

ゾルーゲル法による多孔材料 —孔を制御し利用する—

中西和樹*

1. はじめに

ゾルーゲル法は様々な細孔特性・機能性を有する多孔性物質を合成するための優れた手法である。層状ケイ酸塩における有機分子の挿入脱離反応の研究¹⁾や大孔径ゼオライトの合成研究²⁾に始まり、メソポーラス物質に関する広大な研究分野が発展した。また、ゲル形成過程に相分離を誘起するような出発組成を用いることで、メソポーラス物質よりも1桁以上大きなマイクロメートル領域に、整ったマクロ孔を有するモノリス状ゲルが得られており、細孔構造制御原理も知られている³⁾。

1931年にKistlerらがケイ酸ナトリウム水溶液から固体濃度の低いシリカゲルを作製し、そこに含まれる液体を高温・高圧の超臨界条件下で除去することにより、乾燥過程で生じる細孔の収縮や破壊を防いで、最初のシリカエアロゲルを得た⁴⁾。その後のゾルーゲル法の発展によって、ケイ素アルコキシドを用いたシリカエアロゲル研究が活発化した。現在得られている典型的なシリカエアロゲルでは、ゲルを構成する10 nm程度のコロイド粒子とその間隙が数十ナノメートルの不定形細孔構造を形成するため、エアロゲル内では可視光のMie散乱が起こらず光透過率が高い。また、作製時に固体濃度を調節することによって細孔容積(気孔率)を制御できる。一般に、超臨界乾燥によって得られた気孔率の高い乾燥ゲルを、特にエアロゲルと呼ぶ。本稿では慣例にしたがい、超臨界乾燥で得た乾燥ゲルをエアロゲル、蒸発乾燥で得られた乾燥ゲルをキセロゲルと呼ぶことにする。

エアロゲルは近年、省エネルギーに貢献しうる

材料として注目を集めている。エアロゲル自身の体積の90%は気体(空気)であるが、細かくかつ入り組んだ細孔中では気体分子は相互に衝突できず、熱伝導にほとんど寄与しない。固相濃度が低いため格子熱伝導も低くなることから、エアロゲルの熱伝導率は固体材料として最も低いと言われる。ところが、高温・高圧の超臨界流体を用いる乾燥過程を要すること、またエアロゲル自身の機械的強度が非常に低いことから、大規模工業生産が難しく、これまでに高性能断熱材として大規模に利用された例は存在しない。エアロゲルの構造に起因する低い強度と、高い透明性および断熱特性は不可分であるため、すべてを満足する多孔体を得ることは極めて難しい。しかしながら、我々は骨格組成を変えることで、上記の構造的特徴を保ったまま機械的強度・光学・断熱特性を大幅に改善することが可能であることを示してきた⁵⁾。

本稿では、メチルトリメトキシシラン(MTMS)から得られるポリメチルシルセスキオキサン組成($\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$, PMSQと略す)による有機-無機ハイブリッドエアロゲルの作製と、その物性についてまず紹介する。PMSQでは常圧乾燥によってもエアロゲルと同等のキセロゲルが得られることが明らかとなった。さらに、MTMSの一部をジメチルジメトキシシラン(DMDMS)で置換することによりPMSQエアロゲルの架橋密度をさらに低下させ、柔軟性の非常に高い「マシュマロゲル」を得ることができた。このマシュマロゲルにおける機械的性質の特異性や、応用の可能性についても述べる。

*京都大学大学院理学研究科化学専攻准教授

2. PMSQ エアロゲルの作製

有機-無機ハイブリッド網目を与える有機トリアルコキシシラン ($R'Si(OR)_3$, R' はアルキル基をはじめとする様々な有機置換基) は、ケイ素原子を中心とした4つの結合のうち1つがシロキサン架橋構造に参加しない有機置換基で構成されている。この3官能性アルコキシシランから得られるネットワークは架橋密度が低く、純シリカ系よりも柔軟な網目構造の形成が期待される。しかしながら、これらのアルコキシシランは疎水性の高い重合体を生成するため極性溶媒から相分離する傾向が高く、均一なモノリス状のゲルは得られにくい⁶⁾。また、環化反応により polyhedral oligosilsesquioxanes (POSS) と呼ばれる安定なかご型化合物などを生成する傾向も高く、架橋構造が3次的に発達しにくい。

