

結晶とガラスの中間物質—合成と応用—

渡村信治¹⁾・宮脇律郎¹⁾・犬飼恵一¹⁾・大橋文彦¹⁾

1. はじめに

「結晶」というと、六角柱状の水晶や八面体状のダイヤモンドのような結晶面や形のはっきりしたものを思い浮かべる人が多いであろう。微視的にも原子が規則正しく配列しているものである。一方、結晶の正反対のものの代表としては「ガラス」が挙げられる。通常我々が呼んでいる意味のガラスは、鑄込まれた型の形状に従うだけで自身の定まった形を持っていないし、微視的にも原子が不規則に配列しているものである。広い意味のガラスは、ときには、アモルファス物質、非晶質物質、無定形物質などと呼ばれ、特定の構造を有していないものである。ガラス転移点を持つものを狭い意味でのガラスと呼び、X線構造解析で回折ピークを示さないものを無定形物質、X線のなアモルファス物質、または非晶質固体、などの表現で呼び分けている(牧島, 1995)。

結晶とガラスの中間物質という、多くの人は「クリスタルガラス」や「結晶化ガラス」を思い浮かべるであろう。クリスタルガラスは、ガラス成分の中に屈折率を高くし光沢を上げるために鉛などの成分を添加したもので、微細なカットを施された高輝度のものがクリスタル(水晶)の様な輝きを見せるためこの様に呼ばれているが、構造は不規則なガラスそのものである。また、結晶化ガラスは、ガラスの熱処理によりガラス中に結晶を数十%から90%前後まで析出させ、強度や熱膨張率を改善したものである。そのため、組織はガラスと結晶との機械的な混合物となっており、構造は中間的とは呼べないものである。

では、ここで言う結晶とガラス(非晶質物質)の中間物質とはどのようなものを指しているのであろう

か。実は、鉱物学や結晶学の分野では、非晶質様物質または結晶と非晶質の中間物質の研究が広く行われるようになってきている。これまで結晶構造解析については、ブラッグのX線回折の発見から始まって研究成果が積み重ねられ、主な物質の結晶構造はほぼ解明されてしまったと言っても過言ではない。そのため固体の構造に興味をもつ研究者の対象は、結晶から少しはずれた構造を有するものが多くなりつつある。例えば、オパール状セラミックス、液晶や5回対称を有する準結晶、フラーレンと呼ばれる球状炭素粒子、アロフェンやイモゴライト、MCM41と呼ばれる孔が規則配列し固体部分は非晶質である多孔体、など次々に発見・合成や解析が行われつつある。

これらの物質の構造を規則性の観点から分類すると、小さな原子同士の配列(短距離)の規則性と大きな原子団の配列(長距離)の規則性に分けて第1表の様に整理して考えられる。液晶や準結晶などはこの表では分類しにくいところであるが、巨大分子集合体に近いものと考えられる。

本稿では、この様な最近の非晶質類似物質または非晶質と結晶の中間材料の研究動向について紹介する。

第1表 結晶と非結晶の中間体の分類

短距離 ångström・ Å ⁻¹	長距離 ミクロン・ μm ⁻¹	例
規則的	規則的	結晶
規則的	不規則的	フラーレン, アロフェン
不規則的	規則的	オパール, MCM41
不規則的	不規則的	火山ガラス

