ジルコニウムプロポキシドを用いた多孔質ガラスの化学修飾

川村浩敏・樽田誠一・田草川信雄・北島園夫

信州大学工学部物質工学科, 380 長野市若里 500

Chemical Modification of Porous Glass Using Zirconium Propoxide

Hirotoshi KAWAMURA, Seiichi TARUTA, Nobuo TAKUSAGAWA and Kunio KITAJIMA

Department of Chemistry and Material Engineering, Faculty of Engineering, Shinshu University, 500, Wakasato, Nagano-shi 380

A porous glass specimen, having a mean pore diameter of 10 nm, was prepared from fluorine containing sodium borosilicate glass. Two types of specimens (PG-S and PG-B) were impregnated with Zr-propoxide by the sol-gel method. PG-S had larger pores containing less residual silica-gel. PG-B had larger and smaller pores containing less and larger amounts of residual silica-gel, respectively. Zr-propoxide in pores was converted into Zr-oxide by drying at room temperature and heating at 500°C. These treatments of impregnation and conversion were repeated up to 5 times. ZrO_2 was identified as tetragonal zirconia. The amount of anchored ZrO_2 in pores increased with increasing number of the treatment. ZrO_2 precipitated mainly in the larger pores and these larger pores decreased in pore size. Therefore, the inhomogeneous pore size distribution was adjusted to become homogeneous by the treatment with Zr-propoxide. The alkali resistance of porous glass specimens was improved by this chemical modification to some extent.

[Received May 17, 1996; Accepted August 6, 1996]

Key-words : Porous glass, Zirconium propoxide, Silica-gel, Alkali resistance

1. 緒 言

ソーダホウケイ酸塩系ガラスを熱処理によって、シリカリッチガラス相とソーダホウ酸塩ガラス相の二相に分相させ、酸処理によって後者を溶出させる方法で多孔質ガラスが調製される¹⁾。この多孔質ガラスは、機能性物質の担体^{2)~5)}、フィルター⁶⁾、HPLC 用カラム充填剤⁷⁾等の機能をもっている。また、最近では多孔質ガラスを用いた膜乳化技術が医学分野でも注目されている⁸⁾。

しかし、このような材料として多孔質ガラスを利用するためにはまだ課題が残されている。気体分離膜等に利用する場合、細孔表面の改質及び細孔径を nm オーダーで精密に制御することが必要であり、簡単な細孔制御方法の開発が望まれている。守屋らは、ゾル-ゲル法を用いた細孔制御法を検討し、その可能性を示している⁹⁾。また、多孔質ガラスは96%以上がシリカ成分であるが、水溶液に対してわずかに溶解するために、その利用範囲が制限されている。例えば、バイオリアクターに利用する場合、処理物質の残骸をアルカリ溶液で洗浄することが必要であり、多孔質ガラスのアルカリ耐久性が重要である。

$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系多孔質ガラスは、原料ガラスとして $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Na}_2\text{O-RO}$ ($\text{R}=\text{Zn, Ca, Ba}$) 系ガラスを用いる方法で森本¹⁰⁾、Yazawa ら^{11),12)}、小山ら¹³⁾によって作製され、ゾル-ゲル法で、野上¹⁴⁾、Kamiya ら¹⁵⁾、矢沢ら¹⁶⁾、釣田と和田¹⁷⁾によって作製され、その化学的耐久性が研究されている。それらによると、原料ガラス組成にジルコニアを添加することで、多孔質ガラスのアルカリ耐久性が著しく向上したと報告されている。

多孔質体への機能性物質の担持方法として、ゾル-ゲル法^{18)~20)}、グラフト法^{21),22)}、含浸法^{22),23)}などが研究されてきた。その結果、ゾル-ゲル法及びグラフト法では均一に機能性物質を担持できるとされている²²⁾。しかし、多孔質体中での担持成分の分布については詳細な研究は行われていない。

含フッ素ソーダホウケイ酸塩ガラスから調製した多孔質ガラスはバイコールガラスより大きい細孔をもっているため、ゾルが含浸しやすいうえ、フッ素添加により分相する二相の相互溶解度が上がり、細孔中に多量のシリカゲルを残留させることが

できる。したがって、試験片表面付近と中心部の細孔径の差をより顕著に制御することができる特徴を有している。本研究では、含フッ素ソーダホウケイ酸塩ガラスから細孔中の残留シリカゲル量が異なる二種類の多孔質ガラス試験片を調製し、それらにジルコニウムプロポキシド溶液を充填し、ゲル化させ、焼成する処理を繰り返して細孔表面にジルコニア相を生成させた。そして、それらの試験片についてジルコニアの分布状態、細孔径分布及び化学的耐久性を検討した。

