

気相輸送法によるエアロゲルの新しい表面修飾法開発

京都大学 大学院理学研究科 金森主祥

Development of New Surface Modification Strategy on Aerogels
by Gas-Phase Transportation

Kazuyoshi Kanamori

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University

均一なメソ多孔構造をもつエアロゲルの細孔骨格表面を修飾する手法として、気相を介した新しい手法を考案し、実験によって検証を行った。修飾剤としてポリスチレンやフルオレセイン、ローダミン 6G を、ポリ(メチルシルセスキオキサン)(PMSQ)エアロゲルとともに減圧下で封入し加熱処理することでエアロゲルの修飾を行った。PMSQ エアロゲルは残存シラノール基も少なくかつメソスケールの微細な細孔構造をもつため、液相で共有結合を形成させる従来法では表面修飾が難しい多孔体である。本法を用いて適切な条件で処理して得られたエアロゲルは、未修飾のエアロゲルの透明性をほぼ保持したまま修飾剤分子による発光がみられ、光学機能性が付与されたことが確認できた。細孔骨格表面の反応性を必要とせず、拡散性の高い気相プロセスである本法は、さまざまな多孔体に対して適用可能な汎用性の高い修飾法として有用である。

A new method for the surface modification of aerogels, which have a homogeneous mesoporous structure, has been demonstrated. The process relies on the gas-phase transport of molecules from modifiers under reduced pressure at elevated temperatures in a closed condition. Transparent poly(methylsilsequioxane) (PMSQ) aerogels have been processed with polystyrene, fluorescein or Rhodamine 6G in the present study. Although PMSQ aerogels are difficult to be modified by conventional liquid-phase methods due to their chemically inert nature of the surface and meso-scaled fine porous structure, the aerogels modified in an optimal condition in the present method maintain high transparency and show visible-light emissions by the modifier molecules. Since this process does not require surface reactivity and undergoes in the highly diffusive gas-phase, applications to various porous materials are expected.

1. はじめに

多孔体は液相法や発泡法などのさまざまなプロセスによって得られ、我々の暮らしにも深く関わっている材料である。その中でもエアロゲルと呼ばれる低密度多孔体はゾル-ゲル法などの液相法を利用して作製することが可能であり、もっとも広く研究されているシリカエアロゲルはメソスケールにおける均一な細孔構造をもつため可視光透過性や非常に低い熱伝導性を示すといった特徴がある^[1,2]。このような特徴を利用して透明断熱窓などへの応用が検討されているが、機械的強度が低く実用的な材料として普及するには至って

いない。これは、10 nm スケールのシリカナノ粒子が数珠状に連結した脆弱な骨格構造や固体成分濃度が低いことに起因しているが、このような脆弱な骨格構造を保持したまま湿潤ゲルを乾燥させてエアロゲルにするには、表面張力の発生しない超臨界流体を用いた乾燥法が必要とされてきた。

筆者らは2007年に、有機-無機ハイブリッドであるポリ(メチルシルセスキオキサン)(PMSQ, $[\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}]_n$)骨格からなる透明ゲルを初めて合成し、このゲルが圧縮変形に対して高強度で柔軟であることから、超臨界乾燥法を用いることなく常温・常圧での溶媒蒸発に基づく簡便な乾燥法(常圧乾燥法)によりエアロゲルを得ることができることを報告した^[3-5]。この成果によりエアロゲルの工業化が加速され、透明断熱材をはじめとした応用展開が進められている。しかしながら、このエアロゲルの細孔骨格表面は疎水性のメチル基が露出しているのみであり、表面反応性に乏しくその物理的・化学的性質を変えることは容易ではない。

