

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20350094

研究課題名（和文） 新規ハイブリッドゲルによる透光性断熱材料の開発

研究課題名（英文） Development of light-transmitting heat-insulation materials using novel hybrid gels

研究代表者

中西 和樹 (NAKANISHI KAZUKI)

京都大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：00188989

研究成果の概要（和文）：

メチルシルセスキオキサン組成の有機-無機ハイブリッド湿潤ゲルを、界面活性剤および尿素を用いた一段階合成法によって作製し、超臨界および常圧乾燥によって、高い可視光透過率に加えて優れた断熱性を示す低密度固体を得た。界面活性剤の濃度と出発組成を緻密に制御して、連続マクロ孔と高気孔率メソ孔・高比表面積を併せもつ多孔体の作製に成功し、これらのゲルの熱伝導率の気体圧力依存性と微細構造との関係を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Light-transmitting, low-density organic-inorganic hybrid solid materials suitable for heat-insulation were obtained in the methylsilsesquioxane system via one-step synthesis using surfactants and urea as additives followed by either super-critical or ambient evaporation drying of the solvent. Gels with hierarchical macro- and mesopores have also been synthesized by careful tuning of the compositions and reaction conditions. The relation between gas pressure and thermal conductivity of the above materials have been investigated in relation to their pore structures.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	10,700,000	3,210,000	13,910,000
2009年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：多孔体、低密度固体、有機無機ハイブリッド、熱伝導率

1. 研究開始当初の背景

従来知られている純シリカエアロゲルの優れた断熱性能は、細孔が数十ナノメートルのサイズに制御されていることに由来する。純シリカ組成のエアロゲルは機械強度に極めて乏しく、耐湿性にも問題がある。熱伝導率は高分子系発泡材料に勝るが、製造コストが高く工業的な利用には至っていない。

2. 研究の目的

有機無機ハイブリッド組成のゾルーゲル系において、ナノスケールの相分離を制御することにより、高い可視光透過率と減圧空間に匹敵する断熱性を有する、エアロゲルおよびエアロゲル類似の低密度固体材料を作製し、細孔構造及びナノレベルの構造単位の形成過程を解析して、物性制御の原理・手法を確立するとともに、特に有用な可視光透過率、

熱伝導率および誘電率と微細構造の関係を明らかにする。

3. 研究の方法

純シリカ組成ではなく、ケイ素-炭素結合を導入したアルキルシルセスキオキサン組成を用いて、低密度材料を合成する。相分離傾向の強いメチルトリメトキシシランのゾル-ゲル過程を、界面活性剤等の添加成分を用いて相分離を抑制し、均一なナノメートル領域の細孔構造を形成させる。メチルトリメトキシシラン由来の重合体の細孔表面には、豊富なメチル基とわずかなシラノール基が存在し、表面修飾を行わずに疎水性の表面が得られる。これを利用して、超臨界乾燥のみならず、低表面張力液体を溶媒とした常圧乾燥によっても、収縮をほとんど伴わずに低密度固体を得る。得られたバルク状固体について、細孔径分布、電子顕微鏡による構造観察、各種分光測定、熱伝導率測定を行い、作製条件と構造を、機械強度と低い熱伝導率を両立させるよう最適化する。

4. 研究成果

(1) メチルシルセスキオキサン系有機-無機ハイブリッドゲルの合成

エアロゲルは、90%程度の高い気孔率を有する多孔質物質群であり、これまで特にシリカ (SiO_2) エアロゲルについて多くの研究がなされてきた。シリカエアロゲルは、可視光透過性と高い気孔率を併せ持つ物質であり、低屈折率、低誘電率などの優れた物理的特性を示すが、中でも熱伝導率は全ての固体中で最低値 ($\sim 8 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) を示し、高性能断熱材料として期待されている。しかしながら、結合エネルギーの高い Si-O 結合のみによる架橋構造と、高い気孔率、微粒子凝集型構造に由来する低い機械的強度により、シリカエアロゲルの作製には超臨界流体を利用した特殊な乾燥法が必要である。また、応用例としても特殊な研究用途などにしか用いられていない。本研究では、有機-無機ハイブリッドであるメチルシルセスキオキサン ($\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$, MSQ) 組成におけるエアロゲル合成に成功し、ハイブリッドネットワークに由来する高い力学特性、特に圧縮強度と変形回復について知見を得た。MSQ では、高エネルギーの Si-O 結合に基づいた架橋構造に加え、各ケイ素原子に 1 つずつメチル基が結合しており、柔軟性の高いネットワークが期待される。