MTMS からの透明なモノリス状ゲルは、反応溶液の pH を適切に制御し、界面活性剤を共存させることによって得られた⁷⁾。この方法では、図1に示したように、界面活性剤および尿素を含む弱酸性の酢酸水溶液中、室温で MTMS の加水分解を行い、その後 60°C 程度に升温することで尿素を加水分解させて溶液の pH を徐々に弱塩基性にする。この間に、加水分解された MTMS の重縮合反応が促進され均一な3次元網目構造を形成する。すなわち、比較的均等に加水分解が進行するが縮合反応の起こりにくい弱酸性条件から、重縮合反応によるランダム架橋が効果的に促進される塩基性条件へスムーズに移行することで環化反応を抑制できることがこの手法の利点である。界

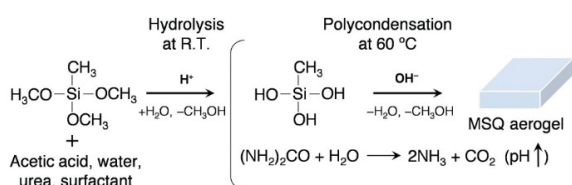


図1 尿素を用いた酸-塩基ワンポット2段階反応による PMSQ エアロゲルの作製例。適切な界面活性剤の存在下、弱酸条件で加水分解された MTMS は、続く尿素的加水分解による pH 上昇に伴い重縮合が促進され、透明で均一な湿潤ゲルを得ることができる。

面活性剤は相分離抑制の役割を担い、これを用いない場合はゲル化途中に可視光波長領域に及ぶスケールの分相構造が発達するため、透明なゲルにはならない。

3. 得られた PMSQ エアロゲルの構造・物性

用いた界面活性剤の種類によりエアロゲルの外観は異なり、カチオン性界面活性剤である臭化 *n*-ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAB) または同塩化物 (CTAC) を用いた系では、透明度の高いゲルが得られたのに対し、非イオン性のトリブロックコポリマー界面活性剤である F127 を用いた系では半透明のゲルが得られた。密度も F127-1 がやや高く、気孔率が低いことが分かったが、主にこれはエージング中や乾燥中における収縮挙動の違いによるものである。CTAB/CTAC 系ではエージング中に収縮せず、乾燥時における収縮もわずか (線形収縮は 1-2% 程度) であるが、F127 系ではより大きく収縮する (7-8% 程度)。CTAB/CTAC と、重縮合条件で負の電荷を有する MSQ 重合体との相互作用は、静電的ではなく疎水性相互作用に基づくものが支配的である。この弱い相互作用によって重合体表面は親水化され、重縮合があまり阻害されことなく残存シラノール (Si-OH) 基の少ないゲルが生成する。CTAB/CTAC と複合した重合体間には静電的斥力がはたらかし、収縮が抑制されている。

図2には、F127-1 と CTAB-1 の電子顕微鏡像を示す。F127-1 の方が構造単位が粗く、100 nm を超える大きな細孔も散見されるため、F127-1 の光透過率が低いことが Mie 散乱の増加によるものであることがわかる。また、骨格構造自体も、

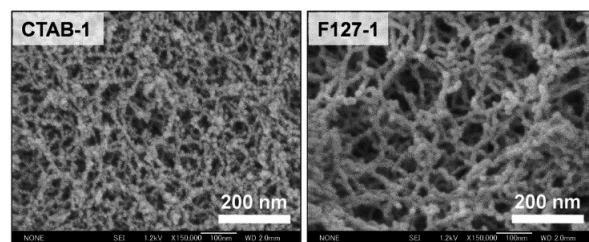


図2 PMSQ エアロゲル試料 CTAB-1 と F127-1 における微細構造 (界面活性剤による違い)。

F127-1では直径15 nm程度の粒子が繊維状の骨格を形成しているのに対し、CTAB-1では、約11 nmのやや小さい粒子が数珠状に連結しており、粒子どうしの密着度は低い。このことはあとで説明するようにゲルの機械的強度に影響を与える。また、これらのPMSQエアロゲルの熱的性質をTG-DTAにより調べたところ、空气中300℃以上でメチル基の燃焼に伴う重量減少と発熱ピークが観察された。この反応は400-500℃で顕著に進み、500℃以上では変化が見られずシリカ残渣のみが得られた。界面活性剤の分解温度は150-200℃程度であり、この温度域に重量減少は見られなかったことから、溶媒交換・超臨界乾燥後のエアロゲル中には界面活性剤は残存していないことが併せて確認できた。

