

多孔質ガラスの特性とその応用 (1)

姫路工業大学

矢澤 哲夫

Property of porous glass and its application

Tetsuo Yazawa

Himeji Institute of Technology

1. はじめに

多孔質ガラスは、字義通り孔の空いたガラスである。これから3回に亘って、このガラスについて、その作成法、特性及び応用について述べていきたい。内容は、筆者のこれまで行ってきた研究が中心になると思うが、国の内外で行われてきた注目すべき研究についても広く紹介して行きたいと思っている。

多孔質ガラスは、無機多孔材料の一種であり、多孔材料の有している特性を具備しているのは当然であるが、それ以外の特性を列挙すれば次のようになる。①耐熱性、②耐微生物汚損性、③高い機械的強度、④化学的耐久性、⑤剛直な微細孔の存在、⑥良好な成形性、⑦広い細孔径の範囲でのシャープな細孔、⑧透光性、⑨広い組成の選択性などである。①～⑤は無機材料の特性として一般的であるが、⑥～⑨は多孔質ガラス固有の特性である。

ところで、今日言うところの多孔質ガラスは、アメリカのコーニング社より発表された1938年の特許を以て嚆矢となす¹⁾。それ以前にも水ガラスから得られるシリカゲルやガラス

粉を焼結したガラスフィルターなどがあり、勿論、これらも多孔質ガラスの範疇に属するものではあるが、細孔径の選択の幅、制御等の観点から、ここでいう多孔質ガラスには含めない。即ち、ここでいう多孔質ガラスとは、細孔を広い範囲に亘って精密に制御でき、ある程度の成形体として得られるものである。従って、粉体でしか得られないような多孔質ガラスは対象とはしない(実はこれが圧倒的に多いのではあるが)。そうした観点から考えると、作成法のところで詳述するが、やはりガラスの分相によって得られる多孔質ガラスがその中心的な位置を占める。また、最近、ゾルゲル法の進展が非常に急である。ゾルゲル法によって得られる多孔質ガラスは、大部分が粉体でしか得られず、成形性やガラスの質にも問題があるものの、本法の特長を反映して極めて多彩な組成を有するものを得ることができるし、適当な基板上に薄膜をうまく形成できるという成形性も併せ持っている。その他にも結晶化ガラスの手法を利用したものやCVD法によって当該ガラスの作成が試みられているが、現段階ではそれほど重要ではない。

ところで当然なことではあるが、多孔質ガラスは、材料として有用であるからこれまで研究がなされてきたわけである。多孔質ガラスの応

〒671-2201 姫路市書写 2167
TEL 0792-67-4896
FAX 0792-67-4896
E-mail: yazawa@chem.eng.himeji-tech.ac.jp

用に関する研究は、多孔材料であるので、吸着や物質の貯蔵、その大きな表面積を活かしての触媒担体等々がこれまでに数多く成されてきたが、多孔質ガラスがこうした点において、他の多孔材料と比較して際だった特性を有しているとの報告は未だない。ここでは、成形性や、精密に制御された細孔、透光性等の多孔質ガラスに特徴的に具備されている特性の応用に焦点をあてて述べることにする。なお、多孔質ガラスの研究は、旧ソ連・東欧系の研究者らも活発に行っているが、発表された論文の大部分がロシア語で書かれているために、その内容を把握することができなかった。わずかに、Mazurinらの著書²⁾によってその一端を伺い知ることができることを指摘しておきたい。

2. 多孔質ガラスの作成

上述したようにここでは、多孔質ガラスの作成法として分相法とゾルゲル法に絞って述べる。

2.1 分相法

多孔質ガラスの作成法の中心に位置している方法で、得られる多孔質ガラスの質を考えるとこの傾向は今後も変わらないものと考えられ

る。良く知られたものではあるが、当該法による多孔質ガラスの作成手順を図1に示す。作成は、分相による構造の形成と、酸溶出による多孔化の二つの過程より成り立っている。まず、ガラスの分相について述べる。

