

日本ゾルーゲル学会第 11 回討論会参加報告

関西大学大学院 理工学研究科 総合理工学専攻

小 田 進 也

Report on the 11 th Symposium of the Japanese Sol-Gel Society

Shinya Oda

Graduate School of Science and Engineering, Kansai University

2013 年 8 月 1 日 (木) ~2 日 (金), 日本ゾルーゲル学会主催「第 11 回討論会」が, 広島大学東広島キャンパスにて開催され, 188 名の方々が参加された。

今年のプログラムも例年通り入門セミナーから始まり, 4 件の総合講演と 3 件の製品企業化の経緯の計 8 件の口頭発表と, 一般講演として今年は 70 件のポスター発表が行われた。本稿では口頭発表の 8 件について簡単に紹介させていただく。

・入門セミナー「ゾルーゲル法による反応制御と機能創出」高橋雅英 (大阪府立大学)

入門セミナーではゾルーゲル法の基礎として, 第一にゾルがゲルに至るまでの反応過程を丁寧に説明された。ゾルーゲル反応過程は加水分解反応と重縮合反応の 2 つが同時に進行するため系全体の反応は複雑に進み, そしてそれぞれの反応が溶液の pH によって大きく異なることは良く知られている。セミナーでは高橋らの研究の結果と合わせてこの複雑な系全体の反応過程を追跡したことについて報告された。第二

に分子構造が物性に与える効果について説明された。分子が特定の粘度になる温度を分子の架橋度と分子量の 2 つのパラメータを用いて実験式として表すことができることを報告された。最後にこの複雑なゾルーゲル反応をどこまで制御できるかを報告された。酸・塩基反応を利用することで交互共重合体を合成できることを説明され, 使用する元素の組み合わせで可逆ホログラフィックメモリーやプロトン伝導体などとして応用できることを報告された。

・総合講演「メソポーラスシリカをベースとしたナノ複合構造の設計と触媒・光触媒作用」犬丸啓 (広島大学)

メソポーラス材料の機能化には①メソポーラス物質の壁を, 機能を持つ物質で構成する, ②機能を持つ化学種を細孔内に導入する, という 2 種類の方法が取られてきた。犬丸らは②のアプローチに加えて, 「ナノ材料」の持ち味を生かした 2 つの視点, すなわち, (A) ナノ空間中にナノメートルレベルで制御した「部品」を「配置」すること及び, (B) 配置した「部品」同士に役割分担させ, それらを協力させることが高度な機能を作り出すことに有効であると考えられた。講演では化学種 (ナノ材料) として有機物と無機物を用いて機能化した複合材料

「有機修飾メソポーラスシリカ疎水ナノ空間にヘテロポリ酸を固定化した高活性水中固体酸触媒」及び異なる種類の無機物を用いて機能化した複合材料「メソポーラスシリカ-TiO₂ 粒子複合体の合成と分子選択的光触媒」について報告された。

・総合講演「有機-無機複合体を用いた生体組織足場材料の創製」城崎由紀(九州工業大学)

再生医学や組織工学の発展は優れた足場材料を要求している。足場材料を軟組織へ応用するためには柔軟で生体活性を有すること、生体内で徐々に生体組織と置き換わること、将来的には完全に分解することが望ましい。城崎らは天然高分子のひとつであるキトサンに着目し、キトサン-シリケート系複合材料を作製した。膜上でヒト骨芽細胞様細胞を培養すると、良好な接着・増殖を示すだけでなく、ヒト骨髄由来細胞においても良好な接着・増殖を示し、骨再生に必須である高い石灰化能も発現した。また、凍結乾燥法を用いて作製した多孔質キトサン-シリケート複合体は気孔率 90% と高く、担体の体積をほとんど変えることなく水を担体内に吸収・保持できた。さらに、カルシウムを添加した多孔体は、多孔質体内壁が完全にアパタイト化層で覆われ、骨組織との適合性に優れていた。講演は作製したキトサン-シリケート系複合材料が組織工学的足場材料として応用が期待される発表であった。

・総合講演「架橋型前駆体を用いたゾル-ゲル反応による有機-無機ハイブリッド材料の作製」菅原義之(早稲田大学)

有機-無機ハイブリッド材料において、無機材料と有機材料の界面は重要であり、その視点から水素結合やイオン結合などの弱い結合の界面を持つ Class-I ハイブリッド材料と共有結合の界面を持つ Class-II ハイブリッド材料に分類される。講演では架橋型前駆体を用いた Class-II ハイブリッドについて報告された。ケ

