

令和 4 年 5 月 27 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05193

研究課題名（和文）超臨界乾燥における自発的なナノ構造形成と材料合成への応用

研究課題名（英文）Spontaneous nanostructure formation during supercritical drying and its application for material synthesis

研究代表者

竹下 覚（Takeshita, Satoru）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：90631705

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）：超臨界流体を經由して湿潤なゲルを乾燥させる方法を超臨界乾燥といい、気液界面張力を発生させず、ゲルの骨格に影響を与えずに溶媒だけを抜き取った超低密度多孔体（エアロゲル）を得る方法として知られてきた。本研究では、従来の概念を覆し、超臨界乾燥が積極的に微細構造を形成するステップとして機能することを実証するとともに、微細構造形成が溶媒-ポリマー間親和性の低下に起因することを示し、新たなエアロゲル構造制御法の基礎を構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

既存の超臨界乾燥の概念を覆すとともに、その微細構造形成のメカニズムの探究を通じて、エアロゲル・多孔質材料の高機能化、とくに緻密で均質なナノ空隙構造を作るための因子を明らかにした。これらの知見は、近い将来に期待される高機能断熱材、吸着材、各種光学素子に必要なポリマーエアロゲル材料の製造プロセス設計指針を提供すると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Supercritical drying, a drying method using supercritical fluid, has been known as a standard to prepare highly porous aerogels without breaking the skeletal microstructure of wet gels because of lack of liquid-gas interfaces throughout the process. This study has overturned this stereotypical idea of supercritical drying and proved that it can also act as a microstructure formation step. Such microstructure formation is triggered by poor solvent-polymer affinity, leading to a new strategy for microstructure-controlled aerogel processes.

研究分野：材料化学

キーワード：超臨界乾燥 エアロゲル キトサン 小角X線散乱

1. 研究開始当初の背景

物質を臨界温度・臨界圧力以上に置くと、気体とも液体とも明確な相境界をもたない超臨界流体となる。超臨界流体を經由してゲルなどを乾燥させる手法を超臨界乾燥といい、通常の常圧・減圧乾燥では避けられない気液界面張力による変形を生じさせずに溶媒だけを抜き取り、超低密度な多孔体（エアロゲル）を得ることができる。例えば、アルコール等を含む湿潤なシリカゲルを超臨界乾燥したシリカエアロゲルや、セルロースナノファイバーの物理凝集ゲルを超臨界乾燥したナノセルロースエアロゲルが知られている（図1）。これら材料は、乾燥前後で見かけ上の体積がほぼ変化せず、湿潤ゲルの内部構造をそのまま維持した多孔質構造を有している。

超臨界乾燥は、湿潤なゲルの骨格構造には「なんにもせず」、溶媒だけを除去してくれる手法として長らく知られてきた。ところが最近、申請者は、バイオポリマーの一種であるキトサンを化学架橋して得られるゲルを超臨界CO₂により乾燥させると、¹⁾乾燥中に顕著な体積収縮を示しつつ、もともとのゲルには見られないナノ構造を自発的に形成したと思われる例を発見した。この場合、乾燥前のゲルは、膨潤したポリマー鎖が溶媒を保持した状態であると考えられ、湿潤なシリカゲルやナノセルロースゲルのように、明確に固相と呼べるような内部構造をもたない。この

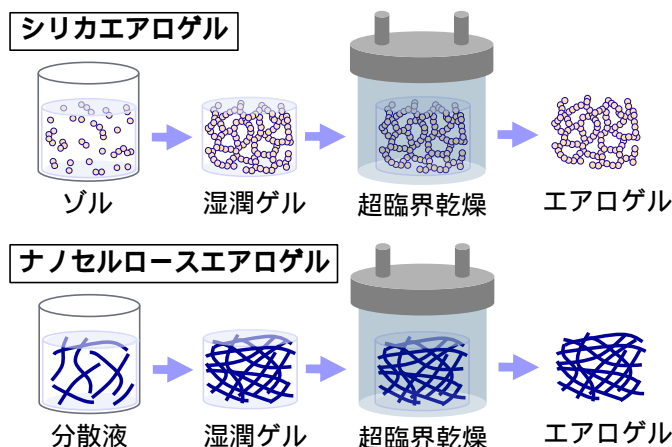


図1 超臨界乾燥によるエアロゲルの作製

キトサンゲルを超臨界乾燥すると、条件によっては体積の90%が収縮し、直径5~20 nmのナノファイバー~ナノ粒子状キトサン凝集体を骨格とするナノ多孔体が形成された（図2）。²⁾このとき、微細構造形成のトリガーとなる因子や、なぜ透明、すなわちナノスケールに均質な構造が実現できるのかについては、全く解明されていなかった。

