

(V) 分相法ポーラスガラス

—センサー応用、セシウム吸着材アップデート、ガラス固化応用—
—ポーラスガラスにおける理学と工学の狭間—

株式会社 奥村坩堝製造所 研究室 主任 池端 潤一
代表取締役社長 多田 嘉宏

連絡先：okumurarutubo@okumurarutubo.co.jp

株式会社 環境レジリエンス（横浜国立大学発ベンチャー）代表取締役社長 長澤 浩

連絡先：resilience_info@yahoo.co.jp

相法ポーラスガラスは「ニューガラス」「機能性ガラス」「新材料」としてもはやされた時期は長いですが、実際には実用化に至らず、現状では忘れられた材料になっていると言うのが現状であろう。

新しい技術・材料が、必ずしも勝利を収めるものでは無い。ほとんどの場合は、概に音質など完成されていた真空管ラジオがトランジスタラジオに取って代わられたように、新技術が最終的には勝利するケースが多いが、時代背景と要求、そして何より社会の慣性に押し流されると言うのが実際だろう。歴史を遡ると、中国の戦国時代を制した「秦」帝国は、より進んだ鉄の剣を持つ齊や呉を圧倒したが、これは第二次大戦中の我が国海軍と米国海軍の差とも一致し、一対一では勝っても物量が異なれば、その差が勝利を決する。すでにマーケットを押さえ生産体制の整っている旧技術を置き換えるのは難しい。そのため、新技術は新市場・新興国から始まるケースが多く産業・国力の逆転はここに始まる。

旧来技術に固執すると企業も国も危うくなる。しかし、新技術の始まりはか弱い。

ポーラスガラスの敗因は、その生産プロセスの複雑さとプロセスウィンドの狭さにあり、これがコスト高を生み例えば、安価なシリカゲルに取って代わられてきた。

筆者らは、この大きな課題であるプロセスウィンドの確立に努め、再現良く一定品質のポーラスガラスの作成に成功している。

しかしながら、失った時間は長くもはや世界中で分相法ポーラスガラスを手がける研究者・開発者は僅かになっている。多分、このまま放置すれば、分相法ポーラスガラスは、文献の中だけの技術に成り果て必要とされたときに作成できない材料となるかもしれない。

これまで、この冊子にて分相法ポーラスガラスについて、その経緯とこれまでに手がけた開発事例を紹介してきたが、今回この連載を終えるに当たって、これまで紹介し切れていないポーラスガラスのセンサー応用と、第1回目に紹介したセシウム吸着材のアップデートと、それに派生して原子力関連に必要なガラス固化材としてのポーラスガラスについて述べる。

また、筆者がポーラスガラス開発に於いて感じ・考えているポーラスガラスにおける理学と工学の狭間の問題に触れて、このシリーズの纏めとしたい。

1、ポーラスガラスケミカルセンサー

環境計測に於いて、「分析機器」を用いるのか「センサー」を用いるのかは、中々に難しい課題である。

例えば、赤外分光器や各種物理計測機器、あるいはガスクロマトグラフや液体クロマトグラフ等、分析機器と云うものは非常に正確に対象物を絶対定量する機器類である。例えば、一酸化炭素が存在してそれが反応装置の中でそのように振舞うのかを調べるのに使われる。

しかしながら、これが一般家庭でのガス漏れ検知であるとする、ガスクロ装置は非力である。むしろ、一定以上の一酸化炭素の存在を定性的に検知すればよい。

即ち計測には、その目的に応じて、その感度・精度・定量性に於いて要求は様々有り、測定原理に於いてコストも異なる。一例として特定ガス（例えばアンモニア等の塩基性ガス）の検出法と装置コストの概念図を示す。

「ポーラスガラスケミカルセンサー」は、ポーラスガラスを反応場として、化学反応を起こさせ化学反応を光学的に検知して検知を行う物であり、比較的低価格で高感度な定量検出が可能である。

この研究は、コーニング社のポーラスガラスを用いて開発が進められていたが 1),2),3),4)、数年前に2つの問題が発生して、停滞していた。

一つは、不良率の高さでありポーラスガラスのロットにより感度変動が大きかった。もう一点は致命的でコーニング社がポーラスガラスの製造を停止し、供給が途絶えることであった。

