

## 多孔質ガラスの特性とその応用 (2)

姫路工業大学

矢澤 哲夫

### Property of porous glass and its application (2)

Tetsuo Yazawa

Himeji Institute of Technology

#### 3. 多孔質ガラスの種類

前稿で述べたように多孔質ガラスの作製法としては、熔融法が重要であり、実用的に重要な多孔質ガラスは、殆どこのものに限定される。ゾルゲル法で得られる多孔質ガラスとしては、ジルコニアを多量に含んだもの(30 wt%程度まで含有可能)が応用上重要であるが、これは次稿で述べる。

ところで、これまでに相当多数の多孔質ガラスが報告されてきたが、前稿に述べたように、粉体ではなく、成形体として得られ、かつ広い範囲に亘って細孔径を制御できる多孔質ガラスは、母体ガラス(出発ガラス)がホウケイ酸系をベースにしたものに限定されるようであり、これらの多孔質ガラスは既に実用に供せられている。コーニング社が最初に発表した母体ガラス組成は、 $\text{SiO}_2$  70  $\text{B}_2\text{O}_3$  23  $\text{Na}_2\text{O}$  7 wt%を中心とするものであった。その後 PPG 社によって発表された多孔質ガラス<sup>1)</sup>は、 $\text{B}_2\text{O}_3$  の割合を著しく高めたもの( $\text{SiO}_2$  40  $\text{B}_2\text{O}_3$  50  $\text{Na}_2\text{O}$  10 wt%)であり、この特長とするところは、熱水でも多孔化が可能な点にある。これらの多孔

質ガラスは、成分としてシリカを 96~99 wt% 含有した、非常に化学的耐久性の大きなものである。ここでは、これらの多孔質ガラスをシリカ系多孔質ガラスと呼ぶ。その後、ホウケイ酸ガラスをベースとして、 $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  あるいは  $\text{ZrO}_2$  を添加したガラスを母体ガラスとする多孔質ガラスが日本で開発された<sup>2),3)</sup>。ホウケイ酸ガラスをベースとしないものとしては、 $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  を母体ガラスとするものが開発されており、 $\text{TiO}_2$  を多量に含有する成形性の良い多孔体ではあるが<sup>4)</sup>、得られたものは結晶体である。さらに、希土類酸化物を含有する母体ガラス( $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ - $\text{HfO}_2$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ )から、 $1500^\circ\text{C}$  にも及ぶ非常に耐熱性の高い多孔質ガラスが得られたとの発表<sup>5)</sup>があり一時注目を集めたが、成形性はどの程度のものか、どのような応用展開があるのかについて、それ以後の展開はあまりないようである。また、従来のシリカ系多孔質ガラスについて、分相のための熱処理を行わずに、母体ガラスを急冷することにより、非常に微細な細孔を有する多孔質ガラスが得られることが見いだされた<sup>7),8)</sup>。ここでは、ホウケイ酸ガラスにジルコニアを添加した多孔質ガラス(ジルコニア系多孔質ガラス)と母体ガラスを急冷して得られる多孔質ガラスについて述べる。

