

有機無機ハイブリッド多孔体

京都大学大学院工学研究科

中西 和樹

Organic-inorganic hybrid porous material

Kazuki Nakanishi

Graduate School of Engineering, Kyoto University

はじめに

シリカガラスの低温合成から始まったゾル-ゲル法は、多岐にわたる化学組成と材料形態とに適用され、基礎的・応用的に研究が進展したが、有機無機ハイブリッド組成をもつ多孔体が近年高い注目を集めている¹⁾。特に飛躍的に研究の進んだ超分子鑄型法によるメソポーラス材料の合成は、酸化物から有機無機ハイブリッド組成へと広がりつつあり、セラミックス・ガラス材料の範疇を超えた関心を集めている²⁾。筆者らは相分離とゾル-ゲル転移を組み合わせた多孔体合成に取り組んできたが³⁾、いくつかの有機無機ハイブリッド組成においても酸化物組成同様の多孔構造制御が可能であり、有用な応用も見出されつつある。そこで本稿では、有機無機ハイブリッド組成において特にマクロ孔構造を制御する原理と指針を解説する。

テトラメトキシシランおよびメチルトリメトキシシランを含む系

テトラメトキシシランを化学量論比未満

($\text{H}_2\text{O}/\text{Si} < 2$) の水を用いて酸性下で加水分解すると、未反応アルコキシ基を比較的多くもつシロキサンオリゴマーが生成し、高濃度の酸や極性の高い溶媒の共存下では、極性の低いシロキサンオリゴマーが溶媒相に対する相分離を起こし、スピノーダル分解の過渡状態を多孔構造として凍結したゲルを得ることができる。しかし構造形成過程が相分離とゾル-ゲル転移の競争によるため、凍結される構造は出発組成や反応温度の違いを敏感に反映する。極性溶媒としてホルムアミドを含む系では、図1中星印のプロットのように極めて細い帯状の組成でのみ、スピノーダル分解に特徴的な共連続構造を得ることができる。

重合体の側鎖に非極性基を含むという点において、ケイ素-炭素結合を含む3官能アルコキシドは同様の相分離を起こす可能性がある。メチルトリメトキシシランを上記と同様な条件で加水分解すると、図1のようにドーム型の帯状の組成領域で共連続構造が得られる。ここで注意すべきことは、ドームの中は相分離傾向が低くマクロ孔をもたないモルフォロジーであるのに対し、ドームの外は相分離がゾル-ゲル転移に対して早く起こって生じる巨視的二相や球状粒子凝集になることである。したがってこのドームは通常の不混和ギャップとは異なり、重

〒606-8501 京都市左京区吉田本町
京都大学大学院 工学研究科 材料化学専攻
TEL 075-753-5551
FAX 075-753-3345
E-mail: kazuki@bisco1.kuic.kyoto-u.ac.jp

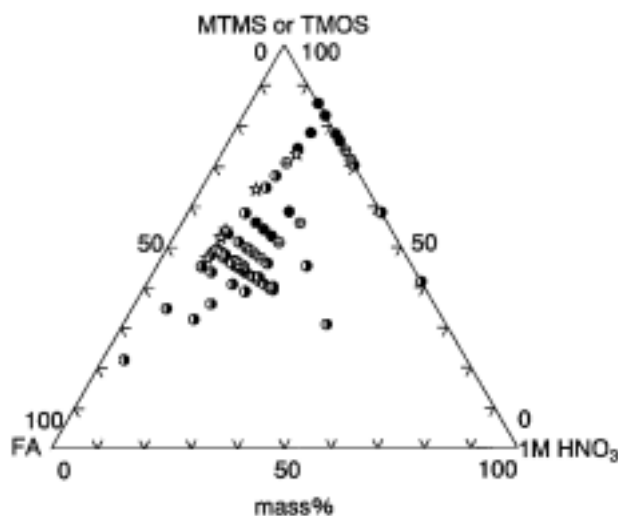


図1 テトラメトキシシラン (TMOS) あるいはメチルトリメトキシシラン (MTMS) を出発アルコキシドとするゾル-ゲル系の出発組成と、マイクロメートル領域のモルフォロジーの関係。反応温度 40°C。☆：TMOS 系における共連続構造，⊕：MTMS 系における共連続構造，\$：MTMS 系（以下同じ）における巨視的 2 相分離，○：球状粒子凝集体，●：マクロ孔なし。

