

多孔質ガラスの特性とその応用 (3)

姫路工業大学

矢澤 哲夫

Property of porous glass and its application (3)

Tetsuo Yazawa

Himeji Institute of Technology

5. 多孔質ガラスの応用

多孔質ガラスを応用する場合、2つの立場があろうかと思われる。一つは、多孔質ガラスの細孔を利用する立場、他は細孔の中に物質を充填することによってガラスとの複合材料を創製するという立場である。また、こうした材料創製の立場から離れても、多孔質ガラスの細孔は、ほぼ同一の組成で、広い範囲に亘って細孔径を制御できるので、細孔内表面のポテンシャルを大きく変化させることなく細孔径を変えることが可能となる。また、実験中に圧力、有機液体による膨潤等によって細孔が変化せず、加えて多孔体であるに拘わらず透光性が高いので、多孔質ガラスを用いた細孔中の物性等に関する膨大な数の研究論文が既に発表されている。本稿では、こうした研究を一々紹介することはとても不可能であるので、材料創製の立場から有意義な研究について述べる。

5.1 多孔質ガラスの細孔の利用

多孔質ガラスの制御された細孔を利用するもので、多孔質ガラスの応用の大部分をしめている。この中で注目すべきは、酵素担体¹⁾、DNA

合成用担体²⁾、クロマトグラフィー用充填剤^{3),4)}、膜乳化法によるエマルジョンの作成⁵⁾及び分離膜への応用である。この中で分離膜への応用は、多孔質ガラスの持つ賦形性という最大の特長を利用したものである所以に以下に若干詳しく述べてみたい。

5.1.1 超微細な細孔による分子ふるい膜の創製

多孔質ガラス膜は、精密濾過あるいは限外濾過（溶媒中のコロイド等の分離を対象とする固液分離）で、あるいは気体分離にあっては分子流を利用する分離モードの領域で精力的な研究が行われてきた。こうしたサブミクロンから5 nm程度の比較的大きな細孔を有する多孔質ガラス膜の作成は、材料創製技術としては比較的容易であるために完成度の高いものとなっている。新規分離膜創製の観点からの最近の研究の趨勢は、分子レベルで混合している系からの分離、即ち分子篩い分離膜に関心が集まっている。分子篩い分離膜を得るためには、多孔膜という立場に立てば、1 nm程度の細孔を持った膜を欠陥なしに作製することが重要である。前稿でも述べたように分相法によって得られる多孔質ガラス膜の細孔の下限は4 nm程度であり、この程度の細孔では分子篩い能は発現しない。ここでは、ゾルゲル法及び急冷法によって

〒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

得られる分子篩い能を有する多孔質ガラス膜のいくつかを紹介したい。

(i) ゼルゲル法によって得られる分子篩い膜

ゼルゲル法を用いた分離膜の創製は、本誌の読者には、若干なじみが薄いかも知れないが、化学工学、分離工学関連の分野では非常に重要でホットな話題を提供している⁶⁾。これは、ゼルゲル法が薄膜を容易に得ることができ、しかも多孔状態も容易に得ることが可能であるからである。即ちゼルゲル法の初期段階で形成されるキセロゲル（固体と気体で構成されたゲル）は、ゾルの加水分解の条件及びそれに引き続く膜のコーティング及び乾燥・焼成の条件をうまく設定すれば、例えば、ケイ素のアルコキシドから調製したシリカのキセロゲルの場合は、シロキサン結合のネットワーク密度の高い非常に密な膜が得られる。得られた膜の分離能は、例えば地球温暖化をもたらすとして懸念されている二酸化炭素に対して、透過速度比 $PCO_2/PN_2 = 50$ (PCO_2 , PN_2 はそれぞれ二酸化炭素、窒素の透過速度を示す。従って二酸化炭素の方が窒素よりも 50 倍速く膜を透過する。チャンピオンデータは 120) であった⁷⁾。当該膜の窒素吸着法による細孔径分布を図 1 に示すが、1 nm 以下の超微細な細孔径が存在していることがわかる。また、キセロゲル膜を相対湿度 0~60% の水蒸気に 3 時間暴露した際の二酸化炭素の窒素に対する分離能の推移を図 2 に示す。湿度の変化によって分離能が極めて鋭敏に変化していることが見て取れる。同様な手法によって高性能な水素分離膜も開発されている⁸⁾。この膜は、 $PH_2/PN_2 = 100$ の分離能を有し、透過速度も $PH_2 = 10^{-2} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$ と大きく十分に実用的な膜ということがでる。来るべき水素社会に向けて当該膜の果たす役割は非常に大きい。また、ジルコニアを 30 mol% も含有させた分離膜も得られている⁹⁾。このような高含有率のジルコニア薄膜を得るためには、ゼルゲル法が殆ど唯一の方法とあって良い。この膜は、例えば 0.5 wt% の NaCl 水溶

