

# ゾルーゲル法による透明多孔性物質の合成と評価

## Sol-Gel Synthesis and Characterization of Transparent Porous Materials

金森 主祥

京都大学大学院理学研究科

K. Kanamori

Graduate School of Science, Kyoto University

Synthesis and characterization of novel organic-inorganic hybrid aerogels are reviewed. These aerogels are prepared by using a 2-step acid/base sol-gel reaction and composed of polymethylsilsesquioxane (PMSQ,  $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ ). Pore structures in the 10–100 nm scale have been characterized by the small angle X-ray scattering (SAXS) and gas adsorption techniques. Mechanical properties have also been investigated by the uniaxial compression. It has been revealed that these aerogels show an outstanding elastic behavior like a sponge; aerogels are compressed without collapsing up to 80 % followed by almost perfect recovery called "spring-back". The improved mechanical properties allow a simplified process of preparation and easier handling compared to the conventional silica aerogels which are remarkably brittle.

### 1. はじめに

一般的にゾルーゲル法とは、金属アルコキシドや金属塩の加水分解・重縮合反応を利用して高分子固体を得る液相合成法のことを指す[1]。反応式を図1に例示したとおり、前駆体（この場合はテトラアルコキシシラン  $\text{Si}(\text{OR})_4$ ）が酸または塩基触媒により加水分解を受け、その後縮合することでメタロキサン結合（この場合はシロキサン結合  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ）を形成し、コロイド的な低分子量縮合体が生成する。このような縮合体が溶媒中に分散した「ゾル」という液体状態を経て、重縮合により三次元的に広がったメタロキサン結合とその隙間に溶媒を含む固体である「ゲル」への転移、いわゆるゾルーゲル転移が起こり、様々な化学組成、微細構造、形態をもつ化合物が得られる。化学組成としてはシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) やアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) などの金属酸化物やその共重合体、チタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ ) などの複酸化物、そして本稿で扱う有機-無機ハイブリッド体が代表的である。ゾルーゲル法における加水分解・重縮合反応は、室温付近からせいぜい  $100^\circ\text{C}$  程度の低温でも十分に進行するため、たと

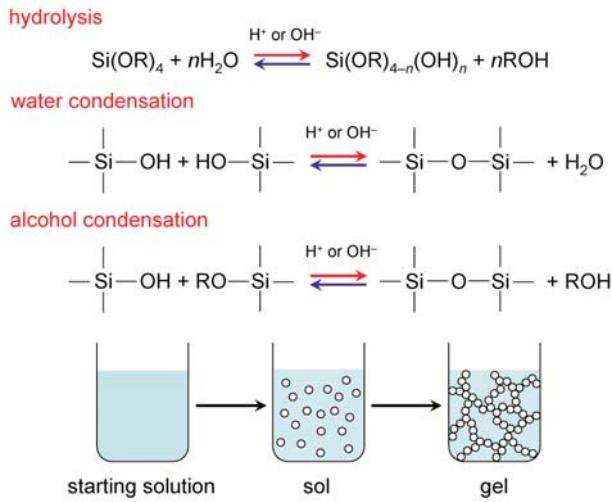


図1 ゾルーゲル法における反応式と模式図。この例では、四官能性のテトラアルコキシシランからシリカゲルが得られる様子を示した。各段階は酸 ( $\text{H}^+$ ) または塩基 ( $\text{OH}^-$ ) を触媒として進行する。

えば 2000 °C 以上の高温で溶融し作製されている溶融シリカガラスを有機物と分子レベルで複合化することは不可能であるが、ゾルーゲル法を用いればこのような複合体の合成が容易である。これにより、比較的強度が高いが脆性である無機ネットワークの力学特性を改善することや、有機官能基による機能性を付与することが可能となる[2]。また、ゾルーゲル法は、液相における重合反応を利用したプロセスであるため、センチメートル級のバルク体のみならず微粒子やファイバー、薄膜などの多様な形態のものを合成することが容易であることも大きな魅力となっている。

1990 年代以前におけるゾルーゲル法は、シリカガラス合成のような高温での溶融が必要なプロセスを低温で実現できる方法、すなわちバルク状のガラス類似物質の低温合成法として脚光を浴びた [3] が、現在ではガラスのような緻密体よりもむしろ多孔体の合成法として注目されている。細孔はその大きさによって分類されており、2 nm 以下の場合はマイクロ孔、2–50 nm はメソ孔、50 nm 以上のものはマクロ孔と呼ばれている。1990 年前後における規則配列を有するメソポーラスシリカ（すなわち、サイズが 2–50 nm の細孔を持つ二酸化ケイ素）の報告[4,5]に端を発し、今までにメソポーラス物質に関する膨大な報告がなされている。メソポーラス物質以外にも多様な多孔性物質の研究が行われているが、中でも気孔率の非常に高い低密度多孔性物質群であるエアロゲル[6,7]の研究が近年活発になってきている。