イ素系架橋型前駆体[(R'O)₃SiRSi(OR')₃]において架橋部 R にフェニレン基を有する化合物は、多孔体作製など様々な研究に用いられている。菅原らは酸性条件下における[(EtO)₃SiC₆H₄Si(OEt)₃]の初期加水分解過程について²⁹Si NMR を用いて検討を行った。その結果、一方のトリエトキシシリル基[-Si(OEt)₃]が優先的に加水分解されることが明らかとなった。最後にケイ素系架橋ポリシルセスキオキサン材料はこれまでの研究により多くの合成アプローチが知られており、今後の応用展開が期待される発表であった。

・総合講演「JSR でのゾル-ゲル材料開発」山田欣司(JSR 株式会社)

JSR では 1980 年代初頭からゾル-ゲル法を用いた材料開発を行っており、現在では多分野で製品展開を行っている。講演ではこれまでの製品開発事例について紹介された。アルコキシシリル基を有するポリアクリラートを有機高分子とし、メチルトリメトキシシランなどのアルコキシドをグラフト化させることで有機-無機ハイブリッドコート材を作製し、この材料は傷や汚れに強く 20 年以上の耐候性を有していた。この材料は実際に量産され、塗料として使用されている。他にも、シリカ系低誘電絶縁膜、強誘電体メモリー用材料、キャパシター用材料の開発について紹介があり、これらはコスト面、需要、プロセス上の課題などの原因により実用化には至らなかった。最後に山田は製品化にあたり需要に対してスピーディに対応して良いものを作れなければ、製品として売ることができないという内容で締めくくられ、製品開発の厳しさを感じさせる講演であった。

・製品企業化の経緯「自動車用熱線カットガラスの開発」神谷和孝(日本板硝子株式会社)

日本板硝子では建築用、自動車用、太陽電池用など幅広い製品を求められる特性を得るために適した製法(物理的成膜法、化学的成膜法)

により成膜する。講演は自動車用窓ガラスについての報告であった。ゾル-ゲルコーティングは①曲がったガラスへの塗布が可能、②有機-無機ハイブリッドコーティングが可能、③表面形状の制御技術として有用である点から自動車用窓ガラスへ機能性を付与するための技術として多用されている。講演では主に①熱線カット膜、②紫外線カット膜について紹介された。最後に有機-無機ハイブリッド厚膜化コーティング技術において、実用的観点での大きな問題であった、厚膜化と耐擦傷性の向上を同時に克服できたことにより建築用、自動車用窓ガラスへの機能性膜のコーティング技術が広がりを見せているという内容で締めくくられた。

・製品企業化の経緯「ゾル-ゲル反応によるナノシリカ粒子の合成」杉田真一（扶桑化学工業株式会社）

講演はナノシリカ、その中でも高純度コロイダルシリカについての報告であった。ナノシリカの作製はイオン交換法、ゾル-ゲル法や四塩化珪素の燃焼により作製されるヒュームドシリカが知られている。ゾル-ゲル法で作製されるコロイダルシリカは高純度で、小粒径から大粒径まで比較的容易に製造可能である。ストーバーらによって作製された球状単分散コロイダルシリカを起源とし、溶液 pH、温度、熟成時間等を調整することで各種粒径、形状のコロイダルシリカが得られる。例えば、扶桑化学では、一次粒径 6-200 nm と幅広い範囲と、真球

型、まゆ型、会合型の粒子形状のコロイダルシリカを合成した。これら、高純度コロイダルシリカはイオン性不純物が極端に少ないため、半導体向けの研磨剤に使われており、半導体加工の微細化に伴い使用場面が増加している。

・製品企業化の経緯「セラミックス水素分離膜の開発」宮嶋圭太（株式会社ノリタケカンパニーリミテド）

セラミックス水素分離膜は、①（貴金属膜と比べ）低原料コスト、②幅広い温度で分離が可能、③高い化学的安定性、④細孔制御性が要求されている。ノリタケカンパニーリミテドは Al_2O_3 からなる支持体、中間層、非晶質 SiO_2 からなる分離層から構成される水素分離膜を作製し、その特性について報告された。支持体の細孔径は 700 nm、気孔率が 35-40% ありその上層である中間層は細孔径 70 nm の α -アルミナ層と細孔径 4 nm の γ -アルミナ層の 2 層からなる。中間層である γ -アルミナ層の存在が高い水素透過性と水素選択性を示した。さらに、対向拡散 CVD 法（基材の両側より 2 種類の反応ガスを供給する CVD 法）によって、大きい細孔に優先的に製膜を行い、欠陥が減少するため、高い水素分離能を発現できた。また、CVD 時の原料を適切に使用することで、水素の透過率や選択性を制御でき、高温や低温での分離に適した水素分離膜の作製も可能であることが報告された。