

総論：多孔質ガラスの高機能化と実用化

兵庫県立大学大学院工学研究科

矢澤 哲夫

Highly functionalized porous glass for actual use

Tetsuo Yazawa

Graduate school of engineering, University of Hyogo

1. はじめに

本特集は、“多孔質ガラスの機能化”であるので、多孔質ガラスの機能化について焦点をあてて述べたいと思うが、長年この材料に携わってきた者としての感想から申し上げると多孔質ガラスの機能化については今後も活発に研究開発が行われていくものと考えられる。一方で、当該材料は既に半世紀以上の歴史を有する材料でありながら、その実用化を阻んできた最大の要因は、量産性である。この理由については3. で具体的に述べたいと思う。逆にいえば、量産という課題を解決すれば、当該材料は飛躍的にその用途を拡大するであろう。

ところで、多孔質ガラスは多孔材料の一種であるので、多孔質ガラスについて述べる前に広く多孔材料というものを考えてみたい。多孔材料

は広汎な用途を有している材料として古くより研究開発が行われてきた^{1), 2)}。当該材料は、孔を有するので、大きな表面積を持っており、触媒担体や吸着材として精力的な研究開発が行われてきた。この場合の孔は、貫通孔、もしくは孔の一端が外界に開いたものでなくてはならない。孔径を制御することによって濾過材としての応用もあり、この場合の孔は貫通孔でなければならない。また、孔の中には通常、空気が満たされている。この空気の効果による断熱、吸音、軽量化、低誘電性、低屈折性（従って低反射性）がある。この場合は、バルク中に閉鎖されてる孔でも良い。他は、孔内に異物質を充填するというものである。応用としては、充填した物質の除放や複合材料の作成がある。材料の構造制御という観点からは、制御する因子として、孔径、孔形状、孔の数（空隙率）、孔内表面状態、孔の配向がある。こうした因子を、目的とする値に制御できた時に多孔材料が制御されたと言い得る。材質という観点からは、通常の方法と同様にセラミックス、金属、高分子が

〒671-2201 姫路市書写 2167
TEL 0792-67-4896
FAX 0792-67-4896
E-mail: yazawa@ong.u-hyogo.ac.jp

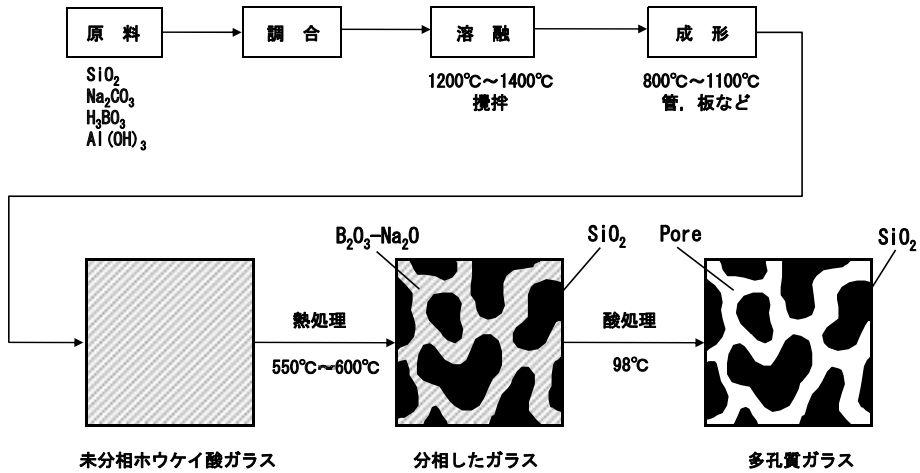


図1 多孔質ガラスの作成過程

それぞれあり、これに対応した多孔材料がある。概ね各材料の特質を反映したものとなっている。

さて、多孔質ガラスは、無機多孔材料の一種であり、上述したように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。ここで、これから述べる孔径のサイズは、大略 μm 以下を前提としているので、細孔というような表現を用いることにする。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³⁾。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、ガラスの熔融、それに引き続いて行う分相処理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（図1）。この他にゾルゲル法によって得られる多孔質ガラスがあるが、大部分が粉体でしか得られず、成形性やガラスの質にも大きな問題点を抱えているので本稿では対象としない。但し、本特集において述べられると思うが、当該法は、薄膜化や有機無機ハイリッド化が可能なので、ガラスの質や細孔形成にブレークスルーがあれば大きな進展が期待できる。分子篩い膜としての展開が既に精力的に行われている^{4), 5)}。

