

令和元年6月17日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14541

研究課題名(和文) ナノファイバーを骨格にもつ塊状柔軟マクロ多孔体の圧縮変形と構造・物性制御

研究課題名(英文) Structure/physical properties control of flexible macroporous nanofiber monoliths by compressive deformation

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) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：酸化水酸化アルミニウム・ベーマイト組成のナノファイバーを骨格に用い、ゾルゲル法を用いた簡易なプロセスで各種モノリス型マクロ多孔体(複合材料)の作製を行い、その特異的な構造形成の仕組みについて検討を行った。さまざまな条件で得られた多孔体について、微細構造観察や高密度、力学特性、熱伝導率、可視光透過性など各種物性を調べ、応用材料としての評価を行った。外力を加えてもクラックが入りにくい塑性加工が可能な材料に関しては、圧縮変形による熱伝導率や光学特性の物性変化について明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分散状態で安定的に扱することができるナノファイバーはまだ種類が限られており、そのような材料を骨格に用いたモノリス型多孔体はこれまであまり例がない。ベーマイトナノファイバーは分散安定性が高く、再現性よく多孔体作製が可能な希少な材料である。本研究ではベーマイトナノファイバーを複合化することで、従来はみられなかった構造をもつモノリス型多孔体作製やその物性解明に成功するなど、新しい発見があった。圧縮変形による有効的な物性制御はまだ難しいものの、将来の新しい材料技術に繋がっていくものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Boehmite (aluminum oxide hydroxide composition) nanofiber macroporous monoliths and composites were fabricated by a simple process using a sol-gel method. The mechanism of their specific structure formation was investigated. The porous materials obtained under various conditions were examined for multiple properties such as microstructure observation, bulk density, mechanical properties, thermal conductivity, and visible light transmittance, and evaluated as applied materials. To monoliths that can be plastically processed that are unlikely to crack even when an external force is applied, changes in physical properties due to compressive deformation were investigated.

研究分野：材料化学

キーワード：エアロゲル マクロ多孔体 ゾルゲル 断熱材 モノリス クライオゲル

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

セラミックス、有機物、コルクなど天然物などさまざまな組成をもつモノリス型マクロ多孔体は古くからさまざまな形で利用されてきた。断熱材、吸音剤、吸着材料などとして産業応用されている他、近年は省エネルギー化を見据えた電池材料などへの応用研究も盛んに行われている。多孔体には様々な形態があるが、モノリス型多孔体は粉体や薄膜と異なり3次元的な構造をもち、空間・表面の両方を変化させながら特徴を持たせることが可能である。

モノリス型多孔体の構造作製の代表的手法のひとつが、液相中での反応を行うゾルーゲル法である。ゾルーゲル法を利用したモノリス体作製は比較的簡易な条件下で行われ、物性制御も比較的容易であることから、さまざまな研究が行われてきている。しかしゾルーゲル法で得られるモノリス型多孔体は脆いものが多く成型性や加工性が悪いという欠点がある。また、ゾルの表面張力により作製可能な薄さには制限がある点、界面付近に不均一な構造が生じる問題などから、特に厚さ1mmを切る薄板状の自立体を得ることが難しい。

近年、ナノファイバーを骨格に用いたモノリス型マクロ多孔体が報告されており、研究代表者である早瀬も酸化水酸化アルミニウム組成のベーマイトナノファイバーを用いて研究に取り組んできている。身の周りにさまざまな加工製品として存在する綿や羊毛などから想像できるように、微細な繊維より形成されるマクロ多孔体は柔軟であり、圧縮変形によりクラックが入りにくいなどの特徴がある。多孔体の塑性変形を利用すれば、外形のみならず微細構造やそれに由来する物性の制御が可能になると考えられる。

2. 研究の目的

以下に挙げる2点を目的として研究を遂行した。

(1) ベーマイトナノファイバーを用いた多孔体作製プロセスの確立と物性の解明

早瀬らは2015年に最初に報告して以降、ベーマイトナノファイバーを用いた各種マクロ多孔体作製に取り組んでいるが、その形成機構や物性は一部しか明らかになっていない。圧縮変形による物性制御を検討するにあたり、まずは目的に合う多孔体を再現性よく作製し、基本的な性質を理解する必要がある。そこでベーマイトナノファイバー分散液を出発塑性に利用してさまざまな骨格組成・形状をもつ多孔体作製とその物性の理解に取り組んだ。