2. 実験方法

2.1 多孔質ガラス試験片の作製

2.1.1 原料ガラスの調製

特級試薬の、フッ化ナトリウム、炭酸ナトリウム、無水ホウ酸、無水ケイ酸を NaF 4.77, Na_2O 3.84, B_2O_3 24.8, SiO_2 66.59 (mass%) 組成に相当する割合に混合した。この混合物を 900°C で 45min 仮焼し、500 μm 以下に粉碎し、1450°C で 4h 白金容器 (ϕ 50 mm, 高さ 70 mm) 中で熔融し、白金容器中で炉外放冷して原料ガラスとした。なお、原料ガラス中のフッ素含有量はフッ素イオン電極法で測定した。この方法で、フッ素含有量が 1.5 ± 0.05 mass% の原料ガラス (直径 50 mm, 高さ 40 mm) を調製した。

2.1.2 相分離処理及び酸処理

原料ガラスを 500°C で 100h 加熱して相分離させた。この相分離処理ガラスを厚さ 1.0 mm で 15×15 mm の板状に切断し、それらの表面を #3000 微粒研磨剤で研磨して試験片とした。この試験片に 2 種類の異なる条件の酸処理 A 又は B を行った。酸処理 A では、試験片 1 g 当たり 200 ml の 0.5 mol/l 硫酸 (以下ではこの硫酸量を ml/g で表示する) 中につるし、92°C で 50h 保持した。酸処理 B では、1000 ml/g の硫酸中に 96h 保持した。酸処理後の試験片を蒸留水で洗浄し、60°C で 24h 乾燥した。既に報告したように²⁴⁾、酸処理 A のような少量の硫酸を用い短時間の処理で調製した多孔質ガラスには、試験片の中心部に比較的多量のシリカゲルが残留し、細孔径分布曲線は 2 本のピークをもつ (bimodal) ので、以下ではこの多孔質ガ

ラスをPG-Bの記号で表す。また、酸処理Bのような多量の硫酸で長時間処理して調製した多孔質ガラスには残留シリカゲルが少なく、細孔径分布曲線は1本のピークを持つ(single modal)ので、以下ではこの多孔質ガラスをPG-Sの記号で表す。

2.2 ジルコニウムプロポキシド溶液の調製及び充填

n-プロパノールにアセチルアセトン、アンモニア水、蒸留水を加えて室内雰囲気中で2 min かくはんした。そこに、ジルコニウム*n*-プロポキシドを加え、室温、密封下で1h かくはんしてゾルとした。各成分の混合比は、 $\text{Zr}[\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7]_4$: $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$: $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$: NH_4OH : H_2O =1:2:0.18: 2.0×10^{-3} : 1.6×10^{-3} (モル比)とした。このゾルに多孔質ガラス試験片PG-B及びPG-Sを浸し、毛細管現象を利用して充填後、更に70 cmHgで30 min 減圧してゾルを充填した。これを、室温大気中で3 d 放置してゲル化させた後、500°Cで2h 焼成した。以後この処理をジルコニア処理と呼ぶ。このジルコニア処理を1~5回繰り返してジルコニア担持多孔質ガラスとした。

2.3 測定及び観察

ジルコニア担持多孔質ガラスについて、試験片の重量増加の測定、X線回折(XRD)(理学電機製;RAD-1)による結晶相の同定、X線マイクロアナライザー(島津製作所製;EPMA-C1, MODEL40)による試験片中のジルコニウムの分布測定、電界放射型走査型電子顕微鏡(日立製作所製;FE-SEM, S-4100)による微構造観察、窒素吸着法(Micromeritics社製;ASAP2000)による細孔径分布、比表面積、細孔容積の測定を行った。また、試験片のアルカリ耐久性を比較するために、40°Cの1 mol/lの水酸化ナトリウム水溶液中に4h 浸漬し、重量減少率及び目視観察を行った。

3. 実験結果

3.1 試験片の重量増加

多孔質ガラスPG-BとPG-Sにジルコニア処理を1~5回行った試料の重量変化を図1に示した。処理回数が増加すると試験片の重量は増加した。ただし、多量のシリカゲルが残留しているPG-Bでは、3回以上の処理による重量増加率は小さくなり、ジルコニアの充填が進行していないことを示している。ジルコニア処理に使用したゾルからバルクゲルを調製した。それを500°Cで2h 焼成して得た試料の真密度(ピクノメーター

Fig. 1. Weight gain of the porous glass specimens after being treated with the sol and calcined at 500°C for 2h.