2.1.1 ガラスの分相

分相域を持っているガラスをガラス転移点よりやや高い温度に一定時間保つと液-液不混和現象が起こってガラスは分相する。要するに水と油がわかれるのと同じである。ただし、多孔質ガラスの作成法として汎用されている分相は、ガラス転移点よりやや高い温度に一定時間保った、非常に高い粘性域で起きるので（こうした分相は、しばしば unstable phase separation と呼ばれる）、分相した相は互いに微相となって分離し特異な構造を形成することとなる。ガラスの分相においても、ガラス融液の段階で既に分相している（こうした分相は、しばしば stable phase separation と呼ばれる）、あるいは融液が冷却してガラス化する、わずかの時間に分相するというようなものも存在する。むしろ、熱処理による分相の前後の ^{11}B 及び ^{29}Si の NMR スペクトルには何らの変化も見られないことから、分相の基本的な構造はガラス

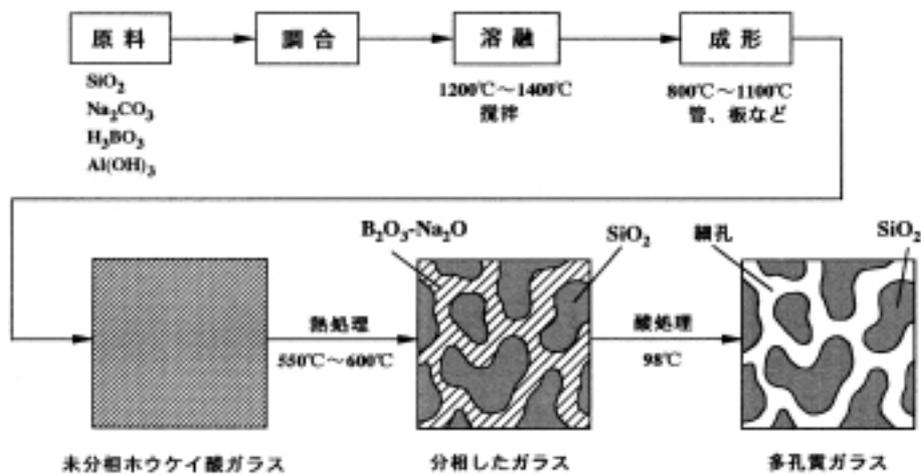


図1 多孔質ガラスの作成過程

の冷却過程で既に決定され、その後の熱処理過程では当該構造の粗大化のみが起こると考えられる³⁾。これを支持する可視スペクトルのデータもある⁴⁾。熱処理による粗大化は、オストワルドの粒成長の理論に基づいて進行して行くものと考えられており⁵⁾、分相の構造の大きさ、即ち多孔質ガラスとしてこの構造を反映した細孔径と熱処理時間とは以下の半経験式に良く合致することが知られている。

$$\ln(r) = A + 1/3 \ln(t) - B/T$$

r : 細孔半径 t : 分相のための熱処理時間

T : 分相の温度

A, B : ガラスの組成によって決まる定数

また、紙数の都合でとても詳細には述べることはできないが、初期の分相構造の成長には酸素欠陥が関与しているものと考えられる³⁾。いずれにせよケイ酸塩系のガラスの分相にあっては、 Si^{4+} と共存している他のカチオン種との酸素アニオンの奪い合いが分相の起源と考えられる。ガラスの分相の熱力学的側面の研究は、1950年代半ばからのほぼ10年間、集中的に研究が成された⁶⁾。その結果、系の自由エネルギーの取り方によってスピノーダル分相とバイノーダル分相が考えられ、多孔質ガラスとして得られるのは、スピノーダル分相したものであることが理論的にも明らかにされた。その後、分相域を持ったガラスは、かなり報告され、現在では、むしろ多成分系ガラスに一般的に見られる現象とさえ考えられている。これは、有機ポリマーにおいて、ポリスチレンとそれを重水素化したポリスチレンですら相分離をおこすことを考えると、極めて妥当な事実と思われる。