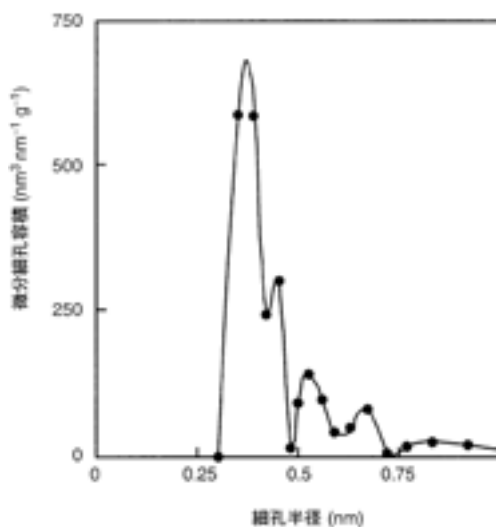


図 1 キセロゲル膜の細孔径分布⁷⁾

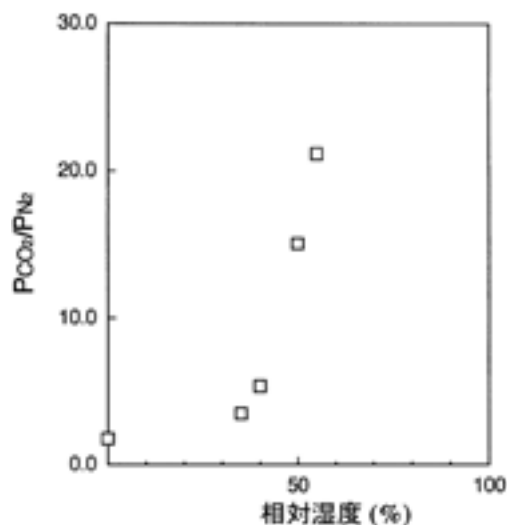


図 2 二酸化炭素の分離能に及ぼす相対湿度の効果

液に対する NaCl の排除率は 90% を超え、耐水性も極めて良い。ナノフィルトレーション膜（分子量が 200~1000 の物質を溶媒から除去する分離膜）への重要な用途がある。

(ii) 分子篩い機能を有するガラスホローファイバー膜

前稿において詳述したので繰り返さないが、

ガラスホローファイバーを引く過程においてガラス中に微細な分相構造が誘起され、適当な条件を設定すれば、1 nm 以下の細孔径を有する多孔質ガラスホローファイバーを得ることができる(写真1)。当然、このことから当該膜は、分子篩い膜としての期待が持たれるわけである。それ以外にも次の特徴を有している。①製膜性が抜群に良く、膜の量産性が高い(成形速度は数百 m/分以上)。②かなりの可とう性を示す(写真2)。③融着等の手法で簡単にシールできるので、特に高温で使用する際の膜モジュール化が容易である。④膜モジュール単位体積当たりの膜面積は、充填するホローファイ