この点に於いて、筆者らとの協業が始まり (1) ロット間変動がポーラスガラスの製造条件差による状態変化にあることが判明し解消したこと (2) 筆者らの製法によるポーラスガラスがコーニング社製ポーラスガラスに勝るとも劣らないことが判明し供給に支障が無くなった。

5)

この結果として、ホルムアルデヒド・センサーが近いうちに上梓される計画である。

特定ガスの検知方式

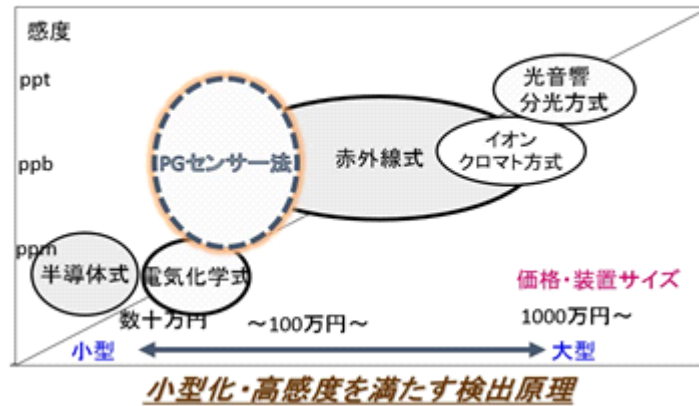


図-1 ガス検出方法とコスト

2、セシウム吸着材、アップデート

本連載の始めに (48号) ポーラスガラスセシウム吸着材について述べた。

その後、昨年一年間の研究開発によって判明したこと、改良されたことをまとめて報告する。

結論から言えば、ポーラスガラスの実用性は非常に高く現時点において、実用的吸着剤としては、他に類を見ない実力を持っていることが判明した。

即ち、

- (1) ほぼベストな吸着能を示し、この数字はベストなゼオライト同等以上である。
- (2) 透水性が高く、粒子径制御で実用的なカラム法で水の浄化が可能であること (ゼオライトは、基本的に通水しない)。
- (3) プルシャンブルー担持無しで、海水中からの選択吸着ができること
- (4) ストロンチウムも良好に吸着する。
- (5) 吸着速度が速く数分以内でほぼ吸着が終了する。
- (6) 量産化が可能であり吸着性能のロット間差がほぼ無い。

改善された PG 吸着材の性能の一端を示す。

(1) セシウム吸着量の改良

48号に於いて、「PG1kgあたり、セシウムイオンを20g吸着する能力を有し」と記載していたが、その後特性改善を図り結果として Kgあたり50gのセシウム(元素換算)を吸着する材料が作成出来た、この能力であれば先般水漏れを起こした

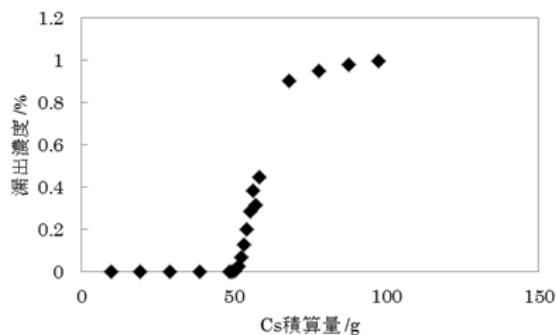


図-2 セシウム吸着性 Kg 当たり 50g の吸着能
セシウム 137 (半減期 30,17 年) 換算
2.39364E+15 (2400 兆ベクレル相当)

