

新しい多孔質ガラスとその応用

京都大学大学院工学研究科

中西 和樹

Novel porous glasses and their applications

Kazuki Nakanishi

Department of Material Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University

はじめに

多孔質材料のもつ内部表面は、表面を介した反応や物質移動を促進あるいは制御する目的で、様々な分野で利用されている。多孔質構造そのものは、生体・有機高分子やガラス・セラミックス、あるいはそれらの複合体といった、多岐にわたる組成から作製され、精密に構造の制御された材料は、環境関連技術への適用も含めて高い関心を集めている。本稿ではこれらのうち、無機系材料を対象を絞り、特にガラス作製プロセス（溶融プロセスおよびゾル-ゲルプロセス）に関係の深いものを取り上げて、最近の研究と応用について紹介する。

無機系多孔質材料の研究動向

耐熱性や耐圧性を生かした排気ガス処理の触媒担体やフィルターに代表されるように、無機系多孔質材料は、当初は比較的大きいサイズで利用されることが多かった。その後コロイド法による限外ろ過用のコーティング¹⁾や、重合体サイズを制御したゾル-ゲル法によるマイクロ孔

コーティング²⁾など、より機能部位の体積を小さくしたデバイスが作られるようになった。これに伴って多孔質材料の作製法も、バインダーを共存させた粉体の焼結から、コロイド粒子の制御された堆積や、化学的な重合反応を利用するものへと比重を移してきた。現在までにマイクロ孔（直径 2 nm 以下）およびメソ孔（2~50 nm）と呼ばれる範囲の細孔制御は、かなり精密に実現されるようになった。しかし、これらの細孔を利用した反応・分離モジュールをつくるためには、反応種が効率よく移動するためのマクロ孔が同時に必要とされることが多く、両種の細孔を併せもつ多重細孔構造を制御することが望ましい。多重細孔材料の作製法としては、マクロ孔をもつ支持体にメソ孔およびマイクロ孔をもつ層を積み重ねていわゆる非対称膜とする方法と、マクロ孔をもつバルク体内部にメソ孔を共存させる方法が知られている。結晶構造中に決まった大きさの間隙をもつゼオライト系酸化物や、界面活性剤のミセル構造を利用するテンプレート法も、マイクロ孔およびメソ孔の精密な制御法として、薄膜化や三次元構造モジュール化を含めて、近年精力的に研究されているが、これらの研究については本稿では割愛する。

〒606-8501 京都市左京区吉田本町
TEL 075-753-5551
FAX 075-753-3345
E-mail: kazuki@biscol.kuic.kyoto-u.ac.jp

多孔質ガラスの特徴と利用分野

Corning 社の発明・開発により広く知られる Vycor™ 系多孔質ガラスは、ソーダホウケイ酸塩系ガラスの分相を利用して作製される³⁾。すなわち準安定混和ギャップをもつ一相のガラスを再加熱して、共連続な難溶相（シリカリッチ相）と易溶相に分離させ、続いて易溶相を溶出除去することにより、数十 nm までの鋭い分布をもつ連続貫通孔を作製する。広い意味での Vycor™ 系の分相ガラスは、この他にも火山灰であるシラスを原料に含みマイクロメートル領域の孔まで制御できるもの⁴⁾や、チタニア⁵⁾や耐アルカリ性の高いジルコニア⁶⁾を含む組成などが、これまでに研究されている。これらのガラスの分相はいずれもスピノーダル分解と呼ばれる、自発的な秩序構造形成機構に基づいている。それゆえ、再加熱過程での試料内の温度分布が一定で、易溶相の溶出が完全であれば、形成される気孔の平均サイズと分布は再現性良く制御される。工業的利用の一例としては、鋭い細孔径分布によってサイズの揃ったエマルジョンが得られる、膜乳化モジュールがある。溶出操作にかかる時間が試料サイズの増加とともに加速度的に長くなることと、基本的にシリケート系のガラスしか得られないことが、その優れた細孔特性にもかかわらず、この種の分相ガラスの応用分野がそれほど広がっていない主因であると思われる。

結晶化を利用した多孔質ガラス

いわゆる Vycor™ 系とまったく異なる原理で分相ガラスを作り、それを多孔質化する試みが約 10 年前から細野らによって行われ、一連の報告がなされている⁷⁾。この方法では、熔融ガラスをバルクのまま熱処理し溶出処理を行うという、比較的簡便なガラス製造プロセスの長所を残しながら、酸化チタンおよびリン酸を含む高機能性の多孔質が得られる。CaO-TiO₂-

