

平成 30 年 3 月 26 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17909

研究課題名(和文)モノリス型柔軟マクロ多孔体の細孔・表面物性制御と応用

研究課題名(英文)Structural control of flexible macroporous monoliths and their applications

研究代表者

早瀬 元 (Hayase, Gen)

東北大学・学際科学フロンティア研究所・助教

研究者番号：70750454

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：微細構造の幅広い制御を目的として、さまざまな出発組成を用いた多孔体作製を幅広い条件で試みた。特にベーマイトナノファイバーを核・シルセスキオキサンを殻としたコア・シェル型構造をもつモノリス型多孔体の作製に注力し、簡易な反応で柔軟な力学特性をもつ構造体が得られることがわかった。この材料は今後、特殊用途における断熱材や樹脂との複合化による軽量材料のベースに用いることができると考えられる。また、この研究に用いたベーマイトナノファイバーを利用して、新しい超低密度透明多孔体の作製に成功した。本研究で得られた成果は未来の複合材料開発に繋がることが期待できる。

研究成果の概要(英文)：For the purpose of broad control of microstructure, we tried to prepare porous macroporous with starting compositions under various conditions. In particular, we focused on the fabrication of boehmite nanofiber-silsesquioxane "core-shell" porous monoliths. This material can be expected to be applied to heat insulating materials under special conditions and light weight composite materials with resins. In addition, we succeeded in fabricating a ultralow-density transparent porous materials by using boehmite nanofibers via a new process. These results can be expected to lead to the future development of composite materials.

研究分野：無機材料化学

キーワード：材料化学 無機化学 ゾル ゲル 多孔体 シリコーン ナノファイバー 力学特性 エアロゲル

1. 研究開始当初の背景

セラミックス、カーボン、植物などに由来する天然物、有機ポリマーなどから成るモノリス型多孔性材料はさまざまな形で利用されてきた。断熱材、吸音材、緩衝材など古くから知られた用途の他、現代では触媒担体、電池電極、分離媒体などに産業応用されている。粉体や薄膜と異なり3次元的な構造体であることから、空間・表面の両方が利用可能という特徴をもつ。

モノリス型多孔体をもつ内部空間の応用としては、細孔や界面の相互作用を利用した液体またはガス分離媒体、内部に機能性材料を分散させる複合化が考えられている。また、切断面の物性にも特徴がある。スピノーダル分解型相分離を利用したゾルーゲル法を用いて作製されたモノリス型マクロ多孔体は、数リットルの規模での作製においても均質なマクロ骨格とマクロ孔を有する構造が得られ、任意の切断面で同様の化学特性や表面形状が得られる。このような多孔体由来の凹凸構造は単純な柱状ではなく、撥液に効果的なリエントラント構造やオーバーハング構造が得られやすいことから、単純な粉体や薄膜にはないメリットがある。薄膜形成は摩耗や剥離が問題となるが、モノリス型では表面を削り取ることで同様の構造を繰り返し取り出すことが可能である。

本研究課題では主にシルセスキオキサンやシリコン組成をもつモノリス型マクロ多孔体を扱った。モノリス型の材料は単純な「塊」としての利用のみならず、厚みを減らす・破碎するなどの手法により薄膜や粉体といった微細形状への技術転用も容易である。さまざまな化学組成・形態でモノリス型多孔体を作製する方法が確立されればことで、科学・産業応用両面によい影響をもたらすと考えられる。

2. 研究の目的

以下に挙げる4点を当初の目的として研究を遂行した。

(1) 微細構造のより広範な制御

スピノーダル分解型相分離を利用した多孔構造形成はマイクロメートル領域の整った骨格・細孔を得る方法として優れているが、それよりも短い長さスケールの多孔構造は作製が困難である。シルセスキオキサンやシリコンから成るモノリス型多孔体の力学特性を損なわずに構造を可視光の波長よりも十分に小さい数十ナノメートル程度に制御できれば、シリカエアロゲルのように透明で断熱・遮音性能に優れた物性をもちながら、曲げ可能な柔軟材料を作製できる可能性があることから、将来的な実用化を視野に入れて研究を行った。

(2) 構造形成メカニズムの解明

シリコン組成のモノリス型柔軟マクロ多孔体「マシュマロゲル」は複数のケイ素アル

コキシドを単量体として共重合を行うことによって得られる。重合メカニズムは複雑であり、例えば骨格表面と内部では異なる単量体の重合比をもつ可能性が考えられる。骨格表面・内部組成で整った単量体組成勾配をもつコアシェル骨格構造や、特性の異なる単量体が均一に混ざった骨格など、異なる内部構造をもつ材料の作り分けを目指した。

(3) 表面機能化による表面物性の制御

本研究で行った出発材料の単量体には反応性の有機官能基をもつケイ素アルコキシドを用いることが可能である。反応性の単量体を用いて作製された多孔体表面には豊富な反応部位が存在し、別の分子を新たに追加することができる。これまでに単分子を表面に重合することで撥液性制御に成功しているが、耐熱性・耐候性に問題があったことから、より優れた機能化の仕組みを検討した。

