(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2020-7180
(P2020-7180A)
(43)公開日　令和2年1月16日(2020.1.16)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C03C 3/089	(2006.01)	C03C	3/089		4G015
C03C 3/093	(2006.01)	C03C	3/093		4G059
C03B 32/00	(2006.01)	C03B	32/00		4G062
C03C 15/00	(2006.01)	C03C	15/00	G	

審査請求 未請求　請求項の数 4　ＯＬ　（全 8 頁）

(21)出願番号　特願2018-128188(P2018-128188)
(22)出願日　平成30年7月5日(2018.7.5)

(71)出願人　000232243
日本電気硝子株式会社
滋賀県大津市晴嵐２丁目７番１号
(72)発明者　辻口　雅人
滋賀県大津市晴嵐二丁目７番１号　日本電気硝子株式会社内

Ｆターム(参考)　4G015 EA01
4G059 AA17　AC30　BB04　BB12

最終頁に続く

(54)【発明の名称】多孔質ガラス部材の製造方法

(57)【要約】
【課題】多孔質ガラス部材に割れが発生しにくい多孔質ガラス部材の製造方法を提供する。
【解決手段】質量％で、SiO_2　４２～８０％、B_2O_3　０超～４０％、Na_2O　０超～２０％、ZrO_2　３超～１０％、Al_2O_3　０～３％未満、ＲＯ（ＲはＭｇ、Ｃａ、Ｓｒ及びＢａから選択される少なくとも１種）　０．５～２０％を含有し、質量比でNa_2O／B_2O_3が０．２５～０．５であるガラス母材を熱処理し、２相に分相させる工程、及び、一方の相を酸で除去する工程を含むことを特徴とする。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
質量％で、SiO_2　４２～８０％、B_2O_3　０超～４０％、Na_2O　０超～２０％、ZrO_2　３超～１０％、Al_2O_3　０～３％未満、ＲＯ（ＲはＭｇ、Ｃａ、Ｓｒ及びＢａから選択される少なくとも１種）　０．５～２０％を含有し、質量比でNa_2O／B_2O_3が０．２５～０．５であるガラス母材を熱処理し、２相に分相させる工程、及び、一方の相を酸で除去する工程を含むことを特徴とする多孔質ガラス部材の製造方法。
【請求項２】
ガラス母材が、２～１０００のアスペクト比を有することを特徴とする請求項１に記載の多孔質ガラス部材の製造方法。
【請求項３】
熱処理温度が５００～８００℃であることを特徴とする請求項１又は２に記載の多孔質ガラス部材の製造方法。
【請求項４】
質量％で、SiO_2　４２～８０％、B_2O_3　０超～４０％、Na_2O　０超～２０％、ZrO_2　３超～１０％、Al_2O_3　０～３％未満、ＲＯ（ＲはＭｇ、Ｃａ、Ｓｒ及びＢａから選択される少なくとも１種）　０．５～２０％を含有し、質量比でNa_2O／B_2O_3が０．２５～０．５であることを特徴とする多孔質ガラス部材用ガラス母材。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、多孔質ガラス部材の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、多孔質ガラスは、シャープな細孔分布と大きな比表面積を持ち、耐熱性、耐有機溶媒性を持つため、分離膜、散気管、電極材料や触媒の担持体など幅広い用途への利用が検討されている。これらのなかには、アルカリ性の環境下で使用する場合もあり、応用を考慮すると多孔質ガラスには耐アルカリ性が必要とされる。耐アルカリ性多孔質ガラスは、ジルコニアを含んだアルカリホウケイ酸ガラスからなるガラス母材を熱処理してシリカリッチ相と酸化ホウ素リッチ相の２相に分離し、酸化ホウ素リッチ相を酸で除去することにより作製される（例えば、特許文献１参照）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【特許文献１】特許第４９５１７９９号
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
しかしながら、特許文献１に記載されている耐アルカリ性多孔質ガラスの製造方法では、製造途中に多孔質ガラス部材に割れが発生する場合があり、所望の形状の部材を作製することが困難であった。
【０００５】
以上に鑑み、本発明は、多孔質ガラス部材に割れが発生しにくい多孔質ガラス部材の製造方法を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
本発明者は、種々の実験を繰り返した結果、ガラス母材のガラス組成を厳密に規制することにより上記技術的課題を解決しえることを見出した。
【０００７】
即ち、本発明の多孔質ガラス部材の製造方法は、質量％で、SiO_2　４２～８０％、

