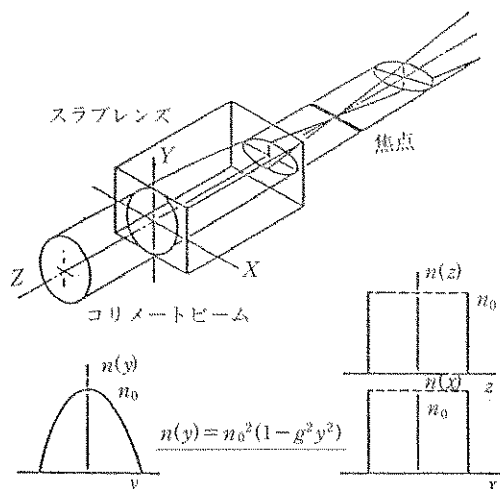


図 5 一方向性屈折率分布型スラブレレンズの特性<sup>6)</sup>

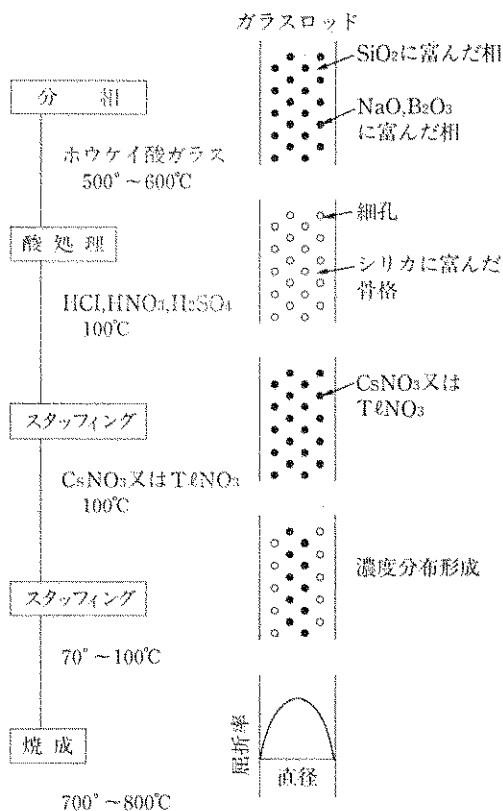


図 6 分子スタッフィング法による屈折率分布型レンズの作製工程<sup>6)</sup>

度勾配を持ってしみ込ませ、焼結して屈折率分布を持ったガラスを得る方法もある。分子スタッフィング法<sup>6)</sup>と言い、米国のカトリック大

学のマセドによって開発された。浅原らはこの方法を発展させ、2次元の屈折率分布を持つスラブレンズを製作した。図5にスラブレンズの構成を示す。図6にはその製作方法を示すが、高屈折率成分の金属イオン(Cs<sup>+</sup>やTl<sup>+</sup>)を含む水溶液を96%シリカの多孔質ガラスにしみ込ませ、その後外側から拡散によってそれらの金属イオンを抜く。こうすることにより金属イオンの濃度分布が中心に対して対称な放物線状になる。この状態で液体を蒸発させて金属イオンを固定し、更に焼成してガラス化して屈折率分布を持ったガラスを製作することができる。

多孔質ガラスを母体として、超電導体を含浸させたもの、多孔質ガラス内表面に熱分解で炭素を析出させて作った電気の抵抗体などの研究発表もある。

### 細孔の利用

第2の応用分野は濾過、分離である。その代表的なものは濾過用膜としての応用で、多孔質ガラスの細孔を利用したものである。多孔質ガラスは細孔の粒径分布がシャープ、細孔径を正確に制御して製作することができる、細孔容積が大きい、耐熱性がある、耐薬品性がある、強度があるということが特長である。

対象として、果汁の液だけ採取する、血液の血清と血漿を分離する、生ビールから酵母を分離するというような用途が考えられている。ガラスの形状は管で、管の外側から中へ液を押し出すか、中から外へ押し出すというような方法がとられる。有機物を分離する場合、一般に次亜塩素酸ソーダの溶液が用いられるが、この液は強アルカリ性である。バイコール系の多孔質ガラスはアルカリに溶けやすいが、シラス系の多孔質ガラスはアルカリに対する耐蝕性が強い。(シラス系はバイコール系に対して内部比表面積が桁ちがいに小さいという差も考慮しなければならぬが。)

尚耐アルカリ性に関しては、大工試の江口ら<sup>7)</sup>がシラス系のガラスにジルコニヤを6%入れた多孔質ガラスを発表した。このガラスの30℃の1N NaOHに対する低抵抗については図7に示す。将来の応用に期待もたれている

