

新しい多孔質ガラス『IMMISA-II』

—細孔径1~2 nmの微細孔を有する—

New Porous Glass “IMMISA-II”

—pore size ranging from 1 to 2 nm—



技術開発本部
三宅 明子
Akiko Miyake

A new porous glass “IMMISA-II” has been developed by the Sol-Gel method. Porous glass, one of chemical functional glass, has been attracting great attention as a separation membrane, filter, absorbent, carrier for catalyst and enzyme, and so on. The pore size of IMMISA-II is in the range of 1 to 2 nm, which could not be found in other inorganic porous-materials such as zeolite, porous ceramic, activated carbon, intercalation compound and porous glass synthesized by the phase-separation in alkali borosilicate glass.

This paper describes the properties of IMMISA-II such as pore characteristics and alkali-resistance under the comparison with other inorganic porous-materials.

まえがき

ゼオライト、活性炭、シリカゲルなどの無機多孔体は、従来、各種吸着剤、汙過剤、クロマトグラフィー用充填剤、イオン交換体、触媒あるいは酵素担体などとして工業的に広く使用されている。これらは、多孔体の細孔表面を利用するものであり、表面積が大きいこと、さらに、種々の対象分子に適応し得る大きさの細孔を有することが求められる。近年、化学的機能性ニューガラスとして注目されている多孔質ガラスは、精密な細孔制御が可能な多孔材料の一つである。

多孔質ガラスは、主にガラスの分相現象を利用して製造され、製造条件により細孔制御が可能ならぬに、耐熱性、耐薬品性に優れ、成形性が良いなどの特長を持つ。当社では、多孔質ガラス膜モジュールを開発し、有機膜では困難な有機溶剤の限外汙過への応用を試みるなど化学的機能性ニューガラスの開発研究を進めてきた¹⁾。

本稿では、まず機能性無機多孔体の開発状況をまとめ、さらに、従来の分相法では得られなかった微細孔を有する多孔質ガラス『IMMISA-II』の開発結果を紹介する。

1. 無機多孔体について

第1図に多孔質ガラスなどの無機多孔体の細孔径を示した。細孔径の分類は、Dubininの分類に従い、マイクロ細孔(直径:約4 nm以下, 1 nm; 1 ナノメートル=10⁻⁹ m=10 Å), メゾ細孔(直径:4~200 nm) および マクロ細孔(直径:約200 nm以上)とした²⁾。

多孔体は、比表面積、細孔容積(空隙率)、平均細孔径、細孔径分布、細孔の形状などがその性能を左右する重要な要素である。単なる吸着剤、乾燥剤として用いる場合は、これらの要素の中で比表面積が大きいことが要求され、活性炭やシリカゲルが適する。また、ある物質を形状選択的に吸着分離する場合は、比表面積が大きいことと同時に細孔径分布が狭いこと、さらに分離対象分子と同程度の大きさの細孔径を持つことが要求される。この典型がゼオライトによる“分子ふるい作用”である。

そこで、分子の大きさのレベルで識別が可能な細孔、すなわち、マイクロ細孔領域の細孔径分布をある程度人工的に

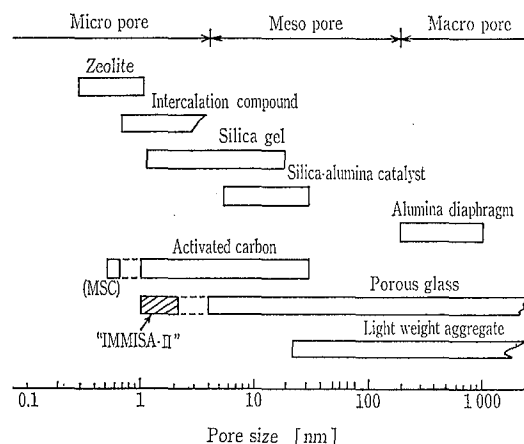
制御し製造することが可能な無機多孔体について最近のトピックスを次に述べる。

1.1 ゼオライト

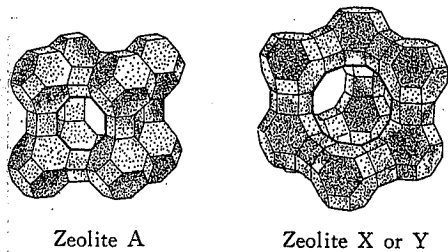
ゼオライトは、天然にも多く存在し、“沸騰する石”という意味を持つ。結晶性アルミノケイ酸塩の一種で、代表的な合成ゼオライトにA型、X型、Y型、モルデナイト、エリオナイト、ZSM-5 (Zeolite of Socony Mobil) などがある。A型、X型、およびY型ゼオライトの細孔構造を第2図に示した³⁾。太線で示した部分が細孔入口で、その奥の空洞が三次元的に連結している。