エアロゲルとは、前述のように低密度（典型的には~0.1 g cm<sup>-3</sup>）・高気孔率（~90 %）の多孔性物質群であり、典型的なシリカエアロゲルなど細孔サイズが数十 nm によく制御されたものは高い可視光透過率（~90 %）を示す。これらの構造的な特徴に付随して低屈折性や低誘電性など種々の興味深い物性を示すが、中でも低熱伝導性が最も際立ったエアロゲルの特徴である。窒素などの気体分子の平均自由行程よりも短い数十 nm 程度の細孔径と、複雑に入り組んだ細孔構造を有するエアロゲル中では気体分子同士の運動量交換が起こらず、また、集団的な対流も当然起こらないため、気相による伝熱がほとんど起こらない。また、固体成分が少ない（~10 %）ため固相による伝熱も低く、エアロゲルの熱伝導率は全ての物質中で最低である。このため、高性能な（透明）断熱材としての応用が注目されており、特に近年における環境問題への関心から、エアロゲル研究がますます活発になっている。

エアロゲル自体の歴史は古く、当時 Stanford 大学の S. S. Kistler が 1931 年に *Nature* 誌上に発表したわずか 1 ページにも満たないレターが最初の報告である[8]。Kistler は、ゲル中に含まれる溶媒を、顕著な収縮を引き起こすことなく気相に置き換える、すなわち乾燥させるために、溶媒の超臨界状態を利用した。通常、低密度の湿潤ゲルを乾燥させる場合、溶媒を蒸発除去する際に生じる気–固–液界面に大きな毛管力がはたらき、ゲルは大きく収縮し細孔が失われる。Kistler は、溶媒を気–液界面のない超臨界状態にしたあと減圧することで毛管力の発生を防ぎつつ気化させ、収縮をほとんど起こさずに高い気孔率のエアロゲルを作製することに成功したのである。1931 年当時は、金属アルコキシドを用いたいわゆるゾルーゲル法は開発されておらず、ケイ酸ナトリウムの水溶液である水ガラスを用いてシリカエアロゲルが合成されたが、この方法では脱塩処理が煩雑であるため、現在の主流はゾルーゲル法に取って代わられている。特に、シリカエアロゲルは細孔の制御が容易であり、簡便に透明で高品質なものが得られることから、現在に至るまで盛んに研究してきた。

このように、ゾルーゲル法の発展とともにエアロゲルの魅力的な諸物性も明らかとなり、前述のように極低熱伝導性を利用した応用に関しては大きな期待が集まっている。にもかかわらず、本格的な応用に繋がっていないのは、エアロゲルの重大な欠点に起因している。すなわち、機械的強度が極めて低いことである。これは、エアロゲルの密度が低いことと、ナノメートルサイズの微細な粒子がほぼ点接触で連結しているだけの細孔構造に由来しているが、これらのことことがエアロゲルの物性を決定

付けていることを考慮すると、優れた物性と低い機械的強度はある程度不可分なことと言える。しかしながら、機械的強度の欠如に由来するハンドリングの難しさと、特に超臨界乾燥が必要であることがエアロゲルの応用を遠ざけていることは確かのことであり、それを回避する多大な努力もなされた。

エアロゲルの強度改善には、主に2種類の方法が検討されている。1つは、エアロゲルの前駆体となる湿潤ゲルを合成したあとのエージング（熟成）処理により、骨格構造そのものを強化する方法である。湿潤ゲルのエージングを水や母溶液、モノマー溶液中で行うことにより、微細粒子間のネックが成長し、機械的強度が向上することが報告されている[9,10]。もう1つは、有機-無機ハイブリッド化であり、非反応性の有機置換基と3つの反応性のある置換基をもつ三官能性シラン（R-SiX<sub>3</sub>, Rはアルキル基、Xはアルコキシ基やハロゲンなど）と複合化する方法[11-14]、そしてエアロゲルの骨格表面を有機高分子で被覆する方法[15-17]などが試みられている。ハイブリッド化によりエアロゲルの強度が大幅に向上去ることが報告されているが、前者の方法では重合体がより疎水的になるためゲル化中に巨視的な相分離が起り、細孔構造がマイクロメートル程度にまで発達するため可視光透過性が失われ、またそのような多孔体では熱伝導率も大幅に増大してしまうと考えられる。後者の方では、エアロゲル中における細孔の一部を別の有機高分子で埋めてしまうため密度が増大し、同時に可視光透過性も失われるため、透明で低密度というエアロゲルの特徴が損なわれる。