(2) モノリス型マクロ多孔体の圧縮変形による物性制御

ナノファイバーからなる多孔体、もしくはその複合材料を作製し、単純に一軸圧縮することで塑性変形させる。加工した材料に関して微細構造や熱伝導率など応用物性がどのように変化するか調べ、傾向を明らかにすることを目標とした。

3. 研究の方法

(1) 市販のベーマイトナノファイバー分散液を利用し、ナノファイバーのみからなる多孔体の簡易作製手法に取り組んだ。均質な内部構造をもつマクロ多孔体を作製する際、特に低嵩密度である場合には超臨界乾燥を行う必要がある。この高圧プロセスの代わりに真空凍結乾燥を利用して同等材料を作製できないか検討した。

また出発組成の工夫により、ベーマイトナノファイバーをポリマー被覆することで単体よりも高い強度をもつマクロ多孔体を作製した。その形成機構の検討と物性評価を行った。

(2) ベーマイトナノファイバーを用いて作製したモノリス型マクロ多孔体に関して、一軸圧縮してもクラック等が生じず、見た目均一に変形することを確認した。条件を満たす材料に関して光学特性や熱伝導率の変化を調べた。

4. 研究成果

(1) 凍結乾燥を経た多孔体作製では、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に均質なモノリス型多孔体を得ることが難しかった。これまでに早瀬は数mm径の超低密度透明ベーマイトナノファイバー多孔体ビーズを凍結乾燥によって作製する方法を報告しているが、得られる材料の大きさは制限されており実用的ではなかった。本研究において、希薄なベーマイトナノファイバー分散液をゲル化し、湿潤ゲルを液体窒素で瞬間凍結することで、厚さ5-7mm程度のモノリス型多孔体（クライオゲル）の作製に成功した（図1・雑誌論文2）。また、クライオゲルの光学特性を画像処理により評価することで、超臨界乾燥で作製したエアロゲルと比較することにも成功した。クライオゲルはエアロゲルよりも可視光透過率が低くより光を散乱することや脆さなどから、凍結過程で凝集構造が生成すると考えられる。しかし（半）透明性を有していることから、光学材料としての応用が期待できる。透明・低屈折率をもつこのクライオゲルの応用例として体積型3Dディスプレイの発光体としての可能性を示すことができた。しかしこのクライオゲルはある程度の柔軟性をもつものの崩れやすく、圧縮加工に用いることはできなかった。



図1 真空凍結乾燥によるクライオゲル作製の様子。昇華が進むにつれ周辺部から半透明になっていく様子がわかる。

ナノファイバーをポリマーと複合化したモノリス型多孔体の開発も行った。これまで多孔体研究において微細構造（ポリマー相）をファイバーで強化するアイデアはいくらか報告されてきているが、それらは主となる骨格を外部から補強する仕組みであった。本研究においては、レゾルシノールーホルムアルデヒド組成のモノリス型マクロ多孔体を作製する際、骨格を内部からナノファイバーで補強することに成功した（図2・雑誌論文1）。ナノファイバーがモノリス型マクロ多孔体の力学特性に与える効果を直接測定することは現時点で難しいが、そのモルフォロジーから推測する限り、よい影響があると考えるのが自然である。このような構造体は早瀬が知る限りこれまでに報告されていない。また、他のポリマー・ナノファイバーの組み合わせにおいても応用が期待できる。これらレゾルシノールーホルムアルデヒド樹脂を用いた材料は断熱性や耐炎性を示すことから遮熱材料としての応用が考えられる。他にもポリメチルシルセスキオキサンをポリマーとして用いた材料に関して詳しく実験・検討を行い、その形成機構や力学特性について明らかにした。