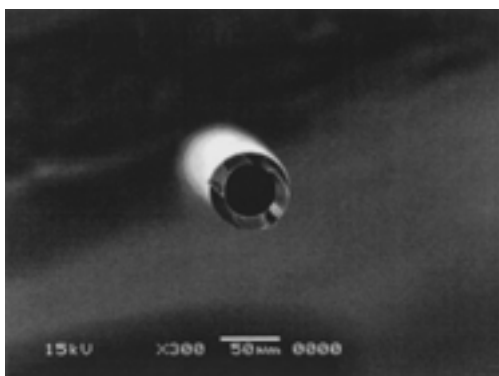


写真1 多孔質ガラスホローファイバー膜のSEM写真¹⁰⁾



写真2 多孔質ガラスホローファイバー膜の可撓性¹⁰⁾

バーの外径に比例するので、膜面積を極めて大きくすることができる。加えて①の量産性と関係あることであるが、⑤膜厚が薄い(10 μm 程度)ので、極めて短時間の酸リーチングで細孔の形成が可能となる。⑥分相のための熱処理が不要である。また、ホローファイバーの径は、巻き取るドラムの回転速度、ガラス融液の粘性等を設定することにより広範囲に選択が可能である。

こうして得られた多孔質ガラスホローファイバー膜の分離能及び透過速度を表1に示す。水素の窒素に対する分離能は、およそ1100、ヘリウムに対する分離能は1800、二酸化炭素に対するそれは200℃という高温にも拘わらず23という高い値を示している^{10),11)}。本膜はエタン以上の大きさの分子は透過しないことを考えると、その細孔径0.3~0.4 nmと考えられる¹²⁾。直径20 cm、長さ350 cmのモジュールケースに充填率50%で充填した膜モジュールは、160 $\text{Nm}^3/\text{時間}$ (差圧10気圧)の水素を透過する能力がある。懸念される膜モジュール化に際するガスタイトなシールも有機樹脂によるシール、ガラスによるシール、いずれのガスタイトシールも可能である。既に、当該膜を1万本程度束ねたモジュールが得られている¹³⁾。

5.1.2 表面改質による分子ふるい膜

分離対象は多岐にわたるので、膜の表面改質は重要である。この場合、膜の細孔表面を改質するか、膜の表面を改質するかの二つの立場がある。ここでは、前者の立場に立つ改質について述べる。表面改質をうまく行えば、単に細孔表面の化学的特性を変化させるだけでなく、細孔径をも同時に変化させる効果を持つ。前稿でも述べたように、多孔質ガラスは、酸溶出する過程において高密度のシラノール基を細孔表面に生成するので、多孔質ガラスの細孔表面は有機物との反応性が高く、種々の有機官能基を共有結合で細孔表面に導入することができる。例えば、オクタデシル基のようなバルキーな有機基を導入した場合、ブタン/窒素の分離能が70