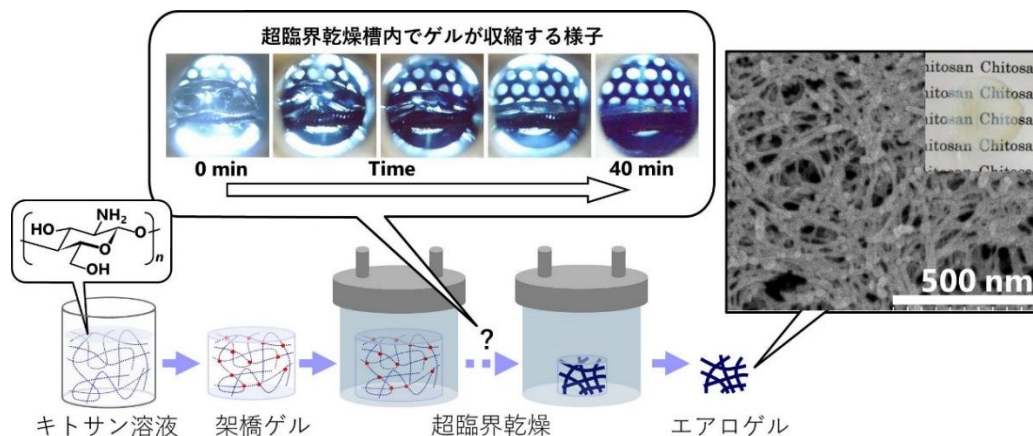


図2 キトサンエアロゲルの生成プロセスと微細構造の電子顕微鏡画像（右上）。Adapted with permission from Ref.²⁾ Copyright (2019) American Chemical Society.

2. 研究の目的

上記の発見は、これまでの“不活性な”超臨界乾燥の概念を覆し、アクティブなナノ構造形成ツールとしてとらえなおすことを要求するものである。本研究では、この自発的なナノ構造形成の機構と超臨界乾燥プロセスとの関連を以下の3つのアプローチから解明し、ポリマー溶液から3次元構造が制御された多孔体を直接合成するための新しい方法論の構築を目指した。

(1) 超臨界乾燥溶媒とキトサン鎖との親和性の大小が、微細構造形成（膨潤/凝集）に大きく影響するとの仮説を立て、超臨界CO₂と類似の親和性をもつ各種溶媒にキトサンゲルを浸漬し、構造形成を追跡することで、同仮説を検証した。

(2) 化学架橋剤を用いない物理架橋キトサンゲルに対して(1)の成果を拡張し、キトサン鎖の凝集とナノ構造形成のタイミングを制御する方法を確立して、最終的に得られるエアロゲルの構造均一性に与える影響を探究した。

(3) キトサン系エアロゲルに関する過去の文献データを網羅的に収集整理し、ゲルの作製方法や乾燥方法が比表面積等の構造物性値に与える影響を調査した。

3. 研究の方法

(1) 溶媒-ポリマー間親和性と微細構造形成

キトサンは親水性ポリマーであり、超臨界 CO₂ は疎水的な溶媒である。このため、図 2 に見られるような超臨界 CO₂ 中でのキトサンゲルの収縮は、キトサン鎖との親和性が低い CO₂ との置換が進んだことによるポリマー鎖の凝集に起因し、かつ、その凝集に伴って微細構造が形成されるとの仮説を立てた。そこで、キトサンとの親和性が異なる各種溶媒にキトサンゲルを浸漬し、超臨界 CO₂ 中で起こる収縮・構造形成と同様の現象が観察できるか検証した。

キトサン水溶液と架橋剤（ホルムアルデヒド）水溶液を混合し、60 °C で熟成することでキトサンゲルを作製した。このゲル内部の水をメタノール、エタノール、イソプロパノール、ヘプタン（エタノール経由）にそれぞれ置換したのち、超臨界 CO₂ を用いて乾燥させてエアロゲルを得た。溶媒置換過程の体積変化や、乾燥前後での小角 X 線散乱プロファイルなどをもとに、エアロゲルの微細構造がいつどのように形成しているのかを調査した。

