



TOHOKU
UNIVERSITY

平成 29 年 1 月 26 日

報道機関 各位

東北大学学際科学フロンティア研究所

**凍結乾燥を用いて
超低密度かつ透明な多孔質ビーズの作製に成功**
-手軽に作製できるエアロゲル状構造体としての発展に期待-

【概要】

東北大学学際科学フロンティア研究所の早瀬元 助教は酸化水酸化アルミニウム組成をもつベーマイトナノファイバー (BNF) で構成される、超低密度かつ透明な多孔質ビーズを凍結乾燥で作製することに成功しました。

5 mg cm^{-3} を下回るかさ密度^{注1}でありながら可視光に対して透明な多孔体は、これまで高圧を必要とする超臨界乾燥を経て作製する必要がありました。大きさに制限はあるものの、あつかいやすいプロセスで構造体の作製が可能になったことから、超低密度材料の新たな物性研究や応用発展へと繋がることが期待されます。

本研究成果は、2017 年 1 月 16 日に ChemNanoMat へオンライン掲載されました。

問い合わせ先

(研究関連)

東北大学 学際科学フロンティア研究所

助教 早瀬 元 (はやせ げん)

電話 022-217-6341

E-mail gen@aerogel.jp

(報道関連)

東北大学 学際科学フロンティア研究所

URA 鈴木一行 (すずきかずゆき)

電話 022-795-4353

E-mail suzukik@fris.tohoku.ac.jp

【詳細な説明】

1. 背景

シリカゲル、活性炭などを代表とする、無数の細孔をもつ構造体（多孔体）は断熱材、触媒担体、電池電極材料、吸着・分離媒体など、さまざまな用途での応用が知られています。近年、多孔体の中でも特にかさ密度が低い超低密度エアロゲル^{注2} ($< 5 \text{ mg cm}^{-3}$) の作製報告が増えてきており、応用に向けた物性研究が進められています。その中で早瀬助教らは酸化水酸化アルミニウム (AlOOH) 組成をもつペーパイトナノファイバー (BNF) を用いて多孔体を作製する研究を行ってきました。

BNF は長さ数 μm ・直径数 nm (マイクロメートル・ナノメートルはそれぞれ 1 mm の $1,000$ 分の $1 \cdot 1,000,000$ 分の 1) の繊維状物質です[1]。早瀬助教は、これまでに商業的に入手可能な BNF 分散液 (ゾル) を用い、センチメートルサイズの巨視的な構造体を作製する手法を報告してきました[2,3]。純粋に BNF のみからなる構造体「BNF エアロゲル」[2] は超低密度でありながら透明・低屈折率という光学特性を示すなど、特徴的な物性をもつことがわかっています (図 1)。



図 1 BNF エアロゲルの外観

多孔体の作製においては、液相中の反応を利用したゾルーゲル法^{注3}で湿潤ゲルを形成した後、乾燥するというプロセスが多くとられています。低かさ密度の構造体を得るためには、内部の微細構造 (固相) の形状を保ったまま、液体を抜き取る (乾燥する) 必要があります。乾燥法として一般的な「蒸発乾燥」では、外形に収縮を生じさせるため、かさ密度が低い構造体を得ることは困難です。

一方、食品においては形状を保ったまま乾燥物を得るため、内部に含まれる水分 (液体) を一度凍結してから昇華して除去する「凍結乾燥 (フリーズドライ)」がしばしば行われます。凍結乾燥は収縮をあまり起こさないという利点がありますが、乾燥前に凍結する際、液体の結晶化にともない微細な構造が変化します。そのため、希薄な構造体において、このような構造変化は光の散乱を引き起こす原因になるため、凍結乾燥では透明な多孔体を作製することが困難でした。

こうしたことから、BNF エアロゲルを含めた超低密度透明多孔体を得るためには、高圧下で超臨界流体を利用する「超臨界乾燥」が必要でした。

2. 今回の研究成果

今回、市販の BNF ゾルを *tert*-ブチルアルコール (TBA) で希釈して得られた液滴を液体窒素に直接滴下して瞬間凍結し、得られた球状ビーズを真空凍結乾燥するこ

とで、超低密度かつ透明な多孔体（BNF クライオゲル^{注4}）を作製することに成功しました（図2）。この方法において、直径数 mm 大の液滴は瞬時に凍結するため、希薄 BNF の分散状態は TBA の結晶化の影響を受けにくかったと考えられます。得られた直径約 2 mm の BNF クライオゲルのうち、もっともかさ密度が低いものは 1.1 mg cm^{-3} であり、可視光透過率は 90 % 以上に達しました（図3）。