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、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、 SiO_2 :70 B_2O_3 :23 Na_2O 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⁶⁾は、

表1 シリカ系多孔質ガラスの物性値 (細孔径 4 nm)

密着率	133	みかけ密度 (dry)	1.5 g/cm ³
空隙率	38%	比表面積	200 m ² /g
破壊強度 (6.4mm 棒)	42MPa	ヤング率	17.6 GPa
誘電体積 (100 Hz)	0.007	誘電率 (100 Hz)	3.1

B₂O₃ の割合を著しく高めたもの (SiO₂40 B₂O₃50 Na₂O 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る点にある。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、CaO、Al₂O₃ あるいは ZrO₂ 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^{7),8)}。ホウケイ酸ガラスをベースとしなないものとして、SiO₂-TiO₂-Al₂O₃ を母体ガラスとするものが開発されており、TiO₂ を多量に含有する成形性の良い多孔体ではあるが⁹⁾、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 (Na₂O-B₂O₃-CeO₂-Y₂O₃-ZrO₂-HfO₂-La₂O₃) から、1500℃ 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¹⁰⁾ 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^{11),12)}。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¹³⁾ 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. 多孔質ガラスの高機能化

本稿では実用化に結びつく機能化という観点に焦点をあてて述べてみたい。機能化の前提としてシリカ系多孔質ガラスの代表的な物性値を表1に示す。

多孔質セラミックスと対比した多孔質ガラスのアドバンテージを列挙すれば次のようになる。a. 成形性に富む、b. 1000℃ 程度の温度で容易に細孔を消滅させてガラス化できる、c. 透明性、d. 細孔径の高い制御性、e. 細孔内表面の高い反応性である。課題点については、3. 今後の課題のところで述べたいと思う。

a. についてであるが、材料として使用する場合、成形性が極めて重要な因子であることは論を待たない。多孔質ガラスは、多孔化する前に成形しておけば、かなり複雑な形状のもでも可能である。実用的な観点からは、プレート、チューブ状が使用形態の中心となろう。b. については、多孔質ガラスの種類によっても相違するが、通常シリカ系多孔質ガラスでは 1000℃ 程度の加熱で細孔が消滅し、無多孔ガラスとなる (ホウケイ酸ガラスにジルコニアを添加した母体ガラスから得られるジルコニア系多孔質ガラスでは 800℃ 程度の加熱で無多孔ガラスとなる)。但し、空隙率に対応する 30% 程度の体積収縮があることについては留意すべきである。細孔が消滅した無多孔ガラスでは、細孔径のいかにかわらず透明なガラスとなる。そもそも、シリカ系多孔質ガラスが開発された経緯も、熔融温度の低いホウケイ酸ガラスから多孔質ガラスを作成し、細孔を消滅させて石英ガラスを得ようとするものであった。これは、バイコールガラスとして良く知られているものである。c. の透明性であるが、図2に示すように、細孔が 20 nm 程度以下ならば、非常に透過率が高い。しかも紫外域での高い透過性があるのが特長である。多孔体であり、かつ透明である、というユニークな特性は多孔質ガ

ラスの重要な特長である。d. については、多孔質セラミックスでは難しい 50 nm 以下の細孔径制御が重要である。濾過材としての広汎な用途があるが、多孔質セラミックスとの競合となり、強度や量産性が問われるので、特長 c, e をうまく組み合わせることが重要である。最後に e. であるが、多孔質ガラスは、図 1 の作成過程に示すように、リアクティブなシラノール基を作りながら多孔化するプロセスによって得られるので、細孔内表面は非常に反応性に富んでいる。ナノ細孔表面を有機物で改質すれば有機無機ナノハイブリッド体が得られる。以下では上記の特長を活かした代表的な事例について簡単にレビューする。