1000 トンタンク中の放射能が全てセシウムだとすると、1 k g 以下で処理が可能となる。尚、この数字は尚改良の余地が有る。

(2) ストロンチウム吸着能

改良されたポーラスガラスはストロンチウムの吸着能も有しており、この能力も高い。

これらセシウム・ストロンチウム吸着能は、その速度まで考えると、ゼオライト類を凌駕している。

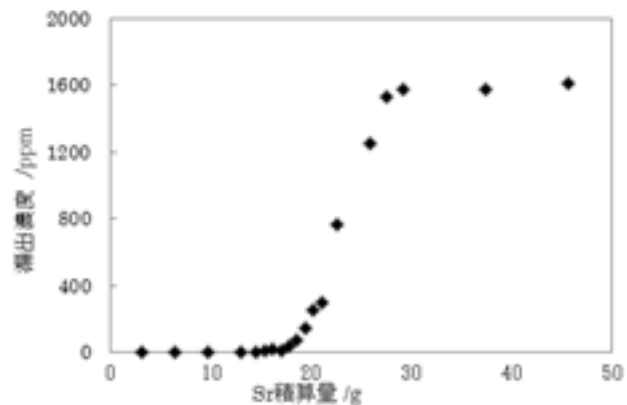


図-3 ストロンチウム吸着性 Kg 当たり 20g の吸着能
ストロンチウム 90 (半減期 28.9 年) 換算
1.01884E+14Bq (102 兆ベクレル相当)



図-4 PG 吸着材の形状

ほぼ、砂と考えられ、現場では砂ろ過システムが使用できる。



図-5 通水試験

左：PG、右：ゼオライト

10 倍以上の差が付く

3、ガラス固化

放射性廃棄物の最終処分を行うためには、一定の安定化処理を行分ければならない。

例えば、半減期 30 年のセシウム、28 年のストロンチウムの場合、約 150 年は保管する必要があるしプルトニウムの場合は 10 万年の保管を必要とする。

保管場所以前に安定化する際は、これらの時間を考えるとガラスに溶し込んで安定化する「ガラス固化」が求められている。

現状では、直接通電炉でホウケイ酸ガラス等に分散させて固溶体を作るやり方が基準だが、1500°C 程度の高温化で高レベル放射性物質を熔解するのは難しく、特に均一化は難しい。

江口らは、既に 1988 年にポーラスガラスを用いて高レベル廃棄物を焼結固化体にするこ

とを考案し、硬質 1 級並の安定化体を得ることに成功している。7)

筆者は、実際にこの試験の協力者として立ち会っていたが、しかしこの方法では予め高レベル廃棄物を仮焼するという危険性の高い手法を用いていたので、現実には即すれば、高レベル廃液は液体で存在することや吸着剤として用いた多孔質ガラスの処分をかねるとホウケイ酸ガラスに溶解するのでは無く、ポーラスガラスに含浸させて比較的低温でガラス固化が行える。

(実験)

ポーラスガラス紛体に、モデルサンプルとして鉄を含む加工物水溶液にアルカリ分として炭酸ソーダを加え 900°C で 5 時間加熱した。その結果 900°C 以下でガラス熔解としては低温で一種のガラス固化体を得られた。



図-6 ガラス固化体

(結語) —ポーラスガラスにおける理学と工学の狭間—

(以下、文責：長澤)

筆者は、1979年に始めて、旧・大工試（現・産業技術総合研究所・関西センター）の江口清久博士から、分相法のポーラスガラスの存在を教わり、かつその指導下で研究開発の真似事を開始した。その後、多くの紆余曲折を経てポーラスガラスそのものの改善開発に携わり、かつこれらの応用に於いて HPLC 充填材、分離膜、DNA チップ及び核酸合成から遺伝子検出、センサー、SW-CNT 合成まで各種の研究開発に関わり一定の成果を得てきた積りである。しかしながら、ポーラスガラスと言う材料は中々一筋縄ではいかない材料であることは身をもって実感している。

これらの研究開発を通じ少し考えを纏めてみたい。

私自身は、以下のような研究履歴を持つ。

- (1) ポーラスガラスの特性制御：二次堆積ゲルの制御に関する研究開発（卒業研究）
- (2) ガラスエポキシ基板の製造技術開発
- (3) ガラス繊維用油剤（紡績用糊材）の開発
- (4) PG-HPLC 充填材開発：表面処理法の研究開発
- (5) 耐アルカリ PG の研究開発（ジルコニアシリケート型 PG の開発）
- (6) HPLC 用ガードフィルターの発明・開発
- (7) HPLC/PG タイプ・モノリスカラムの発明（クロマトグラフィー科学会議招待講演）