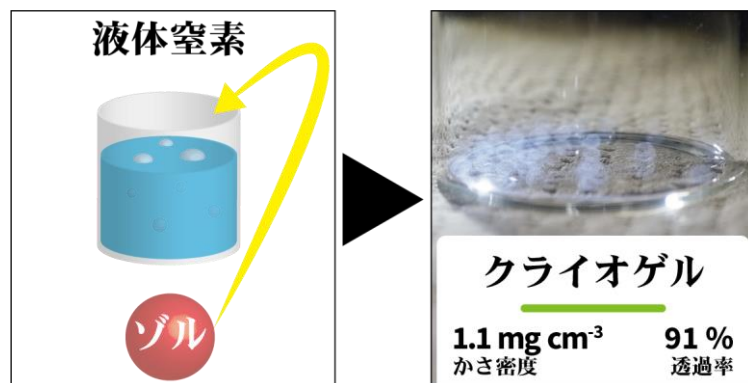


図2 BNF クライオゲル作製の概要

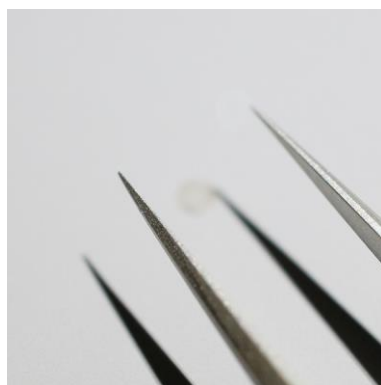


図3 高い可視光透過率をもつ BNF クライオゲルの外観。
陰で存在が確認できる。

また、発光粒子やクロミック材料などの材料を BNF ゾル中に分散させておくことで、凍結乾燥後のビーズに機能を付与できるとわかりました（図4）。導入した材料は、ゲルの内部空間中で大きな凝集を起こさず、分散していることが確認されました（図5）。

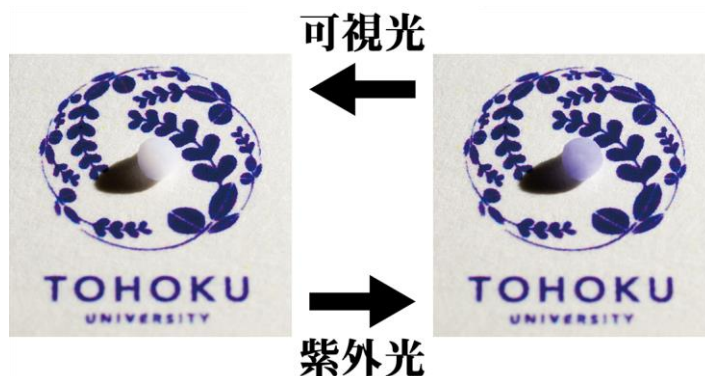


図4 フォトクロミック材料を内部に分散させた BNF クライオゲルの色変化

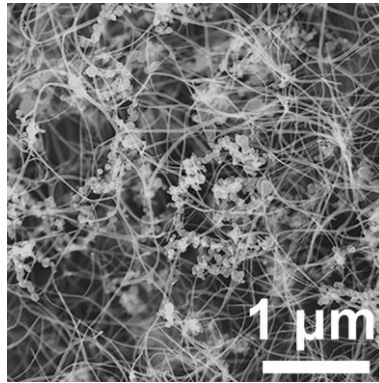


図5 酸化鉄粒子を分散させたBNFクライオゲルの走査型顕微鏡（SEM）像

3. 今後の展開

TBAの結晶成長を防ぐため、ゾル全体を瞬間凍結する必要性から、この方法で作製可能な多孔質材料の大きさ（最表面からの距離・厚み）には制限があります。今回報告できた形状は数mm大のビーズのみですが、冷却方法の改良により数mm厚の平板状が可能になると期待されます。BNFクライオゲルの機能化は研究の初期段階ですが、今後、センサー材料などへの発展が考えられます。

単純な作製プロセスの開拓は材料化学の発展に欠かせません。超低密度透明エアロゲル状の多孔質材料を手軽に作製可能にする今回の研究成果は、今後類似の構造体を作製する際の手がかりになっていくことが期待されます。

【参考】

- [1] N. Nagai et al., *J. Mater. Chem.*, **21**, 14884–14889 (2011).
DOI: 10.1039/c1jm11571e
- [2] G. Hayase et al., *Chem. Mater.*, **27**, 3–5 (2015). DOI: 10.1021/cm503993n
- [3] G. Hayase et al., *Chem. Mater.*, **28**, 3237–3240 (2016).
DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b01010

【語句説明】

注1：かさ密度：外形を体積として計算される密度。体積には骨格部分（固相）のみならず細孔部分（気相）も含む。

注2：エアロゲル：一般的に、超臨界乾燥により得られる低密度の乾燥ゲル

注3：ゾルーゲル法：化学反応などにより、流動性をもつゾルから固形物（ゲル）を得る手法

注4：クライオゲル：凍結乾燥により得られる乾燥ゲル

【論文情報】

発表論文名：Facile fabrication of ultralow-density transparent boehmite nanofiber cryogel beads and their application to a nanogel (超低密度透明 ベーマイトナノファイバークライオゲルビーズの簡易作製とナノ接着材への応用)

著者名：Gen Hayase

発表雑誌名：ChemNanoMat

doi: 10.1002/cnma.201600360

URL: <http://dx.doi.org/10.1002/cnma.201600360>