

第30回セミナー講演録
ゾル-ゲル法の現状と将来展望

ゾル-ゲル法の基礎と応用 —ゲル網目の形成と相分離を中心として—



京都大学工学部 中西 和樹

Principles and Applications of Sol-Gel Method :
Network Formation and Phase Separation Processes

KAZUKI NAKANISHI

Faculty of Engineering, Kyoto University

Abstract

Basic concepts involved in the sol-gel method, as well as an example of potential applications, are briefly reviewed. An alkoxide-based silica system is employed as a common example. Physico-chemical aspects of fabrication process of fiber, film and bulk materials are explained in terms of thermodynamical changes expected for network-forming system. Discussions are focused mainly on the formation of heterogeneities determined by the kinetic competition between the domain formation process due to the phase separation and the structure-freezing process by the sol-gel transition. It is also shown that, in some cases, heterogeneities can be controlled to give well-defined macroporous gel materials.

1. はじめに

今日、無機化合物作製のためのいわゆる「ゾル-ゲル法」は、室温付近で溶液から出発するプロセ

ス全般を指すようになっている。得られる材料の形態は、粉末、繊維、薄膜、バルクに大別され、とりわけ粉末および薄膜においては、広い組成のバリエーション（主に酸化物）が実現されている。BrinkerとSchererの著書¹⁾においても指摘されているように、バルクから始まったゾル-ゲル

法による材料合成法の研究は、乾燥時の収縮や割れに起因する形態付与の困難さから、次第に繊維および薄膜にその重点を移してきた。また、強誘電性薄膜等の材料としての有用性から、最終的な化学形態としてゲルおよびガラスの非晶質よりも、むしろ結晶が重視されるようになってきている。しかしながら、ゾル-ゲル法の研究がこれまで非常に広く行われてきた背景には、溶融法で得られるものとはほとんど同等な酸化物ガラス網目が、溶液からの化学反応によって（もちろん熱処理が必要であるが）形成されるという純粹な驚きに加えて、有機高分子材料との高い類似性とそれによる無機-有機複合の可能性が、少なからぬ比重を占めていたのではないだろうか。本稿では、ゾル-ゲル反応の最も基本的な特徴である「ゲル網目形成」をキーワードとして、最も網目形成が起こり易くそれゆえ広く研究されているシリカを対象として、このユニークな材料合成法を概観する。なお応用については、優れた著書^{1,2)}に加えて、既に多数の総説³⁾があるので、筆者の仕事の一端を紹介するに留めさせて頂く。

2. ゾル-ゲル法の概観

①出発物質と重合反応

ゾル-ゲル反応に用いられる出発物質は多種にわたるが、シリカを得ようとする場合、アルコキシド、塩化物、アルカリケイ酸塩などが広く用いられる。まず、適当な溶媒を用いて、重合可能な化学種を含む均一な出発溶液を得る。ケイ素アルコキシドの場合通常の場合では、重合にあずかる水酸基を生じる加水分解反応と、脱水または脱アルコール縮合によるメタロキサン結合形成の重縮合反応とが並行して進む (Table 1 参照)。また、複合酸化物を得るために、複数種の金属アルコキシドを同時に加水分解する場合があるが、金属元素の種類やアルコキシ基のアルキル鎖の長さ

によって反応性は異なるため、均一な複合組成を得ることは一般に困難である。いくつかの複合酸化物系に対しては、異種金属が酸素を介した結合を既に形成している複合アルコキシドを用いることができ、この場合にはより高い均一性が期待できる。

重合種の分子量分布や、架橋密度の均一性などは、おもに加水分解に使われる水のアルコキシドに対する割合と、触媒（酸または塩基）の種類や濃度に影響される。重合生成物の溶液中での安定性が、ゾル-ゲル転移に深く関係するため、反応系中に共存する溶媒等の影響も無視できない。ケイ素以外の、チタニウム、ジルコニウム、アルミニウムなどのアルコキシドは反応性が高いため、単純な加水分解反応によって均一なゲルを得ることは難しい。これらのアルコキシドの反応速度を落とすためには、良溶媒を多量に用いたり、アルコキシ基の一部を加水分解を受けにくい配位子をもつ化学種に置換することが有効である。