本研究では、高い機械的強度を示し、より安価に製造可能であるPMSQエアロゲルの表面改質を行う方法として、気相輸送法を用いた方法を新たに提案する。この手法では、反応容器中に修飾物と被修飾物を減圧下で密閉し加熱することで気相を介して修飾物を輸送し、被修飾物である多孔体の細孔骨格表面の修飾を試みる。多孔体の表面修飾は一般に、液相中において修飾物を細孔表面の官能基と共有結合を形成させることにより行われる^[6]が、本研究で提案する気相輸送法では共有結合を形成させる必要はなく、適用できる修飾物や多孔体の種類はほぼ限定されることなく吸着・分離・触媒・光学デバイスなどの用途に広く展開することが可能であると見込まれる。特に、エアロゲルのような微細な細孔構造をもつ多孔体においても、気相における高い自己拡散性を利用した高効率の修飾が可能となると期待できる。本稿では、有機ポリマーや蛍光物質によって修飾されたエアロゲルの発光特性について主に述べる。図1に、本研究における気相輸送法の模式図を示す。

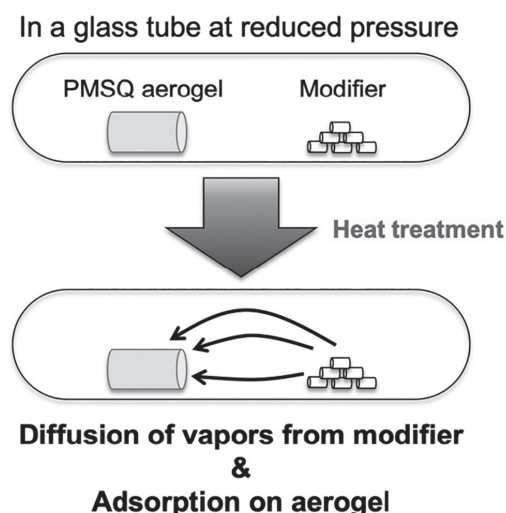


図1 本研究で提案する気相輸送法によるエアロゲル表面修飾法。

2. 実験方法

PMSQエアロゲルは既報にしたがい、メチルトリメトキシシラン(MTMS)を前駆体とするゾル-ゲル法により作製したものを用いた^[7,8]。このエアロゲルのバルク密度は約 0.14 g cm^{-3} (気孔率は約90%)であった。まずPMSQエアロゲルと各種の修飾剤を所定の質量比でガラス管内に真空封入し、その後電気炉中で熱処理を行なった。エアロゲルと修飾剤が直接接触しないよう、修飾剤は片側が開放された別の小さいガラス管に入れた。また、真空ポンプとしてはダイアフラムポンプ(DTU-20, 到達圧力200 Pa, アルバック機工製)を用いた。修飾剤の種類、エアロゲルと修飾剤の質量比、熱処理温度などをパラメーターとして変化させて試料を作製した。得られた試料の励起・発光スペクトル測定は、分光蛍光光度計RF-5000(島津製作所製)を用いて行った。

3. 結果と考察

3.1 熱可塑性ポリマーによる修飾

予備検討として、ポリスチレン-*co*-ポリメチルメタクリレート (PS-*co*-PMMA, $M_w = 100,000 - 150,000$, Aldrich 製) およびポリスチレン (PS, $M_w = 35,000$ および $250,000$, それぞれ Aldrich およびキシダ化学製) を修飾剤として用いて表面修飾を行うと、エアロゲルの透明性はやや低下するものの、波長 365 nm のブラックライトによる紫外線照射下において可視光発光することが明らかとなり、350 °C での熱処理によってもっとも強い発光を示すことが定性的に分かった。PS-*co*-PMMA と PS、および PMSQ エアロゲルは 365 nm の紫外線照射下では可視域で発光を示さないため、それぞれの修飾剤が解重合などにより小分子化してからエアロゲルの細孔骨格表面に輸送され、物理吸着したものと考えられる。PS-*co*-PMMA と PS を比較すると、PS を用いた場合の方がエアロゲルの透明性は高く保持される傾向があったため、実験の再現性を向上させるために真空封入セットアップなどの実験条件を見直したうえで以降の実験を行った。