合体の側鎖の加水分解の度合いを反映した相分離傾向を表している。

図1の右上方の出発組成は、水が少ないために側鎖の OH/OR 比が比較的低い重合体を生じる。したがってホルムアミドを含む極性溶媒に対する親和性が低く、相分離傾向が高い。出発組成中の水の濃度が増加するにつれて OH/OR 比は増加し、それに伴って重合体の溶媒相に対する親和性も増大するので、相分離傾向は一旦抑制される。この境目の組成においてまず共連続構造を得ることができる。さらに水の濃度が増加すると、重合体の側鎖はほとんど完全に加水分解されて OH/OR 比は飽和するが、メチル基が存在するために重合体には疎水性が残る。それゆえ十分高い水の濃度では、再び重合体は溶媒相に対して相分離傾向が高くなり、相分離がゾル-ゲル転移と並行するような出発組成の領域で共連続構造を与える。ホルムアミド濃度の増加によって溶媒相の平均極性は増大するので、ホルムアミド濃度の増加とともに相分離傾向は強くなり、主に水の濃度の高い側で共連続構造の得られる組成が水の濃度の低

い方へと移動して、結果的にドーム状の組成領域の縁で共連続構造が得られることになる。

コーティング膜⁴⁾

重合度の増加によって溶媒相との親和性が低下すると同様、溶媒組成を外的な要因によって変化させることによっても、相分離を引き起こすことができる。ディップ法によるコーティング膜作製プロセスでは、基板の上に引き上げられた反応液の表面から蒸気圧の高い溶媒が揮発し、いわば物理的凍結過程を経てゲル膜が形成する。多くの場合優先的に揮発するのは加水分解によって生じたアルコール類であるが、アルコールは水などの極性溶媒とメチルシロキサン重合体の中間的な極性を有することにより、両者を混和させる働きを担っている。図2にメチルトリメトキシシランと硝酸水溶液、ジメチルホルムアミドの出発溶液から得られたコーティング膜のモルフォロジーを示す。反応溶液の調製からディップまでの時間を変えることによって、劇的にモルフォロジーが変化する。反応時間が短い場合には、メチルシロキサン重合

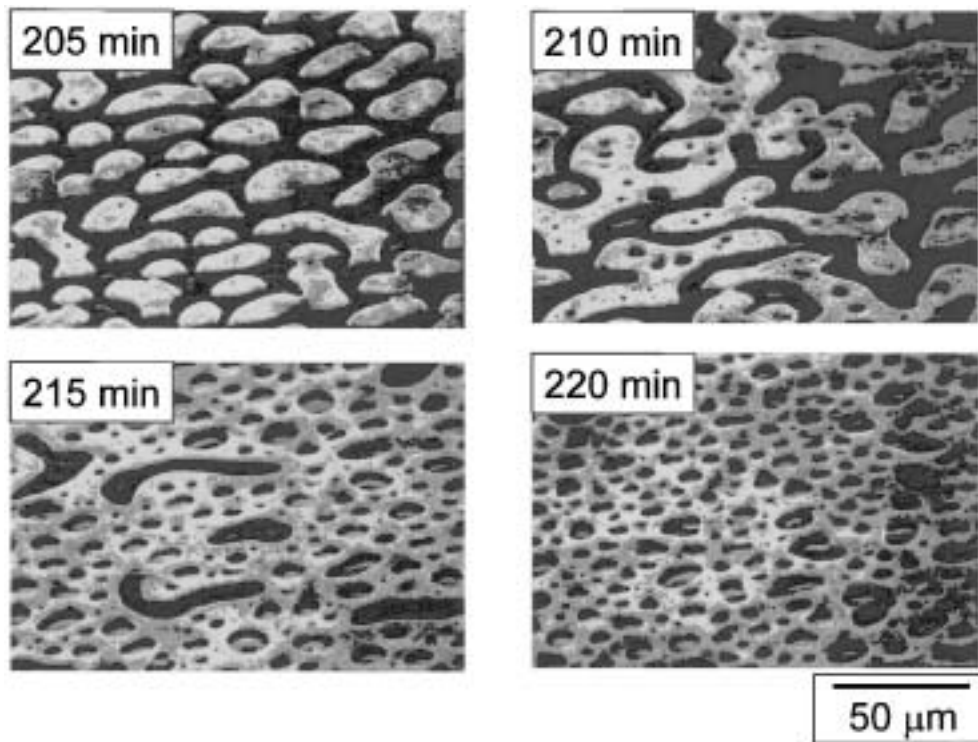


図2 MTMS-DMF-1M 硝酸水溶液系からディップしたコーティング膜のモルフォロジー。モル比の出発組成は MTMS : DMF : H₂O : HNO₃ = 1 : 0.19 : 2.3 : 0.043。引き上げ速度 2 cm/min。基板：ポリエステル。写真中の時間は、コーティング液調製後コーティングまでの 30°C 保持時間。

体は重合度が低く、溶媒蒸発による相分離も起こり難い。しかし重合度が低いためにディップされたゾル膜の粘度も低く、相分離は速やかに膜内で進行し、凍結される構造は粗大化の進んだものとなる。反応時間が長くなるにつれて重合度は増し、ディップ時の粘度も高くなるので、相分離傾向は高くなっても粗大化は進まず、結果的に細かいモルフォロジーが得られる。反応時間とともにゲル相の体積分率が増加するのは、重合度の増加とともに溶液中でのシロキサン重合体の体積分率が増加することを反映している。