法)は、 4.900 g/cm^3 であった。この真密度と試験片の重量増加からジルコニアの充填量を見積もると、1~5回までの処理で試験片1g当たりPG-Bでは $0.178 \times 10^{-3} \sim 0.816 \times 10^{-3} \text{ mol}$, PG-Sでは $0.314 \times 10^{-3} \sim 1.18 \times 10^{-3} \text{ mol}$ のジルコニアが担持されたことになる。

3.2 X線回折

ジルコニア処理した多孔質ガラス試験片PG-S及び比較物質としてゾルを室温大気中で2か月間放置し、500°Cで2h 焼成した試料のXRD測定を行った。その結果を図2に示した。ジルコニア処理したPG-Sの回折線には、ゲルの熱処理物と同様に、正方晶ジルコニアのピークが観察された。

3.3 ジルコニウムの濃度分布

ジルコニア処理した試験片の破断面について、EPMAを用いた線分析法でジルコニウムの濃度分布を調べた。その結果を図3に示した。(a)はPG-Bのジルコニア処理試料、(b)はPG-Sのジルコニア処理試料中のジルコニウムの分布を示している。いずれの試験片でも処理回数の増加に伴い、試験片の表面付近のジルコニウム濃度は中心部より大きくなった。また、多量のシリカゲルが残留するPG-Bでは、試験片の中心部のジルコニウム濃度は極めて小さいことが分かる。

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (a) the ZrO_2 anchored porous glass (PG-S) (treatment: 5 times) and (b) dry gel (calcined: 500°C, 2h).

Fig. 3. EPMA line profiles of zirconium for fracture surface of the ZrO_2 anchored porous glasses (a) PG-B and (b) PG-S. The repeating times for the ZrO_2 -treatment are shown in figure.

Fig. 4. SEM photographs of the ZrO_2 anchored porous glass (PG-B) calcined at 500°C for 2h.
 (a) The fracture surface of the inner part of specimen containing a larger amount of residual silica-gel.
 (b) The fracture surface near the surface of specimen containing a smaller amount of residual silica-gel.

3.4 微構造の観察

シリコニア処理を行った PG-B の破断面について、試験片の表面に近い部分（表面層）と内部（中心層）の SEM 観察を行った。主な写真を図 4 に示した。いずれの写真にも直径約 20 nm 以下の細孔が観察された。この大きさは細孔径分布測定結果とはほぼ一致した。処理回数の増加に伴い表面層には、約 10 nm 以下の粒径の多数の微粒子状析出物が観察された。しかし、この析出物は処理回数を増しても中心層には観察されなかった。これらの微粒子は、XRD 及び EPMA の結果から、不均一に分布したシリコニア微粒子であると判定される。

3.5 細孔径分布・比表面積及び細孔容積の測定

多孔質ガラス PG-B、PG-S 及びそれらにシリコニア処理を 1~5 回行った試料の細孔径分布曲線を図 5 に示した。PG-B の細孔径分布曲線には二本のピークが生じた。一方、PG-S の細孔径分布曲線には一本のピークが生じた。前述のように、PG-B では、酸処理液が少なく処理時間が短いために、試験片の表面層はシリカゲルが除去されて細孔径が大きい、試験片内部の細孔にはシリカゲルが残留し細孔径が小さくなった。これに対して PG-S では、酸処理液が多く処理時間も長いために、試験片内部の細孔からもシリカゲルが除去されている。PG-B の細孔径分布曲線では、シリコニア処理回数の増加に伴い 2 本のピーク中、大きい細孔径側のピークが小さくなり、ブロードな 1 本のピークに変化した。したがって、試験片表面層の比較的大きな細孔にシリコニアが担持したと推察された。PG-S の細孔径分布曲線の 1 本のピークは、シリコニア処理回数が増加すると、小さい細孔径側にシフトしてブロードとなり、PG-B と同様の結果となった。

図 5 と同じシリコニア処理物の、比表面積及び細孔容積を図 6 に示した。処理回数の増加に伴い、比表面積は増加したが 4 又は 5 回以上の処理では減少した。また、細孔容積は単調に減少した。

Fig. 5. Pore size distribution curves of the ZrO_2 anchored porous glass specimens, (a) PG-B and (b) PG-S, calcined at 500°C for 2h. Numbers in the figure show the repeating times for the ZrO_2 -treatment.

Fig. 6. Specific surface area and pore volume of the ZrO_2 anchored porous glasses. Specimen: $\triangle$ $\blacktriangle$ PG-B, $\circ$ $\bullet$ PG-S

Fig. 7. Relationship between the number of treatment and weight loss of the ZrO_2 anchored porous glass (PG-S) immersed in 1.0 mol/l NaOH solution at 40°C for 4h.