MSQ を与える前駆体としてメチルトリメトキシシラン (MTMS) を単独で用い、酸性条件下での加水分解と塩基性条件下での重縮合を one-pot で行う新しい二段階反応法を考案した。酸性触媒として酢酸を、塩基性触

媒源として尿素を出発溶液に混合し、室温で加水分解、その後 60 °C 以上に加熱して尿素を加水分解させ、pH を上昇させた。これにより弱塩基性となった溶液中で MTMS の重縮合が促進され、モノリス状のゲルが得られた。しかしながら、得られたゲルはマイクロメートルレベルで不均一な構造を有するものであった。これは、疎水性の高い MSQ 重合体が重縮合過程において溶媒から相分離し、粗い構造を形成しながらゲル化したためである。そこで、高極性の溶媒 (水が主成分) と低極性重合体との相溶性を高めるために界面活性剤を導入したところ、相分離を抑え、数十ナノメートルスケールの多孔構造を有する透明エアロゲルが得られた (図 1)。界面活性剤としてカチオン性の塩化 *n*-ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAC) あるいは臭化物塩 (CTAB) を用いたものは、可視光透過率が高く、90%程度に達した。また、非イオン性のトリブロックコポリマーである Pluronic F127 ($\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$, EO はエチレンオキシド、PO はプロピレンオキシドユニットをそれぞれ示す) を用いたものは、可視光透過率が比較的低くなった。いずれも、気孔率は 85-90%程度であり、シリカエアロゲルと同等の値を示した。



図 1 得られた MSQ エアロゲルの外観。それぞれ、使用した界面活性剤に基づいたサンプル名が付与されている。

電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いた高分解能観察によると、CTAC/CTAB 系のエアロゲルは 10 nm 程度の粒子が弱く凝集し、30-50 nm 程度の細孔を有する構造を示したのに対し、F127 系のエアロゲルでは、それよりも少し太い連続骨格と、100 nm 程度の比較的大きな細孔から構成されていることが分かった。可視光透過率の違いはエアロゲルの内部構造のスケールによるものだと考えられる。さらに、小角 X 線散乱法を用いた構造解析によると、MSQ エアロゲルは、一般的なシリカエアロゲルが示すフラクタル構造をもたないことが分かり、粒子凝集・多

孔構造形成過程がやや異なることが示唆された。

このような MSQ エアロゲルに対し、一軸圧縮試験を行ったところ、80%まで破壊することなく試料は圧縮され、10 MPa 以上の高い圧縮強度とほぼ 100%の変形回復率が観察された。すなわち、圧縮変形に対してスポンジのように圧縮—再膨張（スプリングバック）する高い柔軟性が確認された。このような挙動はシリカエアロゲルでは観察されたことがなく、有機—無機ハイブリッドネットワークからなる MSQ エアロゲルの特徴である。

以上の結果は超臨界乾燥によって得られた試料に対して行ったものであるが、湿潤ゲル中に含まれる溶媒を蒸発させて乾燥させる場合にも同様に、溶媒の表面張力に由来する圧縮応力がゲル全体にかかることが知られている。そこで、常温・常圧（30 °C、1 atm）においてゲル中に含まれる溶媒をゆっくりと蒸発させる実験（常圧乾燥実験）を行ったところ、低表面張力溶媒であるフッ化炭化水素を用いた場合に、エアロゲル類似の低密度固体が得られることが明らかになった。溶媒の蒸発過程において細孔中にメニスカスが形成され、圧縮応力が生じることで乾燥中のゲルは一時的に収縮するが、細孔から溶媒が除去されるにつれて応力が解放され、もとの大きさまで収縮・破壊することなく回復したと考えられる。