(4) 生体デバイスへの応用

マシュマロゲルの化学組成はポリジメチルシロキサン (PDMS) に類似しているため、生体親和性を示す。細胞毒性はほぼ無視できるため、生体表面での活用や生体内に埋め込む材料として応用が期待できる。立体培養の可否など検討した。

3. 研究の方法

(1) 細孔特性のより広範な制御を目的として、より幅広い出発組成での多孔体作製を試みた。また、シリカエアロゲルの作製に用いられる無機ゾルーゲル系では、コロイド状粒子を含むゾルを経由することで、10ナノメートル程度の粒子凝集体からなる多孔体を得られると報告されていることから、界面活性剤などの添加物や溶媒条件を工夫することによって直接的にゲル網目の形成を目指すのではなく、コロイド状粒子を含む溶液を調整し、均一分散した状態をつなぎ合わせてゲル化させることによってナノメートル規模まで構造制御された、新しい構造体の作製を試みた。

(2) 単量体の重縮合過程の解析を細孔制御と同時並行で研究を進め、時間的に化学種が変化していく様子を分光手法により追跡した。

(3) 表面機能化に関して、マシュマロゲルでは既に高いレベルで実現している油-水分離吸着能をさらに発展させる。さまざまな有機官能基を共重合により導入した材料を作製することで、表面に特異機能をもたせた材料の完成を目指した。

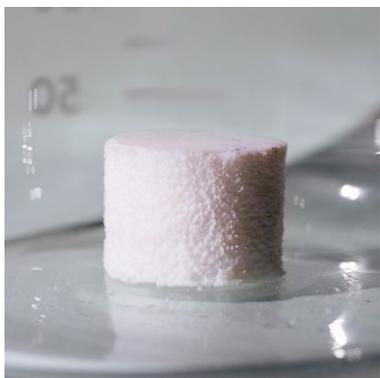
(4) 各種マシュマロゲルを作製して細胞を播種する試験を行った。

4. 研究成果

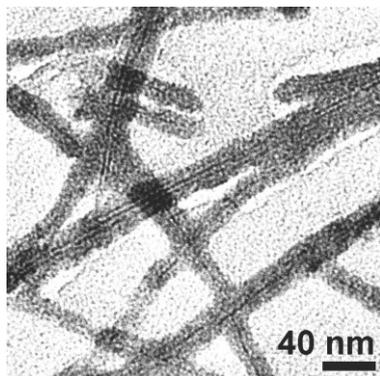
(1) 微細特性のより広範な制御を目的として、さまざまな出発組成での多孔体作製を幅広い

条件で試みたところ、新しい機構による多孔体作製法を複数通り発見した。当初は前述のビーズを用いた骨格形成を検討するつもりであったが、ベーマイトナノファイバーを核・シルセスキオキサンを殻としたコアシェル型構造をもつモノリス型多孔体作製がより有望であったため、計画を変更してナノファイバーを骨格形成機構に組み込んだ材料作製の研究に注力した。

市販のナノファイバー分散液にケイ素アルコキシドを加えるだけという単純操作のみで自然と3次元構造形成される特徴をもつ、このコアシェル型のモノリス型多孔体は、既存の（ナノファイバーコアをもたない）シルセスキオキサン多孔体同様の柔軟な力学特性を示した。ゾルーゲル法で得られる低密度多孔体は、乾燥時の収縮やクラックをなくすことが課題となりうるが、このゲルの場合は柔軟性のおかげで、蒸発乾燥でも収縮・クラックフリーの乾燥体作製を達成できることがわかった。太さ数十ナノメートルの骨格と数百ナノメートル径の細孔は独立して構造制御を行うことが可能であり、スピノーダル分解型相分離で得られる構造体とは異なるモルフォロジーをもつ材料であることがわかった。低真空下で優れた断熱性をもつ点や、表面にビニル基などをもちこせることができる特徴から、特殊用途における断熱や、樹脂などの複合化による高強度材料のベースに用いることができると考えられる。



図：コアシェル型構造をもつモノリス型多孔体の外観



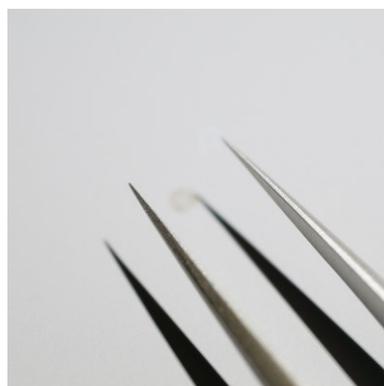
図：上記サンプルの透過型電子顕微鏡 (TEM) 像

(2) 骨格内での単量体の存在比の分布が部位によって異なるという当初の予想を裏付ける明確なデータが得られなかったため、マッシュマロゲルの構造形成メカニズムは明確に突き止めることができなかつた。しかし、試行錯誤の結果により相分離制御に関する知見を広げることができた。ここで得られた情報は上記のコアシェル型に応用することができた。

