

(I) 分相法ポーラスガラス 特徴と歴史

池端 潤一、多田 嘉宏、長澤 浩

Junichi Ikehata Yoshihoro Tsda Hiroshi Nagasawa

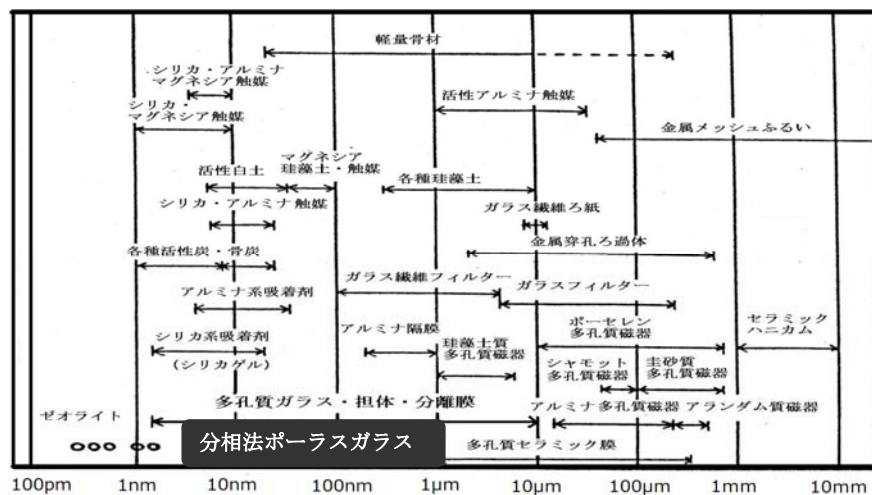
機能性材料として、無機多孔質は各種の用途に用いられる。しかしながら、無機多孔体は、その種類や機能が大きく異なるものでもある。この無機多孔体の中において、分相法ポーラスガラスは細孔の制御性や制御範囲、細孔構造等において、独特の特性を有す。

先に、このポーラスガラスを用いたセシウム吸着材の開発について報告させてもらったが、ここで改めて、このポーラスガラス（多孔質ガラス）について、何回かにわたって紹介したいと思う。

はじめに、この分相法ポーラスガラスの特徴と、開発経緯と現状・将来について報告させて貰う。

1、無機多孔体

Fig.1 代表的無機多孔体



(各材料の制御可能な細孔系範囲)

無機多孔体は、有機以外とするならば金属メッシュ、焼結金属も入れると、各種のものが知られている。

これら無機多孔体を考えるにあたって、まず大事なことは、「多孔体」とは、「孔」の開いている「素材」ではなく、重要なのは「孔」そのものである。

これは、ガラスのコップであっても金のコップで

あろうとも、水を飲む機能は同じであることから理解が出来ると思う。もちろん素材の違いは最終的に機能でも同じコップでも熱湯が入れられるかという機能の違いは出るが、まずは、「孔」そのものが、機能を決定する要素であることに留意しなければならない。

「孔」の機能を考えるとき、機能決定の要素は大きく次の要素により支配されている。

- (1) 孔の大きさ
- (2) 孔の基本構造
- (3) 孔の表面構造
- (4) 孔の表面状態

これらは、以下のような機能の差を生起させる。

(1) 孔の大きさ

基本的なものとして、対象物を選ぶ機能がある。例えば、対象物としてイオン類や分子などの場合は、一桁のナノサイズとなり、バクテリア、赤血球や各種粉体などは、ミクロン以上の大きさとなる。

(2) 孔の基本構造

例えば、発泡スチロールは、同じ多孔体であっても独立気泡から構成され、水など液体が染み込む事は無いが、スポンジは逆に全て開口孔からなり、それぞれに機能が異なる。

(3) 孔の構造

孔径は同じであっても、スリット状の孔と円筒断面の孔では機能が異なり、例えば、分離膜として機能した時、メンブレンフィルターでは、0.5 ミクロン規格でも 1μ 以上の大きさの赤血球が通過できるのはスリット状であるからである。また、微細な構造は非特異的吸着を起こすなど、吸脱着にも影響がある。