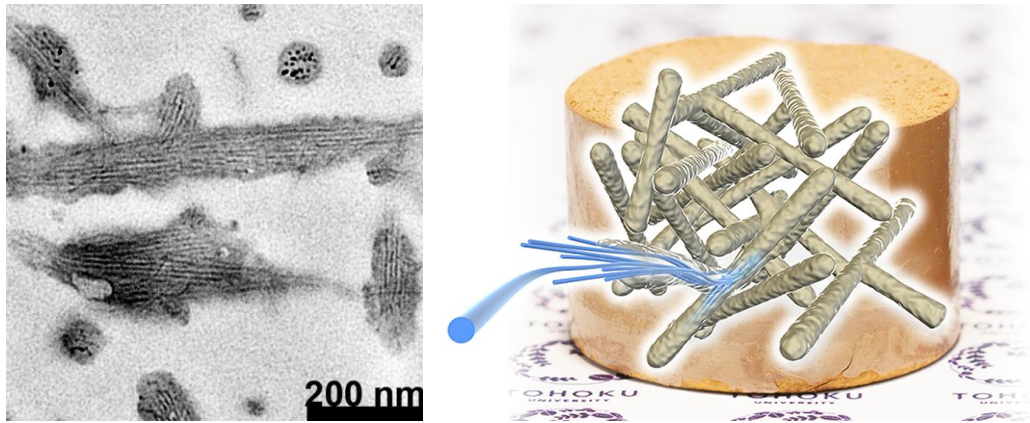


図2 ベーマイトナノファイバーと複合化したレゾルシノール-ホルムアルデヒド多孔体骨格の断面像（TEM像）と外観・内部構造の概略図。

(2) 上記を含むさまざまなモノリス型マクロ多孔体に関して一軸圧縮試験を行い、力学特性や試験後のクラックの有無などを調べた。結果的にベーマイトファイバーを少量のポリメチルシルセスキオキサンで少量被覆した多孔体が塑性加工による物性制御を試験するにふさわしいと判断された。圧縮による物性変化を調べたところ、光学特性は材料のバラツキが大きく評価が困難であったが、熱伝導率に関しては圧縮することで値が小さくなる明確な傾向がみられた。これはマクロ孔径の変化や構造の異方性が生じた結果と考えられる。しかしこの実験に用いることができる材料は狭い組成域に限られる他、加工自体が難しいなど問題点も多く見られた。今後解決していく必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計2件）

- (1) “Fabrication of Boehmite Nanofiber Internally-Reinforced Resorcinol-Formaldehyde Macroporous Monoliths for Heat/Flame Protection”
Gen Hayase, ACS Applied Nano Materials, 1, 5989-5993, (2018)
- (2) “Ultralow-Bulk-Density Transparent Boehmite Nanofiber Cryogel Monoliths and Their Optical Properties for a Volumetric 3D Display”
Gen Hayase, Takuya Funatomi, Kota Kumagai, ACS Applied Nano Materials, 1, 26-30 (2018)

〔学会発表〕（計6件）

- (1) 早瀬 元 「ゾルーゲル法による有機-無機ハイブリッド組成モノリス型多孔体の作製と複合化」平成30年度東北地区先端高分子セミナー（2019年）
- (2) 早瀬 元 「ゾルーゲル法による三次元構造の形成と立体内部空間の利用」第3回材料相模セミナー（2017年）
- (3) 早瀬 元 「低密度モノリス型多孔体の簡易作製と三次元空間を利用した応用」、化学工学会第49回秋季大会（2017年）
- (4) Gen Hayase “Fabrication of macroscopic porous structure with boehmite nanofibers” The 19th International Sol-Gel Conference (2017)
- (5) Gen Hayase “Ultralow-Density Transparent Boehmite Nanofiber Aerogels and Cryogels for

Nanoglue” 2017 MRS Spring Meeting & Exhibit (2017)

[その他]

ホームページ

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

プレスリリース

超低かさ密度かつ透明なモノリス型多孔体を凍結乾燥で作製—手軽に作製できるエアロゲル状の光学材料としての発展に期待—

<http://www.tohoku.ac.jp/japanese/2018/02/press20180202-04.html>

6. 研究組織

研究分担者なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。