

機関番号：51601

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008 年度 ～ 2010 年度

課題番号：20360348

研究課題名 (和文) マイクロウェーブ法によるナノフォーミングプロセスの開発

研究課題名 (英文) Nano-foaming Process Induced by Electromagnetic Wave

研究代表者

車田 研一 (KURUMADA KENICHI)

福島工業高等専門学校・物質工学科・教授

研究者番号：80273473

研究成果の概要 (和文)：硬質の固体マトリクスをマイクロウェーブや輻射などの物理的な手法により瞬間的に加熱すると、そのマトリクスのなかで低分子種が気相に類似した相を形成し、さらにはその周囲の固体マトリクスをおしのけて等方的に変位させることにより一種のバルーン構造が形成されることがみいだされた。このことは、たとえばソル-ジェル法などの硬質マトリクス中に低分子量成分を必然的に残留させるような手法を用いてマトリクスを調製すると実際にバルーン構造の発生がみられることから、低分子量成分の気体化が現象のひきがねになっていることがわかった。このバルーン構造はその形成過程の特徴を反映してほぼ真球状である。さらにその最大の形態上の特徴はその径の小ささである。通常、泡は相互に合一する傾向が大きいですが、本研究ではそのマトリクスの高い剛性に起因して泡状構造の合一は著しく抑制されており、バルーンの内径はたかだか 100nm 程度におさまっている。研究プロジェクトの後半では、この方法により得られる材料の粉体化を試みた。さらにその粉体の動力学的な特性からその特性を把握する計測の方法論に関する試験的な検討も行っている。

研究成果の概要 (英文)：Instantaneous application of heat in hard glassy matrices induced by electromagnetic wave or radiation can trigger the formation of nano-sized balloon structure. The starting hard matrix was prepared by the sol-gel method since that method is advantageous to render a quite slight amount of low-molecular-weight species remain in the hardened matrix. In this process, low-molecular-weight species forms gaseous species that displace the surrounding hard matrix in an isotropic geometry. As a result of that, isotropic spherical voids are ubiquitously yielded. The most marked feature of those structures is that they tend to remain as small as 100 nm at most, which indicates the suppression of the mutual coalescence of those balloon-like structures. An auxiliary work is ongoing to process those materials with the nano-sized spherical voids into fine powder. The features of the obtained powders are preliminarily investigated from those kinematical behavior.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	6,800,000	2,040,000	8,840,000
2009 年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2010 年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
年度			
年度			
総計	13,300,000	3,990,000	17,290,000

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（細目番号 5501）

キーワード：(B)流動・伝熱・物質移動操作，(J)異相分離，(M)粉粒体操作，(P)薄膜・微粒子形成操作

1. 研究開始当初の背景

- (1) 2000 年台初期に筆者がかつてとりくんだ予備研究から、筆者は硬質の固体マトリクスのなかに高分子樹脂にみられるような発泡セル構造と類似したナノサイズの閉孔構造が条件によっては形成されうることを見出し、発表していた。（たとえば、K. Kurumada, N. Kitao, M. Tanigaki, M. Hiro and K. Susa : *Langmuir*, 20, 4771-4773(2004)）しかしその段階ではそのナノサイズの閉孔構造の出現は不安定にみえ、筆者がその構造形成の物理化学的な必要充分条件を的確に把握していないことが示唆されていた。そこで、硬質のマトリクス中でのナノサイズの泡類似構造の発生要件とその構造形成機構を解明するべく、本研究に着手した。
- (2) 本研究の対象である硬質マトリクスとしては、できるだけ一般的な化学素材を選択する必要があった。筆者がまず最初に解明する必要があったのは、どのような硬質マトリクスであればナノサイズの閉孔構造が生じるのかという問題だった。
- (3) 当初の予備的研究の段階で、この閉孔構造が通常みられるいわゆるメソ秩序相構造（液晶相）の被転写型のナノ孔とは異なり、きわめて高い等方性（空間的等方向性）を保持している点に着目した。これは、当該のナノ構造がマトリクスの内側からの内圧の上昇（ある臨界的な圧力を超えること）により形成されるものであることを示唆している。このような構造形成過程は発泡過程の初期の段階での構造形成事象と酷似している。（ただし、発泡の過程でも、中・後期段階へ至ると泡（セル）同士の合一がさかんにおこるようになり、泡の等方性は急速に逓減する。）このことに着想をえて、加熱や電磁波照射などの手法によりマトリクス内部に低分子種を急速に発生させ、そのときにマトリクス中に誘起される急激な変化を複数の実験手法により明らかにすることを考えた。