B_2O_3　０超～４０％、Na_2O　０超～２０％、ZrO_2　３超～１０％、Al_2O_3　０～３％未満、ＲＯ（ＲはＭｇ、Ｃａ、Ｓｒ及びＢａから選択される少なくとも１種）　０．５～２０％を含有し、質量比でNa_2O/B_2O_3が０．２５～０．５であるガラス母材を熱処理し、２相に分相させる工程、及び、一方の相を酸で除去する工程を含むことを特徴とする。なお、「Na_2O/B_2O_3」は、Na_2Oの含有量をB_2O_3の含有量で除した値を指す。

【０００８】

割れの原因は、酸化ホウ素リッチ相を酸により除去する工程で生じる体積変化であり、その体積変化の原因は、多孔質ガラスの細孔中に残留しているシリカゲルの水和による膨張、シリカリッチ相中からNa_2Oが溶出することによる収縮である。検討した結果、ガラス母材の組成を上記のようにすれば、膨張量と収縮量が同程度になり、体積変化が起こりにくく、多孔質ガラス部材に割れが発生しにくくなることを見出した。

【０００９】

本発明の多孔質ガラス部材の製造方法は、ガラス母材が、２～１０００のアスペクト比を有することが好ましい。なお、アスペクト比は下記の式により算出する。

【００１０】

アスペクト比＝（ガラス母材の底面積）$^{1}/_{2}$／ガラス母材の厚み

【００１１】

本発明の多孔質ガラス部材の製造方法は、熱処理温度が５００～８００℃であることが好ましい。

【００１２】

本発明の多孔質ガラス部材用ガラス母材は、質量％で、SiO_2　４２～８０％、B_2O_3　０超～４０％、Na_2O　０超～２０％、ZrO_2　３超～１０％、Al_2O_3　０～３％未満、ＲＯ（ＲはＭｇ、Ｃａ、Ｓｒ及びＢａから選択される少なくとも１種）　０．５～２０％を含有し、質量比でNa_2O/B_2O_3が０．２５～０．５であることを特徴とする。

【発明の効果】

【００１３】

本発明によれば、多孔質ガラス部材に割れが発生しにくい多孔質ガラス部材の製造方法を提供することが可能となる。

【発明を実施するための形態】

【００１４】

本発明の多孔質ガラス部材の製造方法について説明する。

【００１５】

まず、以下のようにして多孔質ガラス部材用ガラス母材を用意する。質量％で、SiO_2　４２～８０％、B_2O_3　０超～４０％、Na_2O　０超～２０％、ZrO_2　３超～１０％、Al_2O_3　０～３％未満、ＲＯ（ＲはＭｇ、Ｃａ、Ｓｒ及びＢａから選択される少なくとも１種）　０．５～２０％を含有し、質量比でNa_2O/B_2O_3が０．２５～０．５のガラス組成になるように、ガラス原料を調合する。以下に、各成分の含有量を上記のように特定した理由を説明する。なお、特に断りがない場合、以下の成分含有量に関する説明において、「％」は「質量％」を意味する。

【００１６】

SiO_2はガラスネットワークを形成する成分である。SiO_2の含有量は４２～８０％であり、４５～７５％、５０～７２％、特に５５～７０％であることが好ましい。SiO_2の含有量が少なすぎると、耐候性や機械的強度が低下する傾向がある。また、シリカゲルの水和による膨張量が、シリカリッチ相中からNa_2Oが溶出することによる収縮量より小さくなりやすく、多孔質ガラス部材に割れが発生しやすくなる。一方、SiO_2の含有量が多すぎると、分相しにくくなる。

【００１７】

B_2O_3はガラスネットワークを形成し、分相を促進する成分である。B_2O_3の含有

量は０超～４０％であり、１０～３０％、特に２０～２５％であることが好ましい。B_2O_3を含有していないと、上記効果が得にくい。一方、B_2O_3の含有量が多すぎると、耐候性が低下しやすくなる。

【００１８】

Na_2Oは溶融温度を低下させて溶融性を改善する成分であるとともに分相を促進させる成分である。Na_2Oの含有量は０超～２０％であり、３～１０％、特に４～８％であることが好ましい。Na_2Oを含有していないと、上記効果が得られにくい。一方、Na_2Oの含有量が多すぎると、逆に分相しにくくなる。

