

有機－無機ハイブリッドエアロゲルとキセロゲル

京都大学大学院 理学研究科

金森 主祥

Organic-inorganic hybrid aerogels and xerogels

Kazuoyoshi Kanamori

Graduate School of Science, Kyoto University

1. シリカエアロゲルとその機械的特性の向上

エアロゲルは一般的に、ゾル－ゲル法に代表される液相法での湿潤ゲル形成と超臨界乾燥を利用して得られる、低密度・高気孔率の多孔体を指す。代表的なエアロゲルであるシリカエアロゲルは、数十ナノメートルの微細な細孔構造と90%以上に達する高い気孔率を併せもち、可視光領域において高い透明性を示すユニークな多孔体である¹⁻³⁾。湿潤ゲルの乾燥法として一般的な、溶媒の気－液変化（蒸発）による乾燥プロセスでは、乾燥体が溶媒の表面張力に起因する圧縮変形を受けることで非可逆収縮や微細構造の破壊が起りやすいのに対し、表面張力が無視できる超臨界流体を用いた乾燥を行うことで、細孔が多く残存した低密度多孔質固体が

得られる。メソスケールで均一な細孔構造をもつエアロゲルは、固体としては最も低い熱伝導性を示すことから、高性能断熱材としての応用が期待されている⁴⁾。しかしながら、ネットワークの柔軟性が低いシリカエアロゲルでは、圧縮や曲げなどの変形に対する強度が極めて低く、生産性やハンドリング性の向上が課題である。生産性向上のためには、高圧の超臨界流体を用いない乾燥法の確立が特に重要な課題であるが、そのためにもゲル自身の機械的特性を向上させることが必要である。

ゲルの機械的特性を向上させる有望な手法として有機－無機ハイブリッド化が広く検討されており、細孔骨格表面を有機高分子で被覆する手法⁵⁾などが考案されている。しかしながら、ゲスト分子による骨格の被覆は常にバルク密度の増大と細孔構造の粗大化、すなわち断熱性能と光透過性の低下をもたらし、エアロゲルの特徴的な物性を維持したまま機械的特性を向上させることは極めて困難であった。

筆者らは、有機－無機ハイブリッド網目を与

〒606-8502 京都市左京区北白川追分町
TEL 075-753-7673
FAX 075-753-7673
E-mail: kanamori@kuchem.kyoto-u.ac.jp

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)に着目し, 有機修飾ポリシロキサンネットワークに基づく高強度エアロゲルの開発を行ってきた。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 (PMSQ, $CH_3SiO_{1.5}$) ネットワークに基づく高強度エアロゲル開発と, 常圧乾燥法を用いたキセロゲルの作製, さらに他の有機ポリシロキサン系への展開について概説する。

2. PMSQ エアロゲルとキセロゲル

シロキサン架橋の各ケイ素原子上にメチル基を有する PMSQ ネットワークは, シリカに比べて架橋密度が低く, メチル基同士の反発相互作用も期待されることから, 圧縮応力に対して柔軟性・可逆変形性が高くなることを見込まれる。しかしながら, MTMS のような 3 官能性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と, 環化反応により polyhedral oligosilsesquioxanes (POSS) と呼ばれる安定なかご型化合物⁶⁾を生

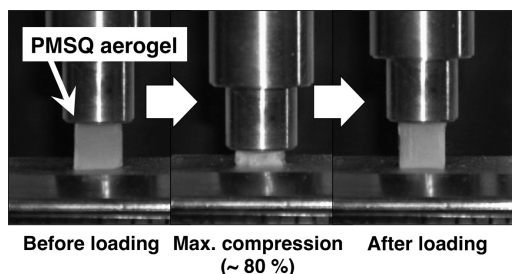


図1 最適化された条件で作製した PMSQ エアロゲルの, 一軸圧縮試験における可逆変形性。

成する傾向が高く, 架橋構造が 3 次元的に発達しにくい。筆者らは, 反応溶液の pH を適切に制御することで MTMS から 3 次元的な架橋構造を発達させ, さらに界面活性剤の共存下で相分離を抑制することで透明なモノリス状エアロゲルが得られることを見出した⁷⁾。界面活性剤として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) や同塩化物 (CTAC)⁸⁾, または非イオン性のトリブロックコポリマー界面活性剤⁹⁾を用いることで光透過性の高いエアロゲルが得られることが分かった。

このようにして得られた PMSQ エアロゲルは, 圧縮変形に対する強度がシリカエアロゲルと比べて大きく改善された。出発組成を最適化した試料においては, 図1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) を示すことが分かった。このような可逆圧縮変形性は, 湿潤ゲルの溶媒蒸発過程における圧縮変形に対しても同様に変形・回復し, 超臨界乾燥で得られる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ことを示している。実際に, 最適化した出発組成・条件において湿潤ゲルを作製し, ヘキサンなどの低表面張力溶媒に置換したあとでゆっくりと蒸発させることにより, 図2左に示したようなエアロゲルとほぼ同等の物性 (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大型のキセロゲルも再現性良く得られている (図2右, 写真は