②ゲル化および熟成

ゲル化反応は、目的にあった形状にゲルを成形しながら、あるいは適当な鑄型の中で進められる。溶液中での重合体の成長とゲル形成は、ミクロな反応においては連続しているが、通常試料が固体として扱える状態以降をゲル化ということが多い。溶液の粘度は重合体の成長に伴って漸増する。パーコレーションの概念によれば、反応容器の端から端まで届くような重合体が生じた時点がゲル化点である⁴⁾。この点を境として、反応容器の空間スケールにおいて試料は粘性体から弾性体へ転移し、その弾性率はゲル網目の中で引き続いて起こる重合反応によって、網目密度の増加とともに増大する。ゲル化以後に起こるこのような過程は、熟成もしくはエージングと呼ばれ、巨視的なゲル形成後非常にゆっくりと起こるが、ゲル網目の強度や乾燥後の細孔径分布に対して少なからぬ

Table 1 Reactions involved in alkoxide-based silica sol-gel processes

$\text{Si(OR)}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si(OR)}_3(\text{OH}) + \text{ROH}$	(Hydrolysis)
$\text{Si-OH} + \text{HO-Si} \rightarrow \text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O}$	(Water-producing condensation)
$\text{Si-OH} + \text{RO-Si} \rightarrow \text{Si-O-Si} + \text{ROH}$	(Alcohol-producing condensation)

影響を与える。

③乾燥過程

湿潤状態で得られたゲル試料の構造は、未反応のアルコキシ基や架橋に与っていない水酸基を含んでいるために、一般的に脆弱である。網目の隙間に当たるナノメートル領域の細孔から溶媒が蒸発するときには、非常に大きい引っ張り応力が生じ、ゲル骨格が柔軟性を持つ場合には大きな収縮が、比較的強固に形成されている場合には、破壊が起こる⁵⁾。乾燥によって発生するゲルの中の応力は毛管力であり、その大きさは細孔サイズに反比例し、気液界面の張力に比例する。これを抑制する方法としては、ゲル中の細孔サイズをできるだけ大きくすることが有効である。また溶媒相の気液界面が存在しない超臨界状態での乾燥方法が研究されており、これによれば湿潤状態からの体積変化なしに溶媒が抽出され、ユニークな透光性断熱材料であるエアロゲルを得ることができる⁶⁾。

④熱処理

乾燥したゲルの熱処理過程では、有機物の分解・脱離、細孔の消失、部分融解、焼結、結晶析出等が起こる。溶融法によるのと同様なガラスや、均一度の高い組織を持つセラミックスを得るためには、これらのすべての過程を制御しなければならない。ゲル由来の前駆体においては、表面水酸基の濃度が高いことなどから、従来のガラス・セラミックス原料に比べて融液の粘度が低くなることが多く、それゆえ溶融および結晶化学動が著しく異なることもある。バルク状材料がゾル-ゲル法によって作られることの少ない理由は、上述の乾燥過程での破壊の問題と、熱処理過程の難しさが大部分を占めていると言えよう。

このようにゾル-ゲル法は実に様々な反応段階から成っており、それぞれの段階において述べるべきことは多いが、次節では、加水分解反応の詳細や、乾燥・熱処理過程についても省略して、ゾル-ゲル転移の比較的近傍についてもう少し詳細に述べる。

3. 網目形成に伴って起こる、物理化学的变化

粉末を作製する場合を除いて、ゾル-ゲル法ではマクロサイズの網目形成反応によって最終生成物の形態が決まる。繊維状ゲルの紡糸や、ティップ法による薄膜コーティングの過程は、比較的穏やかに重合反応しているバルク溶液を、急速な形状変化と溶媒の蒸発を伴うゾル-ゲル転移によって、1次元あるいは2次元の形態に固定する操作であると言える。この場合には、プロセス初期の形状変化によって生じた応力を緩和できる程度の流動性と、変形後の形状を十分に保てるような弾性とは、うまくクロスオーバーするような網目形成反応が必要である⁷⁾。このことは実験的には、成形が可能な反応溶液の粘度範囲が限られることや、生成物の太さや厚さが成形速度に依存することに現れている。他方、外界との物質のやりとりなしに、重合反応のみによってゾル-ゲル転移に至る場合、粘性体から弾性体への転移は、溶液中の重合体の濃度に強く依存し、一般に繊維や薄膜の場合よりも緩慢に起こる。

