

宮崎県工業技術センターの シラス多孔質ガラス SPG研究



写真1 商品化された SPG 成形体写真例

1 シラスから多孔質ガラスを開発

1970年代、宮崎県工業試験場（現、宮崎県工業技術センター）は、シラスを原料に多孔材料が製造できないか検討を行っていた。当初、ゼオライトやシリカゲルをターゲットにしていたが、価格や純度の課題を克服できないため断念し、代わって米国 Corning 社の $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系 Porous Vycor glass をモデルにした多孔質ガラスの合成にチャレンジすることにした。しかし、シラスに多く含まれる Al_2O_3 はガラスのミクロ相分離（分相）を阻害する性質を持つことが明らかになり、多孔質ガラス開発にとって致命的であると考えられた。1979年、研究に終止符を打つ最後の実験で、これもガラスの分相を阻害する CaO を加えたところ、驚いたことにガラスに特異的な分相が生まれることを発見¹⁾した。毒(Al_2O_3)に毒(CaO)を混ぜると薬（分相）になった典型的な例と言える。

具体的には、シラスに石灰やホウ酸などを加えて $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$ で溶融し、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系基礎ガラス成形体を作成する。これを $650 \sim 750^\circ\text{C}$ の温度範囲で 24 時間 ~ 10 日間熱処理し、 $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスおよび $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスに二相分離させる。前者は酸に溶解して細孔となり、後者は骨格となって多孔質ガラスができあがる。宮崎県ではこれをシラス多孔質ガラス（Shirasu Porous Glass, SPG）と命名し、実用化への取り組みを開始した。結果的には、参考にした Porous Vycor glass よりも細孔径範囲、耐食性、強度、価格などではるかに実用的な素材を開発することに成功した。

2 多孔質ガラスの応用と製品化

SPG が工業材料として魅力的であるのは、ほぼ 50% の空隙を形成する細孔の大きさが非常に均一であり、熱処理条件を調節することによって $1 \text{ nm} \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲で自由に孔径を制御できる点にある。構造を自由にコントロールできる素材²⁾ というのは、機能や品質もコントロールしやすい。

こうした SPG の特徴を最大限引き出したのが、これも宮崎県工業技術センターで見出された多孔膜による分散技術である。エマルション（乳化物）を生

成する「膜乳化技術」に代表され、ナノ粒子生成に活用されている「膜透過技術」、ナノバブル（微細気泡）を生む「膜起泡技術」が開発³⁾された。例えば、膜乳化では油相か水相のいずれかを SPG 膜に透過し、細孔を利用して液滴を生成する。

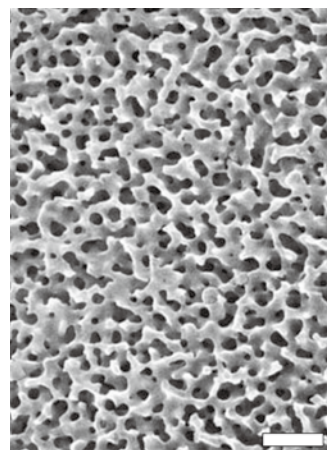


写真2 均一な細孔を有する SPG の電子顕微鏡写真例

SPG では細孔構造をコントロールできるた

め、今まで想像すらされなかった液滴コントロール（粒子設計）が可能になり、画期的な乳化技術として、低脂肪マーガリン、液晶スプレー、機能性化粧品、シリカ微粒子、肝細胞癌治療製剤などの新たな製品を次々と生んできた。また最近、SPG を分散素子にして金属粒子を製造する新たな方法の開発にも成功した。これは次世代の電子デバイス接合材料を造る有力な手段になると高い評価を受けている。

3 まとめ

厳密には $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系基礎ガラスの配合組成が最も重要であり、シラスを原料にしなくても SPG は製造できる。しかし、天然ガラスであるシラスはガラス化が容易であり、実際の製造では好んで使用されている。恐らく今後も SPG の「S : Shirasu」は外れることがないと考えられる。

（SPG 文献）

- 1) 中島忠夫、清水正高；「カルシウムアルミノホウケイ酸塩系多孔質ガラス」、セラミックス、21、p408-412 (1986)
- 2) 久木崎雅人、清水正高；「シラス台地の資源を生かした多孔質ガラスの作成と膜技術への応用」、化学工学、No.2、74、p66-68 (2010)
- 3) 清水正高；「膜乳化技術の開発と応用」、FOODS & FOOD INGREDIENTS JOURNAL OF JAPAN 食品・食品添加物研究誌 FFI ジャーナル、209、p931-937 (2004)