(2) 物理架橋キトサンエアロゲルの微細構造制御

(1) の検証を受け、化学架橋キトサンエアロゲルの微細構造は、親和性の低い溶媒中で生じるキトサン鎖の凝集であると確かめられた。一方で、単にキトサン溶液を貧溶媒に滴下しただけでは、マイクロメートルスケールの相分離構造として即座に析出し、上記エアロゲルのような均質なナノ構造は得られない。上記エアロゲルでは、化学架橋によるゲル化、すなわちポリマー鎖の運動性の制限と、貧溶媒による微細構造形成のタイミングが明確に分離されている。この点に着目し、化学架橋のない物理架橋キトサンゲルを用いて、均質なナノ構造ができるための必要条件を探究した。

キトサン水溶液と尿素水溶液を混合し、80 °C で熟成して尿素を徐々に分解させ、pH 上昇をトリガーとするキトサンゲルを作製した。得られたゲル内部の水をエタノールに置換したのち、超臨界 CO₂ を用いて乾燥させてエアロゲルを得た。このとき、尿素濃度を変えることでゲル化時 pH を制御し、ゲルの体積変化やエアロゲルの透明性・微細構造に与える影響を探究した。

(3) キトサン系エアロゲル文献データベースの構築

キトサンを主成分とするエアロゲルに関する過去の文献を網羅的に調査し、ゲル化方法・溶媒置換方法・乾燥方法に関する情報を抜粋したのち、比表面積などの主要物性値と紐づけてデータベースを構築した。とくにゲルの架橋方法や乾燥方法と主要物性データとの関連性を可視化し、両者の関連性について考察した。

4. 研究成果

(1) 溶媒-ポリマー間親和性と微細構造形成³⁾

ゲル化直後のキトサンハイドロゲルの体積を 100% とすると、各種溶媒に置換した湿潤ゲルの体積はそれぞれメタノール(50%) > エタノール(47%) > イソプロパノール(27%) > > ヘプタン(7%)であった。また、上記 4 種それぞれの溶媒を含むゲルを超臨界 CO₂ にて乾燥させたエアロゲルの体積は 4 溶媒ともほぼ一致し、4~6%であった。キトサンと溶媒との親和性の低さを示す Flory-Huggins の相互作用パラメータは、直鎖キトサンの溶解度パラメータから単純計算して、水(0.85) < メタノール(1.15) < エタノール(1.86) < イソプロパノール(3.24) < < 超臨界 CO₂(80 °C、20 MPa、~10) < ヘプタン(18.1)であり、親和性の低さと収縮傾向は定性的に一致した。このため、キトサンゲルの収縮は貧溶媒への置換に起因すると結論づけた。ただし、上記パラメータはキトサンの架橋や電解質 (-NH₃⁺)、濃度依存性などを無視したものであるため、より定量的な評価には親和性を正確に表す指標が必要である。

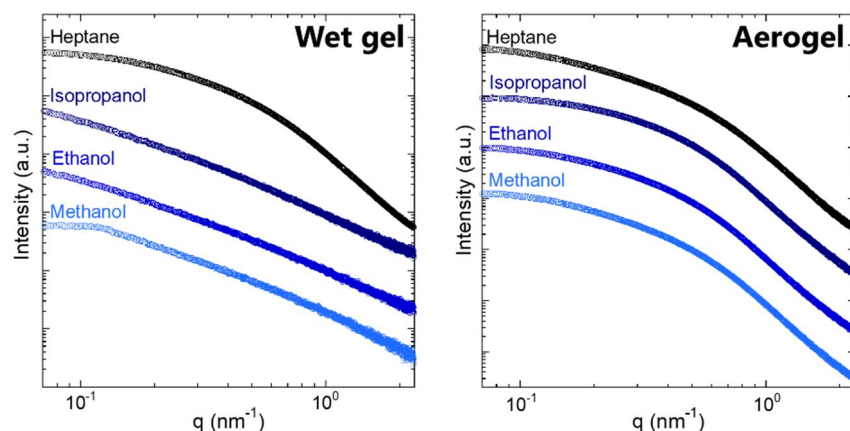


図 3 キトサンゲルの SAXS プロファイル。左：各種溶媒を含む湿潤ゲル、右：各種溶媒を含む湿潤ゲルを超臨界 CO₂ で乾燥させたエアロゲル。Adapted with permission from Ref.³⁾ Copyright (2020) Elsevier.