2. 1 b+c の応用事例

多孔質ガラスを Ce, Eu, Tb 等の希土類硝酸塩水溶液に含浸し、1100°C 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蛍光材料であることが示されている。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^{14), 15)}。また、細孔中にドーブする蛍光物質を極めて広い範囲から任意に選択できるという利点もある。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¹⁶⁾。

2. 2 c+d の応用事例

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。GaAs などを担持したガラスの光学特性が検討されている¹⁷⁾。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

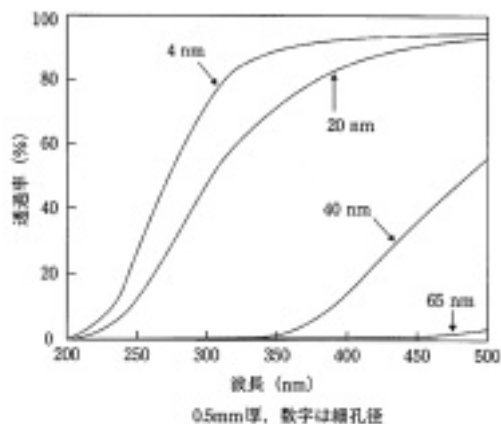


図 2 多孔質ガラスの光透過性

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、その細孔表面にローダミン 6 G 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¹⁸⁾。また、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える（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¹⁹⁾。これは、いわゆる通常のサイズセパ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適さないが、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。

2. 3 d の応用事例

多孔質ガラスの応用事例の中心に位置するものであるが、他のセラミックス系多孔材料との比較で考える場合、特長 a は勿論のこと、c, e を併せて考慮に入れる必要がある。

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

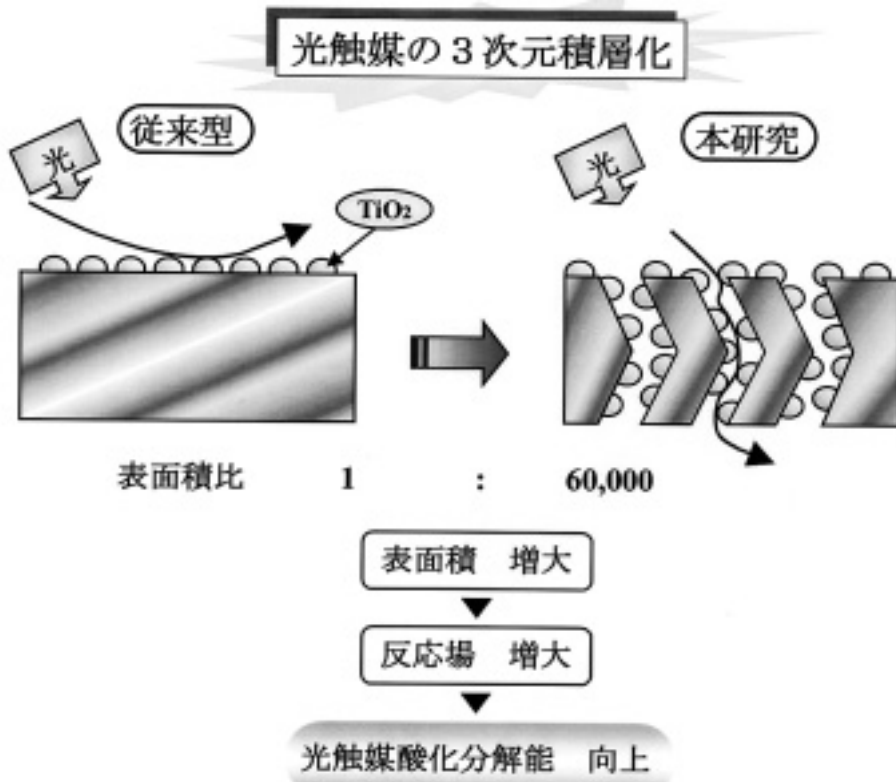


図3 多孔質ガラス細孔内にドーブした光触媒の効果

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多数の研究論文が発表されている（特にPhys. Rev.を始めとする物理関係の雑誌に多数発表されている）。これは、標準試料としての応用事例である。今後もこうした使用例は多孔質ガラスの大きな部分を占め続けていくものと思われる。