その他 準結晶(五回対称),
多重双晶粒子, 液晶

1) 名古屋工業技術研究所 セラミックス応用部:
〒462 名古屋市北区平手町1-1

キーワード: 非晶質物質, 多孔質, 表面積, 吸着, 調湿, 環境
浄化

2. 原子同士は不規則的だが2次構造が規則的配列をしている物質

2.1 オパール

地質ニュースの読者は既にご存じの、オパールについて思い出していただければこの2.のタイトルの「規則的配列・不規則的配列」の意味がおわかりいただけることと思う。

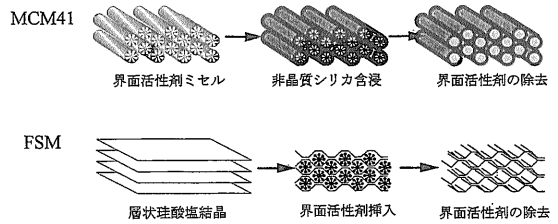
オーストラリアのメルボルン大学のサンダース教授らは、電子顕微鏡を駆使してオパールの構造を明らかにしている。非晶質の水を含んだ二酸化ケイ素が直径0.2ミクロン前後の微細な粒子となり何百万、何千万個と規則正しく積み重なっているもので、六方最密充填構造と面心立方最密充填構造の2種類の粒子配列がある。オパールの光の原因は2つあり、一つにはこの2種類の非晶質ケイ酸粒子の配列の一部に不整一な面(積層欠陥)ができ、そこが光を反射するというものである。もう一つの原因は、粒子間の隙間で光が散乱され干渉しあってさまざまな光のスペクトルが出るというものである(砂川・鹿子木, 1971)。

いずれにしろ、非晶質の固相が中心となり、この非晶質一次粒子の配列が規則的(結晶的)であることが特徴で、X線などの短距離(オンGSTローム・オーダー)では不規則な構造であるが(短距離不規則構造)、可視光などの長距離(0.数ミクロン・オーダー)では規則正しい構造(長距離規則構造)を有している。

この様な構造を基にして、合成オパールが開発されている。最初にフランスに合成宝石の工場を持つスイス人のギルソンが、四エチルケイ酸の水溶液の加水分解によりケイ酸の球状粒子を生成させ、遠心分離器で長時間かけてそれを凝集沈殿させる手法を開発している。日本でも数社が合成オパールの製法を開発している。また、最近では同様の手法をセラミックスの精密合成に適用し、ジルコニアやチタニアなどの非晶質球状粒子をゾルゲル法により合成し、セラミックス用微粒子の開発や、易焼結性・緻密質セラミックスの開発などが研究されている。

2.2 MCM41(メソポーラス・クリスタル)

上記のオパールと全く逆の構造と考えられるのが最近合成されたMCM41と呼ばれる一連の均一メソスコピック(20~500オンGSTローム)なサイズの



第1図 MCM41とFSMの製法の違いと生成物の結晶性の違い。MCMは骨格が非晶質であるが、FSMは結晶質といわれている。

細孔を有する結晶である(Kresge, et al., 1992, Davis and Burkett, 1995)。米国のモービルのグループは、界面活性剤の凝集構造を制御し、棒状のミセルを作り、それを六方最密充填状に集合させた構造を利用することを考えた。そのあと、ケイ酸アニオンでミセルを取り囲み、焼成または抽出により界面活性剤を取り除いた後の蜂の巣形態のシリカの壁を高分子の吸着や触媒担体として利用しようとするものである(第1図)。種々の高分子の触媒反応に有効であることが発表され始めている。

この様な物質は、シリカの壁の部分是非晶質様で空間の配列が六方晶様の規則的であり、結晶の外観も六角柱状である。空孔の配列だけが結晶的であるという逆説的な物質であり興味深い。

一方、早稲田大学と豊田中央研究所のグループは、層状ケイ酸塩(カネマイト)の層間に界面活性剤の棒状ミセルを挿入(インターカレート)することにより、上記のMCM41と類似物質を合成することに成功している(Yanagisawa, et al., 1990, 黒田, 1995)。これはFSM(可撓性層状メソポア材料)と呼ばれ、固相部分は元のカネマイトの構造を引き継ぎ、結晶質に近いシリカの四面体結合を有すると言われている。

3. 原子同士は規則的配列をしているが原子団同士は不規則配列をしている物質

3.1 火山ガラス

天然起源の非晶質物質に、火山ガラスがある。文字通り、溶岩が急冷されてガラスとなったものである。オンGSTロームオーダー(短距離)でもミクロンオーダー(長距離)でも不規則な構造を有する代表的なものである。水分を含んでおり、その量により