【００１９】

Na_2O/B_2O_3は０．２５～０．５であり、０．２８～０．４、特に０．３～０．３５であることが好ましい。Na_2O/B_2O_3が小さすぎると、シリカゲルの水和による膨張量が、シリカリッチ相中からNa_2Oが溶出することによる収縮量より大きくなりやすく、多孔質ガラス部材に割れが発生しやすくなる。一方、Na_2O/B_2O_3が大きすぎると、シリカゲルの水和による膨張量が、シリカリッチ相中からNa_2Oが溶出することによる収縮量より小さくなりやすく、多孔質ガラス部材に割れが発生しやすくなる。

【００２０】

ZrO_2は耐候性を向上する成分である。ZrO_2の含有量は３超～１０％であり、４～８％、特に５～７％であることが好ましい。ZrO_2の含有量が少なすぎると、上記効果が得にくい。一方、ZrO_2の含有量が多すぎると、失透しやすくなると共に分相しにくくなる。

【００２１】

Al_2O_3は、耐候性や機械的強度を向上させる成分である。Al_2O_3の含有量は０～３％未満であり、０～２％未満、特に０．１～１．５％であることが好ましい。Al_2O_3の含有量が多すぎると、溶融温度が上昇し溶融性が悪化しやすくなる。

【００２２】

なお、$Na_2O+Al_2O_3$（Na_2O、及びAl_2O_3の合量）は、多孔質ガラス部材の割れに影響を与える。$Na_2O+Al_2O_3$は、０超～２０％、２～１５％、特に４～１０％であることが好ましい。$Na_2O+Al_2O_3$が少なすぎても多すぎても、多孔質ガラス部材に割れが発生しやすくなる。

【００２３】

RO（RはＭｇ、Ｃａ、Ｓｒ及びＢａから選択される少なくとも１種）は、シリカリッチ相のZrO_2含有量を増加し、耐候性を向上させる成分である。ROの含有量（ＭｇＯ、ＣａＯ、ＳｒＯ、ＢａOの合量）は０．５～２０％であり、１～１７％、３～１５％、４～１３％、特に５～１０％であることが好ましい。ROの含有量が少なすぎると、上記効果が得られにくい。一方、ROの含有量が多すぎると、分相しにくくなる。なお、ＭｇＯ、ＣａＯ、ＳｒＯ及びＢａOの含有量は各々０～２０％、１～１７％、３～１５％、４～１３％、特に５～１０％であることが好ましい。なかでも耐候性を向上させる効果が特に大きいという点でＣａOを使用することが好ましい。

【００２４】

本発明の多孔質ガラス部材用ガラス母材には、上記成分以外にも下記の成分を含有させることができる。

【００２５】

K_2Oは、溶融温度を低下させて溶融性を改善する成分であるとともに分相を促進させる成分である。K_2Oの含有量は０～２０％、３～１０％、特に４～８％であることが好ましい。K_2Oの含有量が多すぎると、逆に分相しにくくなる。

【００２６】

ＺｎOは、シリカリッチ相のZrO_2含有量を増加し、耐候性を向上させる成分である。ＺｎOの含有量は、０～２０％、０～１０％、特に０～３％未満であることが好ましい。ＺｎOの含有量が多すぎると、分相しにくくなる。

【００２７】

上記成分以外にも、本発明の効果を損なわない範囲で種々の成分を含有させることができる。例えば、TiO_2、La_2O_3、Ta_2O_5、TeO_2、Nb_2O_5、Gd_2O_3、Y_2O_3、Eu_2O_3、Sb_2O_3、SnO_2、P_2O_5及びBi_2O_3等をそれぞれ１５％以下、さらには１０％以下、特に５％以下、合量で３０％以下の範囲で含有させてもよい。

【００２８】

次に、調合したガラスバッチを、１３００～１６００℃で４～１２時間溶融する。次いで、溶融ガラスを板状に成形した後、４００～６００℃で１０分～１０時間徐冷を行いガラス母材を得る。得られたガラス母材の形状は特に限定されないが、表面形状が矩形や円形の板状であることが好ましい。なお、得られたガラス母材を所望の形状にするために、切削、研磨等の加工を施しても構わない。また、耐火物炉による連続生産でも構わない。ガラスの溶融および成形の方法は、上記の方法に限定されるものではない。