第3図にそれぞれのゼオライトの有効入口細孔径と各種分子の大きさの関係を示す⁴⁾。第2、3図から明らかのように、ゼオライトは結晶構造が決まれば一義的に細孔径が決まるため分子径の大きさにより極めて精密に分子をふるい分ける能力を持つ(分子ふるい作用)。例えば、約0.5 nmの入口細孔径を有するCaA型ゼオライトは、入口細孔径よりも小さい分子(直鎖状のn-パラフィン)だけを通し、それよりも大きい分子(分岐状のイソパラフィン)は通さないで幾何異性体の吸着分離ができる⁵⁾(第4図)。

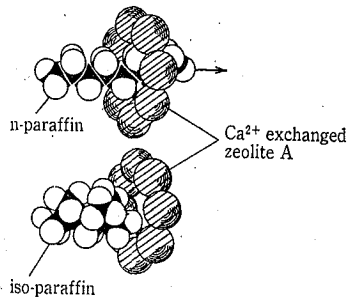
しかし、このような分子ふるいは、0.3~0.8 nmの範囲



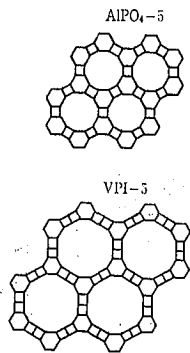
第1図 無機多孔体とその細孔径
Fig. 1 Pore size of various inorganic porous-materials.



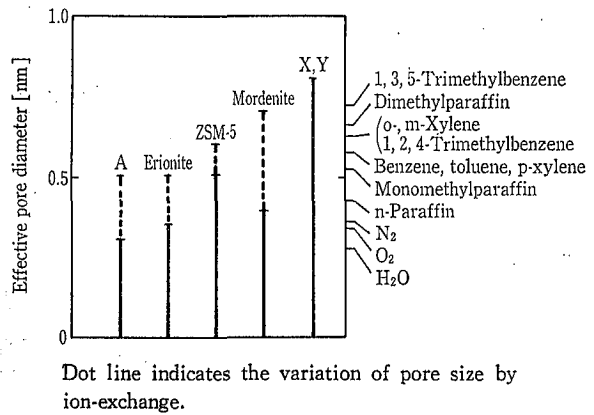
第2図 ゼオライトの細孔構造³⁾
Fig. 2 Skeletal diagrams of zeolites³⁾



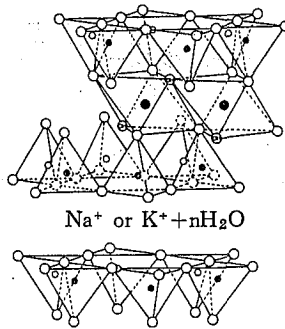
第4図 Ca イオン交換A型ゼオライトによるパラフィン異性体の分子ふるい⁵⁾
Fig. 4 Molecular sieving behavior in Ca²⁺ exchanged Zeolite A for paraffin isomers⁵⁾



第5図 AIPO₄₋₅とVPI-5の細孔構造⁶⁾
Fig. 5 Schematic structures of AIPO₄₋₅ and VPI-5⁶⁾



第3図 種々のゼオライトの細孔径と各種分子の大きさ⁴⁾
Fig. 3 Pore size of various zeolites and typical molecules size⁴⁾



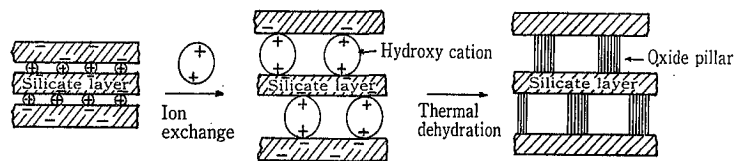
第6図 モンモリロナイトの構造⁷⁾
Fig. 6 Skeletal Structure of montmorillonite⁷⁾

に限られる。最近VPI-5 (Virginia Polytechnic Institute) と呼ばれる大孔径ゼオライトが開発された⁶⁾。第5図に細孔構造を示す。これは、結晶性アルミノリン酸塩・AIPO₄ (アルポ)系ゼオライトのひとつであるAIPO₄₋₅をひとまわり大きくしたもので、細孔構造から推定される細孔径は1.2~1.3 nmである。これが現在、ゼオライトでは最大の細孔径であり、これ以上のものはまだ得られていない。