我々は、透明・低密度というエアロゲル独自の特性を損なうことなく強度を改善し、しかも超臨界乾燥を用いることなくエアロゲルを合成するという目的で研究を行ってきた[18-20]。一般的に、シリカエアロゲルをゾル-ゲル法で作製する際に用いられる前駆体は、図1に示したような四官能性のテトラアルコキシシランであり、最終的に得られる化合物の（理想的な）組成式は SiO<sub>2</sub> であるが、我々は三官能性のメチルトリアルコキシシラン (CH<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub>) のみを出発物質として用い、有機-無機ハイブリッド体であるポリメチルシリセスキオキサン (CH<sub>3</sub>SiO<sub>1.5</sub>, PMSQ と略す) 組成のエアロゲルを得た。出発組成や反応条件を適切に制御することにより、透明で機械的強度の優れたエアロゲルが得られ、さらに超臨界乾燥を用いることなくエアロゲル状のキセロゲル（超臨界乾燥によって乾燥したエアロゲルに対し、溶媒の蒸発によって乾燥したゲルをキセロゲルと呼ぶ）を得た。研究自体はまだ出発段階にあるが、ここにその概要をまとめて報告する。

## 2. 合成法について

前述のように、エアロゲルの機械的強度を増大させる目的で、有機-無機ハイブリッドエアロゲルの合成が行われてきた。その主な戦略の1つが有機官能基を有する三官能性アルコキシシランを用いたゲル合成である。空気中の湿気による劣化を防ぐために疎水化が必要であること、長い（あるいはかさ高い）置換基を有する三官能性アルコキシシランは均一にゲル化しにくい[21]ことから、メチルトリメトキシシラン (MTMS) が前駆体として多く用いられており、我々もこれを用いて実験を行った。ただし、MTMS から得られる重合体は疎水性が高く、重縮合途中で相

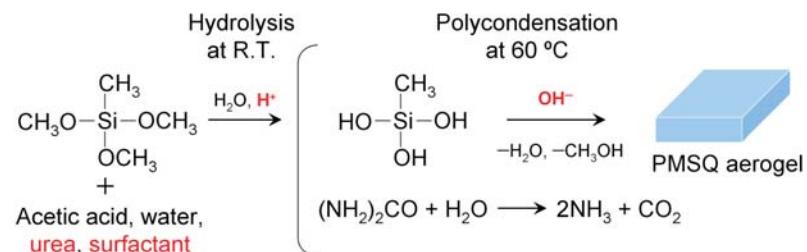


図2 本研究における2段階ゾル-ゲル反応スキーム。加水分解を酢酸による酸性触媒条件、重縮合を尿素の加水分解に基づく塩基性触媒条件で行った。また、相分離を抑制するために界面活性剤を用いた。

分離する傾向が強い[22]が、透明なエアロゲルを合成するためにはこれを防ぐ必要がある。多くの研究では、巨視的な相分離を引き起こさない四官能性アルコキシランとの共重合が行われているが、力学特性を最大限に改善するために、我々は MTMS 単独でのゲル合成を試みた。

我々が採った方法には 2 つの特徴がある。まず、酸/塩基の 2 段階反応を採用したこと、そして界面活性剤を共存させたことである(図 2)。通常、シリカエアロゲルの合成に用いられる塩基触媒による 1 段階反応では、加水分解、重縮合反応ともに塩基触媒により進行するが、これをそのまま MTMS の系に用いることはできない。MTMS ではメチル基の誘起効果のためケイ素原子上の電子密度が高く、水酸基の求核攻撃により開始する加水分解が比較的遅い。さらに、塩基性条件下では、加水分解を受けた MTMS 分子はすみやかに重縮合を開始し、短時間のうちに大きな重合体にまで成長して相分離を引き起こすため均一なゲルは得られない。これに対し、酸性条件下で反応させると、加水分解反応は比較的均等に進むが、やはり重縮合中に相分離を引き起こし、不透明なゲルとなる。特に、低密度ゲルを合成するための多溶媒条件では、かご型シルセスキオキサンと呼ばれる 8 量体を中心とした閉じた構造を形成する[23]ため、三次元架橋が発達せず、結晶性の微粒子沈殿が生じるのみとなる。これらを回避するための方法として、我々は酸/塩基の 2 段階反応を採用した。これは、加水分解反応を酸性条件下でより均等に進行させ、その後塩基性にすることで重縮合を促進する方法である。従来の酸/塩基 2 段階反応では、加水分解が終わったゾルにアンモニアなどの塩基性水溶液を滴下するが、滴下の瞬間に局所的に pH が増大するため不均一性が増大すると考え、尿素の加水分解反応を利用することとした。この方法では、あらかじめ尿素を溶解した弱酸性水溶液に MTMS を加えて加水分解を行い、その後尿素が加水分解する温度(~55 °C)以上にすることでアンモニアを発生させ、系内の pH を徐々に均一に上昇させる。すなわち、均一沈殿法と同様の手法である。これにより、より均一な架橋構造がより効果的に得られ、結果的に相分離を大幅に抑制することができた。しかしながら、透明なゲルを得るためににはさらに相分離を抑制する必要があったため、界面活性剤の添加によって重合体を親水化することを試みた。カチオン性界面活性剤である *n*-ヘキサデシルトリメチルアンモニウムプロミド( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ 、略称 CTAB)と、非イオン性界面活性剤である Pluronic F127 ( $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$ 、EO はエチレンオキシド単位、PO はプロピレンオキシド単位であり、それぞれ $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ と $-(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{O})-$ を表す)が相分離を効果的に抑制することが明らかとなった。