〒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

### 3.1 ジルコニア系多孔質ガラス<sup>3),6)</sup>

SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-RO-ZrO<sub>2</sub> (R=アルカリ土類, Zn, Pb) を基礎組成に, 分相を制御可能とする(前稿でいうところの unstable phase separation) 組成として Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加したガラスを母体ガラスとして得られる多孔質ガラスは, 骨格中に耐水, 耐アルカリ性を有するジルコニアを 3 wt% 程度含有しているため, シリカ系多孔質ガラスよりも耐水, 耐アルカリ性が飛躍的に増大する。3 wt% 程度のジルコニアの含有で耐水, 耐アルカリ性が飛躍的に増大する理由は今のところ明確ではないが, 細孔の表面層に, ごく薄いジルコニアの堆積層が存在するためと考えられる。ジルコニア系多孔質ガラスは, シリカ系多孔質ガラスと比較して, 次の特長がある。既に述べたように, まづ耐水性の向上がある。シリカは, 水に対して室温においても 100 ppm 程度の溶解度を持つために多孔質ガラスの持つ大きな表面積を考慮に入れると水溶液中で長期間使用することは困難であり, これが多孔質ガラスを使用する際の大きな障害となっていたが, ジルコニア系多孔質ガラスを用いれば長期間の連続使用も可能である。第二に, 前稿でも述べたように, ゲル状シリカの堆積のない多孔質ガラスを得ようとする時, シリカ系多孔質ガラスでは浴比(処理するガラス 1 g 当たりの処理液量)を 1000 cm<sup>3</sup>/g 以上にしなければならず, 多量の酸による処理が必要となり製造上煩雑である。耐アルカリ性を持った多孔質ガラスは非常に小さな浴比(40 cm<sup>3</sup>/g 程度)のアルカリ溶液による処理でゲル状シリカの堆積のない多孔質ガラスを得ることができ, 一般的にシリカ系多孔質ガラスよりも細孔分布がシャープである。このことは, 非常に重要で, 多孔質ガラスの大量生産への道を拓くものである。またジルコニア系多孔質ガラスは, 成形体として得られる細孔径の範囲が, 200 nm~10 μm である。成形体として得られるシリカ系多孔質ガラスの細孔径の範囲は 5 nm~100 nm 程度であるため, 選択し得る多孔質ガラスの細孔

径の範囲を拡大したことが第三の特長である。

### 3.2 急冷によって得られる多孔質ガラス

図 1 は, ガラスの分相域として良く知られたものであるが, スピノーダル分相域を速い速度で通過させれば, 即ち前稿の多孔質ガラス作製過程において, 分相のための熱処理を行わずに, ガラス融液をそのまま冷却すれば非常に微細なスピノーダル構造をガラス中に凍結固定することができる<sup>7),8)</sup>。図 2 は, 分相域にあるホウケイ酸ガラス 9.4Na<sub>2</sub>O-25.4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-65.2SiO<sub>2</sub> (mol%) 融液を, こうして冷却して得たガラスについて酸リーチングした際の Na, B と Si の溶出の経時変化を示したものである<sup>8),9)</sup>。Na, B が全て溶出しているにも拘わらず得られる多孔質ガラスの機械的強度は, 多孔化する前の半分程度の強度を維持している。一方, 分相域を大きく外したアルカリケイ酸ガラス 22.2Na<sub>2</sub>O-77.8SiO<sub>2</sub> (mol%) を多孔化したものの機械的強度は非常に低く, かつ 1 nm 以下の細孔径を有しているにも拘わらず, 殆ど分子ふるい能を示さない<sup>10)</sup>。これは, Na が溶出しただけの場合は 1 nm 程度の微細な細孔は存在してはいるが, Na の溶出に伴うストレスのためにガラス中に微細なクラックが形成されたためと思われる。これに対して上記した組成のホウケイ酸ガラスが, 微細なスピノーダル分相していると仮定すれば, こうした溶出に伴うストレスも少なく, かつ Na, B が全て溶出しても機械的強度が高く, かつ次稿で述べるように当該多孔質ガラスが極めて高い分子ふるい能を有することもうまく説明できる。表 1 にガラス融液を種々の冷却速度で冷却して得たガラスを酸リーチングしたものの細孔特性を示す<sup>8)</sup>。細孔径の変化はさして大きくはないが, 細孔容積はかなり大きな変化をしている。これは, 図 3 に示すように, 冷却速度によってスピノーダル波の立ち方が相違し, ある一定の B 濃度以上に達した部分がりーチングされることにより細孔の形成が行われるためと考えられる。要するに分相域にあるホウケイ酸ガラス融液を分相のための加熱