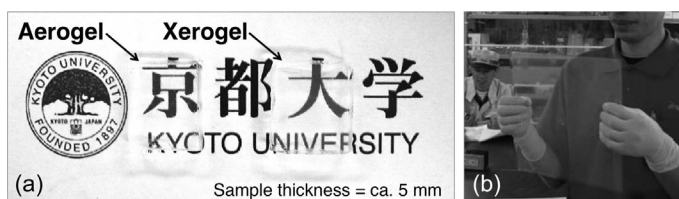


図2 (a) 超臨界乾燥により得られた PMSQ エアロゲルと, 常圧乾燥により得られたキセロゲルの比較。(b) 250 mm 角, 10 mm 厚サイズの大形 PMSQ キセロゲル。

250 mm 角サイズ)。これらのエアロゲル・キセロゲルの熱伝導率はシリカエアロゲルと同等(常温・常圧で $13-15 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) であり、高性能断熱材としての応用が期待できる。

3. PMSQ からの展開

PMSQ エアロゲル・キセロゲルでは、圧縮変形に対する高強度化が達成できたものの、曲げなど別の変形モードに対する強度は未だ十分とはいえない。PMSQ エアロゲルの機械的特性をさらに向上させることを目的として、繊維状物質との複合化および2官能性アルコキシシランの導入を行った。前者の例では、PMSQ ゲル中の骨格と同程度の太さを有するナノファイバー物質として、セルロースナノファイバー(CNF)の分散液(0.18 wt%)をゲル合成用溶媒として用いることで、PMSQ ゲルとの複合化を試みた¹⁰⁾。得られたPMSQ-CNF エアロゲルの微細構造観察から、CNFは顕著な凝集を引き起こすことなく分散している様子が確認され、 0.02 g cm^{-3} 程度の低密度エアロゲルはCNFの補強効果によりある程度の曲げ柔軟性を示すことが分かった(図3(a))。出発組成における分散液の割合を減らし密度を増大させるにつれ機械的特性はPMSQ 単独ゲルに近づくものの、常温・常圧における熱伝導率はCNFによる影響をほとんど受けずに低い値を示し、この方法の有効性を示唆している。

また後者の例では、ネットワークの架橋密度を低下させるジメチルジメトキシシラン(DMDMS)などを導入することで柔軟性が向上し、さらに自在な曲げ変形が可能なエアロゲ

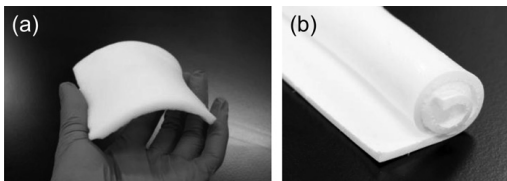


図3 (a)曲げ柔軟性を示すPMSQ-CNF コンポジットエアロゲル、(b)MTMSとDMDMSとの共重合により得られた「マシュマロ状」ゲル。

ル・キセロゲルが得られ、その外観からマシュマロ状ゲルと名付けた(図3(b))¹¹⁾。ネットワークの疎水性が高まるためマイクロメートルスケールの相分離構造が発達し、可視光透過性が低下し熱伝導率はやや上昇するものの、高い疎水性を利用した水-油分離材などとしての利用が期待でき、また、液体窒素温度程度の低温においても柔軟性を示すため、低温条件下での断熱や防振に利用できる可能性がある¹²⁾。さらに、表面処理を施すことで撥油性などの特性を付与することが可能である¹³⁾。

4. 有機架橋ポリシルセスキオキサン系への展開

PMSQの柔軟性を向上させる別の方法として、シロキサン結合の代わりに有機架橋部位を導入する手法が考えられる。前駆体中に有機架橋部位が存在する有機架橋アルコキシシランとして、1,6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン(BTMH)を用いたエアロゲルの合成を試みたところ、*N,N*-ジメチルホルムアミド溶媒中、塩基性触媒の存在下で透明なエアロゲルが得られることが分かった(図4(a))¹⁴⁾。細孔表面に残存するシラノール基を低減するために疎水化処理を行った試料に対し常圧乾燥を行ったところ、低密度のキセロゲルが得られることも見出した。疎水化を施した試料では特に、曲げ変形に対する強度と柔軟性が向上し、3点曲げ試験においてシリカエアロゲルの3倍以上の曲げ強度を示し、PMSQと同等以上の柔軟性を示す可能性が示唆された。

さらに、ゲル形成後に有機架橋部位を導入する方法としてビニルトリメトキシシラン(VTMS)から得られるネットワーク中でラジカル処理を行うことで、ビニル基が伸長することを見出した(図4(b))¹⁵⁾。低分子量の界面活性剤を溶媒とし、適切なpH制御を行った結果、ポリビニルシルセスキオキサン(PVSQ)に基づく透明エアロゲルが得られることが分かった。PVSQ 湿潤ゲルに対してラジカル開始剤