(3) マッシュマロゲルの内部表面を利用した応用可能性を新たに見出した。マッシュマロゲルは平滑な疎水表面をもつため、脂質分子を溶かした有機溶液を吸収・蒸発させることで、脂質のみを内部表面に配向させることが可能である。脂質を含ませた乾燥マッシュマロゲルにバッファーを染みこませ、スポンジのように絞り出すことで、数〜数十マイクロメートル径をもつリポソーム（ジャイアントベシクル）の分散液を迅速かつ大スケールで作製することが可能になった。

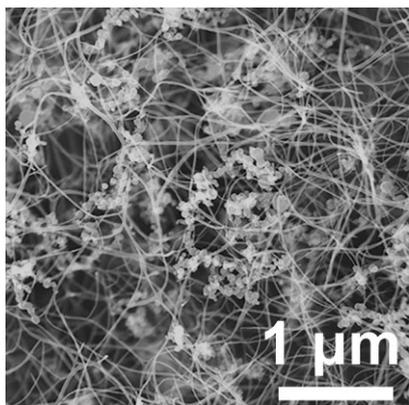
(4) マッシュマロゲルの構造や強度などにおいてまだ課題があり、継続中して研究を行っている。将来的に論文として成果を報告する予定である。

当初の計画にはない成果として、超低密度透明ベーマイトナノファイバー多孔体の凍結乾燥による作製法の確立が挙げられる。コアシェル型のモノリス型多孔体を歩留まりよく作製する目的の下、ベーマイトナノファイバーの分散性を調べる中で生まれた成果であり、今後は新しいテーマとして取り組んでいく予定である。これまで一般的に、凍結乾燥により作製された多孔体では、ゲル中分散媒の結晶化により骨格・細孔構造の乱れが生じるため可視光散乱が起こりやすくなり、透明なモノリス体を得ることが難しかった。ベーマイトナノファイバー分散液をできるだけ希釈して高分散状態を保ったまま凍結することで大きな凝集を防ぎ、可視光散乱が生じる局所的な構造揺らぎができるだけ存在しないようにしたことで、この問題を克服した。



図：凍結乾燥により得られた超低密度透明ベーマイトナノファイバー多孔体。目視では確認が難しいが陰で存在認識することができる。

凍結乾燥過程では蒸発乾燥や超臨界乾燥とは異なり、乾燥中に内包物の移動が起こらない。したがってさまざまな添加物をナノファイバー骨格中に分散させたまま固定できることがわかった。可視光などに対する透過性を利用した光学材料への利用の他、少量ポリマーを加えてナノファイバー骨格構造を強化した新たな柔軟多孔体の簡易作製など、これから新たな複合材料としての発展が期待できる。現在は数ミリメートル大ビーズの報告のみであるが、今後より大きなスケールでの作製に挑戦していく予定である。



図：酸化鉄粒子を分散させた超低密度ペーメイドナノファイバー多孔体の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 3 件)

(1) 査読有

”Fabrication of hydrophobic polymethylsilsesquioxane aerogels by a surfactant-free method using alkoxysilane with ionic group”

Gen Hayase, Shuya Nagayama, Kazuya Nonomura, Kazuyoshi Kanamori, Ayaka Maeno, Hironori Kaji, Kazuki Nakanishi, *Journal of Asian Ceramic Societies* **2017**, published online. doi: 10.1016/j.jascer.2017.02.003

(2) 査読有

“Facile fabrication of ultralow-density transparent boehmite nanofiber cryogel beads and their application to a nanogel”

Gen Hayase, *ChemNanoMat* **2017**, 3, 3, 168-171. doi: 10.1002/cnma.201600360

(3) 査読有

“Boehmite Nanofiber–Polymethylsilsesquioxane Core–Shell Porous Monoliths for a Thermal Insulator under Low Vacuum Conditions”

Gen Hayase, Kazuya Nonomura, Kazuyoshi Kanamori, Ayaka Maeno, Hironori Kaji, Kazuki Nakanishi, *Chemistry of Materials* **2016**, 28, 10, 3237-3240. doi:10.1021/acs.chemmater.6b01010

〔学会発表〕 (計 10 件)

(1) 早瀬 元、柔軟多孔体「マシュマロゲル」

の合成と複合化、ゲルワークショップ イン仙台、2015 年 9 月 17 日、La 楽リゾートホテル グリーングリーン (宮城県仙台市)

(2) Gen Hayase、Boehmite

nanofiber-polymethylsilsesquioxane core-shell porous monoliths and their applications、6th International Congress on Ceramics、2016 年 8 月 22 日、ドレスデン (ドイツ)

(3) Gen Hayase、Ultralow-density transparent boehmite aerogels/cryogels and their application to a nanogel、5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials、2017 年 3 月 09 日、リスボン (ポルトガル)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.aerogel.jp/>

<http://www.marshmallowgel.com/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

早瀬 元 (HAYASE, Gen)

東北大学・学際科学フロンティア研究所・助教

研究者番号：70750454