

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 3 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360323

 研究課題名（和文） 一方向凍結・乾燥操作による水と微粒子のコロイド溶液からの  
多孔構造体の創成

 研究課題名（英文） Preparation of porous materials from water-particle based colloidal  
solutions by one-directional freezing and drying

研究代表者

大嶋 正裕（OSHIMA, MASAHIRO）

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60185254

研究成果の概要（和文）：

一方向凍結法は多孔構造体を作製するためのテンプレート法の一つである。温度を低下させると結晶化する溶媒と高分子あるいは無機粒子を溶質とするコロイド溶液などを一方向に冷却すると、凍結により形成した溶媒結晶が温度勾配方向に成長する。この結晶構造をテンプレートとして溶質を凝集・凝固させることによって、方向性をもった結晶構造を反映した溶質の多孔構造体が得られる。

本研究では、一方向凍結による多孔構造体作製手法の体系化、ならびに溶質高分子の多成分化ならびに溶媒の多成分化により、得られる多孔構造体の多様化した。

研究成果の概要（英文）：

Unidirectional freezing is a simple and environmentally friendly method for preparing porous materials from polymer solutions or inorganic colloidal solutions. We investigated the controllability of cell structures in binary systems and diversification of porous (cell) structures in multi-components systems.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	5,700,000	1,710,000	7,410,000
2011年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2012年度	2,600,000	780,000	3,380,000
総計	11,800,000	3,540,000	15,340,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、化工物性・移動操作・単位操作

 キーワード：一方向凍結、多孔構造体、コロイド溶液、凍結乾燥、多孔性物質、配向構造、  
多孔性物質

### 1. 研究開始当初の背景

現状、様々な材料で多孔質構造体が作製されている。多孔構造の作製方法には、発泡法やテンプレート法など様々な手法がある。そのなかで、テンプレート法の一つである溶媒結晶をテンプレートとした一方向凍結法による構造体の作製法に注目した。一方向凍結法とは、均一な高分子溶液やコロイド溶液を一方向に凍結し、凍結後に凍結乾燥により溶媒の結晶を昇華・除去して構造体を作る手法である。この一方向凍結法の特徴として、テンプレートの除去が簡便であること、また無機・有機と様々な材料に適用できることが挙げられる。また凍結方向に配向した構造体を作製できる。この手法を用いて種々のコロイド溶液からラメラ・ハニカム・ファイバー構造といった様々な構造体を作製されている。一部の系に対しては、ラメラ・ハニカム構造の孔径や構造体の壁厚は凍結速度、溶液濃度によって制御できることが報告されていた。しかし、溶媒を多成分系に拡張したもの、溶質を多成分系に展開したもの、同一系で、操作要因と得られる多孔構造体の因果関係をマッピングし体系化した研究は報告されていない。

### 2. 研究の目的

無機あるいは有機物の微粒子と水とのコロイド分散系を、方向性をもって凍結・乾燥することによって起こりうる微粒子の自己集積化現象の原理・機構を解明し、その現象を制御することにより、ナノ・マイクロスケールのサイズの孔をもつ多孔構造体を、生体組織用スキャフォールド・触媒担持体等の部材として創製することを目的とする。

### 3. 研究の方法

シリカ/水のコロイド分散系、アルミナ/水のコロイド分散系において、粒子径、バインダー種、粒子濃度、凍結速度を変化させ、得られる多孔構造体への影響を調べ、構造を決定する因子を明確にし、本手法を体系化する。また、系を溶質と溶媒の2成分系から、2種の溶媒を使った多成分溶媒系、2種の溶質を使った多成分溶質系へと、一方向凍結手法の適用対象を拡張し、得られる多孔構造体の多様性を評価した。

### 4. 研究成果

(1) シリカ/水のコロイド溶液の一方向凍結法による多孔体の作製とその構造制御

粒子径とバインダーの異なるシリカコロイド溶液を用いて構造体を作製し、コロイド溶液の一方向凍結法による構造形成への影響因子を既往の研究に粒子径を関連づけて検討した。