上記 4 種溶媒を含む湿潤なキトサンゲルとそれらを乾燥させたエアロゲルの SAXS プロファイルを図 3 に示す。メタノール、エタノール、プロパノールを含む湿潤ゲルは (図 3 左) 前報²⁾と同様 Gaussian chain に類似したプロファイルが得られ、湿潤ゲルの状態では明確な微細構造がまだできていない均質な化学架橋ゲルと解釈できる。一方、顕著な体積収縮を示したヘプタンを含む湿潤ゲルは、図 3 右のエアロゲルと同様の 2 つのスロープからなるプロファイルが得られており、湿潤状態でナノ構造がすでに形成していることが示された。すなわち、エアロゲルの微細構造形成は、貧溶媒による顕著な体積収縮に伴って生じることが実証された。

(2) 物理架橋キトサンエアロゲルの微細構造制御⁴⁾

尿素濃度の異なるエアロゲルの外観と電子顕微鏡画像を図 4 に示す。初期尿素濃度を 20 ~ 40 g/L の範囲で増加させたところ、熟成後の pH は 4.5 ~ 6.0 まで増加した。低尿素濃度では、熟成直後は透明で高粘性の溶液に近く、溶媒置換・超臨界乾燥により収縮しつつもその透明性は保持された。高尿素濃度では、熟成直後にすでに不透明なゲルであり、溶媒置換・超臨界乾燥により体積や外観に大きな変化は見られなかった。エアロゲルのかさ密度は 0.09 ~ 0.16 g/cm³ の範囲に収まり、尿素濃度による系統的な変化は見られなかった。また、¹H-¹³C CP-MAS NMR スペクトルより、いずれの尿素濃度においても尿素の一部は -NH-C(=O)-NH₂ 基としてキトサン鎖に導入されているが、架橋としては機能していないことがわかった。すなわち、これらの試料のゲル化機構は、pH 上昇によるキトサンの析出 (物理架橋) である。

電子顕微鏡観察より、低尿素濃度で透明なエアロゲルは 100 nm 程度のスケールで均質な構造をもち、高尿素濃度で不透明なエアロゲルには ~ 500 nm スケールの粗大なポアなどが見られた。したがって、エアロゲルの透明性の違いは微細構造の不均質性に起因した光散乱によるものである。低尿素濃度の場合、熟成直後はまだ微細構造をもたないゲル ~ 高粘度溶液の状態にあると考えられ、さらに、その後のエタノール (貧溶媒) への溶媒置換により体積収縮を示したことから、このときに微細構造が形成したと考えられる。一方、低尿素濃度の場合、熟成直後の pH が十分に高く、すでにゲル化と微細構造形成が完了していることがうかがえる。したがって、前者はゲル化 (ポリマーの運動性制限) と微細構造形成のタイミングが切り離されており、後者は同時に起こっている。このことより、ゲル化 (ポリマーの運動性制限) と微細構造形成の切り離しが透明すなわちナノスケールで均質なエアロゲルを得るための必要条件と予想されるが、このアイデアの検証にはさらなる系統的な探究が必要である。

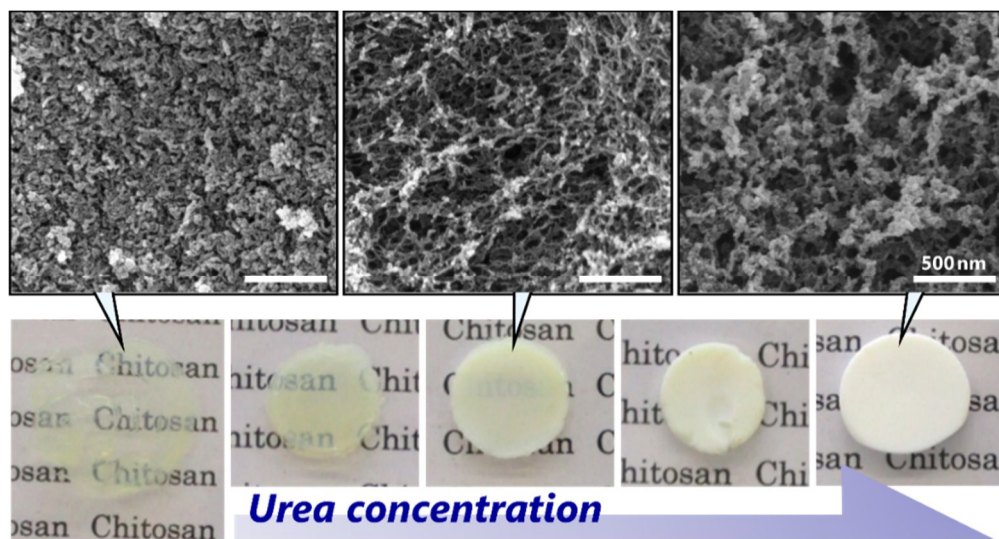


図 4 異なる尿素濃度 (左から 20、25、30、35、40 g/L) で作製したキトサンエアロゲルの外観と電子顕微鏡画像。Reprinted with permission from Ref.⁴⁾ Copyright (2021) Elsevier.