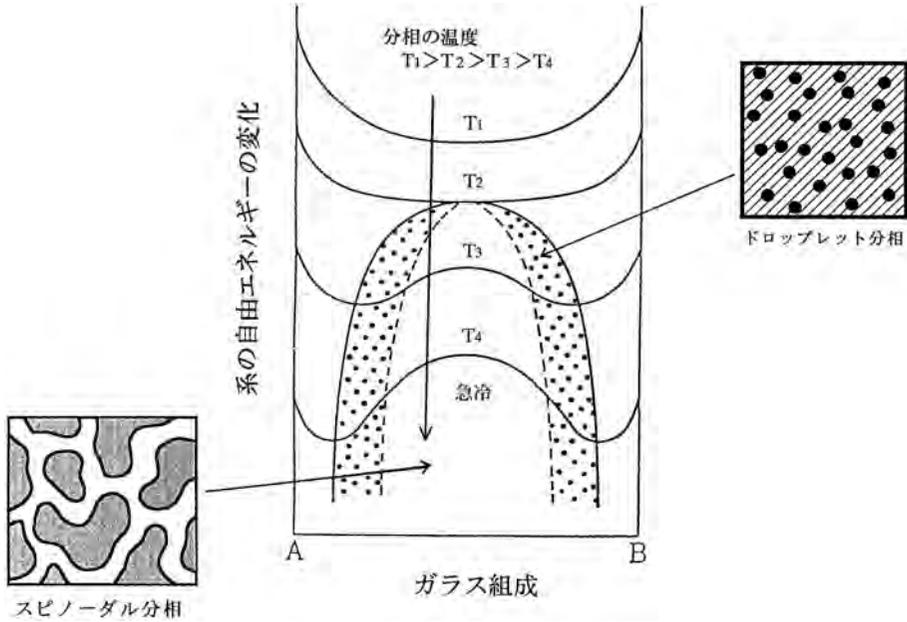


図1 ガラスの分相

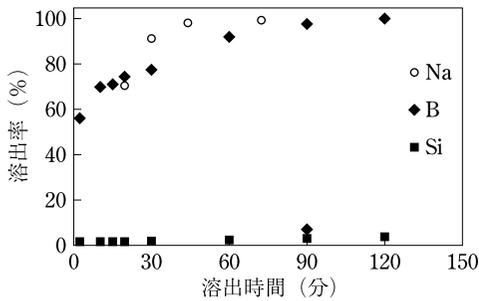


図2 Na, B, Siの溶出の経時変化

表1 種々の冷却速度によって得られた多孔質ガラスの細孔特性

冷却法	冷却速度 (°K/s)	細孔容積 (10 <sup>-5</sup> m <sup>3</sup> /kg)	細孔表面積 (10 <sup>5</sup> m <sup>2</sup> /kg)
ロール法2	~10 <sup>6</sup>	6.60	1.409
ロール法1	~10 <sup>3</sup>	8.00	1.671
真鍮板冷却	~2.5×10 <sup>2</sup>	8.10	1.760
液体窒素冷却*	~1.5×10 <sup>2</sup>	10.4	2.167
空冷	~10	10.6	2.301