2. 研究の目的

- (1) ソル-ジェル法などにより形成された硬質マトリクス内に等方的なバルーン型ナノサイズ閉孔が生じうることを実験的に確認すること

- (2) 上記のようなナノサイズの閉孔が形成される物理化学的な必要充分条件を実証的に解明すること
- (3) 上記のようなナノサイズの閉孔が形成される過程を実測・実観察すること
- (4) 上記のようなナノサイズの閉孔を有する粉体の特性をその巨視的性質の側面から明らかにすること

3. 研究の方法

- (1) まず硬質マトリクス内で電磁波や輻射などにより発泡に類似したナノサイズの閉孔の形成が実際に起こるかを確認する必要があった。そこでテトラエトキシシランを加水分解後にある程度まで縮重合し硬化させたアモルファス固体にマイクロウェーブや輻射などの方法により迅速に熱エネルギーをくわえることにした。その後、その加熱前後の固体の微細構造の変化を透過型電子顕微鏡を用いて検討した。試料内のナノスケールのモルフォロジーを確実にとらえるために、試料を微細な粉体へ粉碎し、透過像を鮮明にすることができた。観察像を写真へ撮影し、ナノサイズの閉孔に相当する発泡と類似の構造の大きさと数密度を比較・検討した。
- (2) モルフォロジーのみでは閉孔構造の形成の直接的な証拠としては充分ではないので、ヘリウムピクノメーター法を用いて試料の密度を求め、閉孔性の実験的な証拠を得ることを試みた。上記の発泡型ナノ孔（ナノバルーン）が外部からの物質を遮断する閉孔型の構造であれば、試料の密度は加熱前のそれよりも小さくなるはずである。多くの条件で作製された試料すべての密度を測定し、閉孔型構造が形成される条件を解明することを試みた。
- (3) 上記のような閉孔型構造が形成される過程を *in situ* 測定（その場測定）でとらえるために、一秒あたり 500 フレーム撮影できるハイスピードカメラを用いて試料片の加熱過程中的外観の変化を実観察で追跡することをこころみた。
- (4) このような内部ナノ構造の形成の有無やその全体傾向は閉孔型構造をとりかこむ硬質マトリクスの機械的な性質に依存すると推測される。そこで、加熱前の硬質マトリクスの硬さ（剛性）に

はばひろいバリエーションをもたせるため、そのマトリクスを準備する段階での予熱温度を実験パラメータとして変化させ、加熱後の閉孔構造の形成のしかたの差異を前記の手法により検討した。その実験結果を系統的に整理して理解するために、予熱温度の高低を加熱前の硬質マトリクスの高度の高低と関連させ、ナノサイズの閉孔の形成に有利な因子を不利な因子をうきぼりにすることをこころみた。

- (5) ナノサイズの閉孔は、筆者の2000年代初めの予備的な検討から、おそらくは加熱過程で発生するなんらかの気体種もしくは低分子化学種によるものと推測された。そこで、それらの閉孔内の化学種を同定するために、フーリエ変換赤外吸光分光高度法をもちい、参照標準試料との比較により閉孔内に格納された化学種の同定をこころみた。また、その推測化学種から、閉孔が形成される瞬間に硬質マトリクス内（シリカマトリクス内）で電磁波や輻射熱により誘起される化学反応を高い確度で推測することができると思った。