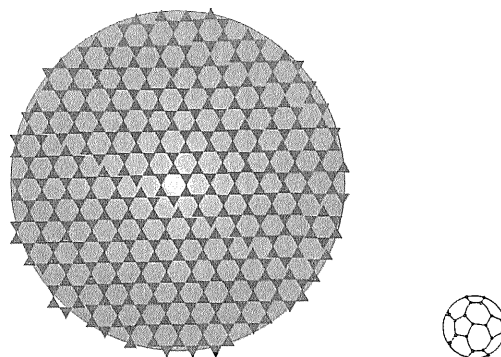
黒曜石(水分1%以下)、真珠岩(水4%以下)、松脂岩(5~10%)などと呼ばれたりしている。1000°C前後に加熱したときに発生する水蒸気により中空球状の粒子ができ、工業製品としてパーライトやシラスバルーンなどと呼ばれ断熱材、ろ過助剤、紙粘土の充填剤などとして広く用いられている。また、数十オングストロームの細孔を有する多孔体(シラスポーラスガラス)が作られている。これは、ホウ素などを添加し熔融後、融点よりやや低い温度で一定時間保持することにより、ホウ素の多い相とシリカの多い相に数十オングストロームオーダーの分相を起こさせ、酸でホウ素の多い相だけを溶出するというものである。

3.2 アロフェン

上記のような火山ガラスの風化物としてアロフェンと呼ばれる非晶質アルミノケイ酸塩が知られている。原子レベルの短距離の規則性はあるが、長距離には不規則な構造で、外殻が AlO_6 の八面体構造、内殻が SiO_4 の四面体構造で構成された直径が50オングストローム前後の中空球状(第2図)の形態をしていると考えられている(Wada, 1980)。

この構造は、最近発見されたサッカーボールカーボンと俗称されるフラレン(球殻状炭素クラスター)(Kroto et al., 1985)と形態が似ているので注目されている。フラレンは直径が7オングストローム前後の中空球状微細粒子で、炭素の五員環と六員環から構成され炭素数が60のものや72のものなど多くの種類が知られている。その名前は、五角形と六角形を組み合わせたドーム状建築の設計者として知られているバックミンスター・フラー(Buckminster Fuller)氏の名前を冠したものである(ついでに、直径10オングストローム前後のチューブ状炭素はバッキー・チューブ[カーボンナノチューブ]とも呼ばれている)。通常の燃焼におけるススの中にも含まれているらしく、液体クロマトグラフィーや質量分析器などの精密分離技術の発達によりその存在が知られるようになったものである。新しい巨大分子として、金属を担持させた高性能触媒や超伝導材料、水素吸蔵材料などに向けた研究も開始されている。

フラレンと比べて、アロフェンは天然物として高純度化が難しくその組成にも幅があり($Si/Al=0.5\sim 1$)、構造も種々のモデルが提唱されている



(A) アロフェンのイメージ図

(B) C60のイメージ図

第2図 アロフェンと C_{60} のイメージ図(スケール及び構造は実際とやや異なる)。

(MacKenzie et al., 1991, 和田, 1993)。天然物質からの高純度化にはフラレンの研究で見られたような高純度化のための分離・抽出技術の様な精製技術の開発が必要ではないかと考えられる。また、構造をもっと詳細に検討し最適の特性を発揮させる様な構造を設計・合成するためには、高分子の研究で見られたような結晶化・配列化の技術の開発も必要であろう。微粒子の配列化技術としては、オパールで述べたような遠心力を用いた沈降法により最密充填化を図る方法と、ラングミュアー・プロジェクト膜法(LB膜法)により液面上に最密配列させた膜を何回も積層させることにより配列化を図る方法(Inukai et al., 1994)が考えられるが、いずれも研究途上であり、アロフェンに適用するにはさらなる研究が必要である。

アロフェンの応用に関しては、もっとも古くから行われてきたのがサツキの培養土としての利用である。保湿性が良いと同時に排水性も良く、この2つの相反する性質を合わせ持つ土はないため、栽培条件の難しいサツキに賞用されている。特に栃木県鹿沼市周辺では風化してアロフェン化した軽石層が発達しており、鹿沼土と称して園芸用に全国に出荷されている。

この水分との親和性が良いという特性のもう一つの応用として、乾燥剤としての利用がある。塩化カルシウムのように潮解性がないため取り扱いも簡単であるし、もともと土の成分であるため廃棄後も問題のない環境親和性物質としてのメリットも合わせ持っている(月村・中沢, 1994)。大手の耐火物メ

ーカーの子会社が、鹿沼軽石層を採掘・処理して乾燥剤として利用販売している。乾燥剤として利用されている他の天然鉱物である、ゼオライト、ベントナトやセピオライトなどと比べても同程度かまたは優れた水分吸着特性を示している。