次に多孔質ガラスの制御された細孔を利用するものであるが、酵素担体²⁰⁾、DNA合成用担体²¹⁾、クロマトグラフィー用充填剤²²⁾、膜乳化法によるエマルジョンの作成及び分離膜への応用²³⁾などが精力的に取り組まれてきた。本特集でも触れられると思う膜乳化法は、多孔質ガラスのフラクタル次元の低い細孔²⁴⁾を利用したも

ので注目に値する。ここでは、分子篩い膜への応用について若干詳しく述べてみたい。

多孔質ガラスは、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）として、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4 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必須である。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2~4 nm程度であり、この程度の細孔

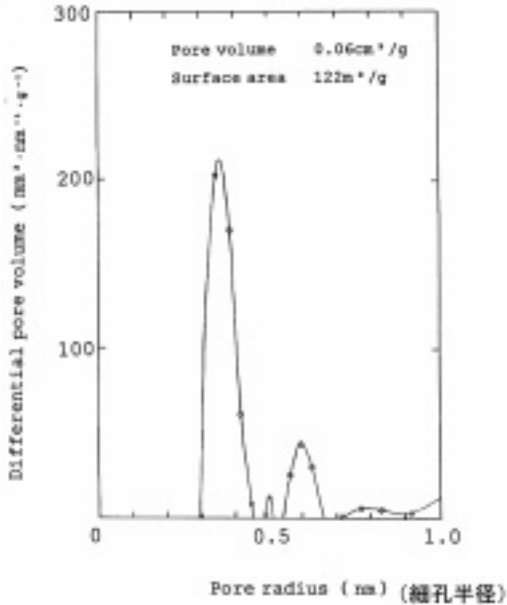


図4 多孔質ガラスホローファイバーの細孔径分布

では分子篩い能は発現しない。

ガラスホローファイバーを引く急冷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見いだされた(図4, 写真1)^{25), 26)}。当然, このことから当該膜は、分子篩い膜としての期待がある。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。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



写真1 多孔質ガラスホローファイバーのSEM写真

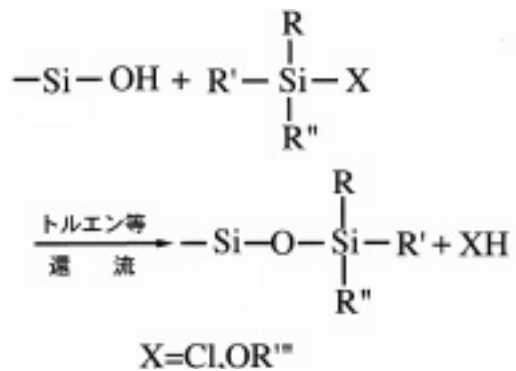


図5 多孔質ガラス細孔の表面改質

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という高い値を示す。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²⁷⁾。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 Nm³/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²⁸⁾。

2.4 d+e の応用事例

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方法がある。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。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(図5)。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程度の膜が得られる²⁹⁾。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°C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³⁰⁾。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°C、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が得られる³¹⁾。これは特長cも併せて利用した応用事例である。多孔質ガラスの細孔表面を改質して得られる有機無機ハイブリッド固体電解質膜や有機溶剤の回収分離膜については本特集において詳しく述べられる予定になっている。新規な有機無機ナノハイブリッド体として重要である。

2.5 その他の応用事例

(1) 反応の場としての応用

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³²⁾。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、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ と $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CS}$ のメタノール溶液を多孔質ガラスに含浸し、その後焼成することによりCdSを担持した多孔質ガラスが得られる³³⁾。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³⁴⁾。こうしたものは、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、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³⁵⁾。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。