いずれの場合においても、重合反応の進行に伴って、網目相と共存相との化学的親和性は低下し、相分離の駆動力が生じる。この駆動力、すなわち混合系の自由エネルギー変化 ΔG の定性的評価には、高分子溶液に対して導かれたFlory-Huggins式を用いることができる⁸⁾。

$$\Delta G \propto$$

$$RT[(\phi_1/P_1) \ln \phi_1 + (\phi_2/P_2) \ln \phi_2 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2] \quad (1)$$

ここに ϕ_i および P_i はそれぞれ*i*成分の体積分率および重合度、 χ は相互作用パラメーター、*R*は気体定数、*T*は絶対温度である。式中の第1項および第2項は混合エントロピーの寄与を表しており、重合度の増加に伴って負の値を持つこれらの項の絶対値が減少することにより、系の自由エネルギーは増加してゆくことが分かる。このように重合に伴う系の自由エネルギーの増加は、エンタルピー項の変化を無視し得る場合、一般的に起こることであり、重合してゆく系がゾル-ゲル転移を起こすか否かには、無関係である。すなわち反応の進行と共に、重合してゆく化学種と共存物質

との相互溶解性が低下することは、混合系を物理的に冷却した場合と等価であり、このような過程を「化学的冷却」と考えることができる⁹⁾。

一方、相分離が進行して、組成の異なる領域が形成されて行くためには、系の構成成分が拡散することが必要である、すなわち仮に相分離の駆動力が発生しても、実際に試料中に不均一領域が生じるか否かは、駆動力発生後の系の移動度に依存する。上述の繊維状あるいは薄膜状のゲルを作製する場合には、溶媒や触媒や濃度を特定した適切な出発組成を選ぶことにより、網目形成のための変形プロセスが始まるまで、試料は一相状態におかれている必要がある。そうすれば、たとえ重合度増加によって相分離の駆動力が急増したとしても、急速な溶媒蒸発や濃縮によって一気に網目が発達するわずかな期間には、不均一性が発達する余裕を与えずに、微視的に均一なゲルを作製することができる。また、附着性や製膜後の加工性向上のために、ある程度の柔軟性を残したまま均一な薄膜ゲルを得る方法として、出発アルコキシドの平均官能数を減らして架橋結合の密度を低くしたり¹⁰⁾、蒸気圧が高くシリカ網目と親和性の高いポリオキシエチレン鎖を持つオリゴマーを共存させること¹¹⁾ 等が提案されている。どちらの方法も、薄膜の形状を保つ程度の網目を形成しながら、相分離は抑制するようにうまく工夫されている。

バルク状態のまま、重合反応によってゾル-ゲル転移を起こす系については、相分離とゾル-ゲル転移のどちらが早く起こるかに加えて、相分離による異なる組成領域の形成過程と、ゾル-ゲル転移による移動度の凍結過程の進行の相対的な速さによって、最終的な試料の微構造は変化する。十分な流動性のある状態で相分離が起これば、分離した各相は巨視的な領域（沈澱と上澄みなど）を形成し、逆に緻密なゲル網目が発達した後では、ゲル網目のサイズよりも短い空間スケールにおいてしか、組成の異なる領域は発達させられない。ゆっくりと緻密化する網目中での相分離の例として、透明にゲル化した試料が熟成が進むと共に白濁する、マイクロシネシスが良く知られているが、反応系中の重合体の分子量分布が広く、生成

する網目の均一性が低い場合に、この種の相分離は起こりやすい。なぜなら、ゲル中の微視的な組成の偏りが始めから大きく、物質の移動度が局所的に高い領域が残されているからである。

このような、相分離の駆動力の大きさと系の移動度の兼ね合いに基づく不均一性発現に関する考察は、「ガラス転移温度付近に不混和領域を持つ混合物を、どのような速さで冷却するか」、また「添加成分によって、ガラス転移温度と不混和領域の臨界温度の関係を変えたらどうなるか」という物理的冷却過程における考察と、非常に緊密な類似性を持つ。物理的冷却過程に関する議論は Cahn と Charles によってなされている¹²⁾。両者の相違点として端的に挙げられるのは、冷却によるガラス転移に伴う網目形成過程が、必ずしも不可逆な架橋反応によっていない点、および網目の不均一性がゲルの場合ほど作製条件によって大きく変化しない点などであろう。