Fig. 8. Pictures of the ZrO_2 anchored porous glass samples (PG-S) treated with 1.0 mol/l NaOH solution at 40°C for 4h. The number of the ZrO_2 -treatment: (a) 1 time, (b) 2 times, (c) 3 times, (d) 4 times and (e) 5 times.

3.6 アルカリ耐久性試験

多孔質ガラス PG-S に 1~5 回のジルコニア処理を行った試験片を、 40°C の 1.0 mol/l NaOH 溶液に 4h 浸し、その重量変化を測定し、試験片の外観を比較した。その結果をそれぞれ図 7 及び図 8 に示した。なお、PG-S は残留シリカゲルが少なくジルコニアが比較的均一に充填された試験片である。ジルコニア処理をしない試験片は 4h の処理で完全に溶解し、1 回の処理物も粒状に崩壊したが、更に処理回数が増加すると重量減少が小さくなり、3~5 回の処理では重量減少は未処理物のその約 60% まで小さくなり、原形が保たれるようになった。このことは、ジルコニア処理で多孔質ガラスのアルカリ耐久性が向上する可能性を示している。

4. 考 察

ジルコニア処理で試験片内に担持されたジルコニアは、1 回の処理で試験片 1 g 当たり約 0.035 g に相当し、処理回数とともに増加した。ただし、PG-B の重量増加は PG-S のそれより少なく、特に、4 回以上の処理では担持量の増加は少ない。これは、PG-B の中心部に多量のシリカゲルが残留し、細孔径が PG-S より約 30% 小さく、細孔容積も小さいため、ゾルが試験片内部まで侵入しなかったと考えられる。なお、担持されたジルコニアは XRD 図から正方晶であると判定された。

多孔質ガラス細孔内のジルコニウムの濃度分布は、図 3 の EPMA 測定結果で示したように、PG-B では表面層の濃度が大きく不均一であったが、PG-S では均一な分布状態であり、このことはジルコニア処理回数が増加しても同様であった。既報で示したように²⁴⁾、PG-B の試験片の中心部にはシリカゲルが多量に残留しその部分の細孔容積が比較的小さいので、試験

片の中心部に含浸されるゾルが少なくなりジルコニウムの濃度分布が不均一になったと推察された。また、図 4 (b) の SEM 写真でも、ジルコニアは試験片の表面付近の細孔に担持されたことが確認された。したがって、ジルコニウムの濃度分布はシリカゲルの残留によって生じる試験片表面付近と中心部の細孔径差に強く影響を受けるものと考えられる。

図 5 (a) のように、3 回程度のジルコニア処理を行うと PG-B に生じた 2 本のピークのうち、細孔径が大きい側のピークが減少して 1 本のピークとなった。これは、ゾルが主として試験片表面付近の大きい細孔中に充填されそこにジルコニアが析出し、多量のシリカゲルが残留する試験片内部の小さい細孔にはゾルがほとんど入らないためと考えられる。したがって、このような方法で試験片表面付近の大きな細孔を小さくすることができれば、多孔質ガラスの細孔径分布を制御することができる。図 6 に示したように、ジルコニア処理回数が 3 回までは比表面積が増加した。この増加は、微粒子状のジルコニアが細孔表面に分散して担持したためと考えられる。しかし、ジルコニア処理回数が 4~5 回では比表面積が減少した。これは、細孔容積が単調に減少したことも併せて考慮すると、処理回数が多くなると細孔内にジルコニア微粒子が相互に接触するまで密集して担持されたためと考えられる。これらのことは図 4 (b) の SEM 写真からも説明できる。すなわち、ジルコニア処理回数が 3 回の場合、シリカ骨格上にジルコニア微粒子がはっきりと認められるが、5 回の処理では、微粒子同士が凝集し、シリカ骨格上に膜状に担持されているように観察された。

多孔質ガラスのアルカリ処理による重量減少は図 7 のように、ジルコニア処理によって抑制された。また、図 8 に示したように、ジルコニア処理回数が少ない試験片は、アルカリ処理によって粒子状に崩壊したが、ジルコニア処理 5 回の試験片はアルカリ処理後でも原形を留めていた。これは、細孔表面にジルコニア微粒子が担持されることによって、多孔質ガラス骨格がアルカリ溶液に直接接する部分が減少するためと考えられる。しかし、原形を留めた試験片でも機械的強度は弱く、実用に適したものではなかった。

以上のように、ジルコニア担持法は細孔径分布の制御、特に、試験片表面付近の大きい細孔を選択的に小さくする方法として、また、多孔質ガラスのアルカリ耐久性を改善する方法として十分とはいえないが、有効であった。