まず、PS ($M_w = 35,000$) とエアロゲルの質量比を 1:2 および 1:10 とし、350 °C にて 2 時間加熱処理した結果を示す。処理前の PMSQ エアロゲルの 550 nm における光透過率は 86.9 %/10-mm (10 mm 厚試料における換算透過率の意) であったが、質量比 1:2 で作製した試料は不透明となり、質量比 1:10 で作製した試料は 80.6 %/10-mm の透明性を維持した。365 nm の紫外線照射下ではゲル全体から青紫色の発光がみられ、PS が減圧下での加熱により解重合・気化し、エアロゲル体の細孔内部まで拡散、細孔骨格表面で再析出することで修飾されたことが示唆される。質量比 1:10 において、異なる分子量の PS を用いて処理したエアロゲルの写真を図 2 に、励起・発光スペクトルを図 3 に示す。いずれの試料か

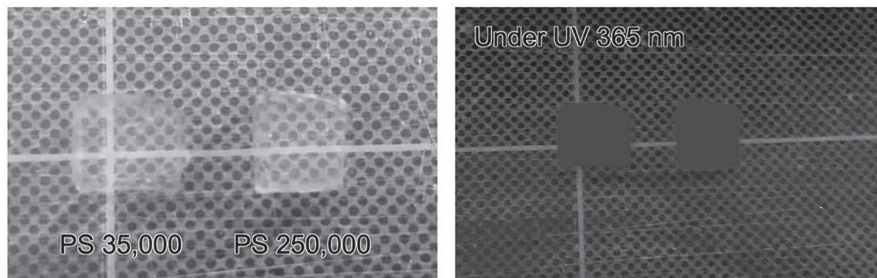


図 2 分子量の異なる PS を用い、質量比 1:10 において 350 °C で処理して得られたエアロゲルの外観(左)と、365 nm の紫外光照射下における青紫色発光の様子(右)。

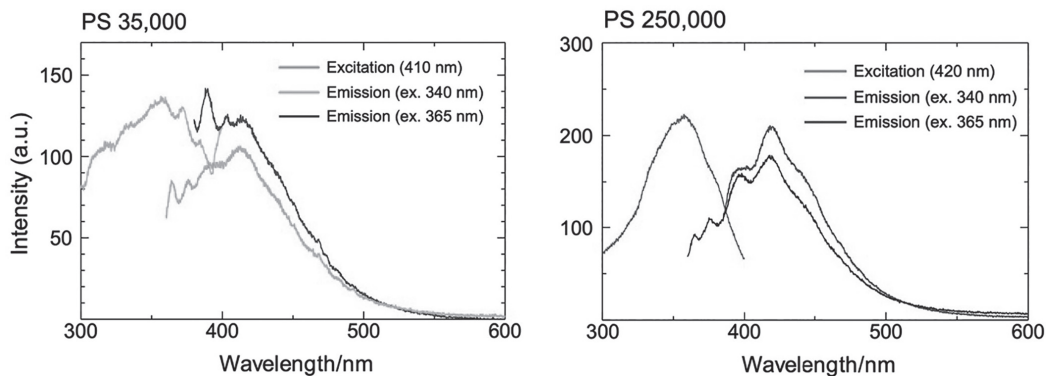


図 3 前図における各試料の励起・発光スペクトル。

らもエキシマー発光と思われる可視域での発光が試料全体からみられ、励起スペクトルより 365 nm 付近に吸収極大があること、発光スペクトルの形状は用いた PS の分子量により若干異なることが分かった。PS 溶液を用いた研究では、278 nm における単量体の発光ピークに加え、二量体のエキシマー発光ピークが分子量によらず 335 nm 付近に観察されることが認められている^[9,10]。本研究で得られた修飾エアロゲルにおいては、より長波長域で可視光発光がみられ、また PS 250,000 を用いた場合の方が発光ピークは長波長シフトすることが確認された。PS の解重合により生成した低分子量成分の分子構造および細孔骨格表面におけるそれらの配向状態に基づき溶液中とは異なる発光特性を示したと考えられるが、その詳細については今後明らかにしていきたい。