これらの成果により、シリカエアロゲルと同等の細孔特性を有する MSQ エアロゲルが常圧乾燥法によって簡便に得られることが明らかとなり、その後の研究では 10 mm 厚・500 mm 角級の巨大なエアロゲルタイルも再現性良く得られている。すなわち、エアロゲルの作製手順が大幅に簡略化され、コストも低下させることができるため、工業化へ大きく前進したといえる。

(2) メチルシルセスキオキサン系階層的多孔構造ゲルの作製

前項で述べた MSQ エアロゲルを作製するには、界面活性剤を利用して相分離を抑制・制御する必要があった。界面活性剤濃度が十分に高い場合は数十ナノメートルに揃ったメソ孔を有するエアロゲルとなるが、界面活性剤濃度が低すぎる場合は疎水性重合体が溶媒から析出し、巨視的な相分離を引き起こし、モノリス状のゲルは得られない。この 2 つの極限状態の中間領域では、相分離による過渡的構造に基づく、整ったマクロ孔が形成されることが明らかとなった。

図 2 に示すように、界面活性剤濃度が低下するにしたがって（M6-40 → M6-0）、マイクロメートル領域で均一であった細孔構造が粗大化し、適切な濃度領域では共連続構造を有するゲルが得られた。

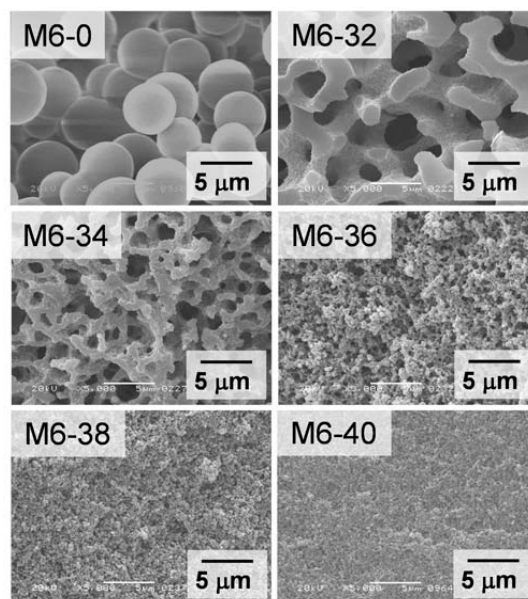


図 2 界面活性剤（F127）濃度を变化させて作製した MSQ エアロゲルの例。界面活性剤濃度は M6-40 が最も高く、M6-0 が最も低い。

このようなマクロ多孔性ゲルについて、窒素吸脱着測定によりメソ孔領域の細孔特性について調べたところ、直径 10 nm 前後のメソ孔が存在し、比表面積も $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上であることが明らかとなった。これは、ゲルの構成単位であるコロイド粒子間に生じたメソ孔であり、界面活性剤の集合状態とはほぼ無関係であることが推察された。相分離傾向の低い、透明エアロゲルが得られる組成領域では、比較的多量の溶媒中で粒子凝集によるゲル化が起こるためサイズ・容積ともに大きなメソ孔が生成するが、相分離によりコロイド粒子が一方の相に濃縮されると、比較的小量の溶媒中で粒子凝集が起こり、サイズ・容積共により小さいメソ孔が生成することとなる。

このような階層的な多孔構造は、MTMS などの三官能性ケイ素アルコキシドから得られるシルセスキオキサン系では初めて見出されたものである。マクロ孔を有する階層的な多孔構造とすることで可視光透過性は失われるが、このような多孔体中では流体、特に液体の透過性が高く、特にシリカ系において液体クロマトグラフィー分離媒体への応用が進んでいる。MSQ 系においても、メチル基とシラノール基の共存する特異な表面状態を有効に利用した分離媒体への応用が期待できる。