5. 結 論

残留シリカゲル量が異なる多孔質ガラス試験片中にゾル-ゲル法でジルコニアを析出させ、ジルコニアの分布、細孔径の変化及びアルカリ耐久性について検討し、以下のことが明らかになった。

(1) 細孔内には 5 回のジルコニア処理で約 12.5% の正方晶ジルコニアが担持された。

(2) 残留シリカゲルが少なく試験片全体の細孔径が大きい場合には比較的多量のジルコニアが担持され、均一分布していたが、残留シリカゲルが多く試験片中心部の細孔径が小さい場合には、ジルコニアが不均一分布していた。

(3) 担持されたジルコニアは、数~10 nm の微粒子状であった。

(4) ジルコニア処理で、二元型の細孔径分布を均一な細孔径分布に制御することができた。

(5) ジルコニアの担持で、多孔質ガラス試験片のアルカリ耐久性は若干改善された。

文 献

- 1) H. D. Hood and M. E. Nordberg, US Pat. No. 2106744 (1934).
- 2) M. Uo, M. Numata, M. Suzuki and E. Tamiya, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 430-33 (1992).
- 3) D. Sunil, J. Sokolov, M. H. Rafailovich, B. Kotyuzhanskii, H. D. Gafney, B. J. Wilkins and A. L. Hanson, *J. Appl. Phys.*, **74**, 3768-77 (1993).
- 4) M. Anpo, I. Tanahashi and Y. Kubokawa, *J. Phys. Chem.*, **84**, 3440-43 (1980).
- 5) M. Anpo, N. Aikawa, Y. Kubokawa, M. Che, C. Louis and E. Giamello, *J. Phys. Chem.*, **89**, 5689-94 (1985).
- 6) T. Yazawa, H. Tanaka, K. Eguchi and T. Yamaguro, *Nippon Kagaku Kaishi*, 866-70 (1985).
- 7) R. Lodkowski, E. Kruszynska, Z. Suprynowicz and B. Buszewski, *Chem. Anal.*, **39**, 543-54 (1994).
- 8) S. Higashi, M. Shimizu, T. Nakashima, K. Iwata, F. Uchiyama, S. Tatenno, S. Tamura and T. Setoguchi, *Cancer.*, **75**, 1245-54 (1995).
- 9) 守屋喜郎, 西川冬旗, 近藤洋一, 山口直樹, 樋野良治, *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 737-39 (1995).
- 10) 森本繁樹, セラミックス論文誌, **98**, 1093-96 (1990).
- 11) T. Yazawa, H. Tanaka, K. Eguchi and S. Yokoyama, *J. Mater. Sci.*, **29**, 3433-40 (1994).
- 12) T. Yazawa, H. Tanaka, K. Eguchi and S. Yokoyama, *J. Mater. Sci. Lett.*, **13**, 494-95 (1994).
- 13) 小山秀美, 鈴木 蕃, 田中 実, 上部隆男, 東京都立工業技術センター研究報告, **24**, 61-64 (1995).
- 14) 野上正行, 窯協, **93**, 195-200 (1985).
- 15) K. Kamiya, S. Mabe, T. Yoko and K. Tanaka, *Seramikkusu Ronbunshi*, **97**, 229-34 (1989).
- 16) 矢沢哲夫, 三宅明子, 田中博史, セラミックス論文誌, **99**, 1094-97 (1991).
- 17) 釣田 寧, 和田啓輔, *Mitsubishi Kasei R & D Review*, **5**, 20-26 (1991).
- 18) A. Yasumori, K. Yamazaki, S. Shibata and M. Yamane, *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 702-07 (1994).
- 19) S. Imamura, S. Ishida, H. Tarumoto, Y. Saito and T. Ito, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 757-62 (1993).
- 20) H. Inoue, T. Matsuyama, B. Liu, T. Sakata, H. Mori and H. Yoneyama, *Chem. Lett.*, 653-56 (1994).
- 21) M. Anpo, N. Aikawa, Y. Kubokawa, M. Che, C. Louis and E. Giamello, *J. Phys. Soc.*, **89**, 5017-21 (1985).
- 22) R. Castillo, B. Koch, P. Ruiz and B. Delmon, *J. Mater. Chem.*, **4**, 903-06 (1994).
- 23) K. Domen, Y. Sakata, A. Kudo, K. Maruya and T. Onishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 359-62 (1988).
- 24) H. Kawamura, N. Takusagawa, S. Taruta and K. Kitajima, *J. Ceram. Soc. Japan*, **104**, 179-84 (1996).