具体的なゲルの合成方法について簡単に示す。酢酸水溶液中に尿素と界面活性剤を溶解し、室温で攪拌しながら MTMS を加えた。加水分解を進行させるためそのまま 30 分間攪拌を続けた後、60 °C の恒温槽に静置し、密閉条件でゲル化させた。その後、未反応物や界面活性剤を取り除くためにメタノールを用いて 3 回洗浄を行い、さらに 2-プロパノールで溶媒交換した。最後に 80 °C、14 MPa において二酸化炭素による超臨界乾燥を行ってエアロゲルを得た。

### 3. 得られた PMSQ エアロゲルの性状について

図 3 に代表的な組成により得られた PMSQ エアロゲルの外観を、表 1 に出発組成と特性を示す。試料はすべて超臨界乾燥により作製したものである。用いた界面活性剤の種類によりエアロゲルの外観は異なり、カチオン性界面活性剤である CTAB と CTAC (CTAB の臭素を塩素で置き換えたもの) を用いた系では、透明度の高いゲルが得られたのに対し、非イオン性の F127 を用いた系では、半透明のゲルが得られた。密度も F127-1 がやや高く、気孔率が低いことが



図 3 得られた PMSQ エアロゲルの外観写真。

表 1 得られたエアロゲルの性状

Code <sup>*1</sup>	Bulk density /g cm <sup>-3</sup>	Porosity /%	Aging shrinkage /%	Drying shrinkage /%	Transmittance <sup>*2</sup> /%
F127-1	0.17	87.6	1.2	6.4	39.3
CTAB-1	0.13	90.6	0	1.4	89.3
CTAC-1	0.14	90.0	0	1.8	86.5

\*1 出発組成は酢酸水溶液 20 mL, 尿素 6.0 g, MTMS 10 mL と界面活性剤 (F127-1 では 2.0 g の Pluronic F127, CTAB-1, CTAC-1 ではそれぞれ 0.80 g の CTAB と CTAC を用いた). 酢酸水溶液の濃度は F127-1 では 5 mM, CTAB-1 および CTAC-1 では 1 mM.

\*2 10 mm 厚サンプルにおける波長 550 nm の可視光透過率.

分かったが、これはエージング中や乾燥中における収縮量の違いによるものである。表 1 に示したとおり、CTAB/CTAC 系ではエージング中の収縮が無く、乾燥時における収縮もわずかであるが、F127 系ではより大きく収縮する。これは、界面活性剤と重合体との相互作用の違いによるものと考えられる。すなわち、CTAB/CTAC と重合体との相互作用は、CTAB/CTAC が水溶液中で 10–20 %程度しか解離しない[24]ことを考えると、静電的ではなく疎水性相互作用に基づくものが支配的である。この弱い相互作用によって重合体表面は親水化され、重縮合があまり阻害されることなく、シラノール (Si-OH) 基の少ないゲルが生成する。この過程において、表面に少量だけ解離した極性基（トリメチルアンモニウム基）に基づく正電荷が生じ、それらが互いに反発しあうことで収縮が抑制されているものと考えられる[25]。一方、F127 系の場合は、F127 分子内のエーテル酸素と重合体表面のシラノール基との間に生じる水素結合が支配的である。詳細は不明な部分も多いが、この強い相互作用により、重合体はいくぶん親水化されるが、同時に重縮合も阻害される。また、F127 を溶解した溶液の粘度が高いことから、重合体の拡散による運動も起こりにくく、多くの未反応シラノール基を残したままゲル化する。エージング中あるいは乾燥中において未反応シラノール基どうしが縮合し、図 1 で示したような反応により新たなシロキサン結合を形成するため、より大きな収縮が起こる。

図 4 には、F127-1 と CTAB-1 の FE-SEM 像を示す。一見して F127-1 の方が構造単位が粗く、100 nm を超えるような大きな細孔も存在することが分かる。このような 100 nm オーダーの不均一性により Mie 散乱が生じ、F127-1 の光透過率が低下していると考えられる。また、骨格構造自体も、後述するように F127-1 では直径 15 nm 程度の粒子どうしが、より密着して纖維状の骨格を形成しているのに対し、CTAB-1 では、約 11 nm のやや小さい粒子が数珠状に連結しており、粒子どうしの密着度は低い。このことはあとで説明するようにゲルの機械的強度に影響を与える。