(3) キトサン系エアロゲル文献データベース構築⁵⁾

キトサンを主成分とするエアロゲルに関する文献約 770 件を網羅的に調査し、ゲルの作製・乾燥方法と主要物性値を取りまとめた。得られたデータベースは文献⁵⁾の supporting information として公開されている。とくに、キトサンの架橋方法 (物理/化学架橋) 乾燥方法 (超臨界/凍結乾燥) と主要物性値との関係から、凍結乾燥よりも超臨界乾燥で、物理架橋よりも化学架橋で、より比表面積が大きく緻密な微細構造が得られる傾向があった (図 5)。ただし、純粋に比較できるサンプル数の少なさや、文献間での条件統一の困難さなどが詳しい解析を妨げることも明らかとなり、今後、より系統的な実験に基づいたデータ駆動的なアプローチとともに、キトサン以外の系への手法の拡張が期待される。

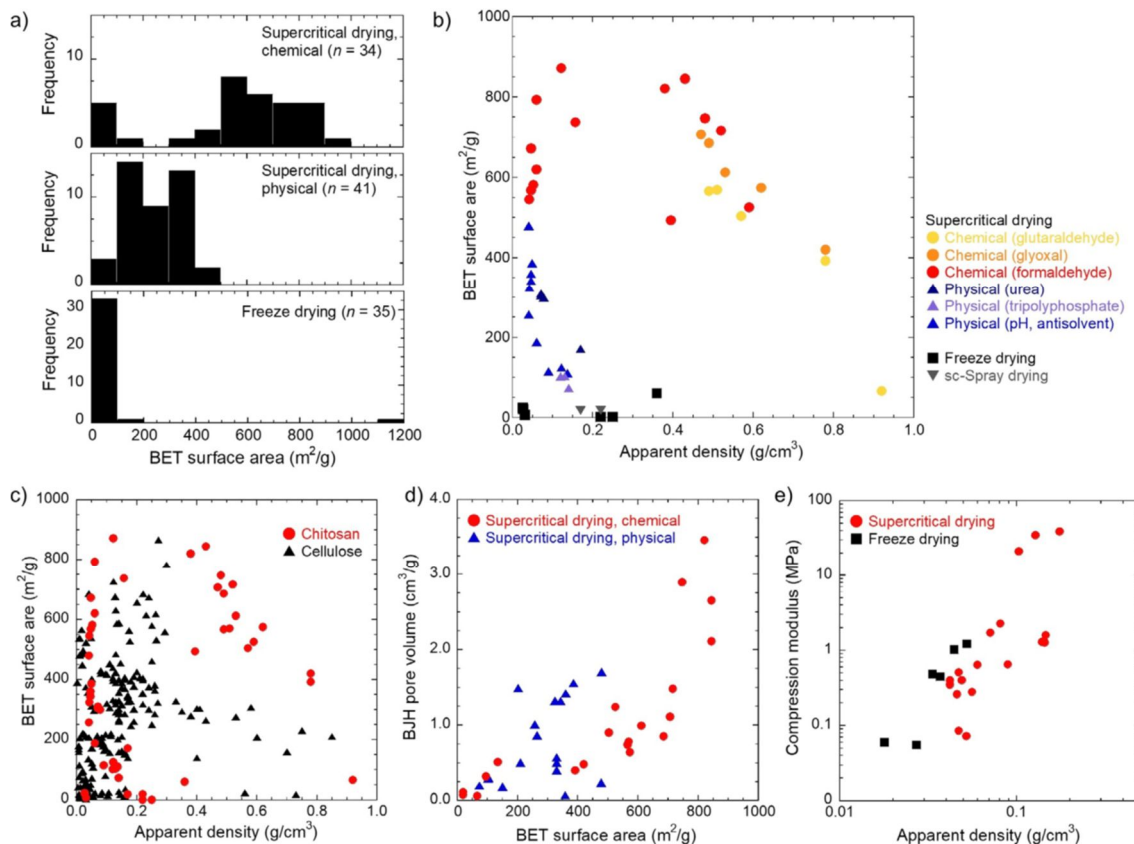


図5 キトサンエアロゲルの架橋方法・乾燥方法と各種物性値との関係。a: BET比表面積、b: BET比表面積-かさ密度、c: BET比表面積-かさ密度(セルロースとの比較)、d: BET比表面積-BJHポア体積、e: 圧縮弾性率-かさ密度。Reprinted with permission from Ref.⁵⁾ Copyright (2021) John Wiley and Sons.