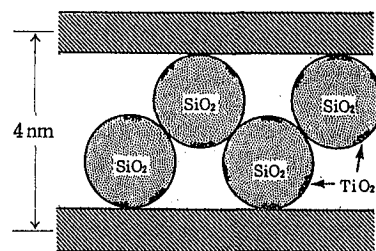
1.2 層間架橋多孔体

モンモリロナイトなどの層間化合物は、シートを積み重ねたような構造である(第6図)⁷⁾。シート状のケイ酸塩層間には電荷不足を補ってNa⁺やK⁺などの交換性陽イオンが含まれる。第7図に示すように、この陽イオンを多核金属水酸化イオンなどでイオン交換し加熱脱水するとケイ酸塩層間に微細な酸化物が形成される。これが支柱となって二次元的(平面的)なマイクロ細孔を有する種々の多孔体が得られる⁷⁾。

多核金属イオンを用いる従来の方法では0.7~0.9 nmの細孔しか形成し得なかった。最近、シリカゾルにチタンを少量添加し、正に帯電したシリカチタニアゾルを調製して層間が4.0 nm程度の多孔体が調製されている⁷⁾(第8図)。しかし、層間距離は4.0 nmと大きい、図のようにゾル粒子は二層以上で取り込まれており、ゾルとゾルの隙間が細孔になるため、実際の細孔径は1.0 nm以下であると考えられている。



第7図 層間架橋多孔体の合成⁷⁾
Fig. 7 Preparation process of intercalation compound⁷⁾



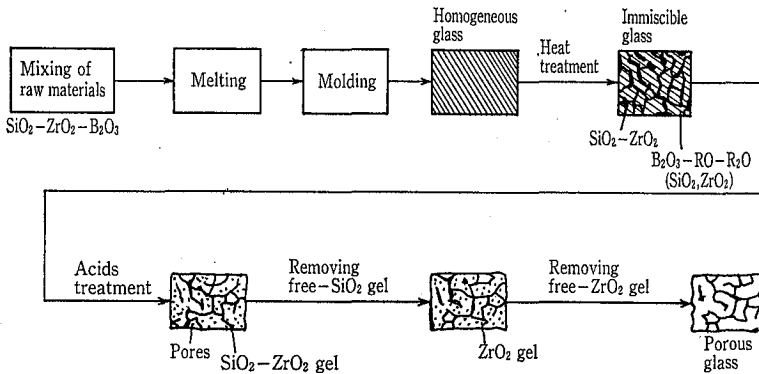
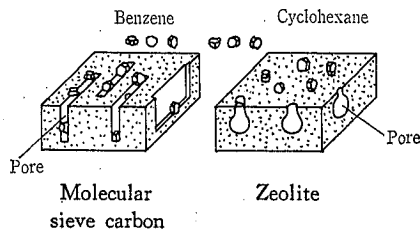
第8図 SiO₂-TiO₂ ゾル架橋多孔体の構造モデル⁷⁾
Fig. 8 Idealized structure of SiO₂-TiO₂ sol-pillared porous materials⁷⁾

層間架橋多孔体は、支柱酸化物のサイズを調節することによりゼオライトでは困難とされる1.0 nm以上の細孔径の制御が可能であると思われる。しかし、安定な支柱酸化物に変わる適切な前駆体の探索が必要であり、今後の研究が望まれる。

また、これまでに述べたゼオライトや層間架橋多孔体は、粉末状でしか合成し得ないため、単独では成形性が悪く、工業化に際して大きな制約を受ける。

第9図 ゼオライトと分子ふるいカーボンの細孔形状モデル⁸⁾

Fig. 9 Structural models of pores in zeolite and molecular sieve carbon⁸⁾



第11図 分相法による SiO₂-ZrO₂ 多孔質ガラスの合成¹⁰⁾

Fig. 11 Preparation process of SiO₂-ZrO₂ porous glass by the phase-separation method¹⁰⁾

1. 3 活性炭

活性炭は、 $1 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{kg}$ 以上にも達する広い表面積と高い吸着能を持つ。また、ハニカム（蜂の巣）状、繊維状などの種々の形状のものが製造可能である。これらの特長を生かして家庭用脱臭剤から工業的規模の吸着剤まで広く利用されている。当社でも活性炭吸着法による廃水の高度処理プロセスに利用している。

