

平成 30 年 6 月 9 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14097

研究課題名(和文)自己修復機能を有するシリカメソ構造体の設計

研究課題名(英文)Design of mesostructured silica materials with a self-healing function

研究代表者

下嶋 敦(Shimojima, Atsushi)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90424803

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文):自己修復材料は様々な分野への応用が期待されている。本研究では、ラメラ構造のシリカ系薄膜および有機シロキサン系薄膜の自己修復挙動を調査した。シリカ系薄膜では、サブマイクロメートル幅のクラックが室温、高湿度条件下で自発的に修復され、吸湿によるラメラ構造の膨潤がクラック閉塞の駆動力であることが明らかとなった。また、ラメラ構造の有機シロキサン系薄膜では、より幅の広いクラックや基板から剥がれた箇所の修復も確認され、修復性の向上が達成された。

研究成果の概要(英文): Self-healing materials are useful in various applications. In this study, self-healing behaviors of lamellar silica- and organosiloxane-based thin films was investigated. The films were prepared by the self-assembly process using a cationic surfactant. In the case of the lamellar silica-based film prepared using tetraethoxysilane as a silica source, artificial cracks with submicrometer widths were spontaneously healed under humid conditions even at room temperature. Rapid swelling of the lamellar structures under humid condition was found to play a crucial role in the crack closure. A lamellar organosiloxane-based film was prepared using bis(triethoxysilyl) ethane. The film showed an enhanced self-healing ability as compared to the silica-based lamellar film. These findings will lead to the creation of a variety of self-healing siloxane-based materials.

研究分野：無機合成化学

キーワード：自己修復材料 シリカ メソ構造体

1. 研究開始当初の背景

自己修復材料とは、損傷を温和な条件下で自発的に修復可能な材料のことであり、様々な分野への応用が期待されている。近年、可逆結合を用いて分子レベルでの修復を達成するメカニズムが注目されている。非共有結合や動的な共有結合を利用した自己修復性ポリマーの合成研究は大きく進展しているが、切断部位の効率的な再結合には主鎖の高い拡散性（柔軟性）が要求されるため、従来材料はゲルやエラストマーなどのソフトマテリアルにほぼ限られていた。このような結合の可逆性に基づく自己修復材料の設計を「ハード」な無機材料に拡張することは基礎応用の両面で挑戦的な課題である。

シロキサン（Si-O-Si）系材料は光学材料やコーティング等として広く利用されており、長期耐久性や信頼性向上の観点からは材料破壊の原因となる微小なクラックを自己修復する機能の付与が望まれる。しかしながら、シロキサン系材料の多くは剛直な三次元骨格からなるため、微細なクラックの修復でもガラス転移温度付近までの高温加熱が必要であることが知られている。温和な条件下でのシロキサン系材料の自己修復には新たな材料設計が必要である。

2. 研究の目的

本研究は、シロキサン結合の可逆性に基づき、外部から受けたダメージを温和な条件下、自己修復する能力を有する新しいシリカ系ナノ構造材料を創製することを目的とする。

3. 研究の方法

一般に自己修復が対象とするダメージとしては、変形、欠損、ひび（クラック）の3種類があるが、前述のように、シリカのような硬い材料においては微細なクラックの修復が重要である。本研究では、シリケート種と界面活性剤の自己組織化によって得られるラメラ構造（多層構造）のシリカ-界面活性剤

メソ複合体薄膜に注目した。次の二つの特徴がクラックの自己修復に寄与すると期待した：1) 面内での引っ張り応力（= クラック拡大の要因）を緩和する多層構造、2) 骨格の再配列を容易にするナノレベルで薄いアモルファスシリカ層。そこで、人工的にクラックを付与した後、クラックを修復するために必要な条件を明らかにすると同時に、修復機構の解明を行った。

4. 研究成果

シリカ源としてテトラエトキシシラン（Si(OEt)₄）を用い、二本鎖のカチオン性界面活性剤存在下、エタノール溶媒中、酸性条件下で加水分解して得られた溶液をSi基板上にスピコートすることによって、厚さ1 μm程度で透明なシリカ-有機メソ複合体薄膜を作製した（図1）。得られた薄膜はラメラ構造を有することがX線回折（XRD）分析により確認された。また、シリカ骨格の形成が固体²⁹Si MAS NMRにより確認された。

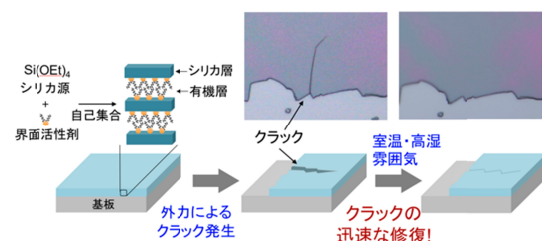


図1 ラメラ構造のシリカ薄膜の合成スキームおよびクラック修復前後の光学顕微鏡写真

この薄膜表面にシリンジ針で傷をつけ、欠損部周辺に生じた微細なクラックを修復対象とした。クラックを有する薄膜を50-80 °C、多湿条件下で一定時間静置すると、サブマイクロメートル幅のクラックの多くが塞がった様子が光学顕微鏡観察によって確認できた（図1）。修復箇所の表面と断面の電子顕微鏡（SEM）観察、および断面のSTEM-EDX分析により、修復部のシロキサン骨格の再配列によってナノメートルレベルでクラックが修復されたこと