テトラメトキシシランおよびビニルトリメトキシシランを含む系⁵⁾

さらに長い炭素鎖を含み、また表面への付加的な化学反応の可能性もある、ビニルトリメト

キシシランとテトラメトキシシランの混合系を用いて、相分離傾向を調べた。その結果、100%ビニル基のシロキサゲルでは非常に狭い組成範囲においてしか共連続マクロ構造は得られないが、ケイ素原子のうちの80%がビニル基を含む条件においては、メチルトリメトキシシラン系と同様な、ドーム状の広い範囲で共連続構造が得られた(図3)。ホルムアミドと水を含む極性の高い溶媒系に対する相分離が、上述のような機構で起こるとすると、より疎水性の高いビニル基の場合には、ある程度4官能アルコキシドによるシラノール基が混合することにより、重合体の「平均極性」がメチルトリメトキシシラン系と同等になった場合に、類似した組成範囲で相分離とゾル-ゲル転移が並行して起こるようになるのであろう。

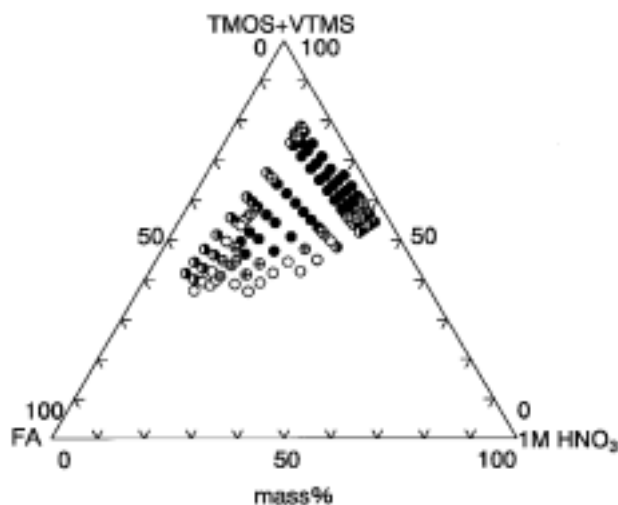


図3 ビニルトリメトキシシラン (VTMS) 80%およびテトラメトキシシラン (TMOS) 20%混合物 (モル比) を出発アルコキシドとするゾル-ゲル系の出発組成と、マイクロメートル領域のモルフォロジーの関係。反応温度 40°C。記号は図1に同じ。

メチルおよびオクチルトリエトキシシランを含む系

上述の「平均極性」の考え方を支持するデータとして、メチル修飾シリカに少量のオクチル修飾シリカを混合して3官能アルコキシド同士の共重合を行った結果がある。ビニルトリメトキシシラン純組成と同様に、共連続構造は水/Si比の小さい極めて狭い範囲でしか得られない。アルコキシドの混合組成では、成分間の相対的な加水分解速度の違いや、準安定なオリゴマー形成傾向など、複雑な要素が相まって相分離傾向が決まると考えられるが、少なくとも比較的短い炭素鎖をもつ有機修飾シロキサンでは、「平均極性」の考え方によって、モルフォロジー制御の容易な条件を推測することが可能であると考えられる。

おわりに

有機無機ハイブリッド材料の研究は、超分子テンプレート法によるメソ多孔材料の作製手法とも融合しつつ、なお広がりを見せている。低誘電率薄膜への応用が期待される架橋ポリシロ

キサン系においても、ナノ・メソ構造の制御は盛んに試みられているところである。筆者らのアプローチはこれらのポテンシャルを温存しつつ、さらに大きいスケールの材料構造を制御して、薄膜以外にも実用可能なデバイス形態のバリエーションを広げようとするものである。酸化物ガラス等で先行して確立されている光機能性イオンあるいは分子の導入と特性制御の技術を駆使して、多孔構造のもつ制御された内部表面と外部からの光による反応制御等に挑戦することも興味深い。ナノレベルでの機能付与とメソ・マクロレベルの形態・構造制御を賢く組み合わせ、有機無機ハイブリッドならではの機能材料の創出が期待される。

参考文献

- 1) 最近の英文総説として, MRS Bulletin, Material Research Society, vol. 26 (5), 2001, 364-407.
- 2) 最近の和文総説として, 季刊化学総説「無機有機ナノ複合物質」, 日本化学会編, 学会出版センター, 1999年.
- 3) K. Nakanishi: J. Porous Mater., vol. 4 (2), 1997, 67-112.

- 4) K. Nakanishi, S. Kumon, K. Hirao and H. Jinnai:
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol. 628, 2000, CC7.
6.
- 5) A. Itagaki, K. Nakanishi and K. Hirao: J. Sol-Gel
Sci. Technol., in press.