4. PMSQ エアロゲルの機械的特性と常圧乾燥の可能性

出発組成を最適化したPMSQエアロゲル試料においては、図3に示したような80%もの大圧縮変形と、ほぼ完全な変形回復（いわゆるスプリングバック現象）が確認された。圧縮変形とスプリングバックが可能であるということは、溶媒蒸発過程における圧縮応力に対しても同様に変形・回復し、超臨界乾燥で得られたエアロゲルと同等の性状を示すキセロゲルが得られる可能性がある。実際に、最適化した出発組成・条件においてゲルを作製し、アルコール溶媒で洗浄したあと低表面張力溶媒（たとえばヘキサン）に置換し、ゆっくりと蒸発させて乾燥させることにより、超臨界乾燥によって得られたエアロゲルとほぼ同等の物性

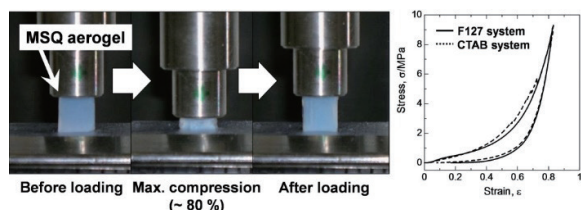


図3 (左) 最適化した条件で作製したPMSQエアロゲルの圧縮試験における完全なスプリングバック現象および(右) 応力-ひずみ曲線。

(密度、気孔率、可視光透過率など)を有するキセロゲルが得られた。さらに乾燥プロセスを最適化することにより300 mm四方・厚さ10 mmもの巨大なエアロゲル状キセロゲルも再現性良く得られている。

5. 断熱材としての応用に向けて

物質における熱の伝達は、熱伝導、対流、放射の3要素から成る。このうち、媒体の対流は細孔径の極めて小さいエアロゲルにおいては無視でき、熱伝達を実質的に支配するのは固体および気体における熱伝導と放射である。放射の影響は定温では物質固有である。また、固体における熱伝導も物質の種類と密度により影響を受けるが、同様に一定として扱えば、全体の熱伝導率はエアロゲル中に含まれる気体による熱伝導に強く依存することが分かる。エアロゲルの典型的な細孔サイズである30 nmでは、気体による熱伝導は常圧でも自由気体の20%以下である。

図4には常圧乾燥により作製したPMSQキセロゲルと一般的なシリカエアロゲルにおける熱伝導率の圧力依存性(実測値)を、窒素ガスと比較して示した。我々の作製したPMSQキセロゲルはシリカエアロゲルと同等の断熱性能を有し、大気圧や1/10減圧程度の条件でも1-10 Pa程度の比較的高い真空状態と同等の断熱性能が得られる

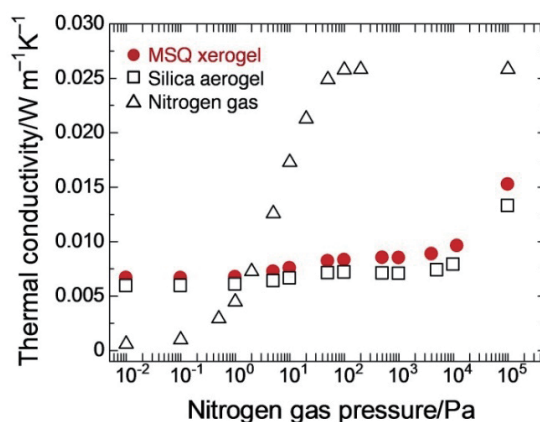


図4 保護熱板(GHP)法により測定したPMSQキセロゲル、シリカエアロゲルおよび窒素ガス(単純真空)における熱伝導率の圧力依存性。

ことが分かる。真空ペアガラスなどの減圧層に依存する断熱部材において、安定した低熱伝導度を実現するためには1 Pa以下の高い真空度を維持する必要がある。大気圧付近で高度な断熱が可能なエアロゲル・キセロゲルは、真空保持構造や真空度保守の簡略化の点で非常に大きなメリットがあり、常圧乾燥を組み込んだPMSQキセロゲルの低コスト・高効率な製造プロセスの開発が待たれる。