4. 研究成果

加熱温度を設定するために行った熱重量測定の結果を図1に示す。

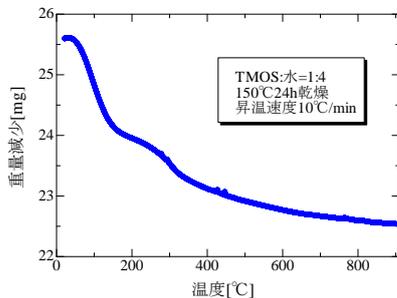


図1 熱重量測定

二段階の重量減少が確認できた。100°C付近では試料に付着・残留していたバルク水が気化し、300°Cから緩やかに続く重量減少では気体種が試料外部へと逃散していると考えられる。ナノフォームを形成するために、気体種を試料内部に留めることは絶対条件である。加熱前後の体積変化と重量変化から、シリカマトリクスが気体種の逃散を防ぐに足る緻密さを得るまでの過程を検証した。

未加熱試料を石英ガラス板で蓋をした石英ルツボ内に封入し、マッフル炉で5min急速加熱した。TMOSと純水のmol比が1:12、100°C24hまたは150°C24h乾燥した未加熱試料を、200°Cから最大800°Cまで加熱して試料を作製した。結果を図2に示す。

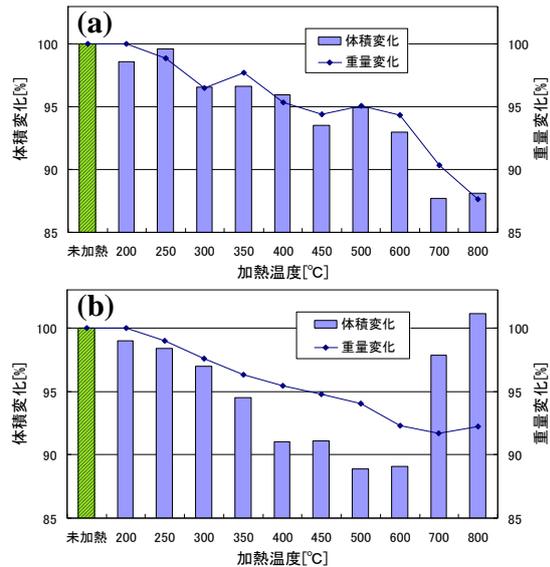


図2 体積・重量変化
(a)100°C乾燥, (b)150°C乾燥

上図(a)では加熱温度が700°Cまで、(b)では600°Cまで体積・重量ともに減少している。しかし、それ以上の加熱温度では体積の減少は止まった。特に(b)では800°C加熱において体積は加熱前と比べて増加した。体積膨張は、シリカ内部で気体種が発泡してナノフォームが形成された可能性を示唆している。重量減少も止まっていることから、緻密化により気体種の試料外部への逃散が停止したと考えられる。加熱温度の上昇に伴い残留した未縮合水酸基が重縮合し、体積は収縮する。緻密さが足りないために気体種は逃散し続けるが、600°Cから700°Cの温度帯で十分な緻密化が完了することで、ナノフォームを形成できたと考えられる。また、100°C24h乾燥した試料では大きな体積膨張が見られなかった。乾燥段階である程度シロキサン結合を形成することが、気体種の閉じ込めに有効であると言える。実際にどれだけ緻密化が進行したかを、窒素吸脱着測定から求めた。150°C24h乾燥した未加熱試料の結果を、図3に示す。

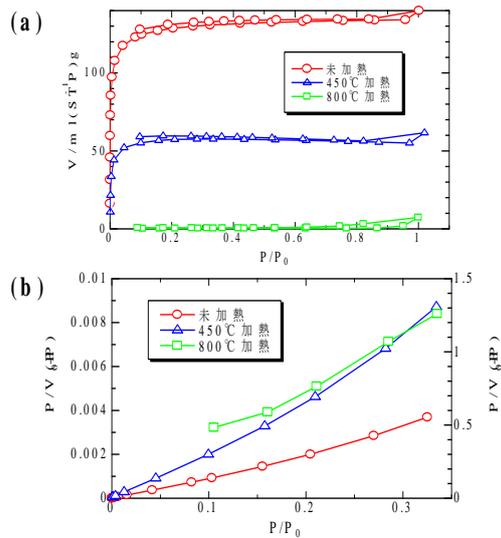


図3 窒素吸脱着測定

((a)吸脱着等温線, (b)BETプロット(X軸:未加熱,450℃ R軸:800℃)