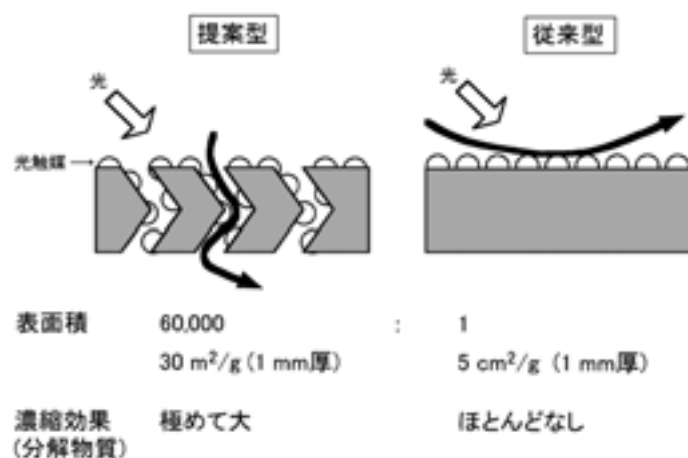


図3 多孔質ガラスの細孔へ光触媒を担持した効果

程度の膜が得られる¹⁴⁾。有機化合物による改質は、無機膜の大きな特長である耐熱性を犠牲にすることになる（通常 200℃ 程度まで）が、ガラス膜の熱安定性と有機化合物の持つ機能性とを併せて活かせる利点がある。また、表面を同様な手法によって改質して、耐熱性、耐有機蒸気性の高い新規なプロトン導電膜を作成する試みもある¹⁵⁾。これは、多孔質ガラスの細孔表面に、まづチオール基を有する有機物を導入し、その後、チオール基を硝酸にて酸化しスルホン酸基に変えるもので、120℃、相対湿度 100% で、 4.2×10^{-2} s/cm 程度の高いプロトン導電率を示す。こうした膜は、燃料電池、特に直接メタノール型燃料電池への大きな用途がある。また、光を照射することにより構造が変化するアゾベンゼン系色素を上記手法で多孔質ガラス細孔表面に導入すると、光のオン・オフによってガスの透過速度が応答する膜も得られつつある¹⁶⁾。

無機物による細孔表面の改質も新たな機能材料への展開が期待できる。例えばチタニアを代表とする光触媒能を有する物質を、透光性に優れた多孔質ガラス膜の細孔中に、透光性を損なわないように担持形成できれば、光触媒物質と被分解物質との接触表面積を文字通り桁違いに

大きくすることができ、かつ被分解物質を細孔内に濃縮でき、かつ膜透過という形態を取っているので分解が非常に効率的に行われる（図 3）。こうして得られた多孔質ガラス膜は、極めて効率の高い光酸化能を有することがわかった¹⁷⁾。これは、いわゆる通常のサイズセレーションによる分子篩いではないので、多量に存在する物質の除去には向かないが、微量の物質の除去、例えばシックハウス症候群を引き起こすとして問題となっているホルムアルデヒド、トルエン等の分解・除去には極めて有効である。

5.2 多孔質ガラス複合材料

多孔質ガラスの細孔内に物質を充填することによってガラスとの複合材料を得ることができ、主として次の二つの観点から研究がなされてきた。第一は、種々な物質を細孔内に高分散の状態で担持してガラスとの複合材料を創製する、第二は、担持した物質を細孔を通じて反応させ複合化するものである。両者とも細孔は必要に応じて処理後、シンタリングさせて消滅させるか、緻密なシリカ層をコートして細孔を封じれば良い。こうして得られる多孔質ガラス複合材料について、精力的に研究されている分野に光材料としての応用がある。こうした材料は、

ガラス材料の持つ優れた透光性、熱的及び寸法安定性を背景としており、来るべき高度情報化社会におけるキーマテリアルの一つになるものとして高く期待されている。

5.2.1 多孔質ガラス細孔への担持

多孔質ガラスの細孔中にナノクリスタルを担持することにより新規材料を創製しようとする研究はこれまでに数多く行われてきた。例えば、多孔質ガラスの細孔中に担持物質として半導体や金属の原料物質を溶液の形態で含浸担持させ、適当な条件で熱処理等を行うことにより、超微粒子がガラス中に分散担持できる。CdS や Au を担持したガラスの光学特性が検討されている¹⁸⁾。また、色素レーザーは波長可変なレーザーとして有用なものであり、これを固体化することによって長寿命化や取扱いの簡便さが得られる。多孔質ガラスの大きな細孔表面積を利用してその細孔内表面にローダミン 6G 等の有機色素を吸着担持させることによって固体色素レーザーが得られている¹⁹⁾。さらに、廃棄された着色ガラスを分相処理して有色イオンを除く過程で得られる多孔質ガラスを Ce, Eu, Tb の各硝酸塩水溶液に含浸し、1100℃ で還元雰囲気中にて焼成したガラスは、耐熱性、耐水性等に著しく優れた発光材料であることも示されている。本来、シリカガラス中に多量に導入できない希土類元素（1000 ppm 程度が限界）が多孔質ガラスの細孔を用いれば多量に導入することが可能となる²⁰⁾。ガラスのリサイクルに大きく貢献するものと期待される。同様なコンセプトで、例えばアンモニアガス中で多孔質ガラスを無孔化して高い機械的強度が期待できるオキシナイトライドガラスが得られている²¹⁾。また、ガラス材料に柔軟性をもたせようとの観点から、多孔質ガラスの細孔中でモノマーを重合させてガラスと有機ポリマーとの有機無機複合材料を得ようとする研究も行われてきた²²⁾。