がわかった。比較として、メソ構造を持たないアモルファスシリカ膜や、二次元ヘキサゴナル構造のシリカ膜についても同様の実験を行ったが、クラックの修復は見られなかった。この結果は、ラメラ構造が修復に重要な役割を果たしていることが示唆している。

薄膜の硬度測定をナノインデンテーションによって行った。ラメラ構造のシリカ薄膜は、メソ構造を持たないアモルファスシリカ膜と比較して低い硬度を有するが、柔軟なポリジメチルシロキサン（PDMS）エラストマーと比較すると、大幅に高い硬度を有することが確認されたことから、従来のポリマー系自己修復材料とは本質的に異なる新しい自己修復材料であるといえる。

クラック修復に必要な条件を詳しく調べたところ、室温下で相対湿度90%程度の空気を吹き付けることによって、クラックが1秒以内に修復されることがわかった。そこで、室温下で修復メカニズムに関する詳細な検討を行い、薄膜の吸湿による膨潤がクラック閉塞の駆動力であることをin-situ XRD測定によって明らかにした。修復後、薄膜を乾燥しても修復部分に変化が見られなかったことから、クラックの閉塞と同時に、シロキサン結合の再形成による破断面の接着が起こっていると考えられた。このような室温下でのシリカ系材料の修復は本研究が初めての報告である。

さらに、修復性のさらなる向上を目的として、シリカ骨格中への有機成分の導入についても検討を行った。架橋型有機シロキサンの原料である1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタンを第四級アンモニウム型界面活性剤とエタノール溶媒中で混合し、酸性条件下で加水分解し、Si基板上にスピンコートすることでラメラ構造の薄膜を作製した(図2上段)。高湿エア吹きつけ時のXRDパターンにおけるd値の変化から、シリカ系と比較して本系では高い膨潤率が示された。この薄膜の自己修復性について調べた結果、上記のシリカ系と比較して

幅の広い幅10マイクロメートルを超える裂け目や、めくれた箇所が修復する様子も観察された(図2下段)。以上の結果から、シリカ系よりも修復性の高い自己修復性薄膜の作製に成功した。

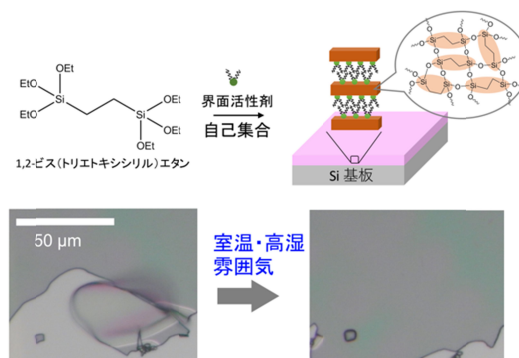


図2 ラメラ構造の有機シロキサン薄膜の合成スキームおよび剥がれた箇所の修復前後の光学顕微鏡写真

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

S. Itoh, S. Kodama, M. Kobayashi, S. Hara, H. Wada, K. Kuroda, A. Shimojima, "Spontaneous Crack Healing in Nanostructured Silica-Based Thin Films", *ACS Nano* **2017**, *11*, 10289-10294. DOI: 10.1021/acsnano.7b04981 (査読あり)

〔学会発表〕(計7件)

1) 兒玉 聡, 伊藤 駿, 原 慎太郎, 和田宏明, 黒田 一幸, 下嶋 敦, 有機架橋型シランを用いた自己修復性ナノ構造体薄膜の作製, 日本セラミックス協会 2018 年年会, 2018 年 3 月

2) 兒玉 聡, 伊藤 駿, 和田宏明, 黒田一幸, 下嶋 敦, 有機シロキサン系メソ構造体薄膜におけるクラックの自己修復, 第7回CSJ 化学フェスタ 2017, 2017 年 10 月

3) 兒玉 聡, 伊藤 駿, 和田宏明, 黒田一幸, 下嶋 敦, 自己修復能を有するシルセスキ

オキサン系メソ構造体の作製，日本ゾル-
ゲル学会 第15回討論会，2017年8月

4) 下嶋 敦，自己組織化に基づくシロキサン系材料の機能開拓，第11回東北大学多元物質科学研究所新機能無機物質探索研究センターシンポジウム（招待講演），2017年7月

5) A. Shimojima， “ Design of self-healing silica-based nanomaterials ” ，
Nanomaterials & Application (NANOAPP 2017)（招待講演），2017年6月

6) 伊藤 駿，小林真帆，和田宏明，黒田一幸，下嶋 敦，シリカ-四級アンモニウムナノ複合体薄膜の自己修復挙動，第6回CSJ化学フェスタ，2016年11月

7) 伊藤 駿，小林真帆，和田宏明，黒田一幸，下嶋 敦，自己修復性シリカ-有機ナノ複合体薄膜の作製，日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム，2016年9月

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

http://www.waseda.jp/sem-kuroda_lab/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

下嶋 敦 (SHIMOJIMA, Atsushi)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90424803