\*: サンプル形状は直径6~10 mmの球形

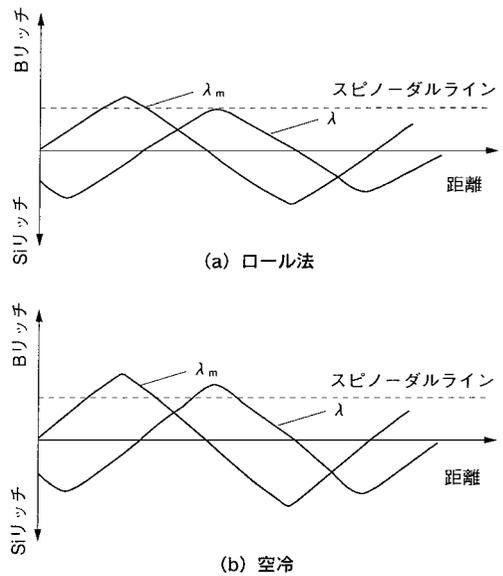


図3 冷却速度とスピノーダル波の関係<sup>8)</sup>

処理を行わずに冷却すると、細孔径1 nm程度の超微細な細孔径を有する多孔質ガラスを得ることができる。

## 4. 多孔質ガラスの特性

多孔質ガラスは、別名 *thirsty glass* とも呼ばれているが、これは大きな表面積と表面の水に対する親和性からくるものである。多孔質ガラスは、時として  $300\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$  に達する極めて大きな細孔表面積を有するものがあり、多孔質ガラスの特性の大きな部分は、こうした著しく大きな表面積に基因するところが大きいので、多孔質ガラスの表面の特性に焦点をあててやや詳しく述べることにする。その他の特性については、表 2 に纏めて示す。また、細孔径が変化した  $0.5\text{ mm}$  厚の多孔質ガラス板について、 $200\text{ nm}\sim 500\text{ nm}$  の波長域における透過率を図 4 に示す。さらに、多孔質ガラスの細孔表面は改質が可能で、特に有機化合物との反応によって共有結合により、種々の有機化合物を細孔表面に導入することができる。こうして得

表 2 シリカ系多孔質ガラス（組成： $\text{SiO}_2$  97， $\text{B}_2\text{O}_3$  3 wt%，細孔径 5 nm）の物性

屈折率	1.33	みかけ密度 (dry) $1.5\text{ g}/\text{cm}^3$
空隙率	28%	比表面積 $200\text{ m}^2/\text{g}$
破壊強度 (6.4 mm 棒) 42 MPa		ヤング率 $17.6\text{ GPa}$
誘電体損 (100 Hz) 0.007		誘電率 (100 Hz) 3.1

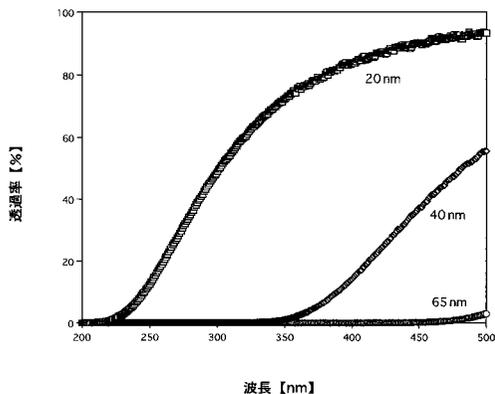


図 4 空気中での多孔質ガラスの細孔径と透過率 ( $0.5\text{ mm}$  厚)  
(各曲線の数字は細孔径を示す)

られた表面は、多彩な機能を有するものとなる。

### 4.1 表面特性

多孔質ガラスの種類によって、多孔質ガラスの組成は大きく変化するが、ここでは組成が単純なシリカ系多孔質ガラスに限定して述べる。表面の組成と多孔質ガラスの組成があまり変わらないと仮定すると、シリカ系多孔質ガラスの表面組成は、 $\text{SiO}_2$  が大部分で残りの 3 wt% 程度が  $\text{B}_2\text{O}_3$  ということになる。従って、多孔質ガラスの表面を考えるとということは、まづ  $\text{SiO}_2$  の表面を考えることとなる。

#### 4.1.1 シラノール基の密度

$\text{SiO}_2$  の表面は、通常シラノール基 ( $\text{SiOH}$  基) またはシロキサン結合 ( $\text{SiOSi}$ ) でおおわれている。 $\text{SiOH}$  基は、 $\text{Si}$  の空の 3d 軌道へ O の満たされた 2p 軌道からの電子の流れ込みにより反応性が高くなっているため、多孔質ガラスの細孔表面の  $\text{SiOH}$  基の密度が、多孔質ガラスの表面の反応性を示す基礎的物性値として極めて重要である。 $\text{SiOH}$  基密度の測定法としては、物理的なものとして、加熱による重量減少法<sup>11)</sup>、 $\text{SiOH}$  基の赤外線特性吸収を利用する赤外吸収法<sup>12)</sup>、化学的なものとして  $\text{SiOH}$  基の塩素化を行う塩化チオニル法<sup>6)</sup>、重水素交換法<sup>13)</sup>、 $\text{SiOH}$  基と Grignard 試薬や有機リチウム化合物との反応によって発生する気体を定量する方法<sup>14), 15)</sup>、 $\text{SiOH}$  基をアルコール類や有機ケイ素化合物と反応させて表面に導入された有機基の量を元素分析することにより  $\text{SiOH}$  基の密度を定量する方法<sup>14)</sup> などがある。ここでは、比較的定量性が良くて簡易な最後の 2 つの方法で  $\text{SiOH}$  基の密度を測定した結果について述べる。