(2) ガラス中の物質の濃縮及び除去への応用

ガラスに限らず固体中の特定物質の除去・回収は非常に難しいが、環境浄化分野で重要なリサイクル技術として今後益々重要になってくるものである。対象とする物質群は、重金属等の有害物質やレアメタル等の有価物

質、及びその両方の性格を有する物質群である。当該技術のコンセプトは、図1に示す分相過程で、これら対象物質を主としてホウ酸ソーダ相などの可溶相中に濃縮して、引き続き多孔化過程で除去・回収するというものであり、廃棄された着色ガラス中の重金属イオンを取り除く研究開発が行われている^{36), 37)}。

3. 多孔質ガラスの実用化に向けての課題

最初に述べたように、多孔質ガラスの大きな課題は、その量産にある。量産を阻む大きな因子は、多孔化する際に行う酸溶出にある。これをもう少し具体的に述べると、1. 溶出する際の多量の酸の消費及び酸の後処理、2. 酸に溶解しているホウ素の処理、3. 溶出するために要する時間、4. 溶出に伴う割れ等の強度低下である。1. について言えば、2~4 nmの微細な細孔を有する多孔質ガラスの作成においては、ガラスに対する酸の量は $50 \text{ cm}^3/\text{g}$ 程度で充分であるが、それ以外の細孔径を有する多孔質ガラスを作成する際には $1000 \text{ cm}^3/\text{g}$ 程度の多量の酸が必要となる。また環境対策やホウ素資源のリサイクルという観点から、廃酸の処理とともに酸に溶解しているホウ素の除去・回収が必要となる。3. については、酸による溶解-拡散によって細孔が生ずるので、厚みは処理時間の2乗に比例する。 0.5 mm の厚みに対する処理時間は24時間程度なので、 1 mm の厚さのものを処理しようとすれば4倍の96時間必要となる。

それでは、上記の問題をどのように解決すべきであろうか。1については、多孔化プロセスに酸処理ではなくアルカリ処理によって代替することによって解決が図られる。このためには、アルカリに耐久性のある多孔質ガラスを開発することが重要で、ジルコニア系多孔質ガラスはその解の一つである。但し、耐アルカリ性成分であるジルコニアやチタニアは分相を促進する成分であるので透明性を犠牲にするという

問題点はある。3は、多孔化プロセスが溶解-拡散のプロセスをとっている限りでは、厚みと時間の関係は同じであるが、アルカリ処理によって代替すれば必要な時間は短縮される。4については、多孔体全体に言えることであるが、ガラスは粒界がないので強度的にはさらに弱くなる。結晶化ガラスのプロセスを採用することが解決の一方策となろう。

他の観点は、多孔質ガラスのアプリケーションをフィットさせることである。応用事例で述べたように多孔質ガラスの特長を複数活かせるような分野に適用することである。即ち、透明性、フラクタル次元の低い細孔表面、複雑形状、特に数nmの細孔径の利用等々である。強度的な観点から、大面積のプレート状での使用は一般的に避けたほうが良く、一般的にはチューブ状の形態での使用が適しているといえる。また、表面だけを多孔化して使用するのも一法である。多孔層の剥離という問題が生ずるが、筆者らは非常に薄い層であれば剥離は大きな問題とはならないという結果を得ている。また、次世代型多孔質ガラスで重要なことは細孔の方向性の制御である。この場合、分相段階で方向性を持ち込むか、多孔化の過程で方向性を持ち込むかの二つの方向が考えられる。

上記の課題を克服し、多孔材料という今後も益々重要な位置を占めるであろう材料群にあって、多孔質ガラスは、ユニークな地位を占め続け、確実に生き残っていく材料であると確信している。

(参考文献)

- 1) 近藤連一編著, “多孔材料”, 技報堂出版 (1973).
- 2) 神沢淳ら監修, “多孔材料ハンドブック” アイビーシー (1988).
- 3) H. P. Hood and M. E. Nordberg, US Pat. 2106744 (1938).
- 4) K. Kuraoka, H. Tanaka, T. Yazawa, J. Materials Science Letters, 15(1), 1 (1996).
- 5) 矢澤哲夫, ECO INDUSTRY, 3, 5 (1998).