P₂O₅ を基本組成とするガラスを注意深く熱処理して、チタノリン酸塩系結晶とリン酸カルシウム結晶を析出させ、後者の結晶を酸性溶液で選択的に溶出するのが NASICON 型組成での基本的な作製法である⁸⁾。骨格層となるチタノリン酸塩は耐アルカリ性が高いので、高 pH 領域で活性のある酵素を担持した場合には、Vycor™ 系よりも失活が起こりにくい⁹⁾。カルシウムをリチウムとアルミニウムで置換した組成では、銀イオンとのイオン交換の後、安定な抗菌性をもつ材料を得ることができる¹⁰⁾。またリチウムを含む組成では、最初に析出する LiTi₂(PO₄)₃ は 3 次元構造を持つが、100°C 程度において酸性水溶液で処理すると、イオン交換されてリン酸ジルコニウム型の層状構造をもつ Ti(HPO₄)₂ に転化する¹¹⁾。この層間には有機分子などをインターカレートすることも確かめられている¹¹⁾。また溶出処理前にさらに熱処理を続けると、チタノリン酸塩結晶は純チタニア相に転化しながら気孔率と細孔径を増してゆくので、細孔径制御が可能となり¹²⁾、十分に純チタニア（アナターズ）相に転化した結晶骨格は、光触媒反応などに利用することができる¹³⁾。試料の作製プロセスが、熱処理と溶出およびイオン交換という独立した段階からなることを利用して、単一の試料中に 3 次元構造と層状構造を複合させた材料も報告されている¹⁴⁾。この方法が適用される代表的な系と、得られる試料の特性および応用例を表 1 に示す。

気体分離膜への応用

相変化を伴わない省エネルギー分離技術として、膜分離は広く研究されている。コロイド法で作製される限外ろ過膜にも見られるように、無機系膜は機械強度や耐熱性が高く、高分離係数・低透過率である高分子系材料と比べて、分離係数が小さくても高温・高圧条件で透過速度を稼ぐことにより、総合的な分離効率を上げる

Table 1 Types, Pore Characteristics and Properties of CaO-TiO₂-P₂O₅ based Porous Glass Ceramics⁷⁾.

タイプ	骨格組成	中心細孔径(nm)	物性の特徴	応用例
I NASICON型 (3次元構造)	CaTi ₃ (PO ₄) ₆	40 - 60 (制御可能)	耐アルカリ性 低い親水性 低熱膨張率	固定化酵素 湿度センサー
	NaTi ₃ (PO ₄) ₆	70	零熱膨張率	
	Li _{1-x} Ti _{2-x} Al _x (PO ₄) ₆	200	高速Li ⁺ 伝導体 Ag ⁺ 選択性イオン交換体	抗菌材料
II リン酸ジルコニウム型 (層状構造)	Ti(HPO ₄) ₂ ·2H ₂ O + Ti(OH)PO ₃	15 - 20	イオン交換体 高タンパク親和性 極性有機分子によるインター カレーション可	陽イオン交換体 タンパク質精製
III 3次元/層状複合型	LiTi ₃ (PO ₄) ₆ / Ti(HPO ₄) ₂ ·2H ₂ O		I型とII型の複合物性	
IV	TiO ₂ (直径1μm未満) + α-SiO ₂ (30%)	1200	巨大細孔 1200℃まで安定	酸素センサー

ことができる。ゾル-ゲル法において、ディップコーティングに用いるゾルの熟成条件によって、生成する薄膜の物理的性質や細孔構造がどのように変化するかについては、すでに詳しく調べられている²⁾が、これらの膜では気体分離に寄与する微小な細孔は失われていることが多い。これに対して、積極的な焼成を行わないいわゆる乾燥ゲル膜において、興味ある気体分離特性が報告されている。

蔵岡らによれば、直径約4 nmの開気孔をもつ多孔質ガラス管にテトラエトキシシランを塩酸酸性下、化学量論比の半量の水で加水分解して得たゾルをコーティングし、150℃で2時間乾燥することにより、乾燥ゲル膜を機能部位とする気体分離モジュールが作製される。この膜の製膜直後の二酸化炭素対窒素の透過係数比は室温で50程度となり、Knudsen流に基づく理論値の0.8に比べて格段に二酸化炭素の選択率が高い。しかしこの透過係数比は、一旦温度を上げて膜に吸着している水分を除去すると急激に低下し、有機高分子系無孔性膜と同等の2~3という値になってしまう¹⁵⁾。より詳しい測定により、相対湿度50%程度から高湿度側では、10を超えるような高い透過係数比が得られることが明らかにされている¹⁶⁾。この膜の中心細孔半径は0.3~0.4 nmであり、この細孔に水