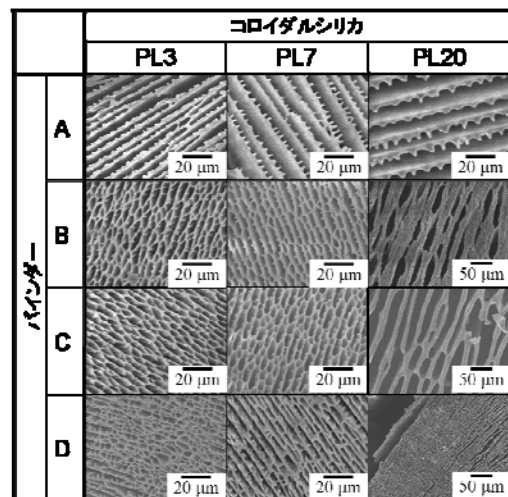
#### ① 実験手法

<材料調製>

コロイド粒子径の平均値が 35 nm (PL3)、75 nm (PL7)、220 nm (PL20) である原液 (扶桑化学) を 10 vol% にイオン交換水で希釈して使用した。構造体を保持するためのバインダーとして、水溶性の高分子であるポリエチレングリコール (PEG, Wako, Mw = 200k, 500k, 2,000K) とポリビニルピロリドン (PVP, Aldrich, Mw = 1,300K) を用いた。バインダーは溶液総重量に対して 2 wt. % の割合で添加した。バインダーの種類と割合を表①に示す。

表① 各バインダーの組成

組成	
A	100% PEG (Mw = 200K)
B	100% PEG (Mw = 500K)
C	80% PEG (Mw = 500K) 20% PEG (Mw = 2,000K)
D	100% PVP



図①得られた多孔構造体(凍結方向に垂直断面)

#### <一方向凍結によるシリカ構造体の作製>

調製した溶液を数回攪拌し、超音波を当てて十分に分散させた後、PP 試験管に封入し、一定速度で液体窒素に浸し凍結した。凍結完了後、-10 °C で 4 日間真空乾燥を行った。作製した構造体は走査型電子顕微鏡 (SEM, Tiny-SEM 1540, Technex 工房) を用いて観察した。

#### ② 結果と考察

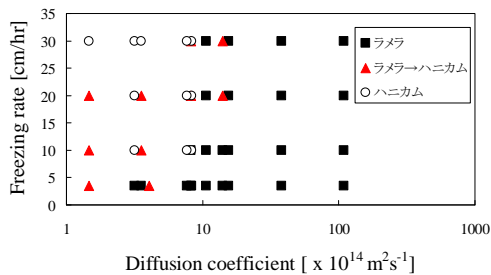
作製した構造体の SEM 像を図①に示す (凍結速度 30 cm/hr)。バインダーA と、バインダーB、C、D をそれぞれ用いた構造体を比較すると、バインダーA を用いた構造体は層状に重なったラメラ構造であるのに対し、バインダーB、C、D を用いた構造体はラメラ構造とハニカム状の構造体が混在している。すな

わち、ハニカム構造体の壁面の一部に、ラメラ構造の壁面に見られるような隆起部分が存在するラメラ・ハニカム遷移構造とよぶ構造体も見られる。

用いたコロイドシリカ溶液（バインダーなし、バインダーB 添加）の凝固点測定結果を表②に示す。既往の研究から、溶液の凝固点降下によって一方向凍結構造体の形状が変化することが知られている。粒子径が非常に小さいコロイド溶液を凝固させる際、Gibbs-Thomson 効果によって界面の凝固点がわずかに降下することは報告されているが、表②に示される結果では、バインダーなしのコロイドシリカ溶液の凝固点は、純水（0.00 °C）にほぼ等しいことがわかる。また、一般的に凝固点降下度は、溶液中に溶解している分子の質量モル濃度に比例するが、本研究で使用したバインダーの分子量は非常に大きいので、バインダーの種類による凝固点降下は大きいとはいえない。

表② 溶液の凝固点測定結果

	バインダーなし	バインダーB
PL3	0.001	-0.013
PL7	-0.002	-0.011
PL20	-0.004	-0.002



図② 構造体マップ

DLS を用いて粒子の自己拡散係数を測定し、得られた粒子の拡散係数と凍結速度による構造体マップを描いた(図②)に示す。図から、拡散係数が小さくなるにつれて、構造がラメラからハニカムへ遷移していく傾向があることが見てくる。

以上の結果より、シリカコロイド溶液を一方向凍結して得られる構造体は、溶液中のコロイド粒子の拡散係数によって影響を受けることが明らかになった。

## (2) アルミナ/水コロイド溶液からの繊維・多孔構造体の作製とその構造制御性

アルミナ粒子（粒径 200 nm）、水、ポリエチレングリコール（PEG）からなるコロイド溶液を対象系とし、粒子濃度および過冷却度を操作因子とし、ファイバー・ラメラ・ハニカム構造体の作製を試み、その構造の制御