#### 4.1.2 シラノール基の存在形態

ガラス表面の  $\text{SiOH}$  基は、図 5 に示すように single 型、geminal 型及び paired 型で存在する。これら各種タイプの  $\text{SiOH}$  基密度は、 $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$  による  $\text{SiOH}$  基の密度の測定結果より求めることができる (表 3)<sup>14)</sup>。多孔質ガラスの細孔構造にかかわらず、

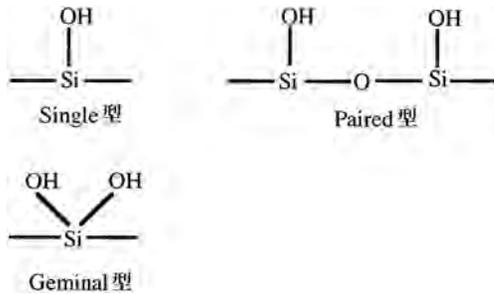


図5 多孔質ガラス表面のシラノール基の形態

表3 細孔構造を変えた多孔質ガラス細孔表面のシラノール基の形態

	single 型	geminal 型	paired 型
A	1.6	0.9	0.2
B	1.3	0.9	0.2
C	1.0	0.5	0.5

単位： $\mu\text{mol}/\text{m}^2$

細孔径：A (45 nm), B (10 nm), C (4 nm)

single 型の SiOH 基が一番多く全体の 50~80% を占める。続いて geminal 型が多い。また, paired 型, geminal 型の SiOH 基は, 細孔構造の小さい多孔質ガラスでは同じ密度で存在している。paired 型の比率は著しく小さいが, これは paired 型は, single 型, geminal 型よりも熱的に不安定であり, SiOH 基の測定際して行う前処理としての脱水過程で一部, 縮合を起こしたものと考えられる。

#### 4.1.3 多孔質ガラス表面上のホウ素

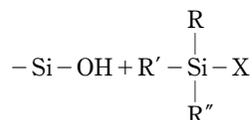
シリカ系多孔質ガラスは, 3 wt% 程度の  $\text{B}_2\text{O}_3$  を含んでいるので  $\text{B}_2\text{O}_3$  の存在も考えなければならない。 $\text{B}_2\text{O}_3$  の表面も  $\text{SiO}_2$  の表面と同様に, ボロノール基 (BOH 基) に覆われている。多孔質ガラスの表面にはバルクの組成よりもはるかに多量のホウ素が存在しているとの報告<sup>16)</sup>もあるが,  $3750\text{ cm}^{-1}$ ,  $3700\text{ cm}^{-1}$  に現れる SiOH, BOH の赤外線の吸収スペクトルの解析によって, 多孔質ガラス表面の Si/B の組成比は, 多孔質ガラスの組成にほぼ等しいことが

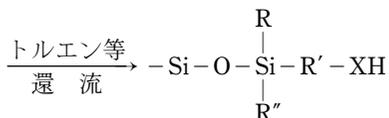
明らかにされた<sup>17)</sup>。また, アルカリ緩衝液によるエッチングの結果もこれを支持している<sup>14)</sup>。

多孔質ガラスの表面上の BOH 基についてはまだ殆ど未解明であるが, 2, 3 の知見は得られている。多孔質ガラスを触媒として用いる, ある種の反応においては BOH 基が重要な役割を果たすとの報告<sup>18)</sup>がある。また,  $800^\circ\text{C}$  で真空処理 (真空度： $1 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ ) した試料に, 低い相対圧の水蒸気を吸着させると  $3700\text{ cm}^{-1}$  の自由な BOH 基による吸収が増加する事実から BOH 基は水との親和性が高く, 水の吸着センターとして重要である<sup>17)</sup>。さらに, 多孔質ガラスの真空処理温度を  $800^\circ\text{C}$  から  $900^\circ\text{C}$  まで上昇させたとき, 表面の BOH 基の減少は SiOH 基の減少に比べて少なく, BOH 基は SiOH 基よりも高温で脱水縮合しにくい<sup>17)</sup>。また, SiOH 基を脱水縮合するとシロキサン結合が生成するが, SiOH 基と比べると遙かに疎水的である。また, 一度形成されたシロキサン結合は通常条件では簡単に SiOH 基に戻ることはない。