分が強く吸着することにより、高分子鎖間に相当する安定な拡散経路が形成されるものと推察される。組成上は無機物とみなせるシリカの乾燥ゲルにおいて、有機高分子に似た選択透過挙動が観察されたことは興味深く、水分の影響を明らかにすることを含めて、無機材料の強度と有機系材料の選択性を併せ持った材料の探索が期待される。

液相分離媒体への応用

従来の液体クロマトグラフィー用のカラムは、直径5 μm程度の真球状シリカゲル粒子を密充填することによって作製されており、充填層のマクロ孔分率(粒子間空隙分率)は体積ベースで40%弱、またシリカゲル内部に存在するメソ孔の総和が40%程度である。試料液体の輸送に関わる充填層のマクロ孔径は粒子径に比例し、メソ孔径が非常に大きいもの(30 nm以上)では粒子の機械強度が損なわれやすい。分離プロセスは粒子内メソ孔への溶質の拡散が律速段階となるので、粒子径が小さくなるほど高速分離が可能となる。しかし、試料溶液を流すためのカラム両端の圧力差(カラム圧)は粒子径の二乗に反比例して増加し、小粒径化による高速化には、ポンプ・配管等の装置的な

限界があった。

このような充填型カラムの問題点を解決する材料として、連続貫通型のマクロ孔とメゾ孔を併せ持つ、いわゆる二重細孔のバルク状シリカゲルの作製法が確立され、実用に供せられようとしている¹⁷⁾。このゲルはケイ素アルコキシドの加水分解によって調製され、鋭い分布をもつマクロ孔は、熔融法の多孔質ガラスと共通のスピンナー分解による相分離によって形成される。しかし分離によって生じる相が、シリカに富むゲル相と溶媒に富む流動相であるため、特別な溶出処理を経ることなく乾燥のみによってマクロ孔を得ることができる。しかも湿潤状態での溶媒置換によってメゾ孔を制御することができ、クロマトグラフィー用の充填剤で用いられているのと同様なメゾ孔を付与することができる(図1)¹⁸⁾。

一体型カラムの構造的な特徴は、充填型に比べてはるかに高いマクロ孔分率(体積ベースで65%以上)であり、これによってカラム圧を低減することができる¹⁹⁾。さらに、同等のマクロ孔サイズをもつカラムと比較すると、充填型の粒子径よりもゲル骨格径が細いので、溶質

の拡散と固定相での分配が速やかに起こる。すなわち充填型カラムでは試料流速の増加に伴って、分離効率(理論段高Hで表すと小さいほど高效率)が低下する傾向が顕著であったが、一体型カラムでは分離効率の試料流速による変化は非常に小さい^{19),20)}。この特徴は分子量の

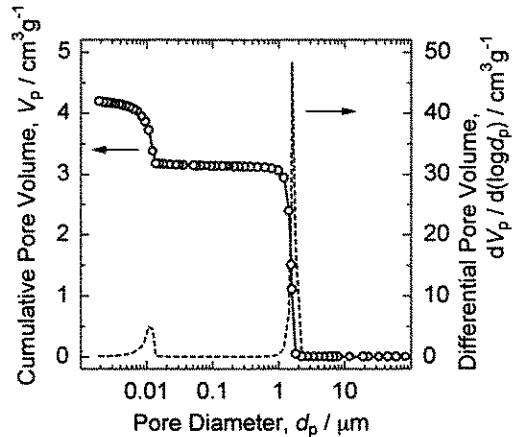
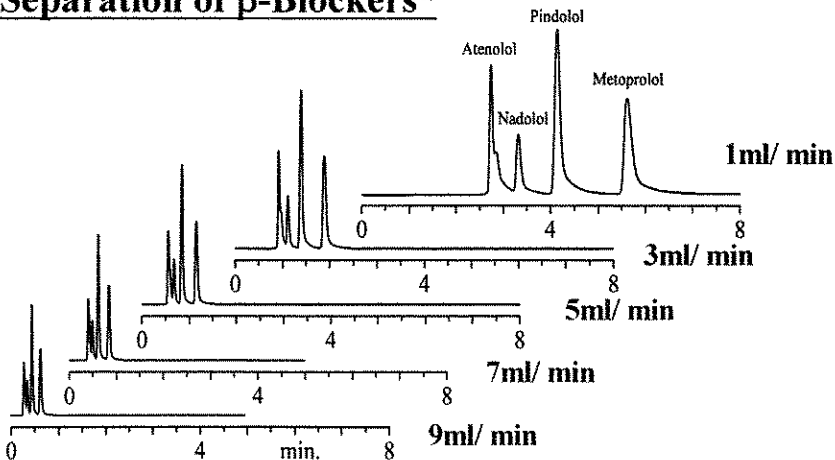


Fig. 1 Pore size distribution curve of unmodified silica gel rod. Pores with $d_p > 100$ nm were determined by mercury porosimetry, and those with $d_p < 100$ nm by nitrogen adsorption method.

