

無機系および有機無機ハイブリッド多孔質材料の研究開発動向

京都大学大学院 理学研究科

中西 和樹

Trends in the development of inorganic and organic-inorganic hybrid porous materials

Kazuki Nakanishi

Graduate School of Science, Kyoto University

はじめに

Corning 社の商標 Vycor として知られる、アルカリホウケイ酸ガラスの相分離に基づく多孔質ガラスの発明から 80 余年が流れた。40 年ほど遅れて始まった液相法（主にゾル-ゲル法）では、固化して得られる緻密ガラスへの中間生成物がほとんどの場合多孔体であり、その発展の過程で多くの多孔構造制御法と機能発現の可能性を開拓してきた。本誌では 2008 年に「多孔質ガラスの機能化」と題して、研究開発の最先端を数名の研究者にご紹介頂いたが、今回は主にそれ以降の、また今後発展が期待される話題を中心に執筆を頂いた。均質な非晶質のみならず、結晶質あるいはナノ構造体との様々なスケールにおける複合や局所界面を含む微細構造制御によって、物性・機能の向上や新規な

発見が報告されている。材料の作製手法、化学組成や構成単位、および有望な用途から見た、主に国内の研究について以下に概観する。

無機系多孔質材料

熔融ガラスの相分離による多孔質ガラスは、ホストそのものとしては成熟しているが、ドーブされる分子やイオンによる機能化の試みは続けられており、光触媒やプロトン伝導特性をもつ機能物質の担体として、高比表面積と光透過性を利用した報告がある。矢澤らは、シリカ表面へのアルミナあるいはチタニアの被覆により、プロトン伝導性、光触媒性能にどのような影響が生じるかを調べている^[1-2]。チタニア被覆された多孔質ガラスでは、可視光透過率の高い多孔質ガラスの方が不透明なアルミナ担体より光触媒活性に優れ、またチタニア被覆手法については液相法よりも CVD が高い活性を示した^[3]。

他方、重合誘起相分離を伴う液相法では Vycor ガラスよりも大きい細孔をもつ多孔質が得

〒606-8502 京都市左京区北白川追分町
TEL 075-753-2925
FAX 075-753-2925
E-mail: kazuki@kuchem.kyoto-u.ac.jp

られ、透光性は失われるが液体の輸送特性は向上する。反応系内で迅速に pH を変化させるエポキシドの反応^[4]に基づいて、前駆体物質はアルコキシドのみならず金属塩も広く用いられるようになり、幅広いセラミックス組成において構造の制御された多孔体が作製できるようになった。アルミナ^[5]、酸化鉄系^[6]をはじめとして、層状複水酸化物 (LDH)^[7]、リン酸塩^[8]等、微結晶構造単位を含む複合酸化物組成も広く開拓された。水酸化物 (酸化水酸化物) の析出によってゲル化する系では、X 線的には非晶質であることが多いが、シリカ系よりも網目の機械強度はかなり低く、微結晶の凝集構造が示唆される。また、熱処理を行う雰囲気によって、非酸化物セラミックスへも拡大される他、水酸化物の状態で有機配位子との表面反応により、MOF 結晶への転化も可能となっている^[9]。チタニアナノチューブを高濃度を含むマクロ多孔体の水熱条件での作製も報告されている^[10]。

表面修飾による機能化

表面修飾は、親疎水、イオン交換、配位子などの性質をもつ官能基を結合させる手法であり、化学的構造的に安定な多孔体細孔表面の機能化に頻用される。イオン交換基では、シランカップリングによってメルカプトアルキル基を修飾し、鎖長の異なる炭化水素に結合したチオールの細孔内酸化によるスルホン基への転化が報告されている^[11]。最近では、ポリシラザンによるシリカ形成^[12]やアルキルポリシラザンによる疎水修飾^[13]も広く知られ、緻密なシリカコーティングや、細孔表面の疎水化に有用な手法となっている。新規な表面修飾反応としては、Si-H 基と水酸基からの脱水素を触媒するボラン化合物を用いて、水酸基をもつ様々な表面の有機シラン化合物による迅速な修飾が報告された^[14]。高効率ながら、常温常圧下で水素発生を伴い数分間で反応が終了するため、今後幅広い応用が期待される。

有機無機ハイブリッド系多孔質材料

ポリメチルシルセスキオキサン組成で得られる常圧乾燥による低密度ゲル-エアロゲル様キセロゲル^[15]については、金森らによる本号記事を参照されたい。また同様の組成で、階層的多孔構造をもつモノリス状多孔体の作製も可能となっている^[16]。非水系のゾルーゲル過程は、水溶液系では合成しづらい非晶質網目の作製に好適であるが、最近ではリンケイ酸網目のハイブリッドにおいてメソ孔の制御に関する報告がある^[17]。

その他の用途

ハイブリッド系膜のガスバリア性能をフィルター成分によって制御する研究は、蔵岡らによって進められている。キトサン、LDH、ポリウレタンなどがバリア性能向上に効果的であると報告されている^[18]。

細孔径分布は狭いが並進対称性のない連続した高屈折率酸化物の構造制御により、多重散乱挙動の制御に基づく光の閉じ込めや、細孔内に導入した機能物質への高効率な光エネルギー伝達やレーザー発振が、村井らにより報告されている^[19]。

おわりに

多孔質ガラス・ハイブリッドの構造制御は、マイクロ孔領域からマクロ孔領域へ広がり、材料形態も薄膜・コーティングに限定されなくなり、化学組成や複合化手法も多様化している。電気伝導性、光・熱物性の制御や、吸着・分離媒体としても広く応用が進むと期待される。

参考文献

- [1] Minamiyama, S. et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 118, 1131-1134, 2010.
- [2] Yazawa, T. et al., *Ceramics International*, 35, 3321-3325, 2009.
- [3] Araki, T. et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 938(1), 127-131, 2010.

- [4] Gash, A. E. et al., *Chem. Mater.*, 13, 999–1007, 2001.
- [5] Tokudome, Y. et al., *Chem. Mater.*, 19, 3393–3398, 2007.
- [6] Kido, Y. et al., *Chem. Mater.*, 24, 2071–2077, 2012.
- [7] Tokudome, Y. et al., *J. Mater. Chem. A*, 1, 7702–7708, 2013.
- [8] Zhu, Y. et al., *New J. Chem.*, 39, 2444–2450, 2015.
- [9] Moitra, N. et al., *Chem. Commun.*, 51, 3511–3514, 2015.
- [10] Okada, K. et al., *Chem. Mater.*, 27, 1885–1891, 2015.
- [11] Daiko, Y. et al., *J. Phys. Chem. C*, 113, 1891–1895, 2009.
- [12] Kozuka, H. et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 (17), 8329–8336, 2013.
- [13] Mohd Sokri, M. N. et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 123, 732–738, 2015
- [14] Moitra, N. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (33), 11570–11573, 2014.
- [15] Kanamori, K. et al., *Chem. Soc. Rev.*, 40, 754–770, 2011.
- [16] Zhu, Y., et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 123, 770–778, 2015.
- [17] Styskalik, A. et al., *J. Mater. Chem. A*, 3, 7477–7487, 2015.
- [18] 蔵岡ほか, 日本包装学会誌, vol. 23(2), 131–140, 2014 ; vol. 23 (6), 435–442, 2014 ; vol. 24 (4), 209–215, 2015.
- [19] Murai, S. et al., *Appl. Phys. Lett.*, 97, 031118–(1–3), 2010.