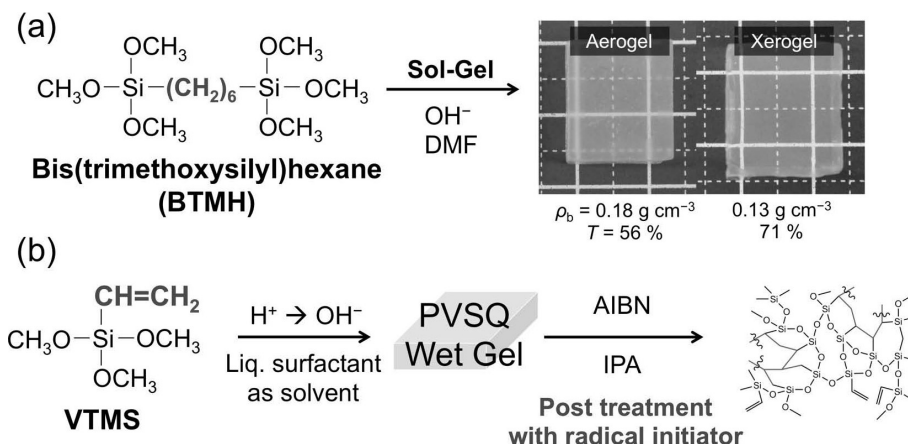


図4 (a)BTMHから得られるヘキシレン架橋ポリシルセスキオキサンエアロゲルとキシロゲル、(b)PVSQネットワークのラジカル処理による炭化水素鎖の伸長。このプロセスを利用した透明キシロゲルの作製が可能である。

である2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) による処理を行ったところ、ビニル基の重合反応により固体ネットワーク内で炭化水素鎖が伸長し、ゲルの可逆圧縮変形性が向上した。その結果、常圧乾燥によりエアロゲル状のキシロゲルを得ることが可能となった。出発物質が3官能性のアルコキシシランであり、ネットワーク中に残存するシラノール基が少ないため疎水化処理が不要であり、BTMH系と同様に有機架橋部位の導入により曲げ変形性も向上することが期待できる。

5. まとめ

1931年に最初にエアロゲルを報告¹⁶⁾したKistlerらはエアロゲルの低熱伝導性について早くから認識しており、その後現在にいたるまでエアロゲルを高性能断熱材として用いる試みは多くなされてきた。現代社会において、あらゆるプロセス・設備・機器における省エネルギー化は重要度を増し続け、より高性能な断熱材を用いた高度な断熱システムの構築・開発は世界的にも最重要課題のひとつである。本稿で紹介したエアロゲル・キシロゲルにおける高強度化の取り組みが、その一助となるように研究を続けていきたい。

参考文献

- 1) N. Hüsing, U. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37, 22-45 (1998).
- 2) A. C. Pierre, G. M. Pajonk, *Chem. Rev.* 102, 4243-4265 (2002).
- 3) K. Kanamori, *Adv. Porous Mater.* 1, 147-163 (2013).
- 4) M. Koebel, A. Rigacci, P. Achard, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 63, 315-339 (2012).
- 5) N. Leventis, C. Sotiriou-Leventis, G. Zhang, A.-M. M. Rawashdeh, *Nano Lett.* 2, 957-960 (2002).
- 6) D. B. Cordes, P. D. Lickiss, F. Rataboul, *Chem. Rev.* 110, 2081-2173 (2010).
- 7) K. Kanamori, M. Aizawa, K. Nakanishi, T. Hanada, *Adv. Mater.* 19, 1589-1593 (2007).
- 8) G. Hayase, K. Kanamori, K. Nakanishi, *Micro-porous Mesoporous Mater.* 158, 247-252 (2012).
- 9) M. Kurahashi, K. Kanamori, K. Takeda, H. Kaji, K. Nakanishi, *RSC Adv.* 2, 7166-7173 (2012).
- 10) G. Hayase, K. Kanamori, K. Abe, H. Yano, A. Maeno, H. Kaji, K. Nakanishi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 9466-9471 (2014).
- 11) G. Hayase, K. Kanamori, K. Nakanishi, *J. Mater. Chem.* 21, 17077-17079 (2011).
- 12) G. Hayase, K. Kanamori, M. Fukuchi, H. Kaji, K. Nakanishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 1986-1989 (2013).
- 13) G. Hayase, K. Kanamori, G. Hasegawa, A. Maeno, H. Kaji, K. Nakanishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 10788-10791 (2013).
- 14) Y. Aoki, T. Shimizu, K. Kanamori, A. Maeno,

- H. Kaji, K. Nakanishi, submitted.
- 15) T. Shimizu, K. Kanamori, C. Doherty, P. Falcaro, A. Maeno, H. Kaji, K. Nakanishi, manuscript in preparation.
 - 16) S. S. Kistler, *Nature* 127, 741 (1931).

謝辞

本稿は、會澤守氏（現ティエムファクトリ株式会社）、中西和樹氏（京都大学大学院理学研

究科・准教授）および早瀬元氏（現東北大学学際科学フロンティア研究所・助教）らとの共同研究成果をまとめたものである。また、先端的低炭素化技術開発（ALCA, 科学技術振興機構）やグローバル COE プログラム、科学研究費補助金（文部科学省, 日本学術振興会）より資金的な補助を受けたので、ここに感謝申し上げます。