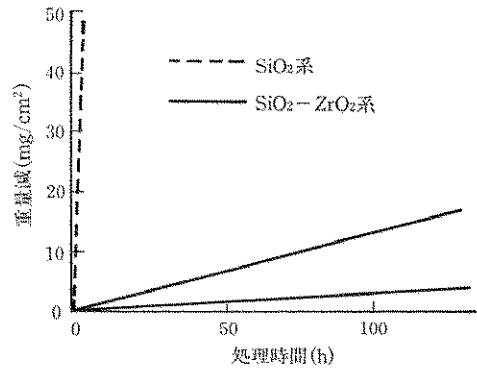


図7 多孔質ガラスの化学耐久性

材料である。

分離に関しては表8に示すように20nm程度以下の細孔を通してのガス拡散の気体による相異を利用した水素と窒素の分離が研究されている<sup>8)</sup>。この原理はヌードセン効果と言われている。15nmの細孔で細孔容積0.65cm<sup>3</sup>/gの多孔質ガラスでは、水素と窒素の分離係数は3.3であるので、水素は窒素の3.3倍の量が透過することになる。多孔質ガラス膜の気体透過の抵抗が小さいので、分離に要する動力は少なくて済むが、分離濃縮されたガスの純度が低いのが欠点である。

### 表面の利用

第3の分野は多孔体の広い表面積を利用することである。具体的には触媒担体や吸着体として用いることが目的とされている。

そのひとつは多孔体の表面に酵素を化学的に結合させバイオリアクターにおける触媒としての応用である<sup>9)</sup>。この研究はコーニングのメッシングとかウイーターらによっておこなわれて、表9に示すように現在では蔗糖を果糖に変えたり、澱粉からぶどう糖を作ることが行われている。この場合、多孔質ガラスの表面は次

表8 気体分離

外径; 3.5φ, 長さ; 600nm, 厚さ; 0.3nm

平均細孔径	90 Å	150 Å	200 Å
細孔容積 (cc/g)	0.59	0.65	0.66
N <sub>2</sub> 透過 (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> Hallatm)	3.4	5.0	13.1
分離係数 (H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )*		3.3	3.4

\* 混合比; 1:1, 供給圧; 1kg/cm<sup>2</sup>, 透過率; 約11%

表 9 多孔性ガラスおよびセラミックスを担体とする固定化酵素 (作花, 1983 より)<sup>4)</sup>

酵 素	担 体	細孔径(Å)	酵 素 の 用 途	
インペルターゼ	多孔性ガラス	—	蔗糖の転化	Mason
ラクターゼ	“	425	チーズを加水分解してガラクトー ズを作る	Messing
ペプシン	“	500	蛋白質を分解して消化しやすいア ミノ酸を作る	Line
トリプシン	“	550		Weetall
プロテアーゼ	多孔性ガラス (ZrO <sub>2</sub> )*	—	澱粉をぶどう糖に変える	Mason
グルコアミラーゼ	“	—		Weetall
グルコースイソメラーゼ	アルミナセラミック	157	ぶどう糖を果糖に変える	Messing
グルコースオキシターゼ	チタニアセラミック	420	卵からぶどう糖を除く	Messing
アミノアシラーゼ	シリカセラミック	470	アミノ酸のD型、L型混合物を分 解し、食料となるアミノ酸を得る	Weetall

\* ZrO<sub>2</sub> でコーティングした多孔性ガラス

のように改質される。酵素の大きさの2倍以上の細孔径をもった多孔質ガラスはアミノシランで処理される。こうしてガラス表面にアミノ基を結合させ、更にアミノ基を介してジアゾ基をつけ、そこに酵素を結合させるのである。酵素はガラスに化学的に固定し、バイオリクター中で流れてしまうことはない。但し酵素をゼオライトのような材料の表面に吸着させて使う場合もあるので、コストの高い酵素を使用する場合に多孔質ガラス酵素担体が適することとなる。

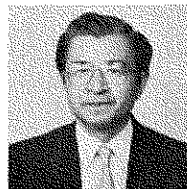
以上のように多孔質ガラスはその特異性のために、多岐に亘る応用が研究されていて、その一部は実用化されてはいるが、未だ工業製品としての規模の展開は見られていない、非常に可能性の高い材料であり、今後の発展が期待されている。

(昭和61年7月8日講演)

### 参 考 文 献

- 1) W. Vogel, Glas Chemie, 151 (1979)
- 2) H. P. Hood et al, U. S. Pat 2106774 (1934)
- 3) H. Tanaka et al, J. Non-Cryst. Solid, **65**, 301 (1984)
- 4) 中島, セラミックス, **21**, 408 (1986)
- 5) コーニング社カタログより
- 6) 浅原, セラミックス, **21**, 425 (1986)
- 7) 江口ら, 昭和61年窯業協会年会予稿集 p. 493
- 8) 作花, 化学の領域, **37**, 363 (1983)

### 【筆者紹介】



鈴木 由郎 (すずき よしろう)

昭和7年1月23日生。昭和30年3月東京大学工学部応用化学科卒業。同年4月旭硝子(株)研究所入社。現在に至る。開発本部企画室主任幹技師。ニューガラスフォーラム企画推進会議副座長。

【連絡先】 〒100 東京都千代田区

丸の内 2-1-2 旭硝子(株)開発本部