#### 4.2 細孔の表面改質

有機物によるガラス表面の改質については, ガラス繊維強化プラスチックの研究の蓄積が相当ありこれを有効に使うことが必要である。しかし, この方法は, 接着強度を大きなものとするためにシリル化剤と呼ばれる有機ケイ素化合物を加水分解することによってガラスの表面にゲル層を形成させるために, 多孔質ガラスの細孔内表面の改質には直接適用できない。これは, 加水分解によってゲル状の化合物が細孔内を閉塞してしまうからである。従って, 有機ケイ素化合物を加水分解させずに多孔質ガラス表面に導入する必要がある。下式に示す方法により, 多孔質ガラスの細孔表面に単分子層, 共有結合によって種々の有機分子を導入することが可能である<sup>19)</sup>。





X = Cl, OR''

こうした表面改質によって、ゼータ電位、各種液体との接触角、吸着特性などの表面特性をある程度は制御することが可能であるが、紙数の都合で詳細に述べることができない。参考文献を参照されたい<sup>20)</sup>。

### 参考文献

- 1) J. J. Hammel and T. Allersma, *U.S. Pat.* 3,843,341 (1974).
- 2) 中島忠夫, 黒木裕一, 日本化学会誌, 1231 (1981).
- 3) T. Yazawa, H. Tanaka, K. Eguchi and S. Yokoyama, *J. Materials Science*, **29**, 3433 (1994).
- 4) T. Kokubu and M. Yamane, *J. Materials Science*, **20**, 4309 (1985).
- 5) M. A. Res, S. Hart and R. W. White, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 221 (1983).
- 6) Wei-Fang Du, K. Kuraoka, T. Akai, N. Umesaki and T. Yazawa, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11949 (2001).
- 7) T. Yazawa, K. Kuraoka, T. Akai, N. Umesaki and Wei-Fang Du, *J. Phys. Chem. B*, **104**(9), 2109 (2000).
- 8) T. Yazawa, K. Kuraoka and Wei-Fang Du, *J. Phys. Chem. B*, **103**(45), 9841 (1999).
- 9) K. Kuraoka, R. Amakawa, K. Matsumoto and T. Yazawa, *J. Memb. Sci.*, **175**, 215 (2000).
- 10) K. Kuraoka, Z. Qun, K. Kushibe and T. Yazawa, *Separation Science and Technology*, **33**(3) 297 (1998).
- 11) Noll, K. Damm and R. Fauss, *Kolloid-Z.*, **169**, 18 (1960).
- 12) G. Wirzing, *Naturwissenschaften*, **51**, 211 (1964).
- 13) L. T. Schuravly and A. V. Kiselev, *Kolloid-Z.*, **24**, 22 (1962).
- 14) T. Yazawa, H. Nakamichi, H. Tanaka and K. Eguchi, *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.*, **95**, 1130 (1987).
- 15) J. J. Fripiat and J. J. Uytterhoeven, *J. Phys. Chem.*, **66**, 800 (1963).
- 16) M. L. Hair and I. D. Chapman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 651 (1966).
- 17) 田中博史, 矢澤哲夫, 江口清久, 大工試季報, **34**, 272 (1983).
- 18) M. L. Hair and W. Hertl, *J. Phys. Chem.*, **77**, 1965 (1973).
- 19) T. Yazawa, H. Nakamichi and K. Eguchi, *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.*, **96**, 618 (1988).
- 20) 矢澤哲夫, 表面, **29**, 971 (1991).