(4) 孔の表面状態

最後に、孔の内表面の化学的コンディションは、例えば疎水性や親水性によりその機能を大きく左右する。

これらの機能のうち、孔の大きさの中で、孔の大きさとしてゼオライトなど原子レベルのナノポアより大きく、粒子や細菌、バクテリアを対象としたマクロポアの間、主に分子領域を対象とした中間的な大きさの細孔であるメソポア領域は、おおよそ、 $2 \sim 50 \text{ nm}$ の領域を指す。メソポア領域の多孔体として、同一材料でありながらこの領域の細孔を広範囲で且つ厳密に制御出来るフラクタル構造体素材として、分相法ポーラスガラス（多孔質ガラス）があるが、この分相法ポーラスガラスの基礎として、「ガラス」材料から話を進めたい。

2、ガラスの世界

我々「ヒト」が暮らす世界は通常、 mm から m の世界であり、その周囲を含めてかろうじて μm までの感覚で生きている。この視点で捉えると、このレベルでは通常のガラスは極めて均質な材料であり、シリコンウエハーなどの単結晶材料との見分けは付かず、むしろ大面積などでは遙かに有利な材料として、現実世界を席卷している。例えば、ほとんどのディスプレイはガラスの表面を見ており、これが無秩序な材料であるとは誰も感じていないと思う。つまり、ガラスはアモルファス材料として、オングストロームレベルである原子・分子の目から見れば「無秩序」を代表する材料として「組織化」あるいは「秩序化」の対局として見る事が出来るが、他方、ナノレベル以上の視点から見れば、均一な素材として理解することが出来る。これは、無秩序だが同サイズの砂利が敷き詰められている銀閣寺の庭を見て、秩序だった造形と見ることが出来るようなものと考えていただきたい。

我々が通常一番ありふれたガラスとして目にするガラスは、主にケイ酸と酸化ナトリウム、酸化カルシウムの3成分からなる(a)ソーダライムガラスと、光学ガラスとして優れる(b)鉛ガラス、理化学ガラスと

も呼ばれる(c)ホウケイ酸ガラスがある。

このなかで、膨張係数が低くて熱ショックに強く、化学的安定性も非常に優れたホウケイ酸ガラスが、特定の条件で使用されると、突然化学的に弱く割れやすくなる現象があり、昔は「ホウ酸異常」として知られていた。この原因が、ガラスの「分相」と言われる現象によるものであり、この現象を上手く使えば、高価な石英ガラスが安価に作成できるとして 1934 年に米国コーニング社により発明されたものがバイコールガラスであり、その中間物としてポーラスガラスが発明された¹⁾。

3、分相法ポーラスガラス

分相法ポーラスガラスには、基本的にコーニング社のバイコールガラスから改良改善された、最終組成が SiO_2 : 96%以上になる高ケイ酸型のものと、宮崎県工業試験場（現・宮崎県工業技術センター）によって開発されたアルミノシリケートタイプの SPG（シラスポーラスガラス）と筆者も関与した旧・大阪工業試験所（現・産総研関西センター）で開発された耐アルカリ性を向上させたジルコニアシリケートタイプのものが実用化されている。高ケイ酸型と、SPG やジルコニアシリケートタイプは、実用的に作成できる細孔径範囲が異なり、高ケイ酸型 : 1 nm ~ 300 nm、SPG : 500 nm ~ 2 μm 、ジルコニアシリケートタイプ (I) : 300 nm ~ 100 μm 、ジルコニアシリケートタイプ (II) : 100 nm ~ 1 μm となる。つまり、分相法ポーラスガラスは、メソポア領域を含むマイクロポアからマクロポアまでカバー出来る材料である²⁾³⁾。