活性炭は、木材やヤシ殻などの植物質あるいは石炭、石油などの鉱物質を乾燥、炭化した後賦活して得られる。細孔は、賦活方法に依存し、賦活過程で炭素系成分が除去されることにより非晶部に形成される。

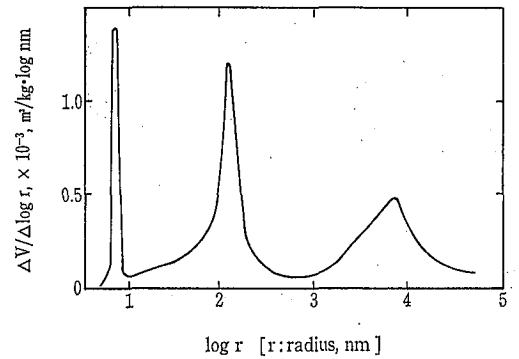
近年、ゼオライトと同様に分子ふるい作用を示す活性炭“モレキュラーシーブカーボン（MSC）”の開発が進められている⁹⁾。第9図に細孔モデルをゼオライトと比較して示した。ベンゼンなどの平板状分子は侵入しやすいが、球状分子は侵入し難く、0.5~0.6 nmの間隔のスリット状のマイクロ細孔を有すると考えられる。

しかし、活性炭の細孔は、一般には第10図に示したようにマイクロ細孔からマクロ細孔にわたる3分散の広い細孔径分布を示し⁹⁾、細孔径の精密制御はまだなされていない。

1. 4 多孔質ガラス

多孔質ガラスは、一旦溶融したガラスを微粒化しこれを焼結して製造する方法と、ガラスの分相現象を巧みに利用して製造する方法がある。

ガラスの分相とは、適当な組成のガラスを溶融した後、773~873 K で熱処理を行うと系の自由エネルギー変化が低下する方向に組成変動が進み、ついには組成比の異なる二相に分離することである。ガラスはこの二相が網目状に絡み合った構造を持つようになり、これを酸処理すると酸に可溶な相だけが溶け出し、無数の連続した細孔を持つ多孔質ガラスが得られる。これは、1940年頃米国のコーニング社で開発されたバイコールガラスの製造過程で見いださ



第10図 活性炭の細孔径分布⁹⁾

Fig. 10 Pore size distribution of activated carbon⁹⁾

れたものである。

分相が著しいホウケイ酸ガラス（Na₂O-B₂O₃-SiO₂）はその代表的なもので、（B₂O₃-Na₂O）に富む酸可溶相と（SiO₂）に富む相とに分相し、酸処理により98% SiO₂質の多孔質ガラスが得られる。また、シラスを主原料とする多孔質ガラスでは、71% SiO₂・15% B₂O₃・7% Al₂O₃で、細孔径

の大きな多孔質ガラスが得られる。これらの方法により、数~数千 nmの範囲で均一な細孔径を有する多孔質ガラスが調製可能である。

一方、SiO₂にZrO₂を固溶させると、耐アルカリ性が改善されることが知られている。しかし、分相過程でZrO₂がB₂O₃-R₂O相に移り、SiO₂相に残らないためSiO₂-ZrO₂系骨格から成る多孔質ガラスは得られていなかった。最近、ガラス組成にアルカリ土類金属酸化物を多量に添化するとZrO₂がSiO₂相に残ることが見いだされ、SiO₂-B₂O₃-CaO-Al₂O₃にZrO₂を加えたホウケイ酸ガラスを分相することにより多孔質ガラスの骨格中にZrO₂を最高15 wt%程度残すことができることが報告されている¹⁰⁾。第11図にその製造過程を示した。これにより耐アルカリ性が向上し多孔質ガラスの用途が広がった。

最近、広く注目されているゾルゲル法は、金属の有機または無機化合物を溶液とし溶液中で化合物の加水分解・重縮合反応を進ませてゾルをゲルとして固化し、ゲルの加熱によってガラスを作製する方法である¹¹⁾。溶液から多孔質のゲルが作られるため、ゲル中の気孔はゲルのガラス化が進んでもなお残っていることがある（第12図）。これを利用して多孔質ガラスを調製する試みも行われている。

