

## 日本ゾルーゲル学会第二回討論会参加報告

日本板硝子株式会社

井口 一行

### Report on the 2nd Symposium on Japanese Sol and Gel Society

Kazuyuki Inoguchi

NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.

今年、第二回を迎えた日本ゾルーゲル学会討論会は、2004年7月29、30日の二日間に渡り、関西大学千里山キャンパスにて開催された。総参加者数は255名、発表件数は、総合講演4件、「製品企業化の経緯」と題された企業講演3件、一般講演64件の計71件であり、ゾルーゲル法の未来を期待させる盛況な討論会となった。全体的な印象は、低温や液相といったゾルーゲルならではの有機ポリマーの効果的な利用が目立ち、「メソ多孔体」、「有機-無機ハイブリッド」に関する発表が多く、現在のトレンドであると感じられた。また、今回から新たに企画された「ベストポスター賞」では、産学官からそれぞれセントラル硝子の公文氏、京大中西研の小西氏、産総研の木村氏が受賞され、初の荣誉に輝いた。

#### 1. 初日（7月29日）

午前のセッションでは、関西大学 幸塚教授による、入門セミナー「ゾルーゲル法：これからゾルーゲル法に取り組む方々へ」が開講され、

---

〒664-8520 兵庫県伊丹市鴻池字街道下1  
日本板硝子株式会社技術開発室技術研究所  
TEL 072-781-0081  
FAX 072-779-6906  
E-mail: KazuyukiInoguchi@mail.nsg.co.jp

会場を大いに賑わせた。目的は題名のとおり、ゾルーゲル法初心者への技術情報提供であったが、聴講者には著名な研究者も多く、幸塚教授も戸惑っていたようである。取り上げられた題材は、「ゾルーゲル法の基本概念」「ゾルーゲル法の利点」「成形体各論」「ゾルーゲル法の諸問題」などであった。

午後のセッションでは、総合講演2件を皮切りに、一般講演32件のショートプレゼンテーション、さらにポスター発表と続き、懇親会で締めくくられた。総合講演2件は、名工大野上教授と広島大 都留稔了助教授による多孔質膜の紹介であり、いずれも大変興味深く、今後の研究成果が楽しみな内容であった。総合講演、一般講演ともに目を惹く内容が多数あったが、紙面の関係上、とりわけ筆者が目にしたものについて、以下に触れる。

##### (1) 総合講演1 ゾルーゲル法によるプロトン導電体の調製と燃料電池への応用

(名工大 野上教授)

プロトン伝導性を付与した多孔質ガラスの燃料電池への応用に関する。燃料電池は省エネおよび環境保全の観点から技術開発が急務とされ、その中でも特に固体高分子形燃料電池は家庭用、可搬型電源として、普及が期待されている。現在の課題は高性能化、高耐久化であり、

野上教授が注目されたのは高温作動が可能なゾルゲル材料の開発である。材料には主にシリカ系多孔質ガラスを用い、プロトン伝導はガラス細孔表面に存在する Si-OH 基への H<sub>2</sub>O の水素結合および物理吸着、さらに、Si-OH 基からのプロトンの脱離、および SiOH や H<sub>2</sub>O 分子間のホッピングによる。伝導度を高めるには、SiOH 基と H<sub>2</sub>O 濃度が大きいほど良く、理想的なガラスは比表面積や細孔容積の大きなものとなる。とはいうものの、孔径が 15 nm 以上であると周囲の湿度が 80% 以上でなければ孔内が H<sub>2</sub>O で満たされず、2 nm 以下では孔内の H<sub>2</sub>O 分子の不足により伝導度を下げてしまうため、5 nm 程度の細孔が適当であるとされている。ここでの成果は、細孔径を 4 nm に制御し、高い伝導度を広範囲で示すプロトン伝導性ガラスの作製に成功されたことであり、50°C で 50 mS/cm、150°C で 170 mS/cm を実現させた。残る課題は無機質の脆弱性であり、今後は有機-無機ハイブリッドの検討も進められるようである。

(2) 総合講演 2 ナノ多孔性セラミック膜の開発と分離プロセスへの応用

(広島大 都留助教授)

多孔性セラミック膜の分離膜および分離反応器への応用に関する。無機分離膜の応用分野として、ガス分離、浸透気化/蒸気透過、濾過が期待されており、それぞれ、シリカ膜、シリカジルコニア複合膜、チタニア膜が紹介された。シリカジルコニア複合膜では細孔径 0.5 nm~1 nm に制御することで、有機水溶液に対しての優れた浸透気化特性を有することが特徴である。また、分離反応器は膜分離と化学反応を一つのユニットとして組み合わせたものであり、プロセスの簡略化などの利点を持つ。具体的な応用例として、シリカジルコニア膜のメタン水蒸気改質反応による水素製造膜への応用、およびナノ細孔を有するチタニア膜の光触媒反応膜システムへの応用が取り上げられた。