2.1.2 副成分の添加によるガラスの分相の制御

基礎組成ガラスに副成分を添加することにより、分相傾向(分相する度合い)を制御することは材料設計の観点から重要である。添加する副成分のカチオン場の強さ(z_e/r_e : 電子の電荷, z : イオンの荷電数, r : イオンの大きさ)が強い程、上記したように酸素アニオンの奪い

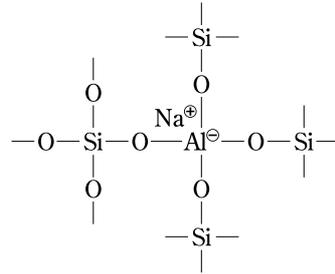


図2 シリカ網目中のアルミニウム

表1 分相を抑制または促進する添加副成分

分相傾向促進	P_2O_5 , TiO_2 , CaO (大量添加), B_2O_3 (大量添加) など
分相傾向抑制	Al_2O_3 , ZrO_2 , PbO , CaO (少量添加), B_2O_3 (少量添加) など

合いには有利であるので分相傾向は大きくなる。しかし、 Al^{3+} はカチオン場の強さが大きいにもかかわらずアルミナの添加は、極めて顕著に分相傾向を抑制する。これは、図2に示すように Al^{3+} の場合は、 Na^+ に伴われて導入された単結合酸素イオンを利用して四面体構造をとり SiO_4 四面体と同形置換してガラス網目の形成に参加することにより、 SiO_2 相と Na^+ を含む相との相溶性が増大する。これらのことは、NMRによる研究によっても支持されている⁷⁾。なお、どういう組成が分相を抑制または促進するかを表1に示す。但し、これはあくまでも副成分として添加した場合で、ガラスの基礎組成が全く変わってしまうような大量の添加の場合は違った結果が得られる。例えば少量の B_2O_3 の添加は、分相傾向を抑制するが、大量の添加の系では分相傾向はかえって促進される。

2.1.3 酸溶出による多孔化

分相したガラスの一方の相を何らかの方法で除去すると多孔質ガラスとなる。典型的な分相ガラスであるホウケイ酸ガラスの場合は、シリ

カリッチ相とホウ酸ソーダ相に分相し、後者が酸で可溶なために、熱酸水溶液中に浸漬すると多孔質ガラスとなる(図1)。この過程は非常に単純なようであるが、通常の酸処理をすると4 nmの細孔を有した多孔質ガラスしか得られない。これは、ホウ酸ソーダ相にはシリカも20~30 wt%程度含まれている(相分離におけるレバールールに基づいて)からである。シリカは酸に対する溶解度が低いために(そうであるからこそ多孔質ガラスが得られるのではあるが)、可溶相の溶出時に分相構造に基づいて形成された細孔中にゲル状に析出して2次構造を作る。この析出したシリカによって形成された細孔が4 nmの細孔である⁵⁾。従って、本来の分相に基づく細孔を有する多孔質ガラスを得るためには、シリカがゲル状に析出することを防がなければならない。そのためには、ガラスの形状、酸の濃度やガラスに対する酸の量等を考慮しなければならない。シリカが堆積しないためにはガラス1 gについて1~2 リットルの酸を要する⁸⁾。このことが多孔質ガラスの量産を阻害している大きな要因である。

2.2 ゾルゲル法

ゾルゲル法によって多孔質ガラスを得る利点は二つある。ひとつは、非常に多彩な組成を有する多孔質ガラスを得ることができること及び酸処理による多孔化の過程が省略できることである。欠点は、シロキサン結合が切断されてシラノール基となっている部分が多いためにガラスの質が悪いこと、及び成形体を得ることが非常に困難なことである。しかし、当該法は、適当な基材上での薄膜化は容易なために分離膜への大きな用途があるので重要である。

2.2.1 ゲル化条件による細孔径の制御

ゾルゲル法によって、細孔特性を制御することの基本は、乾燥ゲルの細孔構造を制御することにあるが、ゾルゲル法ではそれに関与する因子が極めて多くかつその中には制御のむづかしい因子もあり、再現性のある結果を得るのはかなり困難である。関与する因子としては、組