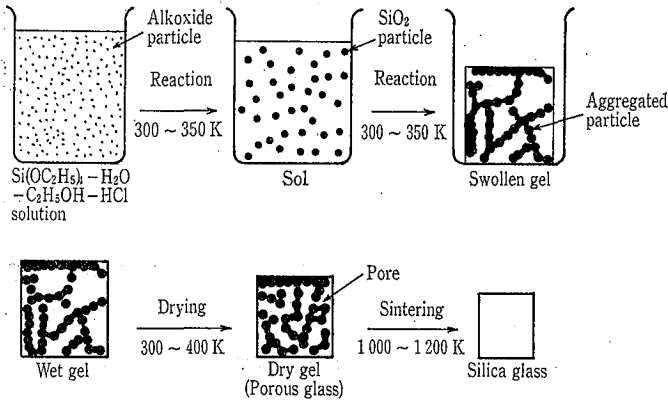
以上述べてきたように無機多孔体はそれぞれに優れた特長を有するが、多孔質ガラスを他の無機多孔体と比較すると、一般に次のような特長が挙げられる。

- (1) 細孔径の制御範囲が広い。
- (2) 均一な細孔径分布である。
- (3) 耐酸性、耐アルカリ性が高い。
- (4) 膜、管、板、棒などの成形が可能である。

2. 新規な多孔質ガラス『IMMISA-II』

2. 1 背景

分相法による多孔質ガラスの細孔は、原料ガラスの組成、分相処理条件によって著しく影響される。また、分相後の



第12図 ゾルゲル法による石英ガラスの合成¹¹⁾
 Fig. 12 Preparation process of silica glasses by the sol-gel method¹¹⁾

酸処理条件によっては、酸可溶相中に20~30%含まれるSiO₂が細孔内に微細なコロイド粒子として折出して二次細孔を形成する。大きい細孔領域は、分相に基づく細孔の大きさにより、小さい細孔領域は二次細孔を形成するコロイド状シリカの充填度により制御する。多孔質ガラスは他の無機多孔体に比べて制御可能な細孔領域が広いが、小さい細孔の下限は、SiO₂粒子の最密充填構造が限界であるため、4nmであり、それ以下の細孔径を有する多孔質ガラスは理論的に得難い。したがって、ゼオライトの上限より大きく、分相法による多孔質ガラスの下限より小さい1~4nmの細孔領域で、均一な細孔を有する実用的な無機多孔体は得られていないのが現状である。

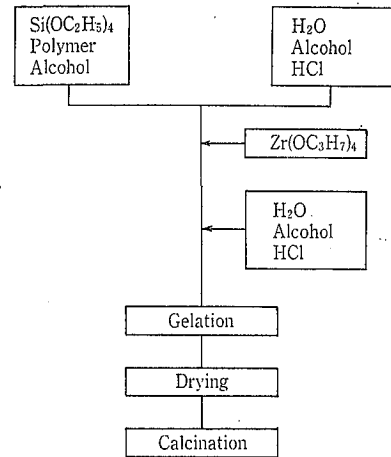
分相法による多孔質ガラスの組成は、一旦ガラスの溶融過程を経るためガラス化が可能な組成に限られ、さらに分相によってガラス骨格に残り得る組成に限定される。これに対し、ゾルゲル法は比較的低温でガラスを合成できるので、ガラス組成を自由に選ぶことができる。また既に述べたように乾燥ゲルは本質的に多孔質であるので、分相法では合成できない組成の多孔質ガラスがゾルゲル法により得られる可能性がある。

ゾルゲル法では、ゲルの細孔構造はゲル化条件、乾燥あるいは熱処理条件、触媒の種類や量に大きく影響される¹²⁾。一般的には、塩酸などの酸触媒よりもアンモニアなどの塩基触媒を用いた方が、また、ゲル化温度の高い方がより大きな細孔を持つ乾燥ゲルが得られる。また、溶媒の種類を変えても細孔径が変化する。乾燥ゲルの段階で2~8nmの細孔が存在するが、これをガラス化するため高温で熱処理すると焼結が進み、2nm程度の微細孔を持つゲルでは973Kで無孔化する¹³⁾。これらの条件を調節して細孔制御する試みがなされているが、細孔径の精密な制御方法はまだ十分確立されているとは言い難い。

2.2 特長

今回開発した『IMMISA-II』の特長は次のとおりである。

- (1) 平均細孔径が1~2nm付近である。
- (2) 均一な細孔径分布を有する。
- (3) 細孔径はほぼ一定のままでは比表面積、細孔容積を制御できる。
- (4) SiO₂-ZrO₂組成で、耐酸性、耐アルカリ性に優れる。



第13図 多孔質ガラス『IMMISA-I』の合成
 Fig. 13 Preparation process of porous glass 'IMMISA-I'