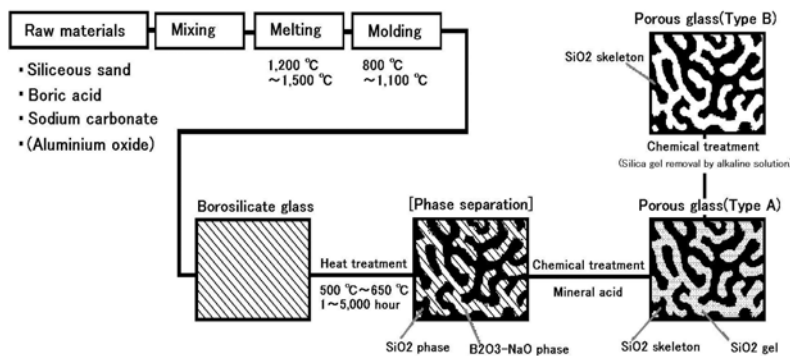


Fig.2 分相法ポーラスガラスの作成方法

高ケイ酸型ポーラスガラスの作成方法を Fig. 2 に示す。まず、珪砂と硼砂、ホウ酸と炭酸ソーダ、場合によってはアルミナ等を用いて原料を調合し、1500 °C程度で熔融し、 SiO_2 、 B_2O_3 、 Na_2O を主成分とする母体ガラスを作成・成型する。これを、ガラス転移点以上の特定の温度で保持することにより分相を起こさせる。分相時間は、通常数時間から数日の単位となる。分相構造は、温度と時間の係数により決定されるが、同じ構造を持つ条件でも温度が異なれば、できあがるポーラスガラスの特性が異なることに注意を払わなければならない。分相が終わると、分相構造により、光の散乱が発生し、薄い青色から白色まで細孔構造に応じた色が認められる。次に、分相済みのガラスを酸溶液により化学処理を施す。通常、数規定の硫酸、若しくは硝酸が用いられ、90 °C以上に保持してホウ酸ソーダ相を溶かし出す。溶出は遅く、通常 1 mm の厚さをエッチングするのに数時間程度かかる。この処理が終わり、水洗後乾燥すると、図で示す A タイプのシリカ分約 96 %のポーラスガラスが得られる。A タイプのポーラスガラスの細孔構造は、分相構造を反映しておらず、実際は、シリカガラスからなる骨格構造の中にホウ酸ソーダ相由来のシリカ

ゲルが堆積した構造になっており、これをアルカリ水溶液で除去するなど、何らかの方法で取り除く事により、分相構造を反映した B タイプのポーラスガラスが得られる⁴⁾。

1945年から1960年にかけて、ポーラスガラスは、その特性が色々なものに使えると考えられ、多数のグループにより基礎から応用の研究がなされた。しかしながら、1970年頃を境に研究開発がほとんど止まり、最後まで分相法ポーラスガラスを手がけていたグループは、日本の旧・大阪工業試験所（現・産総研関西センター）とSPGの2グループと、ドイツのショット社と、米国コーニング社の流れがあるだけと承知している。

このうち、米国コーニング社は、数年前に事業撤退を発表しており、ドイツのショット社も開発を中止し、事業を売却している。

研究が停滞した原因は、分相法ポーラスガラス技術が、ガラス製造、相分離、化学処理の多岐に亘り、特に化学処理において、最後の工程であるゲル構造除去の困難さと、工程の長さによる高コストが原因であると考えられる。また、本ポーラスガラスの持つ特性を十分に生かし切る需要が見いだせず、且つその後に出現した「ゾル・ゲル法ポーラスガラス」や、各種ポーラスセラミック、各種樹脂系多孔体との競争に負けたというのが実体だろう。

筆者らは旧・大阪工業試験所（現・産総研関西センター）の故・江口清久の下でゲル構造除去の手がかりをつかみ、その後、相分離、ガラス組成研究を進め、化学処理等により細孔径と内部構造を正確にコントロールすることに成功した。また、ポーラスガラス内部表面への各種官能基付与技術を確認した。

これらの技術を用いて、これまでに、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）用充填材（分離基材）⁵⁾と特殊フィルター⁶⁾を上市した。また現在は、新しいタイプの遺伝子診断技術「プローブ・オン・キャリア型DNAチップ」⁷⁾、カーボンナノチューブ合成基材⁸⁾などに展開利用している。