性ならびに金属融液における固化理論との相似性について検討し、一方向凍結法における多孔構造制御性の体系化を目指した。

### ① 実験手法

#### <材料調製>

ここでは、水溶性の高分子である PEG をバインダーと過冷却度を調節するために用いた。凍結過程において水の結晶構造から排出されたアルミナと PEG により水と氷の界面で凝固点降下が誘起され、過冷却度が変化する。凝固点降下の大きさは、一般に分子量の大きい物質ほど小さい。そこで、分子量の異なる 2 種類の PEG（分 Mw=70K、500K）を使用し凍結時の過冷却度の調節を行った。まず、過冷却度を小さくするため、分子量の高い PEG をバインダーとして用いた。PEG はアルミナ粒子との体積比が 0.4 となるように水に混ぜた。また、アルミナ粒子濃度を 0.2~3.0 vol% と変化させ、構造へのアルミナ濃度の依存性を調べた。

次に過冷却度を上げるために分子量の低い PEG をバインダーとして用いた。構造への PEG の濃度依存性を調べるため、PEG を濃度 4.0~8.0 vol% で変化させて、溶液に対して 8.0 vol% に調整したアルミナ粒子のコロイド溶液を用意した。

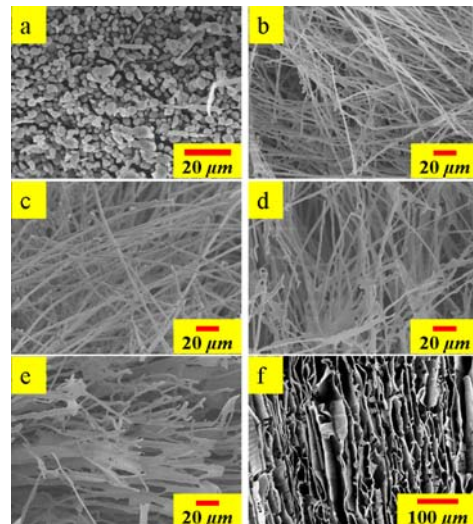
#### <構造体の作製>

調整した溶液を数回攪拌、超音波を当て十分に分散させ、PP 試験管に入れ一定速度（1.5~27.5 cm/h）で液体窒素に浸し凍結した後、-20 °C で 4 日間真空乾燥を行った。

#### <SEM 観察>

作製した構造体のモルフォロジーを凍結方向に垂直な面と、平行な面で SEM により観察した。

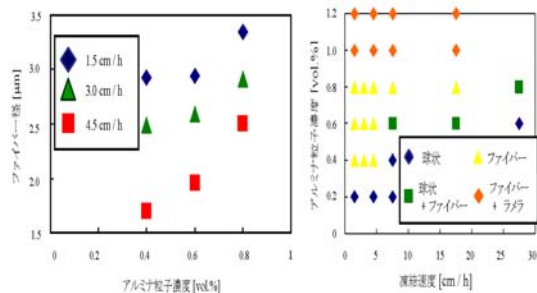
### ② 結果と考察



図①アルミナ構造体

アルミナ濃度 (a) 0.2 vol% (b) 0.6 vol% (c) 0.8 vol% (d) 1.0 vol% (e) 1.2 vol% (f) 3.0 vol%

図①に PEG500K を用いた溶液から凍結速度 4.5 cm/h で作製した構造体の SEM 像を示す。粒子濃度の増加（体積分率の増加）に伴い、球状構造（アルミナ粒子濃度 0.2 vol.%）からファイバー構造（0.6, 0.8 vol.%）またファイバー・ラメラ構造遷移領域（1.0, 1.2 vol.%）へ、さらに、ラメラ構造（3.0 vol.%）と変化していることがわかる。これより凝固点降下を抑えた低過冷却度の場合には、アルミナ粒子濃度を調節することによって球状、ファイバー、ラメラ構造が作製できることが明らかとなった。また、図②にアルミナ粒子濃度と凍結速度とがファイバー径に与える影響についてまとめている。