5.2.2 担持した物質の反応の場としての利用

細孔内に担持した物質を多孔質ガラスの細孔

を通じてさらに変化させる。この方法は多孔質ガラスを担持した物質の反応の場として用いることによって新規材料を創製しようとする試みである。これによって通常の条件では困難な、超微粒子の表面改質や変成を行うことが可能となる²³⁾。例えば、コアシェル構造を有する超微粒子は、高い 3 次非線形効果を有すると考えられているが、亜酸化銅を担持した多孔質ガラスを水素雰囲気中で還元処理することにより、コア部分が亜酸化銅、シェル部分が銅の超微粒子が作成可能となる。同様なコンセプトで、Cd を担持した多孔質ガラスを H₂S 雰囲気中で処理すると CdS を担持した多孔質ガラスが²⁴⁾、Sm³⁺ を水素によって還元することにより Sm²⁺ が担持された多孔質ガラスが得られる²⁵⁾。このガラスは室温で光化学ホールバーニング現象が観測されたと報告されている。また、細孔を通じての拡散を巧みに使うことにより、溶出曲線に対応した屈折率分布を有するガラスが得られている²⁶⁾。こうしたものとは、少し異なるが、多孔質ガラス自身を反応媒体とする場合もある。即ち、多孔質ガラス自身をシリカ成分として、適当なテンプレート剤を添加し水熱合成することにより、多孔質ガラスの細孔中にゼオライトを形成することが可能で（図 4）、前稿で述べた耐アルカリ性のあるジルコニア系多孔質ガラスを用いれば、かなりの機械的強度を有する膜を得ることができる²⁷⁾。ゼオライトは結晶であるが故にその膜化は難しいが、逆に結晶構造により定まったサブナノサイズの細孔を有しているので、膜化が可能となれば画期的な分子篩い膜への道を拓くことになろう。

6. おわりに

これまで 3 回に亘って多孔質ガラスについて連載してきたが、多孔質ガラスは、既に半世紀余りの歴史を有する材料であり、決して新素材とは言えないが、不思議と各時代の先端技術とかかわり続けてきた材料との印象を持つ。そ