- (5) 用途に適した成分設計ができる。
- (6) 均質性が高い。
- (7) 耐熱性が良い。
- (8) 耐薬品性、とくに耐有機溶媒性が良い。

これらの特長の中でもとくに(1)~(4)を満たす多孔性素材はこれまで国内外にも例がない。『IMMISA-II』は、ゼオライトと分相法による多孔質ガラスの間を埋める新しい領域の細孔径を有しており、従来から多孔質ガラスが利用されている分野はもちろんのこと、新しい分離機能材料として今後多方面への適用が可能である。

2.3 製法

第13図に製造方法のフローチャートを簡単に示す¹⁴⁾。本製法は、ゾルゲル法を応用した特殊な方法によって、2.1で述べた問題点を解決したものである。すなわち、ゾルのゲル化条件、加熱条件などの製造条件に強く依存した従来のゾルゲル法とは異なり、本製法は、再現性良く細孔径が制御された多孔質ガラスを製造し得ることを特長としている。

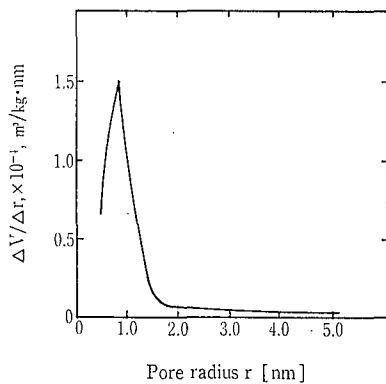
3. 『IMMISA-II』の特性

3.1 細孔特性

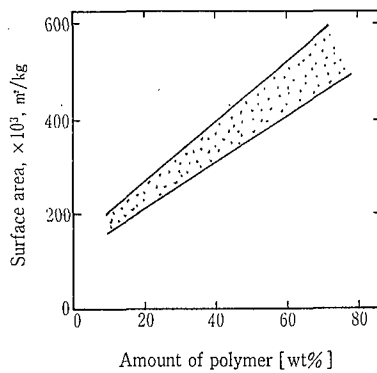
多孔質ガラス『IMMISA-II』の比表面積、細孔容積および細孔径分布を窒素吸着測定から求めた。77Kにおける窒素ガスの吸着等温線から、多分子層吸着を仮定したBET法により比表面積を算出した。細孔容積と細孔径分布は、同じ吸着等温線から、圧変化による吸着量変化を毛細管凝縮量と多分子層吸着膜の厚みの増減とによるものと考えて、円筒モデルを仮定したCranston-Inkley法で算出した¹⁵⁾。なお、窒素吸着測定の直前に、試料は前処理として423Kで加熱脱気した。

第14図に細孔径分布の代表例を示す。平均細孔半径は、0.7~0.9nm付近であった。また、図より細孔半径は約0.5~1.5nmの狭い範囲で分布しておりシャープな細孔径分布を持つことがわかる。

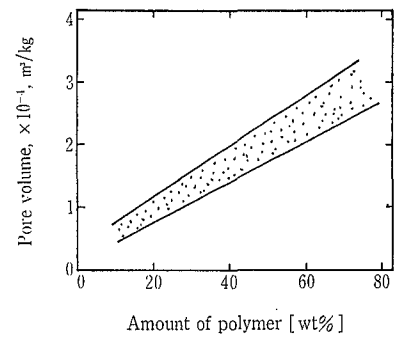
第15、16図に有機高分子の添加量に対する比表面積および細孔容積の変化をそれぞれ示した。有機高分子の添加量



第14図 『IMMISA-II』の細孔径分布
Fig. 14 Pore size distribution of IMMISA-II



第15図 比表面積と有機高分子添加量の関係
Fig. 15 Dependency of surface area for the dosage of polymer

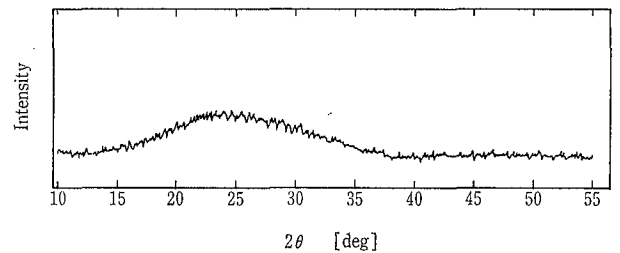


第16図 細孔容積と有機高分子添加量の関係
Fig. 16 Dependency of pore volume for the dosage of polymer

第1表 多孔質ガラス『IMMISA-II』の耐アルカリ性
Table 1 Durability of "IMMISA-II" against alkali solution