成、溶媒の種類・量、触媒の種類・量、ゲル化条件、エージング条件、乾燥条件等である。また、最後に行う乾燥ゲルの焼結も細孔特性に影響を与える。詳細については紙数の都合でとても述べきれないが概観すると次ぎのようになる。まず、組成であるが一般的にケイ素のアルコキシドは他の金属のアルコキシドに較べて加水分解の速度が遅い。従って、複合金属のアルコキシドを作製するような時にはこのことに充分留意する必要がある。次に、触媒であるが、塩酸などの酸触媒よりも水酸化アンモニウムなどの塩基触媒の方がかさ密度が小さくかつ大きな細孔を含む乾燥ゲルが得られる。しかし酸触媒でも極端に多量に加えると細孔径が10 μm に達する乾燥ゲルを得ることができる。従って、これら触媒の種類や量を種々変化させることにより細孔径を制御することができる。また、ゲル化温度によってもゲルの構造は変化し、ゲル化温度が高いほど大きな細孔径を持ったゲル体を得ることができる。

2.2.2 有機高分子添加による細孔特性の制御

ゲル化条件の制御だけでは細孔径分布の再現性が悪かったりあるいはブロードであったりする欠点があるので、最近、これらの系に有機高分子を添加し、得られる多孔質ガラスの細孔特性を制御する方法が開発されてきている。例えば、シリコンアルコキシドやジルコニウムアルコキシド等の溶液に相分離を抑制する有機高分子であるポリエチレングリコール、ポリオキサゾリン、ポリアクリルアミド等を添加して細孔特性を制御する手法が開発されている。この方法では、再現性良く2 nm程度以下の細孔径が制御でき、有機高分子の添加量によって細孔径を変化させずに細孔容積、細孔表面積を変えることが可能となり、得られた細孔分布もシャープである^{9,10)}。逆に、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリアクリル酸等の有機高分子を添加し、アルコキシドが重合していく過程で積極的にスピノーダル分相させて多孔質ガラスを得る手法もある¹¹⁾。この方法では、0.1~10

μm 程度の範囲の細孔径のものが再現性良く得られる。得られた多孔質ガラスは、ガラスの熔融過程を経て分相させた多孔質ガラスと基本的には何ら変わりはないが、多孔質ガラスの骨格には1~2 nm程度の細孔があるものと思われる。多孔化に際しては、勿論、焼成して有機高分子を取り除くことも可能であるが、ガラスマトリックスのひび割れ等が派生する。ポリアクリル酸のような水溶性ポリマーであれば水あるいはメタノールで除去できる。

参考文献

- 1) H. P. Hood and M. E. Nordberg, *US Pat.* 2106744 (1938).
- 2) O. V. Mazurin and E. A. Porai-Koshits, "Phase separation in glass" North Holland (1984) p. 304-323.
- 3) T. Yazawa, K. Kuraoka, T. Akai, N. Umesaki and Wei-Fang Du, *J. Phys. Chem. B*, **104**(9), 2109 (2000).
- 4) 頓行宏, 窯業協会誌, **86**, 536 (1978).
- 5) H. Tanaka, T. Yazawa, K. Eguchi, T. Yamaguro, T. Einishi, H. Nagasawa and N. Matsuda, *J. Non-Cryst. Solids*, **65**, 301 (1984).
- 6) 例えば J. W. Cahn and J. H. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, **31**, 688 (1959). J. W. Cahn, *J. Chem. Phys.*, **42**, 93 (1965). など
- 7) W. F-DU, K. Kuraoka, T. Akai and T. Yazawa, *J. Mat. Sci.*, **35**, 4865 (2000).
- 8) 田中博史, 矢澤哲夫, 江口清久, 窯業協会誌, **92**, 492 (1984).
- 9) 矢澤哲夫, 三宅明子, 田中博史, 日本セラミックス協会学術論文誌, **99**, 1094 (1991).
- 10) Y. Chujo, H. Matsuki, S. Kure, T. Saegusa and T. Yazawa, *Chem. Commun*, 635 (1994).
- 11) K. Nakanishi, *J. Porous. Materials*, **4**, 67 (1997).