また、これらの PMSQ エアロゲルの熱的性質を TG-DTA で調べたところ、300 °C までは変化が見られず、300 °C 以上でメチル基の分解にともなう重量減少と発熱ピークが観察された。この反応は 400–500 °C で顕著に進み、500 °C 以上では変化が見られなかった。界面活性剤の分解温度は 150–200 °C 程度であるので、超臨界乾燥後のエアロゲル中には界面活性剤は残存していないことが併せて示された。

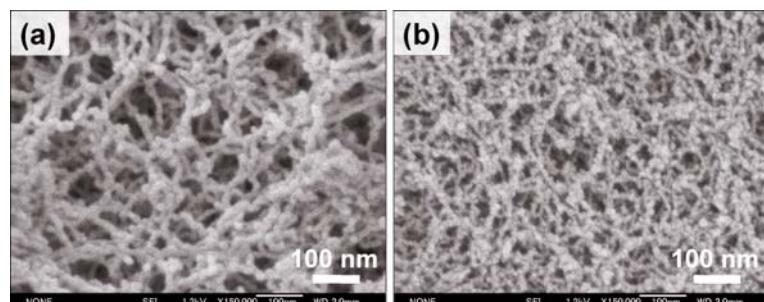


図 4 (a) F127-1, (b) CTAB-1 における細孔構造.

#### 4. 細孔構造解析

エアロゲルの細孔構造は数～数十 nm スケールの複雑な形状であるため、その詳細な構造解析は困難である。ここでは、一般的によく用いられる小角 X 線散乱法 (SAXS) とガス吸着法による解析結果を示す。図 5(a)に F127-1 と CTAB-1 の SAXS パターンを示す。ここで、横軸は散乱ベクトル  $q$  であり、散乱角  $2\theta$  との間には以下の関係がある。

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (1)$$

さらに、(b)には Porod プロット ( $q$  vs.  $I(q)q^4$ ) を示した。我々が合成したエアロゲルの SAXS パターンや Porod プロットにおける振動構造は、コロイド溶液などの粒子分散系からの散乱に近く、一般的なエアロゲルで観察される質量フラクタル構造[26]は含まないことが分かった。SAXS パターンの矢印で示した箇所にそれぞれ弱いピークが存在するが、これは、相関ピークであると考えられ、図 4 の細孔構造と併せて考えると、構造的な相関距離が細孔を挟んで隣り合う骨格同士にまで至っていると考えられる。Bragg の式から導かれるように、 $\Lambda = 2\pi/q_m$  ( $q_m$  はピーク位置における  $q$  の値) より相関長  $\Lambda$  を求めると、F127-1 では 35.9 nm, CTAB-1 では 44.9 nm となった。さらに、前述したように、F127-1 には 100 nm スケールの構造も存在することが、低角における ( $< 0.1 \text{ nm}^{-1}$  付近、丸で囲った領域) より強い散乱からも裏付けられる。また、Porod プロットからは、単分散剛体球の理論散乱関数より、極大  $I(q)q^4$  値における散乱ベクトル  $q_M$  から、粒子直径  $d$  が  $d = 2 \times 2.74/q_M$  と求められる[27]。この結果、F127-1 を構成する粒子は 15 nm であり、CTAB-1 の 11 nm と比べてやや大きいことが分かった。また、粒子表面からの散乱に相当する  $q < 1 \text{ nm}^{-1}$  からの散乱は、Porod 則によると、平滑表面 (表面フラクタル次元 = 2) であれば  $I(q) \sim q^{-4}$  を示すが、この場合はどちらの試料においても  $-4$  乗よりも浅く、表面フラクタル構造あるいは 1 次粒子中の微細構造の存在を示唆している。つまり、1 次粒子内部に大きさが 2 nm 以下のマイクロ孔を多く含む可能性が示唆される。

このことを確かめるために、77 K における窒素吸着による測定および  $\alpha_s$ -プロットによる解析を行った。窒素吸着等温線は、図 6(a)に示したような形となった。ここで、