4. スピノーダル分解を利用した細孔径制御法

上述のように、通常のゾル-ゲル反応系では、溶媒としてアルコール等を用い、ゲル形成時及び熟成時に至るまで、相分離による不均一性の発現を抑制している。一般に不均一性の存在は、ゲル材料の光学的あるいは力学的特性には悪影響を及ぼすが、逆に、相分離現象を積極的に利用して、ゲルの多孔構造を制御できることが最近明らかになってきた^{13,14)}。相分離を積極的に、しかし制御しつつ誘起するためには、水-アルコール系に溶解する高分子や、ゲル形成を加速する効果のある極性溶媒を、アルコキシドの加水分解・重縮合反応に共存させることが有効である。

スピノーダル分解が誘起された場合に発達する、2相の連続した絡み合い構造は、非平衡過程において生じる過渡的なもので、相分離の初期に生じた一定の周期波長を持つ濃度ゆらぎが、やがて粗大化を起し、しばらくはつながりを保ったままより大きい周期の構造に発達してゆくが、やがてどちらかの相が連続性を失って、最終的には海-島構造や巨視的な2相に至る¹⁵⁾ (Figure 1 参照)。この一連の過程中にゾル-ゲル転移を引き起こすことによって、過渡的構造はゲル構造として

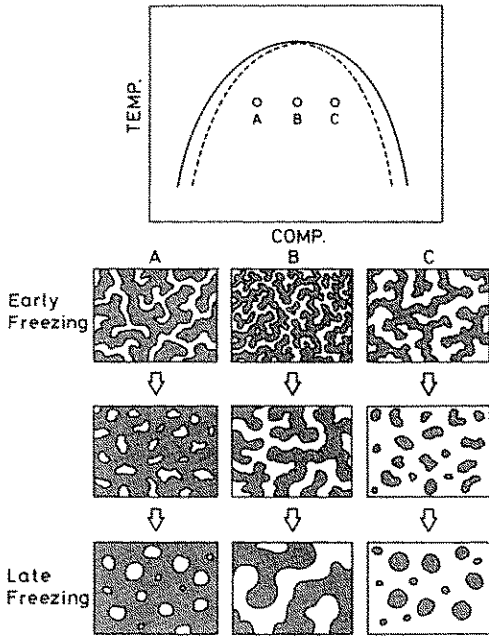


Fig. 1 Coarsening of interconnected phase morphology during spinodal decomposition. (Schematic)

凍結される。凍結される構造の特徴的なサイズ(例えば細孔径)は、同一の系においては、巨視的に観察されるゾル-ゲル転移に比べて、相分離の開始が早いほど大きくなる。この両者の関係の制御は、出発溶液の組成や反応温度等の、成分間の相互溶解性とゲル形成速度に影響を及ぼす諸因子を調節することによってなされる。乾燥および熱処理過程によって、ゲル相以外の部分は除去されるので、結局相分離によって形成された構造を保った多孔体が生じることになる。特に絡み合い構造を持つ多孔体は、マイクロメートル領域を中心とするいわゆるマクロ細孔領域に、同じくスピノーダル分解を利用して作製される多孔質ガラスに匹敵する、サイズ分布の極めて狭い連続開気孔を持つことがわかっている (Figure 2 参照)。

このようにして得られたマイクロメートル領域のゲル骨格には、通常バルクゲルと同様のナノメートル領域の構造も存在している。マクロ細孔の存在によりバルク試料中の物質移動が極めて容易になるために、湿潤状態での溶媒置換操作を行えば、比較的短時間でナノメートル領域の構造を

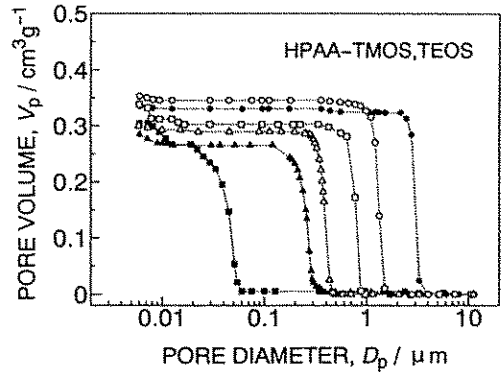


Fig. 2 Pore size distributions of sol-gel derived porous silica glasses.