(3) ショートプレゼンテーションおよびポスター発表

① 講演 1: ゾルゲル法による多孔質薄膜の作製 (宇部日東化成㈱, 府大, 豊橋技科大)

シリカ多孔質薄膜の作製方法および屈折率、誘電率の評価に関する。本テーマでの特徴は、アルコキシドと有機ポリマーを含んだ酸性ゾルを用いたことと、塩基性雰囲気下にて乾燥させたことである。塩基性雰囲気下における乾燥は、無機骨格の形成を促進させ、焼成時の収縮を抑制させる効果を持つ。膜特性は誘電率 1.5、屈折率 1.14 と低く、アプローチとしては興味深いが、課題である機械的強度の改善には何らかのブレイクスルーが必要となるだろう。

② 講演 22: チタニアコロイドを用いたゾルゲル系における相分離多孔体構造形成 (京大)

一般によく知られるシリカアルコキシドからのアプローチではなく、チタニアコロイドを用いた多孔構造形成に関する。特徴は、反応性の高いチタンアルコキシドの代わりにチタニアコロイドを用いたこととポリエチレンオキシド (PEO) による相分離の誘起にある。PEO の増加は、ゲル化に対する相分離のタイミングを早め、細孔径の粗大化を進行させる効果を持つ。この原理を応用し、PEO の分子量と溶媒量のコントロールにより気孔率や細孔径を自由に変えることも可能にさせた。本講演はベストポスター賞受賞講演である。

③ 講演 23: 外部刺激で制御された有機-無機ハイブリッド (京大)

紫外線や熱などの外部刺激に反応する刺激応答性官能基を有する有機高分子と無機成分によるポリマーハイブリッドの均一性に関する。本テーマでの特徴は、有機成分と無機成分との均一性を確保するために、両者間の共有結合をシンナモイル基の紫外光照射による環化、およびフラン環とマレイミド環間の Diels-Alder 反応による熱可逆的付加反応で制御したことにあ

る。このような刺激応答性官能基を有機成分および無機成分に導入して、ハイブリッドを合成することで、ポリマーハイブリッドの均一性の制御を導いた。

## 2. 二日目（7月30日）

前日午後同様、総合講演2件からはじまり、一般講演32件のショートプレゼンテーション、さらにポスター発表と続き、3件の企業講演で締めくくられた。2日目の総合講演は、ファインセラミックス技術研究組合 片山真吾氏による「有機・無機ハイブリッド調製にかかわる化学および機能部材への応用」と九大 川上教授による「生体物質の包括固定化材料としてのゾルゲルシリカの効用」。続いて、初日同様ポスター発表が催され、その後製品企業化の経緯として、㈱京都モノテックにより「ゾルゲル多孔質シリカの高速液体クロマトグラフィー用カラムへの応用」、オリンパス㈱により「ゾルゲル法による屈折率分布レンズの開発」、当社横井により「ゾルゲル法による可視光散乱性ガラスフレックの作製」がそれぞれ紹介された。初日同様、多数の研究結果が報告され、大変興味深く聴講させていただいたが、とりわけ筆者が注目したものを以下に記す。

- (1) 総合講演3 有機・無機ハイブリッド調製にかかわる化学および機能部材への応用  
(ファインセラミックス技術研究組合 片山氏)

本講演はオルガノシロキサン系有機・無機ハイブリッドに関する。筆者が大変興味深く聴講させていただいた講演の一つである。紙面の都合上、詳細については触れることができないが、学問的にも応用的にも有意義な内容であったとだけ触れておきたい。

主な検討項目は①シロキサン以外の無機成分の導入、②官能性有機成分の導入等による親和性制御およびセンシング材料への適用、③親和性制御によるオイル潤滑機能設計および摺動への適用の3点である。

の適用の3点である。

①では Al, Nb, Ca など7種の金属アルコキシドと  $R'Si(OR)_{4-n}$  の加水分解により、オルガノシロキサン系ハイブリッドを合成し、酸化物で見られるような固体酸・塩基性の発現・制御を試みた。その結果、密度汎関数法に基づく第一原理計算結果を加味することで酸塩基の発現を可能にし、無機成分種の制御により選択的な吸着挙動を示すことを見出された。例えば、固体酸性の有機・無機ハイブリッドは、塩基性分子（ピリジン）を吸着するが、酸性分子（ $NO_2$ ）は殆ど吸着しない。一方、固体塩基性のハイブリッドは酸性分子を吸着するが、塩基性分子は殆ど吸着しない。このように固体酸・塩基性の制御は選択的な吸着を導く上でも非常に重要なファクターであることは理解できるが、酸化物と類似の振る舞いをするところから、化学的耐久性を議論する上でも参考になる内容であると感じた。