Sample	Alkali durability factor
IMMISA-II (ZrO ₂ -SiO ₂)	10~15
Porous glass (SiO ₂)	1
Slide glass (SiO ₂ -Na ₂ O)	~5

Condition: 1N NaOH, 353K, 140h



第17図 『IMMISA-II』のX線回折パターン
Fig. 17 X-ray diffraction pattern of IMMISA-II

が増えるのに伴い比表面積、細孔容積ともに増加した。このとき細孔径はほとんど変わらなかった。

添加した有機高分子が加熱除去され、細孔が形成すると考えられる。したがって、有機高分子の添加量を変えることにより、細孔径はほぼ一定のままに比表面積と細孔容積を制御することが可能であることがわかった。

3.2 X線回折

X線回折により、得られた多孔質ガラス内に結晶核が存在するか否かを調べた。測定は次の条件で行った。

X線: Cu Kα
フィルター: Ni
電圧: 40 KV
電流: 30 mA
走査速度: 2 deg/min
時定数: 1 sec
測定範囲: 5 < 2θ < 60 deg

第17図にX線回折パターンを示す。2θ=15~35°の緩やかなベースラインの山は非晶質シリカに起因するもので、他には鋭いX線回折ピークは見られなかった。したがって、多孔質ガラスはX線のアモルファスであることがわかった。ZrO₂の含有量が高いにもかかわらずアモルファスなガラスができていることは注目に値する。

3.3 耐アルカリ性

多孔質ガラス『IMMISA-II』の耐アルカリ性を調べた。比較のために、分相法により作製したSiO₂多孔質ガラス(平均細孔径: 4.0 nm)および非多孔性のソーダ石灰ガラス(スライドガラス)についても同一条件で測定した。

JIS規格に準じた耐食性試験は、通常、表面を滑らか

にしたガラス片を用いて行い、試験前後の腐食による重量減少量を耐食性雰囲気(霧気)に曝した表面積で割り付けて腐食速度を求める。多孔質ガラスの場合は、BET法から求めた表面積と実際に耐食性雰囲気(霧気)に曝した表面積が一致しているとは限らず、これを正確に求めることは困難である。したがって、『IMMISA-II』と分相法により作製したSiO₂多孔質ガラスは比表面積がほぼ同じ約2.5×10⁵ m²/kgのものを用い、耐アルカリ性は重量減少率から評価した。

各試料は、250~425 μmの大きさに揃えた粉末約5×10⁻³ kgをエチルアルコールで洗浄し398 Kで減圧乾燥後、秤量した。これをテフロン製の密封容器内で140時間、353 Kで1N NaOH水溶液に含浸し、試験後、同様な減圧乾燥を十分に行った後、秤量し重量減少率を求めた。

第1表に試験結果をまとめた。結果は、SiO₂多孔質ガラスに対する相対値で表し、値が大きい程耐アルカリ性が大きいことを示す。SiO₂多孔質ガラスは数時間で全部溶解し、アルカリに対する耐久性は全く認められなかった。それに対して、『IMMISA-II』は、SiO₂多孔質ガラスの10~15倍の優れた耐アルカリ性を示し、非多孔性のスライドガラスよりも耐アルカリ性は良好であった。これはZrO₂の効果によるものと考えられる。

ZrO₂による耐アルカリ性の向上については種々の説が提案されているが、ガラス表面が内部よりZrに富む組成になり保護膜が形成されるためと考えられている¹⁶⁾。多孔質ガラスの場合は、これを否定する報告もあり¹⁷⁾、その機構については不明であるが、得られたSiO₂-ZrO₂多孔質ガラスは耐アルカリ性に優れることが確かめられた。

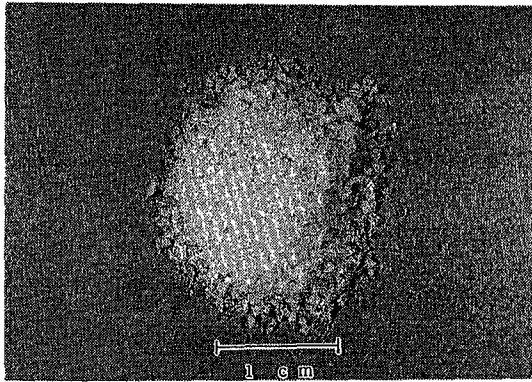


写真1 IMMISA-IIの粒状試料の外観
Photo. 1 Appearance of the specimen of IMMISA-II

3. 4 外観

粒径を1 mm程度に揃えた多孔質ガラス『IMMISA-II』の外観を写真1に示した。

4. 用途

多孔質ガラス『IMMISA-II』の特長を活かした次のような用途が考えられる。

- (1) 分離・吸着剤
 - ・高温ガスの分離・回収
 - ・水溶液、有機溶媒中のイオンの分離
 - ・低分子量のタンパク質、異性体の分離
- (2) イオン交換体
 - ・放射性廃棄物イオンの除去
 - ・高温復水の脱塩
- (3) クロマトグラフィー用充填剤
- (4) 酵素あるいは触媒担体
 - ・光触媒、金属触媒などの形状選択的な担体
- (5) 徐放性殺菌剤、芳香剤など