また、高比表面積で外殻にアルミニウムの八面体層がある極微粒子であることを利用して、生活排水などに多く含まれ、湖の富栄養化など環境に悪影響を与える原因となっているリンの液相吸着剤としても検討されている。表面のアルミニウムの八面体層がリンと反応してリン酸アルミニウム様の化合物として吸着されることを利用するものである。海鳥の糞から回収されるリン資源も有限のものであるから、リンの有効な回収方法を今のうちに確立しておく必要がある。液層吸着としては、そのほか種々の陽イオンや腐植物質などが検討されている。

また、ガス吸着については、公害の原因となる炭化水素類の吸着浄化について検討されている。アロフェンを用いるとかなりの吸着除去効率が得られることがわかっている(高島ほか, 1976)。

そのほか、高比表面積であることを利用した触媒担体や、微粒子であることを利用した焼結しやすい多孔質セラミック原料としての応用などが考えられる。もともと地球表層の土の一種であったので、化学組成や構造的にも廃棄してもなんら問題はなく、環境親和性物質としてのメリットも合わせ持っており、今後のさらなる特性解明と機能開発が期待される。

4. おわりに

鉱物学若手の会のニュースレターの名称が「アモルファス」である。結晶や鉱物になる前の、圧力や温度を加えられる前のまだ定まらない状態を意味している。若手の会にふさわしい名称として提案され用いられている。本稿は、完全なアモルファスよりは、やや結晶側によった物質を紹介したが、その解析の困難性のため構造や物性の十分な解明が行われていないし、従って応用の開発も手探りの状態である。特にアロフェンなどは、環境親和性の材料として研究を更に発展させて、機能の向上や新機能の開発を進めていく必要がある。

謝辞：本稿は、地質調査所国際協力室丸茂克美主任研究官並びに鉱物資源部月村勝宏主任研究官のお勧めに従い執筆したもので、貴重なご討論・ご教示を頂いたお二方に感謝いたします。

文 献

- Davis, M. E. and Burkett S. L. (1995): Towards the rational design and synthesis of microporous and mesoporous silica-containing materials, *ゼオライト*, 12[2], 33-47.
- Inukai, K., Hotta, Y., Taniguchi, M., Tomura, S., and Yamagishi A. (1994): Formation of clay monolayer at an air-water interface, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 959.
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. and Beck, J. B. (1992): Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, **359**, 710-712.
- 黒田一幸(1995): 均一メソ孔を有するメソポーラス物質の合成化学, *ゼオライト*, 12[2], 48-23.
- Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. and Smalley R. E. (1985): C₆₀: Buckminsterfullerene, *Nature*, **318**, 162-163.
- MacKenzie, K. J. D., Bowden, M. E. and Meinhold, R. H. (1991): The structure and thermal transformations of allophanes studied by ²⁹Si and ²⁷Al high resolution solid-state NMR, *Clays Clay Minerals*, 39[4], 337-346.
- 牧島亮男(1995): ガラスとアモルファスと非晶質は何か同じで何が違うか?, *セラミックス*, 30[2], 132-133.
- 砂川一郎・鹿子木昭介(1971): 宝石の話, 出光書店, 1-313.
- 高島広夫・前田武久・堀尾正和・西村幸雄(1976): セラミック吸着材による蒸発炭化水素の除去(第2報)アロフェン吸着材, *名工試報*, **25**, 280-284.
- 月村勝宏・中沢弘基(1994): 地球表層物質の研究, *鉱物学雑誌*, 23[2], 77-80.
- Wada, K. (1980): Allophane and Imogorite, 1051-1087, in J. B. Dixon and S. B. Weed (ed), *Minerals in soil environments*, 2nd ed. SSSA, Madison, WI.
- 和田信一郎(1985): アロフェン, イモゴライトの合成—希薄溶液中でのケイ酸とアルミニウムイオンの反応—, *粘土科学*, 25[2], 53-60.
- 和田信一郎(1993): アロフェンとイモゴライト, *人工粘土*, **20**, 2-29.
- Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K. and Kato, C. (1990): The preparation of alkyltrimethylammonium-kanemite complexes and their conversion to microporous materials, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988-992.

TOMURA Shinji, MIYAWAKI Ritsuro, INUKAI Keijichi and OHASHI Fumihiko (1995): Intermediate materials between crystalline and amorphous —synthesis and applications—

〈受付：1995年10月12日〉