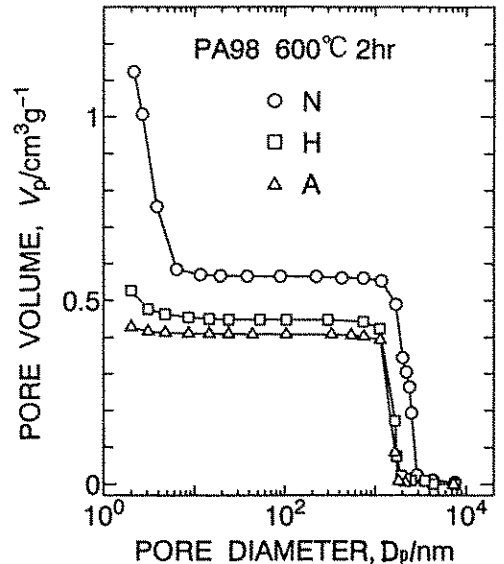


Fig. 3 Pore size distributions of silica gels subjected to different solvent exchange treatments.

変化させることもできる。シリカの等電点である $\text{pH} = 2$ 付近や、シリカ網目と親和性の高い有機溶媒を用いた場合には直径 2 nm 以下の細孔のみが形成されるのに対して、塩基性水溶液を用いれば、シリカの平衡溶解度に対応して 20 nm 前後までの細孔のみを作ることもできる¹⁰⁾ (Figure 3 参照)。このようにマクロ細孔とメゾ細孔を各々独立に任意のサイズに制御することによって、今までにない優れた特性を持った各種のフィルターや担体材料として応用可能である。

5. おわりに

「ゾル-ゲル法の基礎と応用」という、今日では極めて多様な広がりを持つテーマを与えられたにもかかわらず、筆者の興味と視点からのみ、その概観と応用分野の一例の紹介をさせて頂いた。緻密なガラス・セラミックス作製の視点からは、多孔質状態というものは、材料合成の途中に通るとちらかと言えば厄介な状態と考えられよう。けれども筆者の私見としては、ゾル-ゲル法に携わる限りこの多孔質状態を最大限に楽しむ方が、むやみに従来法と競争するよりも得策であると言いたい。特に、重合反応によるゲル網目の形成過程をより深く理解することは、ゾル-ゲル法によってしか得られないユニークな材料を開発してゆくために、不可欠の要素であると強調しておきたい。

参考文献

- 1) C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science", Academic Press, San Diego, (1990).
- 2) 作花 濟夫, 「ゾル-ゲル法の科学」, アグネ承風社, (1988).
- 3) 山根正之監修, 「高機能材料を拓く, ゾル-ゲル法の現状と展望 1992」, ゾル-ゲル法リポート刊行会, (1992). 395 ページ以下に分野別に総説が集められている。
- 4) D. Stauffer, "Introduction to Percolation Theory", Taylor & Francis, London and Philadelphia, (1985).
- 5) Ref. 1 Chapter 8 を参照のこと
- 6) 最近の国際会議の論文集として, J. Non-Cryst. Solids, **145**, 1992.
- 7) Ref. 1 Chapter 13 を参照のこと
- 8) P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., (1971).
- 9) P. G. deGennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., (1979).
- 10) K. Kamiya et al., J. Non-Cryst. Solids, **121**, 182-187 (1990).
- 11) N. Tohge et al., J. Non-Cryst. Solids, **100**, 501-505 (1988).
- 12) J. W. Cahn and R. J. Charles, Phys. Chem. Glasses, **6**, 181-191 (1965).
- 13) K. Nakanishi and N. Soga, J. Non-Cryst. Solids, **139**, 1-13 & 14-24 (1992).
- 14) K. Nakanishi and N. Soga, J. Am. Ceram. Soc., **74**, 2518-2530 (1991).
- 15) T. Hashimoto et al., J. Chem. Phys., **85**, 6118-6128 (1986).
- 16) K. Nakanishi, et al., J. Non-Cryst. Solids, **147 & 148**, 291-295 (1992).

〔筆者紹介〕

中西 和樹 (なかにし かずき)

略歴

昭和58年 京都大学工学部工業化学科卒業

昭和60年 同大学工学研究科修士課程修了

昭和61年 同工学部工業化学教室助手

平成3年 京都大学博士 (工学系)