②では、 $NO_2$  センサーへの取り組みとして、従来知られているメルカプト基やアミノ基への金属イオンおよび分子の吸着原理と上記①の酸塩基吸着挙動を利用し、可逆的応答を得る材料を作り出した例が紹介された。アミノプロピルシロキサン系有機・無機ハイブリッドでは塩基性材料であるため、 $NO_2$  を吸着はするが、脱離はしない。そのため、センサーの応答は不可逆となる。そこで、親和性を弱めるために、Nb を導入したところ、固体塩基性を弱め、V型ガラスにコートした光学式センシングで  $NO_2$  に対する可逆的応答を得ることに成功された。

③では、オイル潤滑環境で使用される摺動部品への適用を想定して、オルガノシロキサン系有機・無機ハイブリッドの潤滑油に対する親和性（親油性）を検討した例である。有機基の異なる  $R'Si(OR)_3$  を加水分解して、合成した有機・無機ハイブリッドの潤滑油に対する接触角を調べたところ、フェニルシロキサン系ハイブリッドが潤滑油に対して低い接触角を示し、親

油性が高くなることを見出された。実際、オイル潤滑下での摺動摩擦試験を行った結果、鉄、アルミナ、窒化ケイ素、ポリイミドなどと比較して、フェニルシロキサン系有機・無機ハイブリッドは最も低い摩擦係数を示すことを確認された。その他、フェニル基ではなく、エチル基、プロピル基にて 200°C で加熱したときの接触角の上昇についても報告された。

片山氏の講演はいずれも大変興味深い内容であり、筆者自身の研究開発にとって、刺激を受けたのは間違いない。今後のさらなる研究成果に期待したい。

(2) 総合講演 4 生体物質の包括固定化材料としてのゾル-ゲルシリカの効用

(九大 川上教授)

本講演は、低温ゾル-ゲル法を利用した、酵素、微生物菌体、動植物細胞のような生体由来物質のシリカマトリックス中への包括に関する。ここでは、有機溶媒中で機能するリパーゼおよびプロテアーゼの固定化担体、マイクロカプセル型人工臓腑の免疫隔離膜としての応用例について紹介された。有機-無機ハイブリッド材料は、今後医学における多方面への応用が期待されており、研究者の活躍次第では、有機-無機材料が大きく羽ばたく可能性を秘めている。

(3) ショートプレゼンテーションおよびポスター発表

① 講演 37 : 「メソポーラスフォスホン酸アルミニウムの合成」(産総研 木村氏)

非シリカ有機無機ハイブリッドメソポーラス体としてアルミニウムアルコキシドとフォスホン酸  $((\text{HO})_2(\text{O}=\text{P}-\text{R}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2)$  を用いたメソポーラスフォスホン酸アルミニウムに関する。特徴は高規則性のメソポーラスであることと、シリカには付与できない機能付与が期待できることにある。作製には、界面活性剤として、塩化アルキルトリメチルアンモニウムを使用し、エタノール-水混合溶媒に、界面活性剤とフォスホン酸を溶解させてから塩化アルミニウムを滴下した後、溶媒を除去。さら

に 50°C での加熱乾燥を経て、試料を得ることができる。高規則性の確認には XRD と TEM を用い、綺麗なヘキサゴナル構造の形成を確認された。本講演はベストポスター賞受賞講演である。

② 講演 44 : 「ゾル-ゲル法による(シリカ-ポリジメチルシロキサン-フルオロアルキルシラン)系滑水性ハイブリッド膜の作製」(セントラル硝子)

滑水性に着目した自動車用撥水性ガラスに関する。原料には、末端に 3 個のシラノールをもつポリジメチルシロキサン (PDMS)、トリクロロシランタイプのフルオロアルキルシラン (FAS)、およびテトラエトキシシラン (TEOS) を用いている。ここでの興味深き発見は、FAS の  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{m-1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$  の  $m$  は 8 が最も良い滑水性(低転落角)を示すことである。理由は不明だが、8 より低くても、8 を超えても滑水性は低下する。今後のさらなる検討および考察から参考になるご意見をぜひともいただきたく、次回の発表に期待したい。本講演はベストポスター賞受賞講演である。

(4) 製品企業化の経緯 1 ゾル-ゲル多孔質シリカの高速液体クロマトグラフィー用カラムへの応用

(京都モノテック㈱ 水口氏)