- (8) 有機金属熱分解法銀ナノ粒子の発明 (JP・USP 取得・学位取得)
- (9) 上記ナノ粒子を用いた複合皮膜形成とそれによるステンレスボルトの焼付き防止処理
- (10) リガンドチェンジ法銀ナノ粒子の発明 (JP・USP 取得)
- (11) 銀ナノ粒子を用いた接合技術の発明 (USP・JP 取得)
- (12) POC 型 DNA チップの発明 (JP・USP 取得、ミレニアムプロジェクト採択課題)
- (13) PG 法 SW-CNT 合成法の発明 (JP 取得)
- (14) セシウム・ストロンチウム吸着 PG の開発

本来、私自身は学部卒業後、工場技術として工学的改善業務に付くはずであったが図らずも研究開発に従事することとなった。

上記、研究開発を通じて気が付いたことがある。理学と工学の関連である。

理学 (サイエンス) と工学 (エンジニアリング) の関係を改めて考えてみた。

理学と工学は、私なりの解釈としては科学の原理原則を研究するのが理学ならば、工学は使いこなしの学問だろう。使いこなし技術が無ければ、原理・原則が幾らわかって役には立たないし使いこなそうとしても、その材料の原理原則が充分わからないと使いこなせない。

ポーラスガラスは多分不幸なことに、この理学と工学の狭間に落ちた材料では無いのかと思う。多分十分な理学的検討が成されずに応用に走ったのだと思う。特にポーラスガラスの悪評は、その再現性に多く言われ DNA 合成担体においても「PG は再現性が低い」や HPLC 充填剤においても「非特異吸着がある」などの悪評があった評価にそれらの悪評は、一旦ついてしまうと、「ポーラスガラスはこんなものだ」となって新材料としての利用に結びつかない。

本来、素材として、もう一段の理学的知見が必要だったと思う。

しかし、日本に於いて理学は軽視される。オリジナルを考え出すことに対する軽蔑があり対価を支払わない。あるいは、他人のアイデアを大学の権威を持って研究室ぐるみで平然と盗用する教授もいる。彼らは、どんな顔でイチョウの葉を見ているのだろうか。盗用まで行かなくても、主発明者である私の名前を意図的に会社名に変える卑劣漢もいた。

日本の場合、新材料・新技術の開発に対し青色ダイオードの中村修二氏の例にもあるように、まず「否定」から入る。私が POC 型 DNA チップの特許を取得する為、米国特許庁のインタビューに行った際アメリカに於いては、私の技術を説明すると、ほぼ皆が「素晴らしい技術だ!」と言って賞賛してくれた(その後、ボロボロになるまで技術内容を聞かれるが・・・) 日本に於いて、殆どの場合「たいしたこと無い、そんなのは、当たり前だ」と言われ続けるのは対極であった。中村修二氏がアメリカに渡った理由が良く判った。

また、これはポーラスガラスに限った話ではないが、日本の企業は殆どの場合、持ち込まれた材料を批評ばかりして自ら改良の手を付けることを嫌がる。基礎 (理学) に金をかけない。そして、その改良開発の結果を「タダ」で食う。

これが、日本においてベンチャーが立たない理由だと思う。

下請け、材料・素材・部品メーカーにすべてを押し付け品質評価も何もかも「できたら持って来い」主義を押し付ける。この考え方が、今の「負け組家電」に顕著なのは「自業自得」だとも思う。この方式ならば、リスクは最小で儲かることは明らかだが、その材料が、どこに行っても同じものが作れるから、それが韓国であろうと中国であろうと、あとは買い付けるお金の問題だけになる。

下請けも従業員も奴隷では無い。会社都合でリストラされるのに、忠誠心を問うことはナンセンスだ。まして、業務発明を自動的に召し上げるなど亡国のきわみだ。「中村修二のような不埒者」と言い放った経産省の役人には、怒りを覚えた。

論に戻る。

学問体系には夫々、理学とそれに随伴する工学が有る。

機械学－機械工学

建築学－建築工学

化学－化学工学

生物学－生物工学

電気学・電子学－電気工学・電子工学

既にある程度完成度の高い機械や建築は、その工学も相当な発展をもって結果を予測できコントロールがなされている。化学は、その工学が十分に発展できなかったところに於いて公害を出してしまった。十分な理学の追求無しに工学を急いだことが原因ではないのか？