上図(a)より、未加熱の最大吸着量は140[ml/g]、450℃加熱は61.7[ml/g]、800℃加熱は7.35[ml/g]であった。加熱温度の上昇に伴い最大吸着量は減少している。450℃加熱試料では吸着量は減少するが吸着自体は起こっていることから、シリカマトリクスが持つ開細孔は完全に閉じきっていない状態だと考えられる。一方、800℃加熱試料ではほとんど吸着がおこらない。外部に通じる開細孔が焼結し、シリカマトリクスの緻密化が完了したことがわかる。(b)から試料のBET比表面積を算出すると、未加熱は408[m²/g]、450℃加熱は177[m²/g]、800℃加熱は1.22[m²/g]であった。比表面積が少なくなることは、試料に窒素が吸着する面積が減少していることを意味する。加熱処理により開細孔が焼結し、数が減少することがわかる。

以上より、加熱温度上昇に伴い開細孔は焼結して減少し、シリカマトリクスの緻密化が進行することがわかった。150℃以上の乾燥、700℃以上の加熱条件が、気体種のシリカ内部での発泡を可能とするマトリクスの緻密さを得られる必要条件であると考えられる。

これまで作製した試料にナノフォームが形成されているかを確認するため、密度測定を行った。内部に泡状の空洞を持つナノフォーム材料は、密度が低下する。ナノフォームを持たないアモルファスシリカの真密度2.20[g/cm³]2)を基準に密度低下からナノフォーム形成を確認した。TMOSと純水のmol比が1:12、150℃24h乾燥した未加熱試料の加熱前後の密度を図4に示す。

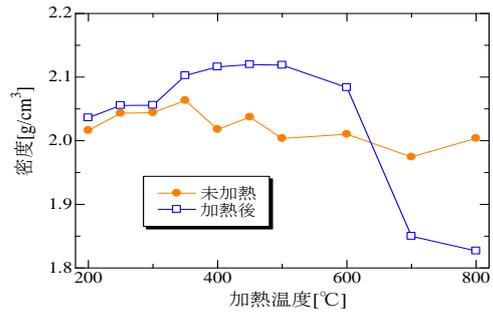


図4 加熱温度の密度依存性

全ての値でアモルファスシリカの真密度を下回った。これは試料内部への残留水に起因する。水の密度は1.00[g/cm³]2)で、内部にナノフォームが形成されなくても密度を低下させる要因となる。加熱後の密度が未加熱を上回る傾向が、加熱温度600℃まで続いた。シリカマトリクスの緻密化が不十分のため、気体種が外部へ逃散したと考えられる。一方、700℃以上では加熱後の密度が未加熱を大きく下回った。緻密化が進行し、気体種が内部で発泡してナノフォームを形成できたと考えられる。図5に示すTEM写真から、真球状の泡構造が確認できる。緻密化が完了する加熱温度で急速加熱することで、ナノフォーム形成が可能となる。

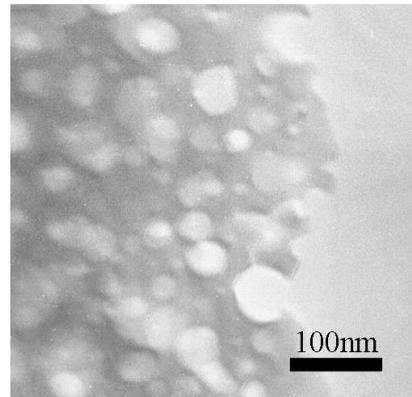


図5 TEM写真(800℃加熱)