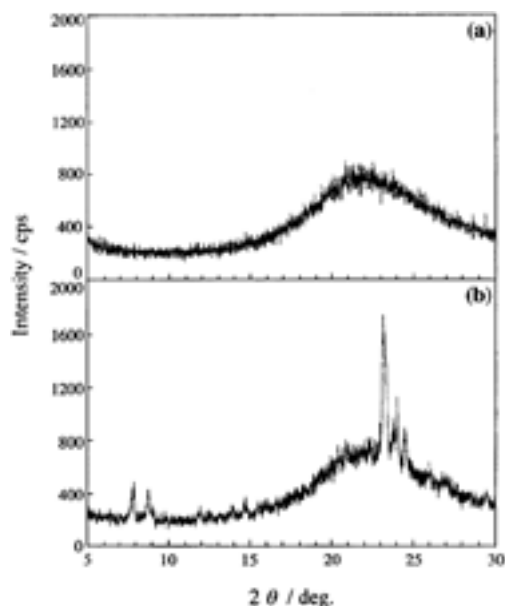


図4 多孔質ガラス細孔内でのゼオライトの形成²⁷⁾
(a) 形成前, (b) 形成後

これはこの材料の持つ奥深さと言えるのかも知れない。最初に述べた多孔質ガラスの特長を念頭におきつつ、細孔の方向性等も含めた細孔特性の制御や量産性に係わる諸問題の解決を誠実に希求していけば、多孔質ガラスは、今後開発されてくるであろう種々な多孔材料の中にあってユニークな地位を占め続け、確実に生き残っていく材料と確信している。

参考文献

- 1) 作花済夫, セラミックス, **10**, 485 (1975).
- 2) 中村和雄, *ibid.*, **28**, 636 (1993).
- 3) 矢澤哲夫, *ibid.*, **28**, 674 (1993).
- 4) 中西和樹・水口博義, 化学と工業, **55**, 653 (2002).
- 5) 中島忠男, *ibid.*, **48**, 914 (1995).
- 6) 浅枝正司, *ibid.*, **48**, 911 (1995).
- 7) K. Kuraoka, H. Tanaka and T. Yazawa, *J. Materials Science Letters*, **15**(1), 1 (1996).
- 8) Renate M. de Vos and H. Verweij, *Science*, **279**, 1710 (1998).
- 9) T. Yazawa, H. Tanaka, H. Nakamichi and T. Yokoyama, *J. Memb. Sci.*, **60**, 307 (1991).
- 10) K. Kuraoka, T. Hirano and T. Yazawa, *Chem. Commun.*, 664 (2002).
- 11) 矢澤哲夫, NEDO 平成 13 年度提案公募型事業成果報告会予稿集, pp. 88 (2001).
- 12) 竹内 節著, “吸着の化学”, 産業図書 (1995) pp. 104.
- 13) 平成 13 年度 NEDO 報告書 “分子ふるい機能を有する多孔質中空ガラス繊維膜の開発に関する研究”
- 14) K. Kuraoka, Y. Chujo and T. Yazawa, *J. Memb. Sci.*, **182**, 139 (2001).
- 15) 菊川 敬, 蔵岡孝治, 矢澤哲夫, *New Glass*, **18** (1), 40 (2003).
- 16) T. Jin, A. H. Ali and T. Yazawa, *Chem. Commun.*, 99 (2001).
- 17) 矢澤哲夫, 工業材料, **48**(7), 33 (2000).
- 18) H. Okamoto, J. Matsuoka, H. Nasu, K. Kamiya and H. Tanaka, *J. Appl. Phys.*, **75**, 2251 (1994).
- 19) T. Sh. Efendiev, Yu. V. Kostenich, A. N. Rubinov, G. B. Altshuler, E. G. Dulneva and I. K. Meshkovskii, *Appl. Phys.*, **B33**, 167 (1984).
- 20) 陳, 三由, 赤井, 矢澤, 日本セラミックス協会 2003 年会講演予稿集 1F31 (2003).
- 21) T. H. Elmer and M. E. Nordberg, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **50**, 275 (1967).
- 22) A. J. G. Zarbin, M-A De Paoli and O. L. Alves, *Synth. Met.*, **84**, 107 (1997).
- 23) N. Murase and T. Yazawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 2269 (2001).
- 24) M. Nogami, *J. Non-Cryst. Solids*, **122**, 101 (1990).
- 25) 野上, 杉岡, 早川, 阿部, 日本セラミックス協会 1995 年会講演予稿集 2E22 (1995).
- 26) M. Yamane, H. Kawazoe, A. Yasumori and T. Takahashi, *J. Non-Cryst. Solids*, **99**, 160 (1988).
- 27) T. Jin, K. Kuraoka, Y. Matsumura, T. Onishi and T. Yazawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 2569–2571 (2002).