先年より、ポーラスガラスを用いた放射性物質のコントロールに挑戦していると思う。ボーアやマリー・キュリー、アインシュタイン達が理学の先鞭を付け原子力に関する原子物理学（原子力学）は、なかなか発達してきていることは確かだろう。

しかし、我々人類は十分な原子力工学を持っているのだろうか？

福島に撒き散らした放射能を集めることすら出来ず、ましてやこれの無害化の能力は無い。それこそ、宇宙戦艦でも仕立てて、「コスモクリーナー」でも入手しない限り放射能のコントロールは難しいのではないのか？

今は、原子力と物理の後始末を化学がやっている。でも、エネルギーの次元の違いは如何ともし難い。化学の扱う原子間結合エネルギーでは核内エネルギーには触れられない。

21世紀も既に10年以上が過ぎた。何をもってこれからの21世紀に日本は食っていけばよいのか？

分相法ポーラスガラスは滅びかかった技術である。もし、本当に滅んでしまうと多分、再構成は難しいのではないのか。文献では、バッチ調整、ガラス溶融、成型、熱処理、ケミカル処理、表面処理、それぞれにあるノウハウの伝達は、不可能だ。何故かと言えば失敗は伝えられないからだ。文献に残るのは、成功の条件だけだ。成功は山ほどの失敗に支えられている。それは、開発者しか覚えていないし開発者も普段は忘れてる。

とはいえ化学屋は化学屋として、材料屋は材料屋として出来ることをやって行きたい。

[文 献]

- 1)多孔質ガラスと β -ジケトン類を用いたホルムアルデヒド検出素子の開発；丸尾容子・中村二郎・内山政弘；環境化学；journal of environmental chemistry 17(3), 413-419, 2007-09-25
- 2)多孔質ガラス基板ホルムアルデヒドセンサ素子への干渉；徳満 知・泉 克幸・内山 政弘・丸尾 容子；大気環境学会年会講演要旨集 (49), 515, 2008-08-29
- 3)ナノ孔ガラスを用いた大気環境物質の高感度検出；内山 政弘・丸尾 容子；マテリアルインテグレーション 21(5・6), 146-151, 2008-05
- 4)シッフ試薬と多孔質ガラスを用いたホルムアルデヒドセンサの開発；丸尾 容子・中村 二郎・内山 政弘 [他]；Proceedings of the Chemical Sensor Symposium 44, 76-78, 2007-09
- 5)ナノ孔ガラスを利用した気相トルエン濃度の分光測定；犬塚 俊介・紺野 東一・尾崎 裕・内山 政弘・長澤 浩；大気環境学会年会講演要旨集 (50), 255, 2009-08-20
- 6)多孔質ガラスの放射性物質吸着特性 (Adsorption Property of Radionuclides on Porous Glass)；○山崎直・渡部智則・長屋重夫・長澤浩 et al.；日本原子力学会「2013 年秋の大会」(2013 年 9 月 3～5 日, 八戸工業大学) N07 p618
- 7)多孔性高ケイ酸ガラスを用いた放射性廃棄物のガラス固化；柳沢・江口・et al.；大阪工業技術試験所季報 39 巻 2 号 84-90(p8-14),1988

謝 辞

ポーラスガラスの研究開発は、大阪工業技術試験所（現・産業技術総合研究所・関西支所）故・江口清久博士の研究を土台として始まった。

今回の、連載を故・江口先生に捧げたい。

また、その応用に於いて、DNA 合成における東京工業大学・生命理工の関根教授、DNA チップの共同研究者・北陸先端大学院大学・塚原教授、CNT 合成における京都産業大学・鈴木教授との出会いが無ければ始まらなかった。また、PG センサーに於いては、国立環境研究所・内山先生・城西大学・尾崎教授との連携があり、また、横浜国立大学・伊藤教授・雨宮教授・中島研究教員の助力が無ければ、セシウム・ストロンチウム吸着性 PG の開発はなかった。末筆ながら、深く感謝する。