このように、分相法ポーラスガラスはナノテク材料としては周回遅れの材料だが、結果として現時点では世界に追随を見ない高度な国産ナノ材料になっている⁵⁾。

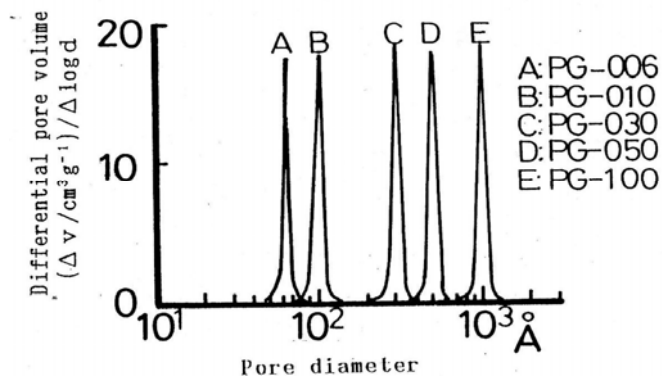
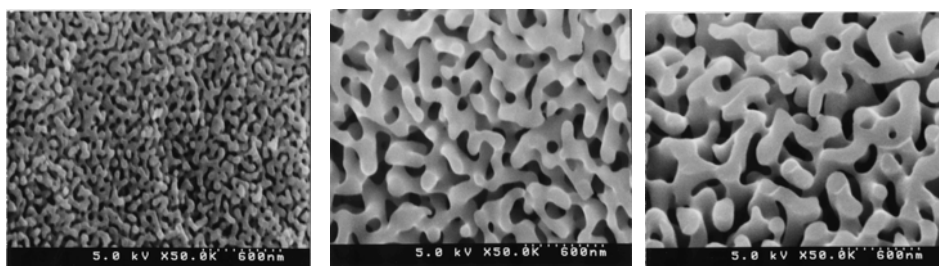


Fig.3 メソポーラスガラスの細孔分布の例（5種類）
A：細孔直径 6nm、B：10nm、C：30nm、D：50nm、E：100nm



平均細孔直径 50 nm 100 nm 200 nm

Fig.4 分相法ポーラスガラスのSEM写真

4、分相法ポーラスガラスと自己組織化

ガラスは、非常に長い時間スケールを持つ液体である。極めて硬く固まってはいるが、基本的には水飴と同じで流れだす。古代ローマの墓所から発見されたガラス容器が、何故か「シュールレアリスティック」に奇妙な形に変形していた。後に、土に埋まった器が、整った形であったことから、これは墓所の棚に安置されていたガラス容器が流れて変形したものである。通常使用されるビーカーなどに使用されるホウケイ酸ガラス近傍の組成のホウケイ酸ガラス母材は、ガラス転移点以上の温度にさらされると内部で各構成原子が揺らぎ、移動をおこす。結晶化とよく似ているが、アモルファスなガラスのまま、その温度でより安定な状態を取る二つのガラス相に分離し、微細な原子配列はランダムなアモルファス相のまま、もう少しマクロな塊としては、秩序構造を形成する。二つの相は、一つがほとんどケイ酸からなるシリカ相であり、残りがホウ酸と酸化ナトリウムとケイ酸からなるホウ酸ソーダ相である。この時、出発ガラスの組成と温度により、ヘチマのように組織が絡み合ったスピノーダル構造を作る場合と、一つの相が液滴のように孤立したドロップレット構造を作る場合がある。二つの相に分かれた状態で、引き続き一定以上の温度にさらされ続けると、この二つの相が再配列を起こし、秩序構造が成長する。なお、この相分離を起こす温度領域を越えると再度均一なガラス組成に戻る。この分相現象は、ガラスを構成している成分分子が、安定化を求めて自己集合と散逸構造を繰り返して、その温度での最も安定な二つの相が、しかも最も界面が小さくなる方向へ自己組織化している現象と考えることが出来る。これは、液体のスピノーダル分相によるパターン形成を、ガラス中の反応は時間軸が極めて長いために、正確に凍結して取り出すことが出来る自己組織化による構造形成に他ならない。