(3) 新規ハイブリッドゲルの細孔構造と熱伝導率の相関

上記 2 項目で述べたように、MTMS を出発物質とするゾル—ゲル系において反応条件を制御することにより、均一なメソ多孔構造

を有する透明エアロゲルからマクロ/メソ階層的多孔構造を有するゲルまで、界面活性剤濃度を減少させることにより得られた。すなわち、細孔の大きさを数十ナノメートルから数マイクロメートルまで、3桁にわたる広範な制御が可能であることが分かった。エアロゲルの特徴の1つとして、上述のように熱伝導率が極めて低いことが挙げられる。これは、エアロゲル内の細孔に含まれる気体が、その微細で入り組んだ細孔構造によって閉じ込められ、気体分子同士の運動量交換による伝熱が起こらないことに主に起因している。すなわち、空気分子(窒素、酸素などの混合物)の平均自由行程である約67 nmよりも小さい細孔を有するため、空気分子は主に細孔壁と衝突するため、気相における熱の移動がほぼ起こらない。気体の平均自由行程は圧力の逆比例関数であるため、多孔体における熱伝導率はそのセルサイズと圧力に大きく依存することになる。しかしながら、同一の化学組成における多孔体でセルサイズを広範に制御できる例がなく、これらの間の関係を詳しく調べた例は存在しない。

そこで、様々な細孔径をもつ MSQ エアロゲルを作製し、定常法の一つである保護熱板法(GHP法)を用いた熱伝導率測定を行った。その結果を図3に示す。

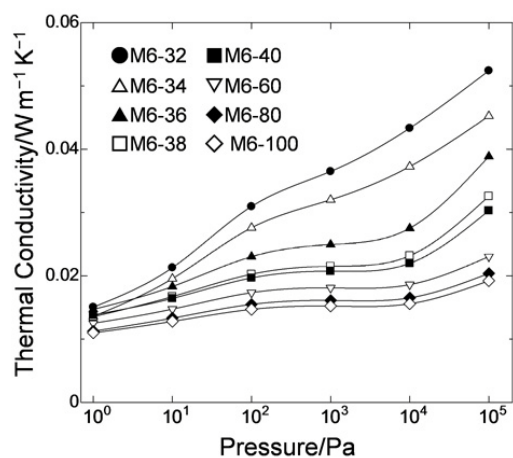


図3 異なる細孔径を有する MSQ エアロゲルにおける熱伝導率の気体(窒素)圧力依存性。これらの試料のうちいくつか(M6-32~M6-40)の細孔構造は図2に示した。M6-60以降は約50 nm以下のメソ孔のみを有する試料である。

細孔径がマイクロメートルオーダーと大きく、セル内で気体が比較的自由に運動できると推測される試料(M6-32, M6-34)における熱伝導率は、大気圧(~10⁵ Pa)付近から、測定空間における自由気体の大幅な熱伝導率変化が開始する10² Pa付近までは単調に減

少した。その後圧力が低下するに伴い、熱伝導率とその圧力依存性はメソ孔のみを有する試料(M6-100など)に漸近することが分かった。これは、高分子発泡材料など細孔壁が緻密体である多孔体と比較して、階層的多孔構造をもつ MSQ エアロゲルは骨格部分における固相伝熱の寄与が低いと考えられる。その中間領域の細孔径を有する試料については、より高い圧力領域(10⁴-10⁵ Pa)において気体の平均自由行程がセルサイズに達する(900-90 nm)ため、大気圧に近い領域で屈曲点をもつ圧力依存性を示した。

このように、MSQ 多孔体の幅広い細孔径制御を利用し、圧力依存性を含めた精密な熱伝導率測定を行うことで応用可能な断熱材としての知見を得た。工業生産を視野に入れた実際の応用に着実に繋げるには、他にも形状安定性の確保や断熱モジュールのデザインなど技術的な課題、総合的な熱貫流率評価が必要となるが、本研究における熱伝導率評価結果を基盤とした開発研究が進展することが大いに期待される。

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9件)

- ① K. Kanamori, Organic-inorganic hybrid aerogels with high mechanical properties via organotrialkoxysilane-derived sol-gel process, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 査読有, vol. **119**, 2011, pp. 16-22.
- ② K. Kanamori, K. Nakanishi, Controlled pore formation in organotrialkoxy-silane-derived hybrids: From aerogels to hierarchically porous monoliths, *Chemical Society Reviews*, 査読有, vol. **40**, 2011, pp. 754-770.
- ③ Y. Kodera, G. Hayase, K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, Organosiloxane transparent aerogels and hierarchically porous monoliths, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 査読有, vol. **1306**, 2010, pp. BB10-05.
- ④ G. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, A new route to monolithic macroporous SiC/C composites from biphenylene-bridged polysilsesquioxane gels, *Chemistry of Materials*, 査読有, vol. **22**, 2010, pp. 2541-2547.
- ⑤ K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, Sol-gel synthesis, porous structure, and mechanical property of polymethylsilsesquioxane aerogels, *Journal of the Ceramics Society of Japan*, 査読有, vol. **117**, 2009, pp. 1333-1338.
- ⑥ K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada,

Spinodal decomposition in siloxane sol-gel systems in macroporous media, *Soft Matter*, 査読有, vol. **5**, 2009, pp. 3106-3113.