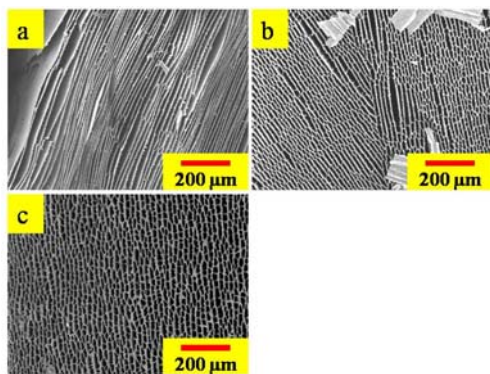


図②ファイバー径 vs アルミナ濃度

図③構造 Mapping

アルミナ粒子濃度の増加と凍結速度の減少に伴い、ファイバー径が増加していることが図で確認できる。ファイバーに関してもラメラ・ハニカム構造同様に粒子濃度、凍結速度によってファイバー径が調節できることがわかった。

さらに図③に異なる粒子濃度・凍結速度で作製された構造体を、球状構造・ファイバー構造・ラメラ構造と分類してまとめたものを示す。粒子濃度だけでなく凍結速度によっても構造が変化することが確認できる。これらの結果より分子量の高い PEG をバインダーとして用いた場合には、アルミナコロイド溶液から、金属融液の共融点付近における構造体（球状構造、ファイバー構造、ラメラ構造）と同等の構造体を作製できることがわかった。また、アルミナ粒子濃度、凍結速度によ

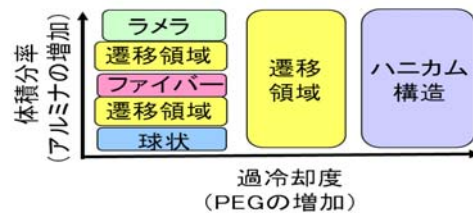


図④アルミナ構造体: PEG 濃度 (a) 4 vol%, (b) 6 vol%, (c) 8 vol%

って構造制御が可能であるといえる。

図④に PEG の 70K を用いた溶液から凍結速度 4.5 cm/h で作製した構造体の SEM 像を示す。PEG 濃度の増加に伴い、ラメラ構造（PEG 濃度 4 vol.%）、ラメラ・ハニカム遷移領域（6 vol.%）、ハニカム構造（8 vol.%）と変化していることがわかる。これは PEG 濃度の増加に伴い凝固点降下と溶液粘度が増加し、過冷却度が増加したことによるものと考えられる。これらの結果より、過冷却度が大きくなると、アルミナコロイド溶液から、ハニカム構造が作製できることが確認できた。PEG の分子量や量、凍結速度、溶液の粘度を調節することで、過冷却度が調節でき、ハニカム構造を作製できるといえる。

以上の研究をまとめたものが図⑤である。アルミナコロイド溶液を過冷却度、アルミナの体積分率を調整して、一方向凍結法により、同一系からすべての構造体（球状・ファイバー・ラメラ・ハニカム構造）を作製できた。過冷却度はバインダー高分子の分子量、濃度、溶液粘度、凍結速度によって調節でき、この過冷却度とアルミナ粒子濃度によって構造を制御できることが明確になった。



図⑤ 多孔体構造 Map

(3) 溶媒 2 成分系の一方向凍結による多孔構造体の作製とその構造制御性

溶媒の多成分化による多孔構造の制御性を検討するために、溶媒に 1,4-ジオキサン (Dx) と tert-ブチルアルコール (TBA) の混合溶媒を用い、紫外線硬化性モノマーを溶質として用いて、一方向凍結法を適用した。

#### ① 実験手法

<試料>

溶媒は 1,4-ジオキサン（脱水、Dx、和光純薬）と tert-ブチルアルコール（TBA、和光純薬）を用いた。溶質は紫外線硬化性のジウレタンジメタクリレート (DUDM、Aldrich) を用い、紫外線硬化反応開始剤は Irgacure184 (BASF Japan) を用いた。

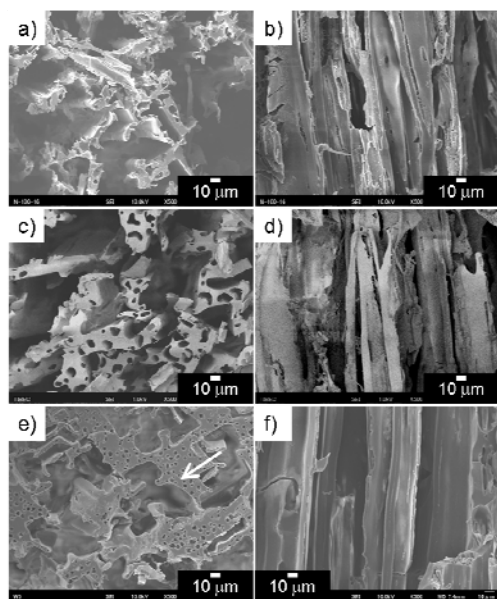
<一方向凍結手法および紫外線硬化重合>

調製した溶液はポリプロピレン (PP) 製試験管に封入し、液体窒素浴に既定の速度 (3.5 cm/h) で沈めて凍結した。試験管は壁厚 1.2 mm、内径 10 mm、長さ 100 mm で、口には封を施した。液体窒素による試料凍結温度では紫外線硬化反応が起こらないため、-25 °C の低温恒温槽に 1 時間静置した後に紫外線を 3 分間試