分相法ポーラスガラスは発明が早かっただけ、逆に自己組織化理論を待たずに開発されたこともあり、経験則のみで語られてきたが、改めて自己組織化の視点で構造を見直せば、フラクタル構造理論によって、より良く理解できるものと思うし、今後のポーラスガラスの利用において、もっと構造を理解し、制御し利用する事が出来るものと考えている⁹⁾。

5、分相法ポーラスガラス研究の将来性と自己組織化

素材開発は、用途・需要の発達と共にフィードバックされ、改善されて、また新しい素材となつて、新しい用途を手に入れていく必然がある。分相性ポーラスガラスは、長く用途開発に失敗し、忘れ去られた技術になりかけていた。

核酸の人工合成は、固相合成法と言う担体上で「レゴ・ブロック」を積み上げるようにして作成する。この方法に耐える合成用担体は、化学的に安定であるばかりでなく、副反応を起こしにくく、かつ大きな表面積を持つものでなければならない。この条件に当てはまるものとして、実現できる最適の多孔体は、分相性ポーラスガラスであるが、その質も問われる。我々が作成した分相性ポーラスガラスは、この領域で画期的な特性を示しつつある。

「ヒト・ゲノム計画」の進行により、人間を形成している基本の遺伝情報は解明され、現在までに DNA を構成している 4 つの塩基違いが、体質・能力の違いは、基本的には人ゲノム基本構造中の一塩基の違い (SNPs) の積み重ねであることが解明されつつある。この違いを簡便に調べることが出来れば、医療を中心として、人の暮らしを大きく改善できる可能性を持ち、そのための手段の有力な候補として「DNA チップ」と称される製品がある。我々はこの領域において、分相性ポーラスガラスを用いた「プローブ・オン・キャリア型 DNA チップ」を考案した。本チップについては、既に米国特許が成立・取得しており、日本オリジナルの DNA チッププラットフォームシステムとして各種の展開をはかることが可能である。

この技術のキーテクノロジーは、分相法ポーラスガラスにある。

カーボンナノチューブは、ナノテクノロジーにおける重要な材料の一つであるが、この分相法ポーラスガラスを用いて、高純度のシングルウォールのナノチューブを合成する手法を開発されている。

分相構造の制御法として、異方性を持たせることが出来ることも判っている。将来、生体内反応などをモデルとした化学コンピュータなどの構築に重要な役割が果たせるのではないか。

宇宙の銀河の分布構造が報告されているものを見ると、分相法ポーラスガラスの構造に近いスピノーダル構造のように見える。ガラス分相構造の理解は大宇宙構造の理解にも繋がる夢を見ている。

文 献

- 1) H.P.Hood and M.E.Nordberg: USP 216744 (1938)
- 2) 江口清久, “ポーラスガラスの利用” 日本金属学会会報, 第 23 卷, 第 12 号, pp. 989-995 (1984)
- 3) 江口清久, “多孔質ガラスの作り方、使い方” 表面, Vol. 25, No. 3, pp. 184-194 (1987)
- 4) H.Tanaka, T.Yazawa, K.Eguchi, H.Nagasawa, N.Matuda. and T.Einishi, Journal of Non-Crystalline Solids 65 p301-309, (1984)
- 5) H.Nagasawa, Y. Matumoto, N. Oi, S. Yokoyama, T. Yazawa, H. Tanaka and K. Eguchi , Analytical science Vol.7 (Suppl) p181-182 (1991)
- 6) 長澤 浩、古屋 弘幸、松本 米蔵、梅原 一宏、大井 尚文, “多孔質ガラスを用いた HPLC 用ラインフィルターの開発－P G-ガードフィルターの特性－” 分離科学関連研究懇談会連合発表会講演要旨集, P119-120(1993)
- 7) T. Tsukahara and H. Nagasawa: Sci Techno Adv Materials 5, 359-362 (2004).
- 8) Y.Aoki, S.Suzuki, S.Okubo, H.Kataura, H.Nagasawa, and Y. Achiba , Chemistry Letters Vol.34, No.4 pp562-563,(2005)
- 9) T.Yamaguchi, T.Amamiya, T.Ohmori, Y.Morikawa, T.Kusumi and H.Nagasawa Macromol.Symp.160,131-136(2000)