以上の成果は、これまでゲルの微細構造には影響を与えないと考えられてきた超臨界乾燥の概念を覆し、積極的に微細構造形成ステップとして利用できる可能性を示すとともに、ゲルを構成するポリマー鎖と周囲の溶媒との親和性制御と、ゲル化過程と微細構造形成過程の分離が、均質なエアロゲルを作製するためのキーとなることを示している。多孔構造の緻密さや均質さは断熱材、分離膜、光学材料などの性能に直結するため、近い将来の産業応用の観点から、本研究で明らかとなった知見をさらに深め、エアロゲル・多孔体の微細構造を自在に制御する基盤化学の構築を目指す必要がある。そのためには、キトサン以外の系を含め、ゲル形成と微細構造形成のナノ～分子スケールのふるまいに着目したさらなる系統的な探究が求められる。

<文献>

- 1) S. Takeshita, S. Yoda, "Chitosan Aerogels: Transparent, Flexible Thermal Insulators", *Chem. Mater.* **27** (2015) 7569–7572.
- 2) S. Takeshita, A. Sadeghpour, W. J. Malfait, A. Konishi, K. Otake, S. Yoda, "Formation of Nanofibrous Structure in Biopolymer Aerogel during Supercritical CO₂ Processing: The Case of Chitosan Aerogel", *Biomacromolecules* **20** (2019) 2051–2057.
- 3) S. Takeshita, A. Sadeghpour, D. Sivaraman, S. Zhao, W. J. Malfait, "Solvents, CO₂ and Biopolymers: Structure Formation in Chitosan Aerogel", *Carbohydr. Polym.* **247** (2020) 116680-1–116680-9.
- 4) S. Takeshita, S. Zhao, W. J. Malfait, "Transparent, Aldehyde-Free Chitosan Aerogel", *Carbohydr. Polym.* **251** (2021) 117089-1–117089-8.
- 5) S. Takeshita, S. Zhao, W. J. Malfait, M. M. Koebel, "Chemistry of Chitosan Aerogels: Three Dimensional Pore Control for Tailored Applications", *Angew. Chem. Int. Ed.* **60** (2021) 9828–9851.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 S. Takeshita, A. Sadeghpour, D. Sivaraman, S. Zhao, W. J. Malfait	4. 巻 247
2. 論文標題 Solvents, CO2 and biopolymers: Structure formation in chitosan aerogel	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Carbohydrate Polymers	6. 最初と最後の頁 116680-1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbpol.2020.116680	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 S. Takeshita, S. Zhao, W. J. Malfait	4. 巻 251
2. 論文標題 Transparent, aldehyde-free chitosan aerogel	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Carbohydrate Polymers	6. 最初と最後の頁 117089-1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbpol.2020.117089	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 S. Takeshita, S. Zhao, W. J. Malfait, M. M. Koebel	4. 巻 60
2. 論文標題 Chemistry of Chitosan Aerogels: Three-Dimensional Pore Control for Tailored Applications	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 9828-9851
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.202003053	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 竹下覚	4. 巻 36
2. 論文標題 解説 超臨界乾燥とキトサンエアロゲルの開発	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ゼオライト	6. 最初と最後の頁 99-105
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.20731/zeoraito.36.4.99	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 S. Zhao, D. Sivaraman, Y. Nagel, N. Guerrero Albuquerque, S. Takeshita, G. De Freitas Siqueira, G. Nystrom, W. J. Malfait
2. 発表標題 Biopolymer aerogels: synthesis, properties, processing and application development
3. 学会等名 ACS Fall 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	マルフェイト ウィム J. (Malfait Wim J.)	スイス連邦材料試験研究所	
研究協力者	サデグポア アミン (Sadeghpour Amin)	スイス連邦材料試験研究所	
研究協力者	ジャオ シャンユ (Zhao Shanyu)	スイス連邦材料試験研究所	
研究協力者	シヴァラマン デプタンシュ (Sivaraman Deeptanshu)	スイス連邦材料試験研究所	
研究協力者	コーベル マティアス M. (Koebel Matthias M.)	スイス連邦材料試験研究所	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
スイス	スイス連邦材料試験研究所 (Empa)			