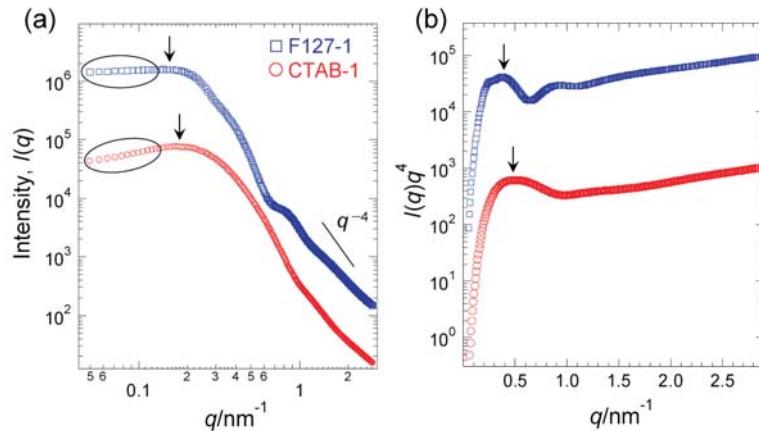


図 5 F127-1, CTAB-1 における(a) SAXS パターンと(b) Porod プロット。

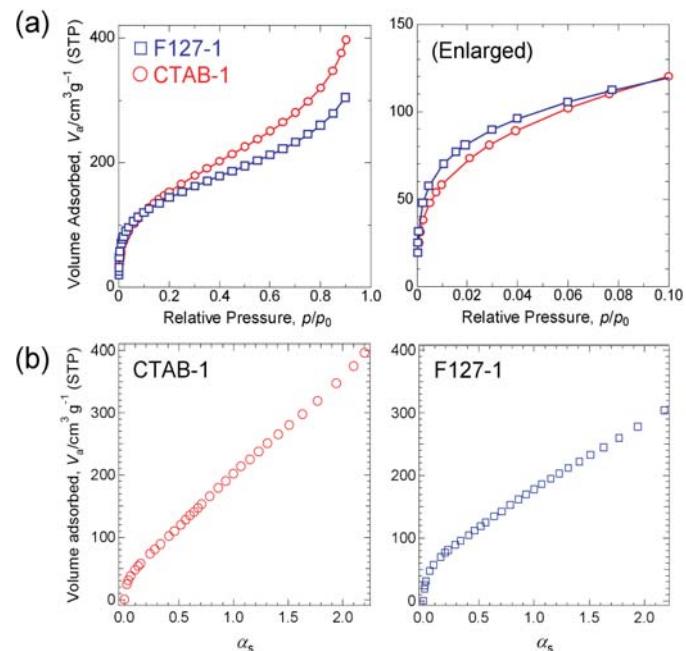


図 6 F127-1, CTAB-1 における(a) 77 K での窒素吸着等温線と(b)  $\alpha_s$ -プロット。

測定は相対圧  $p/p_0$  ( $p$  と  $p_0$  はそれぞれ吸着時の圧力と飽和蒸気圧) を 0.9 までにとどめ、試料中のマイクロ孔を除く細孔における毛管凝縮は考慮しなかったことに注意されたい。これは、エアロゲルのような柔らかい試料では、毛管凝縮により気一固一液界面が形成して試料が収縮し[28]、正確な測定が行えないためである。これに対応する  $\alpha_s$ -プロットを(b)に示した。 $\alpha_s$ -プロットは比較プロットの一種であり、測定試料と同様な化学的性質の表面をもつ参考試料の各相対圧における吸着量を、相対圧 0.4 における吸着量  $V_{0.4}$  で除したものを  $\alpha_s$  値と呼ぶ[29]。そして測定試料の吸着量を、相対圧の代わりに  $\alpha_s$  値を用いてプロットする。参考試料の吸着量を  $\alpha_s$  値に対してプロットすると必ず原点を通る直線となるが、測定試料のプロットが示すこの直線からのずれから、測定試料における細孔特性、特にマイクロ孔特性を評価できる。F127-1, CTAB-1 両試料の  $\alpha_s$ -プロットは、低  $\alpha_s$  値で立ち上がり、その後線形に増加することが分かった。この線形部分の傾きと、参考試料の比表面積とから、測定試料の外部比表面積（マイクロ孔以外の細孔に由来する比表面積）が求められる。また、単分子吸着層における吸着分子数と分子断面積との積から総比表面積  $S_{BET}$  を求める BET 法を併せて用いることにより、マイクロ孔比表面積  $S_{micro}$  を算出し、表 2 にまとめた。F127-1, CTAB-1 とともに、 $\alpha_s$ -プロットから求められるマイクロ孔容積  $V_{micro}$  は全細孔容積  $V_p$  の 1-2 % 程度と少ないが、比表面積に関しては F127-1 で全体の 42 % がマイクロ孔由来であることが明らかとなった。このことは、主に前述した重合体と界面活性剤の相互作用に起因すると考えられる。すなわち、F127 分子に強く吸着された重合体は、同分子を取り込んだ状態で骨格構造を形成し、その後の溶媒置換や超臨界乾燥時に同分子が除去されることによってマイクロ孔が形成していると考えられる。

表 2 得られたエアロゲルの細孔特性

Code	$S_{BET}$ $/\text{g cm}^{-3}$	$S_{micro}$ $/\text{g cm}^{-3}$	$V_{micro}$ $/\text{g cm}^{-3}$	$V_p^{*1}$ $/\text{g cm}^{-3}$
F127-1	528	220	0.113	5.03
CTAB-1	601	148	0.080	6.87
CTAC-1	618	141	0.074	6.38