<成果まとめ>

- ・シリカを硬質マトリクスに選んだ場合、加熱プロセス前の予熱による固化の程度がナノフォーム(ナノサイズの泡状構造)の形成上重要な因子である。バルーン形成過程が実現するためにはマトリクスの縮重合がある程度進行している必要がある。

- ・閉孔形成が進行する過程では試料片全体の体積が増加する。これが顕著にみられない場合はナノサイズの閉孔が形成されている可能性は低い。上記の結果とあわせ、硬質マトリクス側の剛性のある程度の増加は閉孔形成過程の実現上、必須である。

- ・閉孔が形成される過程は硬質マトリクスの

硬化が進行する過程と並行している。すなわち、マトリクスを形成する（シロキサン結合などの）強固なネットワーク形成型化学結合の稠密化がマトリクス内部で発生する低分子種の逃散を妨げ、マトリクス内部の空間を等方的に強い力でおしひろげることによって真球状のナノサイズの間隙がおこる。この間隙の周囲のマトリクスは低分子種を透過させないほど稠密に形成されているので、この閉孔自体が外界へ向かっては閉じた構造を有していると考えてよい。この証拠として、加熱プロセス後にはマトリクスのマイクロ孔はほぼ完全に消失している。つまり、シロキサン結合のネットワークが硬くなると同時に「バルーン現象」を誘起する構造的な素地を準備していると考えてよい。

・加熱後の試料の密度をヘリウムピクノメーター法により計測したところ、密度は有意に（一割以上）減少した。このことは最低一割程度は外界からヘリウムのような微細な原子でもアクセスできないような空間がシリカマトリクス中に形成されていることを示しており、やはり上記の「低分子化学種でも透過できないような稠密なマトリクスの形成」がバルーン形成現象の最大の物理的条件になっていることを示している。

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 8 件）

- ① Yoshihiro Kamimura, Kengo Miyoshi, Ken-ichi Kurumada, Fabrication of microporous amorphous silica glass by pyrolysis of phenyl groups intercalated in sol-gel derived phenyl-modified silica glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 査読有, vol. 356, 2010, pp. 1842-1847
- ② K. Kurumada, A. Suzuki, S. Baba, E. Otsuka, Relationship between Polarity of Template Hydrogel and Nanoporous Structure Replicated in Sol-Gel Derived Silica Matrix, *Journal of Applied Polymer Science*, 査読有, vol. 114, 2009, pp. 4085-4090
- ③ K. Kurumada, Y. Kamimura, S. Matsumoto, Entrapment of Organic Liquid Species in Molecular Scale in Sol-Gel Derived Silica Glass Matrix, *Advanced Powder Technology*, 査読有, vol. 21, 2009, pp. 23-27

〔学会発表〕（計 10 件）

- ① Kenichi Kurumada, Quest of Measurable Signals as Sources of Information for Perception of Particles, Powders and Liquids, "40th APHS Seminar in Switzerland" ETH Zürich, Switzerland, August 12th, 2010
- ② 車田研一, 講演 1 ヒューマン・インダストリアル・センシングへの挑戦 ～ "測定" は本当に必要か? ～, 第 18 回化学工学会東北支部若手の会セミナー—化学工学に基づく材料設計とその応用— (米沢), 2010 年 6 月 19 日
- ③ 車田研一, 粘弾性流体の衝突の瞬間の過渡的モルフォロジーと巨視的性質の相関, 材料化学システム工学討論会 2009 (東京), 講演番号 24, 2009 年 12 月 6 日
- ④ 幡野純一, 車田研一, シリカガラスマトリクス内でのナノ発泡現象の要因と発現する構造の特徴, 材料化学システム工学討論会 2009 (東京), 講演番号 P-2, 2009 年 12 月 6 日

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織
(1)研究代表者
車田 研一 (KURUMADA KENICHI)
福島工業高等専門学校・物質工学科・教授
研究者番号：80273473

(2)研究分担者
()

研究者番号：

(3)連携研究者
()

研究者番号：