- ⑦ K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, Elastic aerogels and xerogels synthesized from methyltrimethoxysilane (MTMS), *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 査読有, vol. **1134**, 2009, pp. BB07-06.
- ⑧ K. Kanamori, M. Aizawa, K. Nakanishi, T. Hanada, Elastic organic-inorganic hybrid aerogels and xerogels, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 査読有, vol. **48**, 2008, pp. 172-181.

[学会発表] (計 12 件)

- ① K. Kanamori, Y. Kodera, K. Nakanishi, T. Hanada, Porous Materials Prepared in Methylsilsesquioxane Sol-Gel Systems, 3rd International Congress on Ceramics, Osaka, Japan, 14-18 Nov. 2010.
- ② K. Nakanishi, Hierarchically Porous Monoliths: From Oxides to Hybrids, Polymers and Carbon Materials, 2nd Japan-Korea Joint Forum on Sol-Gel Science and Technology, Osaka, Japan, 26-29 Jun. 2010. (invited)
- ③ G. Hayase, K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrid aerogel, MRS 2010 Spring Meeting, San Francisco, USA, 5-9 Apr. 2010.
- ④ 金森主祥, 中西和樹, 花田禎一: 「新規有機-無機ハイブリッドエアロゲルの細孔構造と力学特性」, 第 50 回ガラスおよびフォトニクス材料討論会, 2009 年 10 月 29 日-30 日, 京都大学 (桂キャンパス)
- ⑤ 金森主祥, 中西和樹, 花田禎一: 「有機-無機ハイブリッドエアロゲルの細孔構造と力学特性」, 日本セラミックス協会 第 22 回秋季シンポジウム, 2009 年 9 月 16 日-18 日, 愛媛大学
- ⑥ K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, Facile synthesis of elastic aerogels and xerogels from methyltrimethoxysilane (MTMS), The XVth International Sol-Gel Conference, Porto de Galinhas, Brazil, 23-27 Aug. 2009.
- ⑦ 早瀬元, 金森主祥, 中西和樹, 花田禎一: 「有機-無機ハイブリッドエアロゲルの合成と物性評価」, 第 7 回日本ゾルゲル学会討論会, 2009 年 7 月 28 日-29 日, メルパルク京都
- ⑧ 金森主祥, 中西和樹, 花田禎一: 「有機-無機ハイブリッド透明多孔性物質の液相合成」, 第 4 回日本セラミックス協会関西支部学術講演会, 2009 年 7 月 16 日, 関

西大学

- ⑨ K. Nakanishi, Hierarchically porous monoliths applied to separation science, First International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (Hybrid Materials 2009), Tours, France, 15-19 Mar. 2009. (invited)
- ⑩ Y. Kodera, K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, Phase separation in silica sol-gel system containing polyoxyethylene alkyl ether, First International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (Hybrid Materials 2009), Tours, France, 15-19 Mar. 2009.
- ⑪ K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, Facile synthesis of elastic aerogels and xerogels from methyltrimethoxysilane (MTMS), The IUMRS International Conference in Asia 2008, Nagoya, Japan, 9-13 Dec. 2008.
- ⑫ K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, Facile synthesis of elastic aerogels and xerogels from methyltrimethoxysilane (MTMS), MRS 2008 Fall Meeting, Boston, USA, 1-5 Dec. 2008.

[図書] (計 1 件)

K. Nakanishi and K. Kanamori in "Monolithic Silicas in Separation Science" (Chapters 2 & 5), Wiley-VCH, 2011 年 3 月

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中西 和樹 (NAKANISHI KAZUKI)
京都大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号：00188989

(2) 研究分担者

金森 主祥 (KANAMORI KAZUYOSHI)
京都大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：60452265