- 6) J. J. Hammel and T. Allersma, U. S. Pat. 3, 843, 341 (1974)
- 7) 中島忠夫, 黒木裕一, 日本化学会誌, 1231 (1981)
- 8) T. Yazawa, H. Tanaka, K. Eguchi and S. Yokoyama, J. Materials Science, 29, 3433-3440 (1994).
- 9) T. Kokubu and M. Yamane, J. Materials Science, 20, 4309 (1985).
- 10) M. A. Res, S. Hart and R. W. White, J. Am. Ceram. Soc., 66, 221 (1983)
- 11) T. Yazawa, K. Kuraoka, T. Akai, N. Umesaki and Wei-Fang Du, J. Phys. Chem. B, 104(9), 2109 (2000).
- 12) T. Yazawa, K. Kuraoka and Wei-Fang Du, J. Phys. Chem. B, 103(45), 9841 (1999).
- 13) O. V. Mazurin and E. A. Porai-Koshits, " Phase separation in glass" North Holland (1984) p. 304-323
- 14) 赤井智子, 陳丹平, 矢澤哲夫, 現代化学, No. 393, 49 (2003).
- 15) D. Chen, H. Miyoshi, T. Akai and T. Yazawa, Appl. Phys. Lett., 86, 231908-1 (2005).
- 16) T. H. Elmer and M. E. Nordberg, J. Amer. Ceram. Soc., 50, 275 (1967).
- 17) B. L. Justus, R. J. Tonucci and A. D. Berry, Appl. Phys. Lett., 61(26), 3151 (1992).
- 18) T. Sh. Efendiev, Yu. V. Kostenich, A. N. Rubinov, G. B. Altshuler, E. G. Dulneva and I. K. Meshkovskii, Appl. Phys., B 33, 167 (1984).
- 19) 矢澤哲夫, 工業材料, 48(7), 33 (2000).
- 20) 作花済夫, セラミックス, 10, 485 (1975).
- 21) 中村和雄, *ibid.*, 28, 636 (1993).
- 22) 矢澤哲夫, *ibid.*, 28, 674 (1993).
- 23) 中島忠男, *ibid.*, 48, 914 (1995).
- 24) NAN Ce-wen, J. Non-Cryst. Solids, 102, 297 (1988).
- 25) K. Kuraoka, T. Hirano and T. Yazawa, Chem. Comm., 664 (2002).
- 26) 矢澤哲夫, 分離技術, 32(1), 49 (2002).
- 27) 竹内節著, "吸着の化学", 産業図書 (1995) pp. 104
- 28) 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"
- 29) K. Kuraoka, Y. Chujo and T. Yazawa, J. Memb. Sci., 182, 139 (2001).
- 30) T. Kikukawa, K. Kuraoka, K. Kawabe, K. Yasuda, K. Hirao and T. Yazawa, J. Am. Ceram. Soc., 87 (3), 504-506 (2004).
- 31) T. Jin, A. H. Ali and T. Yazawa, Chem. Commun., 99 (2001).
- 32) N. Murase and T. Yazawa, J. Am. Ceram. Soc., 84, 2269 (2001).
- 33) H. Okamoto, J. Matsuoka, H. Nasu, K. Kamiya and H. Tanaka, Appl. Phys., 75, 2251 (1994).
- 34) C. J. Simmons, J. Am. Ceram. Soc., 64, 200 (1981).
- 35) T. Jin, K. Kuraoka, Y. Matsumura, T. Onishi and T. Yazawa, J. Am. Ceram. Soc., 85, 2569-2571 (2002).
- 36) D. Chen, H. Masui, H. Miyoshi, T. Akai and T. Yazawa, Waste Management, 26, 1017 (2006)
- 37) 赤井智子, NEW GLASS, 21(1), 15 (2006).