3.2 蛍光物質による修飾

次に、より低分子量の蛍光物質であるフルオレセインを修飾した例を示す。フルオレセインは可視域に吸収極大をもち、固体状態やメタノール溶液中などにおいて黄色を呈する物質である。図 4 に、フルオレセインとエアロゲルの質量比が 1:2 および 1:10 において 350 °C にて 2 時間加熱処理することにより得られた試料の外観を示す。いずれの試料も高い光透過性を示し、質量比 1:10 で作製した試料の 550 nm における透過率は、54.2 %/10-mm であった。未修飾試料と比べてこの光透過率の値は低下しているが、この透過率減少の大部分はフルオレセインの吸収によるものと考えられる。365 nm の紫外光照射下では、いずれも黄緑色の発光を示し、試料の性状はほぼ同一であったため質量比 1:10 において十分な修飾がなされているとみなし、以降の実験を行なった。

図 5 には、得られたフルオレセイン修飾 PMSQ エアロゲルの励起・発光スペクトルを

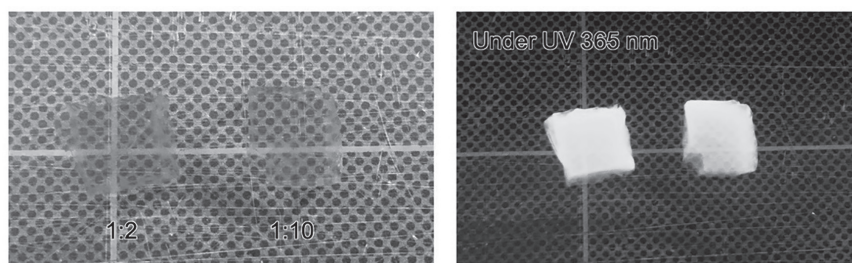


図 4 修飾剤としてフルオレセインを用い、質量比 1:2 および 1:10 において 350 °C で処理して得られたエアロゲルの外観(左)と、365 nm の紫外光照射下における黄緑色発光の様子(右)。

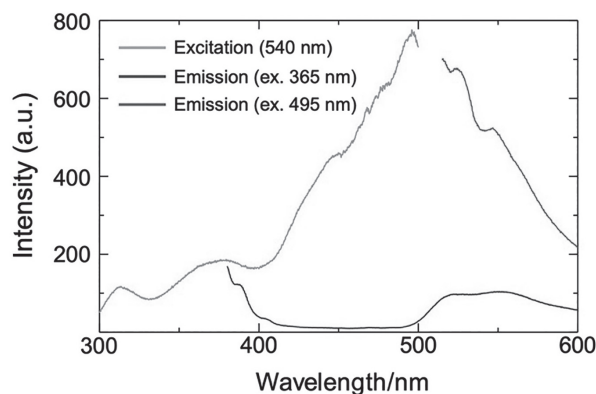


図 5 前図における各試料の励起・発光スペクトル。

示す。フルオレセインのメタノール溶液における吸収極大は 450 nm 付近である^[11]が、修飾エアロゲルではそれよりも長波長域に吸収極大が認められ、発光スペクトルはやや複雑な形状を示した。フルオレセインのメタノール溶液を 365 nm で励起した測定結果によると 510 nm 付近に発光ピークおよび 540 nm 付近にショルダーがみられたのみであったのに対し、エアロゲルではやや長波長である 520 nm および 550 nm 付近のピークに加え、365 nm で励起した発光スペクトルでは、より短波長における発光も観察された。上述の PS 用いた場合の結果と同様に、エアロゲル中に修飾されたフルオレセイン分子は、減圧下での熱処理時に部分的に分解され分子構造に変化が生じている可能性があることと、固体 PMSQ 表面に吸着したことで溶液中のランダムな配向状態とは異なる配向を示すため、異なる発光状態を示したものと考えられる。

最後に、赤色発光を示すローダミン 6G を用いて検討を行った結果を簡単に示す。フルオレセインの場合と同様の条件で修飾を行ったところ、いずれの質量比においても試料の透明性は大きく低下し、本実験条件では透明性の高い修飾エアロゲル試料を得ることはできなかった。ローダミン 6G はメタノールの希薄溶液において 525 nm 付近の吸収極大と 568 nm 付近にピークをもつ発光を示すことが知られている^[12]が、修飾したエアロゲルを 525 nm で励起した場合は 545 nm 付近に発光ピークが認められたのに対し、365 nm で励起した場合は 445 nm 付近に発光ピークが認められ、青白く発光することが分かった。上述の PS およびフルオレセインの場合と同様に、気相輸送処理中におけるローダミン 6G 分子の構造変化や、細孔骨格表面における配向状態により、メタノール中とは異なった発光挙動を示したと考えられる。