5. 今後の予定

ゾルゲル法は、ガラスの分野に限らず幅広い分野で新素材を創製する可能性を秘めた優れたプロセスである。しかし、成形品を作るという点に関しては、ゲルの乾燥工程における収縮率の制御や割れの発生防止など、解決すべき技術的課題がある。今後、『IMMISA-II』の用途の拡大に当たっては粒状状態での使用だけでなく、膜、管といった成形技術の研究開発を進め広い範囲で用いられるようにする必要がある。

また、本稿ではとくに細孔特性に着目して、無機多孔体ならびに多孔質ガラス『IMMISA-II』について述べたが、表面の化学的特性もまた多孔体の重要な性質である。

多孔質ガラスは、その表面に反応性に富む官能基（シラノール基）を有しており、これを利用した種々の化学的修飾は従来から盛んに行われている。

『IMMISA-II』においてもこれらの研究成果を踏まえ、素材自身の持つ機能や用途範囲を明確化した上で、表面修飾により新たな機能を付加し、より高度な機能性材料を開発していくべく研究開発を進める。

また、将来は、素材のみの販売だけでなく、素材を使った分離精製機器あるいは分離プラントの可能性などへも発展させる予定である。

む す び

多孔質ガラスを中心に他の無機多孔体との比較において、今回新たに開発した『IMMISA-II』の特長を紹介した。『IMMISA-II』は、これまでの無機多孔体にはない細孔特性を有する新規な多孔質素材である。

新規な多孔質ガラス『IMMISA-II』の開発により、これまで当社で扱ってきた分相法による多孔質ガラスと併せて細孔径1~3000 nmの広い範囲で細孔径を制御した多孔質ガラスが揃ったことになる。すでに、これらの試料を化学、バイオ、半導体分野などに提供し、用途を探索している。

最後に、多孔質ガラスに関する技術指導をしていただいた、通商産業省・工業技術院・大阪工業技術試験所・ガラス・セラミック材料部・機能性ガラス研究室の田中博史室長ならびに矢澤哲夫主任研究官に深く感謝の意を表します。

〔参考文献〕

- 1) 原龍雄：神鋼ファウダー技報 ‘多孔性ガラス膜による有機溶剤の限外透過’ Vol. 32, No. 3, (1988) p. 13
- 2) M. M. Dubinin: Advan. in ‘Colloid and Interface Science’, Vol. 2, (1968) p. 217, Elsevier
- 3) 触媒学会編：C1ケミストリー, (1984) p. 115, 講談社
- 4) 八嶋建明ほか：化学, Vol. 36, (1981) p. 281
- 5) 加藤忠蔵：化学と工業, Vol. 21, No. 10, (1968) p. 79
- 6) M. E. Davis et al.: Nature, Vol. 331, (1988) p. 698
- 7) 山中昭司：第92回ニューセラミックス懇話会研究会資料 (1990)
- 8) 江口良友：表面, Vol. 10, (1972) p. 521
- 9) 炭素材料学会編：活性炭-基礎と応用, (1975) p. 48, 講談社
- 10) 江口清久ほか：窯業協会年会講演予稿集, (1986) 3I17
- 11) 作花清夫：ゾルゲル法の科学, (1988) p. 11, アグネ承風社
- 12) 山根正之ほか：ゾルゲル法の技術的課題とその対策, (1990) p. 81, アイピーシー
- 13) 山根正之ほか：窯業協会誌, Vol. 87, No. 8, (1979) p. 56
- 14) 三宅明子ほか：日本セラミックス協会第3回秋期シンポジウム講演予稿集, (1990) 3C04
- 15) 近藤連一ほか：多孔材料, (1973) p. 49, 技報堂出版
- 16) 牧島亮男：機能性ガラス入門, (1984) p. 93, アグネ
- 17) 野上正行：窯業協会誌, Vol. 93, No. 4, (1985) p. 39