【００２９】

得られたガラス母材は、アスペクト比が２～１０００、特に５～５００であることが好ましい。アスペクト比が小さすぎると、酸化ホウ素リッチ相を酸により除去する工程において、ガラス母材の表面と内部にて酸化ホウ素リッチ相を除去する速度に大きな差が出るため、応力が発生しやすく多孔質ガラス部材が割れやすくなる。一方、アスペクト比が大きすぎると、取り扱いにくくなる。

【００３０】

なお、得られたガラス母材の底面積と厚みは、上記アスペクト比となるように適宜調整すればよい。例えば、底面積は１～１０００mm^2、特に５～５００mm^2であることが好ましく、厚みは０．１～１mm、特に０．２～０．５mmであることが好ましい。

【００３１】

次に、得られたガラス母材を熱処理し、シリカリッチ相と酸化ホウ素リッチ相の２相に分相させる。熱処理温度は、５００～８００℃、特に６００～７００℃であることが好ましい。熱処理温度が高すぎると、ガラス母材が軟化し、所望の形状を得にくくなる。一方、熱処理温度が低すぎると、ガラス母材を分相させにくくなる。熱処理時間は、１０分以上、１時間以上、特に３時間以上であることが好ましい。熱処理時間が短すぎると、ガラス母材を分相させにくくなる。熱処理時間の上限は特に限定されないが、長時間熱処理しても分相はある一定以上は進まなくなるため、現実的には、１８０時間以下である。

【００３２】

次に、２相に分相させたガラス母材を酸に浸漬させ、酸化ホウ素リッチ相を除去し、多孔質ガラス部材を得る。酸としては、塩酸、硝酸を用いることができる。なお、これらの酸を混合して用いてもよい。酸の濃度は０．１～５規定、特に０．５～３規定であることが好ましい。酸の浸漬時間は１時間以上、１０時間以上、特に２０時間以上であることが好ましい。浸漬時間が短すぎると、多孔質ガラス部材を得にくくなる。浸漬時間の上限は特に限定されないが、現実的には、１００時間以下である。浸漬温度は２０℃以上、２５℃以上、特に３０℃以上であることが好ましい。浸漬温度が低すぎると、多孔質ガラス部材を得にくくなる。浸漬温度の上限は特に限定されないが、現実的には、９５℃以下である。

【００３３】

なお、ガラス母材を熱処理し、シリカリッチ相と酸化ホウ素リッチ相の２相に分相させる工程において、ガラス母材の最表面にシリカ含有層（シリカを概ね８０質量％以上含有する層）が形成される傾向がある。シリカ含有層は酸で除去し難いため、シリカ含有層が形成された際は、分相させたガラス母材を切削、研磨し、シリカ含有層を除去した後に酸に浸漬させると、酸化ホウ素リッチ相を除去しやすくなる。

【００３４】

さらに、得られた多孔質ガラスの細孔中に残留するZrO_2コロイド、SiO_2コロイドを除去することが好ましい。以下に、ZrO_2コロイド、SiO_2コロイドの除去方法を説明するが、これらの方法に限定されるものではない。

