

セラミック多孔体

工学部応用化学講座 ◆ 山中昭司



活躍する多孔体

多孔体と言うと、発泡スチロールやスポンジ、防寒具のように有機高分子を素材とするものを、まず思い浮かべるかも知れないが、耐熱性、耐蝕性、機械的強度に優れる無機質（セラミックス）の多孔体も、多方面で活躍している。

スペースシャトルの表面を覆うタイルがそうであるし、自動車の排ガス浄化触媒の担体には、ハニカム状のセラミックスが使われている。省エネ住宅には多孔性の軽量建材が欠かせない。ビールの濾過（ろか）にはセラミックフィルターが使われる。その他、乾燥剤として用いられるシリカゲルや、固定化酵素担体の多孔性ガラスなど、枚挙にいとまがない。

人類は、多孔体の優れた機能を巧みに利用してきたが、これらの機能に加えて、最近特に注目されているのは、セラミック多孔体の化学的機能である。多孔体の大きい比表面積は、吸着剤や触媒の担体として古くから活用されているが、その細孔をさらに分子のレベルにまで小さくすることに、表面積を著しく増大できるだけでなく、細

孔は分子をその形で識別できる機能を持つようになる。

分子サイズの細孔（約1.5~2nm以下、1nmは 10^{-9} メートル）をマイクロポアと呼んでいるが、このようなマイクロポアを有する多孔体の新しい合成法と構造、特性、利用について紹介する。

細孔はどこまで小さくできるか

化学の実験でガラスフィルターを使った経験のある方はお分かりと思うが、一般に多孔体の孔は、粒子を固めて残った隙間に作られる。

乾燥剤のシリカゲルにおいてもゾル粒子の隙間が細孔となっており、約5~50nmの径の細孔が開いている。この細孔の内面に水が吸着するのである。シリカゲルの細孔径は、一般の多孔体としては比較的小さいもの（メソポアと呼ぶ）であるが、隙間を利用する方法では、これ以上に小さいポアを有する多孔体は合成できない。

沸騰する石

マイクロポアからなる多孔体は、ポアを結晶構造の一部として含むマイクロ

ポーラスクリスタルだけである。

加熱すると沸騰する石（zeo-lite）と呼ばれるゼオライトはそのような空洞を有する結晶で、一般組成式 $A_xSi_yAl_zO_2 \cdot nH_2O$ （Aは交換性イオン）で表わされるアルミ

ノケイ酸塩である。

図1に例を示すように SiO_2 （一部 AlO_2 ）四面体が頂点を共有して連結し、結晶を貫く細孔を残しながら、複雑な三次元骨格構造を構築している。この例では約0.5nmの分子がやつと通れる程度の酸素10員環よりなるトンネル空洞が結晶を貫いて走っている。

このような穴ポコ結晶が、沸騰する石として、まず天然に見い出され、その後、合成によっても新しいゼオライトが作られるようになった。このうち、数種類のものが実用ゼオライトとして工業的に利用されている。

結晶によつて含まれる細孔の大きさや形が異なるが、図2に示すように、ゼオライトの細孔は分子をその形によつて識別し、ふるい分けることができる。この機能によつて、ゼオライトは「分子ふるい」とも呼ばれており、工業化学プロセスにおいて物質の効率的な吸着、分離、除去に広く利用される。

また、最近ではアルコールからガソリンを選択的に合成するなど、必要なものを効率よく合成できる触媒として注目を集めている。重油を高温で分解してガソリンを得るのに使われる触媒も、ゼオライトである。

新しいマイクロポア多孔体

粘土もゼオライトとよく似たアルミノケイ酸塩であるが、構造は雲母のように層状になっている。粒子の大きさは数マイクロン以下で、約1nmの非常に薄い結晶層が、一枚一枚積み重なってできている。粘土の可塑性や保水作用、イオン交換特性などはすべて、この構造に基づいて説明される。

これまで、マイクロポア多孔体は、ゼオライト合成のように、一からはじめ、結晶を合成するのではなく得られないと考えられてきたが、我々の研究室では、図3に示すように、粘土を構造化学修飾し、ケイ酸塩層一枚一枚の層間を、分子レベルのサイズのセラミックスの柱で支えることにより、マイクロポア多孔体をはじめ合成することに成功した。

層間架橋マイクロ多孔体（Pillared $Clay$ ）と呼ばれており、マイクロポアからもう少し大きいサイズの細孔（メソポア）まで、分子設計の概念を導入して細孔を作れるようになった。新しい細孔構造には新しい分子識別機能が備わっている。合成法の確立と特性評価、応用開発の検討を進めているところである。

現代のハイテク技術

工学部の「工」の字は上下の面の間に孔をあけることを示す指事文字である。この字の由来からも明らかのように、石（セラミックス）に穴をあける技術は大昔は、かなり困難なハイテク