6. マッシュマロ状多孔性柔軟ゲルへの展開

純PMSQ組成エアロゲルのさらなる柔軟化を目論んで、1次元ポリシロキサン鎖を導入し、架橋密度をさらに低下させることによる柔軟性の向上を試みた。極性溶媒系で直接反応させるために2官能性アルコキシシランであるDMDMSを用いてMTMSとの共重合を行った。このような2官能性のアルコキシシランは環状四量体(D4)を形成する傾向が非常に高く、通常のゾル-ゲル法で用いられる温和な条件下では架橋構造に組み込まれ難い。DMDMSモル比を増大させるに従い、ネットワークの連結性が低下し疎水性も増大するため極性溶媒からの相分離傾向が急激に高まり、細孔構造サイズはマイクロメートル領域に達した。このため可視光透過性は失われるが、高い気孔率を保ったまま折り曲げ可能な柔軟エアロゲルを得ることができた⁸⁾。また、DMDMS/MTMS比を変化させた試料における一軸圧縮試験から、50%圧縮に要する応力は数kPa程度、80%圧縮時に要する応力は50 kPa程度まで低下することが分かり、MTMSのみから作製したPMSQエアロゲルと比べて1/100程度であった。すなわち、極めて小さな応力に対して可逆的に大変形可能な「マッシュマロ状」の柔らかい多孔体が得られた。また、DMDMS/MTMSモル比が約0.50以上では、スポンジのように液体を繰り返し吸収・搾り出すことが可能であり、簡便な操作で常圧乾燥も可能であった。

得られたマッシュマロゲルは、前述したように透

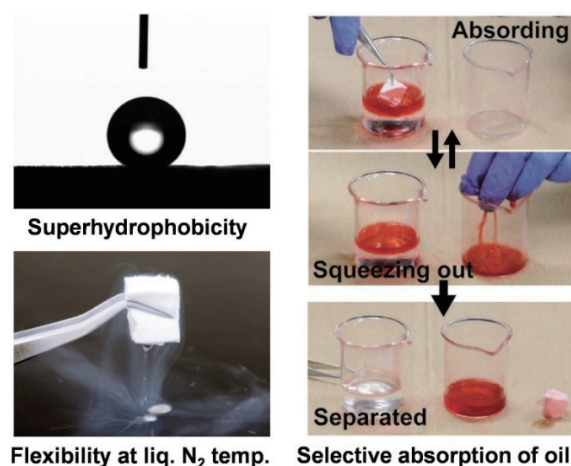


図5 マッシュマロゲルの機能性。シリコーン類似の化学構造と表面の凹凸により超撥水性を示し（左上）、水と油（Oil Red Oで着色したヘキサン）の迅速分離が可能（中央）。また、液体窒素温度においても柔軟性を示す（左下）。

明性は失われるが、PMSQよりもメチル基密度が高いため疎水性が高く超撥水性を示す（図5左上）。また、有機高分子よりも耐熱性や耐溶媒性に優れるため、幅広い応用が可能であると期待される⁹⁾。たとえば、高い疎水性を利用することで、水と油の混合物から油のみを選択的に吸収し、その後搾り出して迅速・簡便に回収することができる（図5中央）。濃縮・精製といった分析化学における様々な前処理用途にも利用が可能である。

7. おわりに

月例卓話322において紹介した、シリカ・シロキサンを主成分とする、無機および有機無機ハイブリッド多孔材料についての講演から、最近の研究成果である有機シロキサン系低密度多孔材料の話題を紹介した。同様の手法で作製されるシリカ多孔体はHPLC分離媒体として既に実用化されており¹⁰⁾、多孔構造の精密な制御が材料の機能を飛躍的に高める良い実例となっている。分析科学・海洋化学に関わる読者各位の研究の参考になれば幸いである。

注

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 988-992

- (1990).
- 2) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **359**, 710–712 (1992).
 - 3) K. Nakanishi, *J. Porous Mater.* **4**, 67–112 (1997).
 - 4) S. S. Kistler, *Nature* **127**, 741 (1931).
 - 5) K. Kanamori, K. Nakanishi, *Chem. Soc. Rev.* **40**, 754–770 (2010).
 - 6) D. A. Loy, B. M. Baugher, C. R. Baugher, D. A. Schneider, K. Rahimian, *Chem. Mater.* **12**, 3624–3632 (2000).
 - 7) K. Kanamori, M. Aizawa, K. Nakanishi, T. Hanada, *Adv. Mater.* **19**, 1589–1593 (2007).
 - 8) G. Hayase, K. Kanamori, K. Nakanishi, *J. Mater. Chem.* **21**, 17077–17079 (2011).
 - 9) G. Hayase, K. Kanamori, M. Fukuchi, H. Kaji, K. Nakanishi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **52**, 1986–1989 (2013).
 - 10) K. Nakanishi, N. Tanaka, *Acc. Chem. Res.*, **40** (9), 863–873 (2007).