【００３５】
ＺｒＯ$_2$コロイドは、例えば硫酸にて除去することができる。硫酸の濃度は０．１～５規定、特に１～５規定であることが好ましい。硫酸の浸漬時間は１時間以上、特に１０時間以上であることが好ましい。浸漬時間が短すぎると、ＺｒＯ$_2$コロイドを除去しにくくなる。浸漬時間の上限は特に限定されないが、現実的には、１００時間以下である。浸漬温度は２０℃以上、２５℃以上、特に３０℃以上であることが好ましい。浸漬温度が低すぎると、ＺｒＯ$_2$コロイドを除去しにくくなる。浸漬温度の上限は特に限定されないが、現実的には、９５℃以下である。
【００３６】
ＳｉＯ$_2$コロイドは、例えばアルカリ水溶液にて除去することができる。アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を用いることができる。なお、これらのアルカリを混合して用いてもよい。アルカリ水溶液の浸漬時間は１０分間以上、特に３０分間以上であることが好ましい。浸漬時間が短すぎると、ＳｉＯ$_2$コロイドを除去しにくくなる。浸漬時間の上限は特に限定されないが、現実的には、１００時間以下である。浸漬温度は１５℃以上、特に２０℃以上であることが好ましい。浸漬温度が低すぎると、ＳｉＯ$_2$コロイドを除去しにくくなる。浸漬温度の上限は特に限定されないが、現実的には、９５℃以下である。
【００３７】
得られた多孔質ガラス部材は、質量％で、ＳｉＯ$_2$　８５～９９％、Ａｌ$_2$Ｏ$_3$　０～５％、ＺｒＯ$_2$　１～１０％を含有することが好ましい。なお、多孔質ガラス部材は、ＳｉＯ$_2$、ＺｒＯ$_2$の含有量が多いため、耐アルカリ性に優れている。
【００３８】
多孔質ガラス部材の細孔分布の中央値は、１μｍ以下、２００ｎｍ以下、１５０ｎｍ以下、１２０ｎｍ以下、１００ｎｍ以下、９０ｎｍ以下、８０ｎｍ以下、特に７０ｎｍ以下であることが好ましい。細孔分布の中央値の下限は特に限定されないが、現実的には１ｎｍ以上、２ｎｍ以上、さらには４ｎｍ以上である。また、孔は、真球状、略楕円体、チューブ状等の様々な形状を有する。なお、多孔質ガラス部材の厚み、アスペクト比は、ガラス母材と同等である。
【実施例】
【００３９】
以下、実施例に基づき本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。
【００４０】
表１は、本発明の実施例（試料Ｎｏ．１～６）、及び比較例（試料Ｎｏ．７）を示している。

【００４１】

【表１】

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7
ガラス組成（質量%）							
SiO_2	60	60	60	57	57	57	53
B_2O_3	20.5	19.5	18.5	22.8	21.8	20.8	24.5
Na_2O	5.5	5.5	5.5	6.2	6.2	6.2	5.5
ZrO_2	6	6	6	6	6	6	6
Al_2O_3	0	1	2	0	1	2	3
CaO	8	8	8	8	8	8	8
Na_2O/B_2O_3	0.27	0.28	0.30	0.27	0.28	0.30	0.22
細孔分布の中央値（nm）	85	70	62	97	83	75	48
割れ	○	○	○	○	○	○	×

【００４２】
表中の各組成になるように調合した原料を白金坩堝に入れた後、１４５０℃で６時間溶融した。ガラスバッチの溶融に際しては、白金スターラーを用いて攪拌し、均質化を行った。次いで、溶融ガラスをカーボン板上に流し出して、板状に成形した後、５００℃で３０分間徐冷しガラス母材を得た。

【００４３】
得られたガラス母材を電気炉にて６９５℃で２４時間熱処理し、分相させた。分相後のガラス母材を、切削、研磨し、５ｍｍ×５ｍｍ×０．５ｍｍ（厚み）にした。次いで、１規定の硝酸（９０℃）中に４８時間浸漬した後、イオン交換水で洗浄し、多孔質ガラス部材を得た。

【００４４】
得られた多孔質ガラス部材の表面をＦＥ－ＳＥＭ（日立製作所製ＳＵ－８２２０）で観察したところ、いずれのガラスも、スピノーダル分解に基づいたスケルトン構造を有していた。また、細孔分布の中央値、割れを評価した。

【００４５】
細孔分布の中央値は、細孔分布測定装置（カンタクローム社製　ＱＵＡＤＲＡＳＯＲＢＳＩ）により測定した。

【００４６】
割れは、多孔質ガラス部材に割れが確認されなかったものを「○」、割れが確認されたものを「×」として評価した。

【００４７】
本発明の実施例であるＮｏ．１～６の試料は、割れが確認されなかった。一方、比較例であるＮｏ．７の試料は、割れが確認された。

【産業上の利用可能性】

【００４８】
本発明の製造方法は、分離膜、散気管、電極材料や触媒の担持体など幅広い用途に利用される多孔質ガラス部材の製造方法として好適である。

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 4G062 AA12 BB01 BB05 DA05 DA06 DA07 DB01 DB02 DB03 DC02
DC03 DC04 DC05 DD01 DE01 DF01 EA01 EB02 EB03 EB04
EC01 ED01 ED02 ED03 ED04 EE01 EE02 EE03 EE04 EF01
EF02 EF03 EF04 EG01 EG02 EG03 EG04 FA01 FB01 FC03
FD01 FE01 FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01 GA10
GB01 GC01 GD01 GE01 HH01 HH03 HH05 HH07 HH09 HH11
HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01
KK03 KK05 KK07 KK10 MM40 NN40