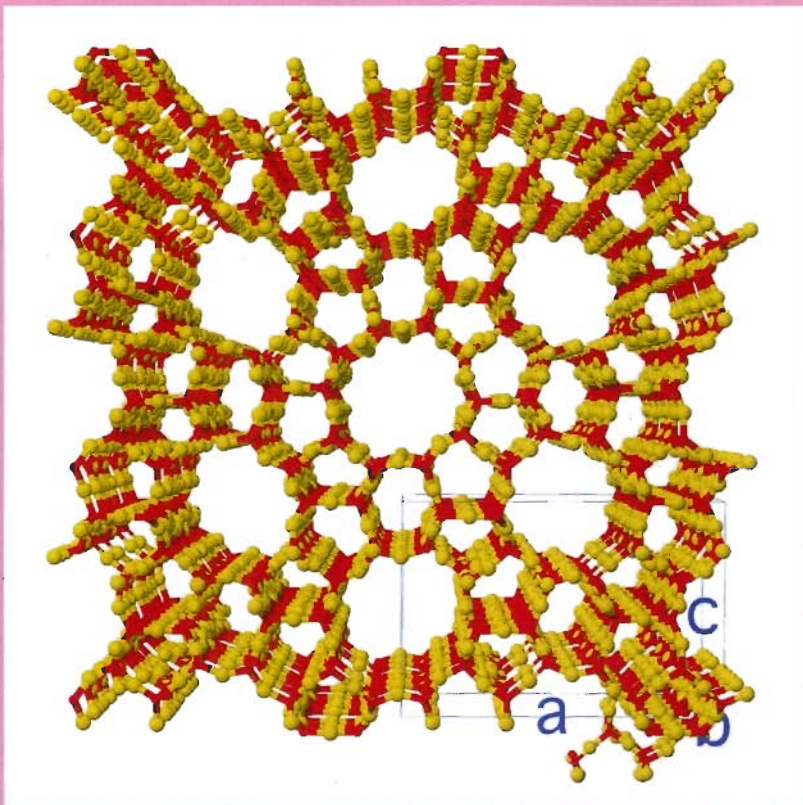


図1 代表的なゼオライトの構造。直径約0.6nmのトンネルが紙面に垂直に走っている。黄色は酸素、赤はケイ素（一部アルミニウム）

技術であったと推定される。
 ここで紹介したように、セラミック
 ミクロポア多孔体は、分子を識別して
 選択吸着、分離、除去、交換できる特
 有の機能と、その優れた耐熱性、耐久
 性と相まって、現代社会が抱える環境
 浄化や省エネルギー、エネルギー資源

の確保の問題を解決する重要物質と期
 待される。
 これをデザインして合成するミクロ
 多孔化技術は、その意味で、現代の最
 も「工」学的なハイテク技術であると
 言えるかもしれない。
 （やまなか・しょうじ）

図2 酸素8員環の細孔入口（青）をくぐり抜けるアルキル鎖。側鎖のある分子はくぐり抜けることができない。

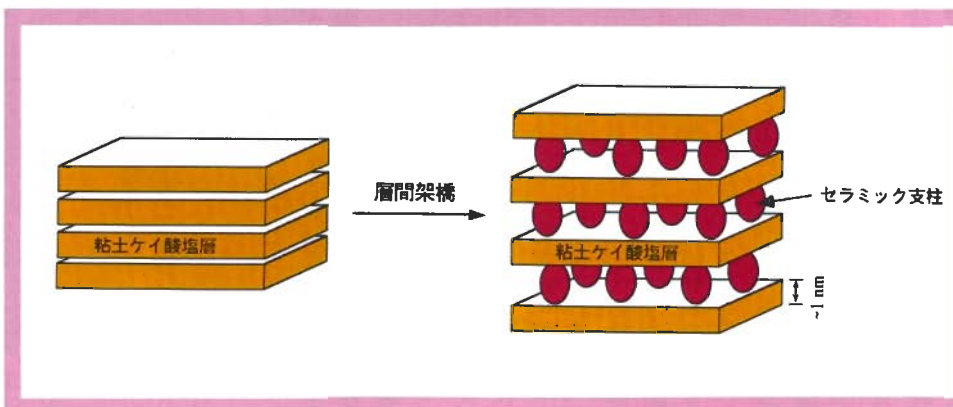
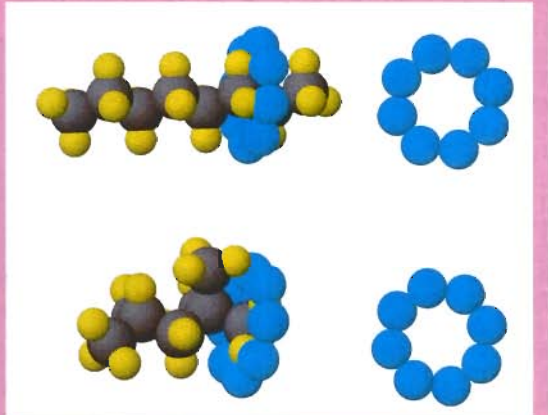


図3 粘土ケイ酸塩層を用いる新しいミクロポア多孔体の合成。セラミック粒子を支えられた層間にミクロポアが形成される。