料全域に均質に照射して構造を固定化した。光源は水銀キセノンランプ (MUV-202-U、200W、MORITEX) から平行レンズガイドを通して照射した。波長は 365 nm、強度は 35 mW/cm<sup>2</sup> とした。紫外線硬化反応による微細構造の固定化後、低温真空下で試料を乾燥させた (4 日間)。

作製した試料は走査型電子顕微鏡 (SEM、JEOL-5700、日本電子株式会社) を用いて観察した。

## ② 結果と考察



図① Dx/TBA/DUDM solutions 系から得られた多孔体の SEM 写真：凍結方向に垂直 (a, c, e) 凍結方向に平行 (b, d, f)。Dx/TBA ratio=80/20 w/w, DUDM 濃度は (a, b) で 10 wt. %, (c, d) で 15 wt. %, (e, f) で 20 wt. %。

Dx/TBA 溶媒 2 成分系の一方向凍結・凍結乾燥によって得られた構造体の SEM 像を図①に示す。(a, c, e) は凍結方向に対して垂直な断面、(b, d, f) は凍結方向に対して平行な断面の観察像である。Dx と TBA は 80/20 濃度比で混合したものである。DUDM はそれぞれ (a, b) 10 wt. %, (c, d) 15 wt. %, (e, f) 20 wt. % の重量濃度比で混合している。いずれの重量濃度でも凍結方向と同一方向に配列したセルラー構造の多孔構造体が形成され、凍結方向と異なる方向に結晶が成長した形跡は見られなかった。一方、(c, e) からは直径 10 μm 前後の円形の細孔が確認できる。(f) の凍結方向に平行な断面からも、細孔が凍結方向に沿ってのびていることがわかる。これらの細孔は TBA の針状結晶がテンプレートとなり形成されたと考えられる。このようにセルラー型の構造と細孔という 2 種類の形状の空隙が存在することから、Dx/TBA 溶媒 2 成分系の一方向凍結過程では、Dx と TBA は各成分に分離

した後に、別々に成長したと推測される

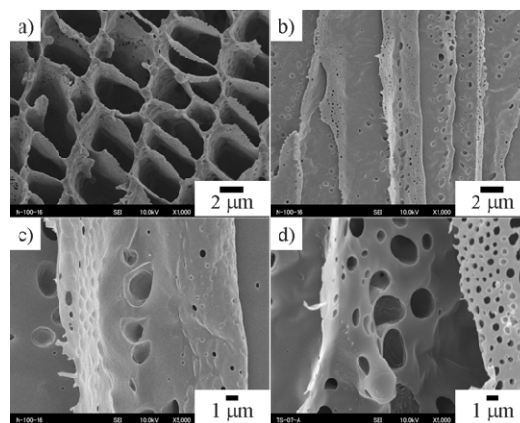
## (4) 溶質 2 成分系の一方向凍結による多孔構造体の作製とその構造制御性

溶媒に 1,4 ジオキサン (DX) を使用し、ポリマーとして DX が良溶媒である PS、貧溶媒である PEG を用いた。これら三成分の混合比、ポリマー重量濃度、また凍結速度が作製される孔構造に及ぼす影響について検討した。

### ① 実験

#### < 試料調製 >

溶質にポリスチレン (PS、分子量 280K、Aldrich) とポリエチレングリコール (PEG、分子量 20K、和光純薬) を用い、溶媒に 1,4-ジオキサン (Dx、和光純薬) を用いた。PS、



図① PS/PEG20000/D で PS/PEG の分率が 70/30 (w/w) の系から得られた多孔体の SEM 写真。(a), (c) 凍結方向に垂直、(b) (d) は凍結方向に平行断面、(d) は高倍率観察像