\*1 全細孔容積  $V_p$  は、パルク密度と骨格の真密度 ( $1.41 \text{ g cm}^{-3}$ ) より算出した。

## 5. 力学特性

合成した PMSQ エアロゲルの力学特性について検討した結果を示す。図 7 に一軸圧縮試験によって得られた応力-ひずみ曲線を示す。試料を 50 % 圧縮したあと応力を取り除くと、いずれの試料も 75 % 程度変形回復することが明らかとなった。F127-1 と CTAB-1 との間には大きな違いが見られないが、CTAB-1 では試験中に微小なクラックが多数発生したのに対し、F127-1 ではクラックが観察されなかった。これは、図 4 に示した微細構造に関連している。すなわち、F127-1 では細孔構造を構成する粒子どうしが密着しているのに対し、CTAB-1 では粒子どうしの繋がりは弱い。このため、CTAB-1 の方が高い脆性を有すると考えられる。CTAC-1 は他の 2 つよりも柔らかく、脆性が高い傾向が見られたが、これは構成す

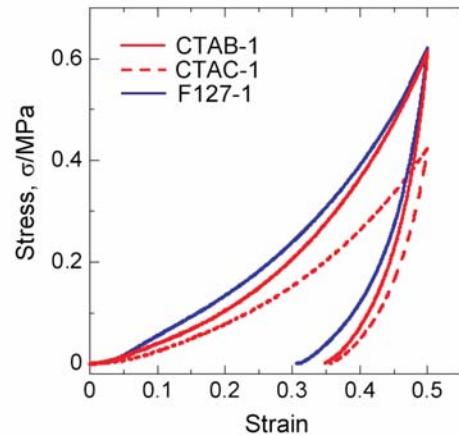


図 7 各試料における一軸圧縮試験から得られた応力-ひずみ曲線。

る粒子サイズの違いによるものであろう。CTAC-1 の粒子サイズは約 8 nm と CTAB-1 よりも小さく、単位体積あたりのネック（粒子どうしの連結部）数は多く、その分変形しやすいことが推察される。

さらに、出発組成を最適化した試料においては、図 8 に示したような 80 %もの大圧縮変形と、ほぼ完全な変形回復（いわゆるスプリングバック現象）が見られた。このようなスプリングバックを伴う大規模な変形挙動はこれまでにほとんど観察された例は無く[14]、特に透明なエアロゲルでは皆無である。このように、圧縮変形とスプリングバックが可能であるということは、湿潤ゲルの溶媒蒸発による常圧乾燥が可能であることが示唆される。すなわち、前述したように、溶媒蒸発過程における圧縮応力に対しても同様に変形・回復し、超臨界乾燥で得られたエアロゲルと同等の性状を示すキセロゲルが得られる可能性がある。実際に、最適化した出発組成において、低表面張力溶媒を用いて慎重

に乾燥させると、最大で 250 mm 四方（厚さ 10 mm）もの巨大なエアロゲル状キセロゲルが得られている。密度、光透過率測定などから、このキセロゲルはエアロゲルと同等の性質を示すことが明らかとなっている。このように、超臨界乾燥を用いることなく、エアロゲル製造の簡素化が工業的にも実現されると、数々の興味深い物性を用いた応用が広がることが期待される。

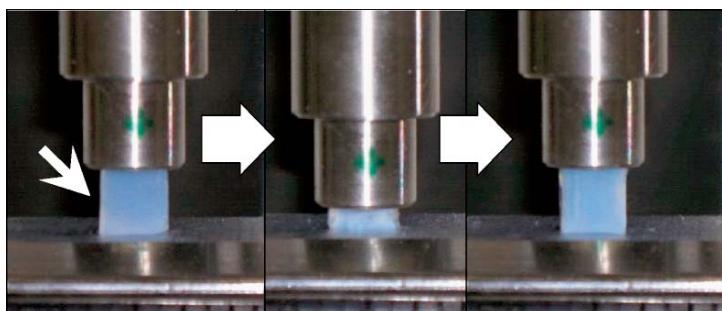


図 8 最適化した CTAB 系試料における圧縮大変形とその後のスプリングバック現象。出発組成は、MTMS 5 mL, 10 mM 酢酸 7 mL, CTAB 0.60 g, 尿素 0.5 g.

## 6. おわりに

低密度の多孔体にもかかわらず透明であるという一風変わった性質をもつエアロゲルの概要と、有機-無機ハイブリッド化による力学特性改善に関する我々の研究を紹介した。従来のシリカエアロゲルは非常に高い脆性を示し、その強度が極めて低いことから作製・商業化が困難であり、物性研究や応用研究が限られてきた。湿潤ゲル自体はブルーゲル法を用いて、特別な設備も要さずに合成できるため、本稿で示した常圧乾燥可能なエアロゲルが安定的に作製できるようになれば、さらに研究の幅が広がると思われる。また、透明で高断熱性である性質を利用して建造物用の断熱窓としての応用が検討されているが、大面積のエアロゲルタイルの合成が容易になれば、エネルギー使用の高効率化に少しでも貢献できるだろう。

## 謝辞

本研究は、中西和樹准教授および花田禎一教授（京都大学大学院理学研究科）との共同研究である。また、研究の契機を与えていただいた會澤守博士（（株）ダイナックス）に深謝する。本研究は、科学研究費補助金（若手研究(B) No. 20750177）および GCOE プログラム「物質科学の新基盤構築と次世代育成国際拠点」より補助を受けて行った。ガス吸着測定に必要な寒剤の供給や、FE-SEM および SAXS 装置の利用に関して、京都大学 LTM センターに感謝申し上げる。

## 参考文献

- [1] C. J. Brinker, G. W. Scherer in "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press (1990).