本講演は、京大中西教授が研究された多孔質シリカ連続体を元に高速クロマトグラフィー用カラムに応用したゾル-ゲルの分野では最も注目すべき、成功例である。HPLC カラム用分離体は、高速でかつ高性能分離を実現するために、低圧力で溶媒が流れる大きな経路と充填剤の粒子径に相当する小さな骨格を併せ持つ必要がある。そこで、一体型(モノリス)の粒子に相当するメソポーラスなシリカ骨格と粒子間空隙に相当するスルーポアを有する多孔質シリカの作製に注力された。結果として、充填カラムにおける粒子間空隙体積がカラムの 40% であるのに対し、これに相当するスルーポア体積を 65% 程度有する多孔質シリカ連続体の作製に

成功され、商品化に至った。水口氏曰く、最初の数年間は再現性よく安定に多孔質膜を作製することに費やされ、それがあってこそ現在の技術に至ったとのこと。製品化への道のりには、相当の苦勞があったことは誰もが予想できる。それにも屈せず、成功に漕ぎ着けた水口氏らの努力には敬意を表したく、その努力は筆者自身も見習うべきことだと身に染みて感じている。

(5) 製品企業化の経緯 2 ゴルゲル法による屈折率分布レンズの開発

(オリンパス㈱ 森田氏)

本講演は、ゴルゲル法による r-GRIN レンズ合成の開発に関する。製品企業化での講演となったが、残念ながら開発段階とのこと。ターゲットは小型カメラであり、数枚必要であったレンズを最小限の枚数に減らすことができ、イオン交換(例えば、日本板硝子社製セルフロックマイクロレンズ)を必要としないことに特徴がある。組成は  $\text{SiO}_2\text{-BaO-TiO}_2\text{-K}_2\text{O}$  と光学ガラスに近い組成系であり、それぞれの成分は  $\text{SiO}_2$  が骨格、BaO は屈折率差および屈折率分布形状の決定、 $\text{TiO}_2$  は分散特性の制御、 $\text{K}_2\text{O}$  はガラス化助長剤および熱膨張差による焼成時の割れの軽減成分となっている。課題は均質なゲルの生成、細孔の制御、屈折率分布制御、製造安定性などである。クラックの抑制には初期の細孔径を大きくし、ガスを逃がすなどの工夫をされている。ゾルのユニークな調整方法として、遊星式攪拌(攪拌脱泡機)を採用されており、この方式を使えば、優れたゾルの短時間調製が可能となる。

(6) 製品企業化の経緯 3 ゴルゲル法による可視光散乱性ガラスフレークの作製

(日本板硝子㈱ 横井氏)

本講演は、化粧品向けの紫外線カット機能を有する可視光散乱型チタニア粒子系シリカガラスフレークに関する。発表では、撥水膜や UV カット膜を中心としたゴルゲル商品の紹介、

および TSG フレークの製法、特徴、性能などに触れた。TSG フレークには直進透過率が低く、可視光散乱効果が非常に高いといった特徴がある。塗料や化粧品に使用された場合、「直進透過がなくなることで、下地が見えなくなり、白浮きを目立たなくさせる」、「散乱効果が高いことで、混合した顔料の発色を鮮明にさせる」などの利点を持っている。現在、化粧品メーカーを筆頭に各分野において、高く評価されており、強みのあるゴルゲル製品の地位を築きつつある。

### 3. 最後 に

今回、ゴルゲル学会討論会に参加し、一つの会場で催されるよさを改めて感じさせてくれた。それは、どの発表にも興味深く耳を傾けることができ、普段なら聴くことのできない研究テーマにも積極的に触れることで刺激を受け、柔軟な新しい発見の可能性を生み出してくれるところにある。また、ゴルゲル学会にはガラスやセラミックス学会と比べ、無機だけではない、有機的なアプローチが加わり、複雑さの中に面白さも加味されているように感じる。今後さらに、ゴルゲル法の分野を発展させていくために、産官学が複雑に絡み合い、互いに刺激し合い、企業からの活発な講演が増えることに期待したい。

最後に、今回の討論会で御世話頂いた、関西大学の幸塚教授をはじめ関西大学の学生の皆さん、日本ゴルゲル学会の運営者の方々、さらに筆者に、このような紙面の執筆の機会を与えてくださった、(株)ニューガラスフォーラムに深く感謝し、この場を借りて御礼を申し上げる。今後も、ゴルゲル法に携わる我々研究者、開発者にとって、情報交換や成果報告の場となり、新たな人脈を築く場となるよう、ゴルゲル学会の益々の発展を期待する。