PEG、Dx は 50 °C で攪拌し溶解させ単相溶液とした。PEG 中に含まれる水分を低減するため使用前に真空オープンで 1 日乾燥した。PS/PEG のブレンド比は 70/30、90/10、高分子濃度は 5、7、10 wt. % に調製した。凍結は、ポリプロピレン製のチューブ (直径 10 mm、長さ 100 mm、管壁厚み 1.2 mm) に封入して一定速度 (1.5、3.5、7.5 cm/hr) で液体窒素浴に沈めて行った。凍結後、サンプルは 1 cm ごとに切断し、-20 °C の低温真空下で 4 日間凍結乾燥を行った。さらに、蒸留水中に 7 日間静置して PEG を溶出させ、4 日間真空下で乾燥させた。

### ② 結果と考察

PS/PEG (70/30) を Dx に 7 wt. % の濃度で溶解させて調製した 2 成分高分子溶液を、3.5 cm/hr の速度で一方向凍結して多孔構造体を作製した。図① (a-c) は得られた構造体の SEM 像である。構造体はセルラー型のハニカムモノリス構造を有しており、それぞれのマイクロチャンネルの径は 10 ~ 20 μm であり、マイクロチャンネルの壁に形成された細孔径は 300 nm 程度のサイズであった。壁に形成された細孔は PEG 相が相分離して出来たものであると考えられる。

構造体を蒸留水中に浸漬し、マイクロチャンネルの壁に残留している PEG を洗浄・抽出することにより、より効率的に連通孔を形成させることができる。

#### (5) まとめ

本研究では、一方向凍結による多孔構造体作製手法の体系化、ならびに溶質高分子の多成分化ならびに溶媒の多成分化により、得られる多孔構造体の多様化を行なった。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Rika Okaji, Kentaro Taki, Shinsuke Nagamine, Masahiro Ohshima, “Preparation of a unique, multihollow-core honeycomb structure via the unidirectional freezing of a binary solvent system”, Journal of Applied Polymer Science, 査読有、Online version, 2013, 1-9, DOI 10.1002/app.39201
- ② Okaji, R., Sakashita, S., Tazumi, K., Taki, K., Nagamine, S., Ohshima, M. “Interconnected pores on the walls of a polymeric honeycomb monolith structure created by the unidirectional freezing of a binary polymer solution”, Journal of Materials Science, 査読有、Vol.48, No. 5, 2013, 2038-2045, DOI 10.1007/s10853-012-6973-2
- ③ Okaji, R., Taki, K., Nagamine, S., Ohshima, M. “Preparation of porous honeycomb monolith from UV-curable monomer/dioxane solution via unidirectional freezing and UV irradiation”, Journal of Applied Polymer Science, 査読有、Vol. 125, No. 4, 2012, 2874-2881, DOI 10.1002/app.36443

[学会発表] (計 5 件)

- ① 岡地理佳、瀧健太郎、長嶺信輔、大嶋正裕、溶媒 2 成分高分子溶液の一方向凍結過程での相分離挙動と創製される多孔構造、化学工学会第 77 年会、2012 年 3 月 15 日、工学院大学
- ② 岡地理佳、瀧健太郎、長嶺信輔、大嶋正裕、液-液相分離現象と一方向凍結法を利用した多孔構造体の構造制御、化学工学会第 43 回秋季大会、2011 年 9 月 14 日から 2011 年 9 月 16 日、名古屋大学
- ③ Tazumi, K., S. Nagamine, J-W. Kim, R. Okaji, M. Ohshima, “Preparation of Fibers, Lamella and Honeycomb Structures by Unidirectional Freezing” The 9<sup>th</sup> Korea-Japan

Symposium on Materials & Interfaces, November 1<sup>st</sup>, 2010, Korea

- ④ 田積皓平、長嶺信輔、大嶋正裕、一方向凍結を用いたセラミック構造体（ファイバー・ラメラ・ハニカム）の作製とその構造制御、粉体工学会 2010 年度春期研究発表会、2010 年 5 月 25 日、京都
- ⑤ Tazumi, K., J-W. Kim, S. Nagamine, M. Ohshima, “Preparation of porous (lamella, short lamella, honeycomb) materials”, World Congress on Particle Technology (WCPT6), April 26, 2010, Germany

[その他]

<http://www.cheme.kyoto-u.ac.jp/6koza/modules/pico/>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

大嶋 正裕 (OHSHIMA MASAHIRO)  
京都大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：60185254

##### (2) 研究分担者

長嶺 信輔 (NAGAMINE SHINSUKE)  
京都大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：30335583