Separation of β -Blockers*



* mobile phase: acetonitrile/ 20mM phosphoric acid (20/ 80;V/V)

Fig. 2 Chromatograms of β -blockers under accelerated flow rates with monolithic column. Typical analysis time is shortened from 8 min at 1 ml min^{-1} to 1 min at 9 ml min^{-1} .

大きいポリペプチド等ではさらに顕著になり、既存カラムの3~10倍高速な分離が実現できると報告されている(図2)²¹⁾。

おわりに

ガス分離などのサイズ排除プロセスに利用される多孔質材料は、機能発現のために必要最小限のディメンション(多層膜におけるスキン層など)を成形できることが望ましい。ゾルゲル法やここには挙げなかった気相法による多孔性薄膜は、この要求に合致したものである。他方、分配平衡による分離・精製プロセスや担体材料としての応用を考えれば、適当な容積をもった三次元構造の材料を作製する必要があり、母材組成の選択幅を広くすることも機能発現には欠かせない。ガラスの分相、結晶化は良く知られたプロセスではあるが、高分子系やコロイド系での構造形成や特異的な結晶化挙動をうまく利用して、さらに進んだ無機系多孔質材料が開発されることを期待する。

参考文献

- 1) A. Larbot, J. P. Fabre, C. Guizard and L. Cot, *J. Membrane Sci.*, **39** (1988), 203.
- 2) C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science; The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, (Academic Press, New York, 1990), Chap. 13.
- 3) M. E. Nordberg, *J. Am. Ceram. Soc.*, **27** (1944), 299.
- 4) T. Nakashima and Y. Kuroki, *Nippon Kagaku Kaishi*, (1981), 1231.
- 5) T. Kokubu and M. Yamane, *J. Mater. Sci.*, **20** (1985), 4309.
- 6) T. Yazawa, H. Tanaka, K. Eguchi, S. Yokoyama and T. Arai, *J. Mater. Sci. Lett.*, **12** (1993), 263.
- 7) H. Hosono and Y. Abe, *J. Non-Cryst. Solids*, **190** (1995), 185.
- 8) H. Hosono, Z. Zhang and Y. Abe, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (1989), 1587.
- 9) T. Suzuki, M. Toriyama, H. Hosono and Y. Abe, *J. Ferment. Bioeng.*, **72** (1991), 384.
- 10) H. Hosono and Y. Abe, *Mater. Res. Bull.*, **29** (1994), 1157.
- 11) H. Hosono and Y. Abe, *J. Non-Cryst. Solids*, **139** (1992), 86.
- 12) H. Hosono, Y. Sakai and Y. Abe, *J. Non-Cryst. Solids*, **139** (1992), 90.
- 13) H. Hosono, Y. Sakai, M. Fasano and Y. Abe, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1990), 2536.
- 14) H. Hosono, K. Imai and Y. Abe, *J. Non-Cryst. Solids*, **162** (1993), 287.
- 15) K. Kuraoka, H. Tanaka and T. Yazawa, *J. Mat. Sci. Lett.*, **15** (1996), 1.
- 16) K. Kuraoka and T. Yazawa, *Proc. of the 1996 International Congress on Membranes and Membrane Processes*, (1996), 474.
- 17) H. Minakuchi, K. Nakanishi, N. Soga, N. Ishizuka and N. Tanaka, *Anal. Chem.*, **68** (1996), 3498.
- 18) K. Nakanishi, *J. Porous Mater.*, **4** (1997), 67-112.
- 19) H. Minakuchi, K. Nakanishi, N. Soga, N. Ishizuka and N. Tanaka, *J. Chromatogr. A*, **762** (1997), 135.
- 20) H. Minakuchi, N. Ishizuka, K. Nakanishi, N. Soga and N. Tanaka, *J. Chromatogr. A*, **797** (1998), 121.
- 21) K. Cabrera, G. Wieland, D. Lubda, K. Nakanishi, N. Soga, H. Minakuchi and K.K. Unger, *Trends in Anal. Chem.*, **23** (1998), 50.