4. 結論

本稿では、低密度多孔体であるエアロゲルの新しい表面修飾法として減圧した密閉容器内における気相輸送法を考案し、反応性の官能基をほとんどもたない PMSQ エアロゲルにおける表面修飾を試みた結果について示した。著者らは近年、半導体の表面保護などに用いられるポリパラキシリレン(パリレン, PPX)蒸着法がエアロゲル体の外表面を保護するコーティング層を形成することを見出した^[13]が、本稿で紹介した手法を用いると、エアロゲル体内部の細孔骨格表面の均一な修飾が可能であることが分かった。いくつかの実験パラメータによって修飾後のエアロゲルの性状を制御することができ、特に修飾物・被修飾物の質量比によって得られるエアロゲルの光学特性が変化することを示した。また、熱処理温度や保持時間、圧力(特に酸素分圧)によっても修飾剤の揮発・分解挙動が異なり、その結果得られるエアロゲルの性状は変化するものと考えられる。今後は真空封入や加熱処理における各条件、およびエアロゲル骨格上における分子構造や配向状態について詳細かつ系統的な検討を行い、メカニズムの解明を試みる必要がある。

本法は多孔体内部まで均一な表面修飾が可能であるため、本稿で示した光学機能性の付与以外にも、機械的強度の向上や親水性・疎水性などの表面特性を変化させることも可能であると期待できる。さらに、シリコンやフッ素樹脂など反応性や表面エネルギーの低い骨格表面をもつさまざまな多孔体への適用を試みることで、本法のもつ可能性を明らかにしていきたい。

5. 謝辞

本研究は、平成 29 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行われたものである。実験の遂行にあたった川崎博史氏および森里恵博士(ともに京都大学大学院理学研究科)、基本的なアイデアの構築に貢献いただいた長谷川丈二特定准教授(現名古屋大学未来材料システム研究所)、さまざまな助言をいただいた中西和樹教授(現名古屋大学未来材料システム研究所)、蛍光スペクトル測定やデータの解釈に協力いただいた北川裕貴氏、田部勢津久教授(ともに京都大学大学院人間環境学研究科)に感謝を申し上げる。

6. 参考文献

- [1] N. Hüsing and Ulrich Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, 22 (1998).
- [2] M. A. Aegerter, N. Leventis, and M. M. Koebel (eds), *Aerogels Handbook*, Springer, New York (2011).
- [3] K. Kanamori, M. Aizawa, K. Nakanishi, and T. Hanada, *Adv. Mater.*, 19, 1589 (2007).
- [4] K. Kanamori and K. Nakanishi, *Chem. Soc. Rev.*, 40, 754 (2011).
- [5] T. Shimizu, K. Kanamori, and K. Nakanishi, *Chem. Eur. J.*, 23, 5176 (2017).
- [6] P. Van Der Voort and E. F. Vansant, *J. Liq. Chromatogr. Rel. Technol.*, 19, 2723 (1996).
- [7] K. Kanamori, K. Nakanishi, and T. Hanada, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 117, 1333 (2009).
- [8] M. Kurahashi, K. Kanamori, K. Takeda, H. Kaji, and K. Nakanishi, *RSC Adv.*, 2, 7166 (2012).
- [9] S. S. Yanari, F. A. Bovey, and R. Lumry, *Nature*, 200, 242 (1963).
- [10] M. T. Vala, Jr., J. Haebig, and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, 43, 886 (1965).
- [11] S. Biswas, S. Ch. Bhattacharya, P. K. Sen, and S. P. Moulik, *J. Photochem. Photobiol., A*, 123, 121 (1999).
- [12] F. M. Zehentbauer, C. Moretto, R. Stephen, T. Thevar, J. R. Gilchrist, D. Pokrajac, K. L. Richard, and J. Kiefer, *Spectrochim. Acta, Part A*, 121, 147 (2014).
- [13] 中西和樹, 金森主祥, 特願 2017-563826