- [2] 例えば, C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall, J. Mater. Chem. **15**, 3559–3592 (2005).
- [3] 例えば, 作花済夫, 「ゾルーゲル法の科学」, 第4章, アグネ承風社 (1988).
- [4] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, Bull. Chem. Soc. Jpn. **63**, 988–992 (1990).
- [5] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, Nature **359**, 710–712 (1992).
- [6] N. Hüsing, U. Schubert, Angew. Chem. Int. Ed. **37**, 22–45 (1998).
- [7] A. C. Pierre, G. M. Pajonk, Chem. Rev. **102**, 4243–4265 (2002).
- [8] S. S. Kistler, Nature **127**, 741 (1931).
- [9] S. Hæreid, M. A. Einarsrud, G. W. Scherer, J. Sol-Gel Sci. Technol. **3**, 199–204 (1994).
- [10] S. Hæreid, J. Anderson, M. A. Einarsrud, D. W. Hua, D. M. Smith, J. Non-Cryst. Solids **185**, 221–226 (1995).
- [11] B. M. Novak, D. Auerbach, C. Verrier, Chem. Mater. **6**, 282–286 (1994).
- [12] N. Hüsing, U. Schubert, J. Sol-Gel Sci. Technol. **8**, 807–812 (1997).
- [13] H. El Rassy, P. Buisson, B. Bouali, A. Perrard, A. C. Pierre, Langmuir **19**, 358–363 (2003).
- [14] A. Venkateswara Rao, S. D. Bhagat, H. Hirashima, G. M. Pajonk, J. Colloid Interface Sci. **300**, 279–285 (2006).
- [15] N. Leventis, Acc. Chem. Res. **40**, 874–884 (2007).
- [16] A. Fidalgo, J. P. S. Farinha, J. M. G. Martinho, M. E. Rosa, L. M. Ilharco, Chem. Mater. **19**, 2603–2609 (2007).
- [17] T.-Y. Wei, S.-Y. Lu, Y.-C. Chang, J. Phys. Chem. B **112**, 11881–11886 (2008).
- [18] K. Kanamori, M. Aizawa, K. Nakanishi, T. Hanada, Adv. Mater. **19**, 1589–1593 (2007).
- [19] K. Kanamori, M. Aizawa, K. Nakanishi, T. Hanada, J. Sol-Gel Sci. Technol. **48**, 172–181 (2008).
- [20] K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Hanada, J. Ceram. Soc. Jpn. **117**, 1333–1338 (2009).
- [21] D. A. Loy, B. M. Baugher, C. R. Baugher, D. A. Schneider, K. Rahimian, Chem. Mater. **12**, 3624–3632 (2000).
- [22] K. Kanamori, H. Yonezawa, K. Nakanishi, K. Hirao, H. Jinnai, J. Sep. Sci. **27**, 874–886 (2004).
- [23] R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, T. Suzuki, Chem. Rev. **95**, 1409–1430 (1995).
- [24] T. Asakawa, H. Kitano, A. Ohta, S. Miyagishi, J. Colloid Interface Sci. **242**, 284–287 (2001).
- [25] M. Meyer, A. Fischer, H. Hoffmann, J. Phys. Chem. B **106**, 1528–1533 (2002).
- [26] D. W. Schaefer, K. D. Keefer, Phys. Rev. Lett. **56**, 2199–2202 (1986).
- [27] A. Guinier, G. Fournet in "Small-Angle Scattering of X-rays", John Wiley & Sons, Inc. (1955).
- [28] G. Reichenauer, G. W. Scherer, Colloids Surf. A **187–188**, 41–50 (2001).
- [29] K. S. W. Sing, Carbon **27**, 5–11 (1989).

## 著者略歴



金森 主祥 (Kazuyoshi KANAMORI)  
 京都大学大学院理学研究科化学専攻 助教  
 1977年 広島市生まれ  
 2000年 京都大学工学部工業化学科 卒業  
 2002年 京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 博士前期課程修了  
 2005年 同 博士後期課程修了, 博士 (工学)  
 2007年2月より現職  
 E-mail: kanamori@kuchem.kyoto-u.ac.jp  
 Web site: <http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/mukibutsu/kanamori/>