



平成 30 年 2 月 2 日

報道機関 各位

東北大学 学際科学フロンティア研究所

超低かさ密度かつ透明なモノリス型多孔体を 凍結乾燥で作製 -手軽に作製できるエアロゲル状の光学材料としての発展に期待-

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で構成される、超低かさ密度かつ透明なモノリス型(塊状)多孔体を凍結乾燥で作製することに成功しました。また奈良先端科学技術大学院大学 情報科学研究科の舩富卓哉・准教授、宇都宮大学大学院工学研究科熊谷幸汰氏(博士課程学生、日本学術振興会特別研究員)とともに、光学的な物性および3次元ディスプレイ発光材料としての応用性を評価しました。

これまでは 5 mg cm^{-3} を下回るかさ密度でありながら可視光に対して透明な多孔体は、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。凍結乾燥(フリーズドライ)によって透明な構造体の作製が可能になったことから、超低かさ密度材料の新たな物性研究や応用発展へと繋がるのが期待されます。本成果は 1 月 26 日に ACS Applied Nano Materials 創刊号に掲載されました。

Hayase, G.; Funatomi, T.; Kumagai, K. "Ultralow-Bulk-Density Transparent Boehmite Nanofiber Cryogel Monoliths and Their Optical Properties for a Volumetric 3D Display", *ACS Applied Nano Materials* **2018**, *1*, 26–30.

doi: 10.1021/acsnm.7b00097

【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、さまざまな用途が考えられてきています。近年、三次元的に巨視的な大きさをもつ塊状(モノリス型)多孔体の中でも特にかさ密度が低い超低かさ密度エアロゲル($< 5 \text{ mg cm}^{-3}$)の報告例が増えてきており、応用に向けた物性研究が進められています。その中で早瀬らは酸化水酸化アルミニウム(AlOOH)組成をもつベーマイトナノファイバー(BNF)を用いてモノリス型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1mmの1,000分の1、1,000,000分の1)の繊維状物質です[1]。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。特にBNFのみ作製された構造体「BNFエアロゲル」[2]は超低かさ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、他の材料ではほとんど見られない特徴的な物性をもつことがわかっています(図1)。

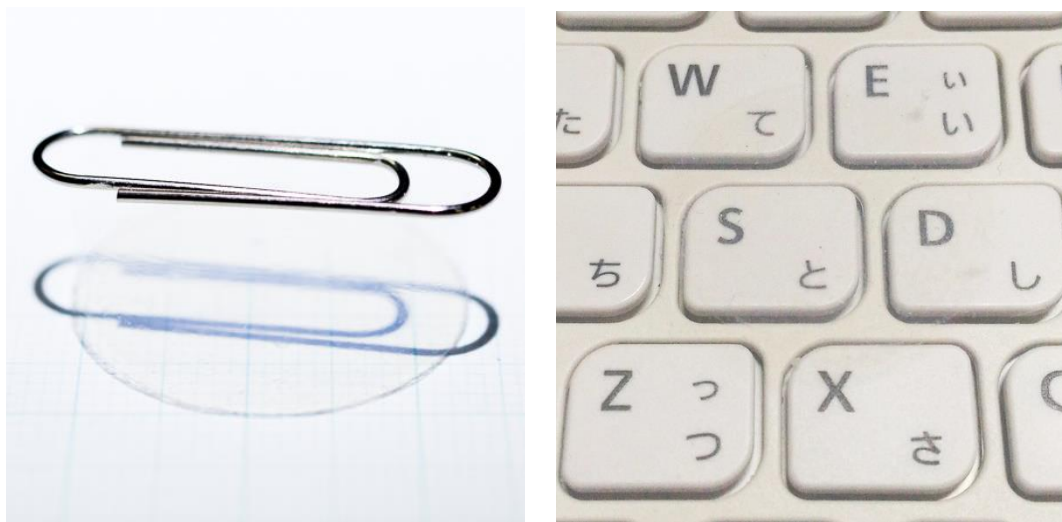


図1 BNFエアロゲルの外観。右図中央部には直径27.5mm・厚さ5mmの円柱状ゲルが存在する。

BNFエアロゲルのように特徴的な光学特性をもつモノリス型多孔体(乾燥体)は、固相の凝集構造があっては得られません。ゾルーゲル法により得られた湿潤ゲル内に含まれる微細な骨格の分散状態をたもったまま、うまく乾燥を行うことで得られます。希薄な骨格しかもたない湿潤ゲルから液体(分散媒)を乾燥除去するためには、高压プロセスである超臨界乾燥法を用いる必要があります、普及へのハードルとなっていました。

2. 今回の研究成果

湿潤サンプルを乾燥する方法として、蒸発乾燥がもっとも簡易的です。しかし、湿潤ゲルを蒸発する際、骨格の隙間で無数に存在する気液界面により毛管力が働くため、収縮やひび割れが起こりやすい問題というがあります。そのため、超低かさ密度多孔体においては、微細構造を維持したまま乾燥体を得ることは不可能です。

一方、食品などで用いられる凍結乾燥法(フリーズドライ)では、凍結体の骨格構造を維持したまま乾燥体を得ることができます。しかし、湿潤サンプルを凍結体にする際、サンプル中に含まれる分散媒の結晶が成長して骨格を変形させてしまいます。結果として、乾燥サンプル中には従来にはない粗密構造が生じており、光学特性が大きく損なわれるなどの問題がありました(図 2、表 1)。

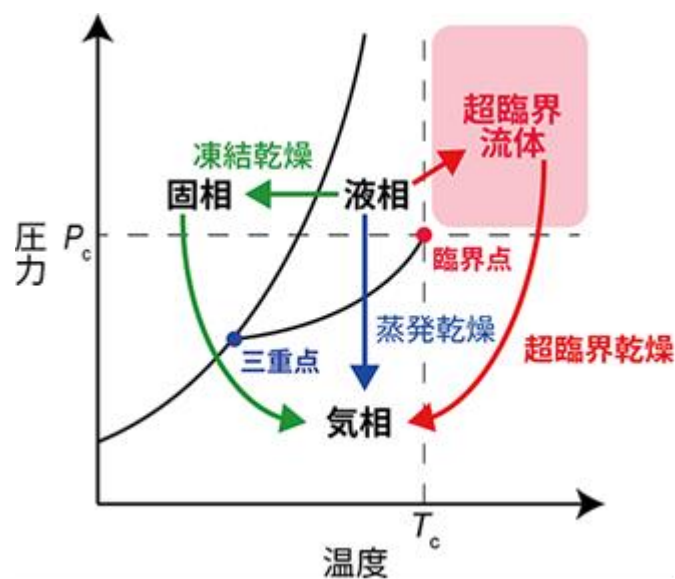


図 2 ゲル分散媒の状態図と各種乾燥法の関係

表 1 湿潤ゲルの各種乾燥法と主な特徴

乾燥法	メリット	デメリット
蒸発乾燥	特別な装置が不要で簡易。	毛管力による外形の収縮や骨格の破壊や構造変化が起こる。
凍結乾燥	外形を(あまり)損なわずに乾燥が可能。	凍結時に分散媒の結晶化などの影響で骨格の破壊や構造変化が起こる。
超臨界乾燥	乾燥過程で毛管力が(ほぼ)はたらかないため、乾燥前後の外形・微細構造の変化が少ない。	高圧条件が必要で専用装置が必要。骨格組成によっては使用できない場合がある。

本研究では、ゲルを形成する骨格自体を減らすことで、凍結時に起こる湿潤ゲルからの構造変化(局所的な凝集など)を極力少なくする方法をとりました。その結果、 3.5 mg cm^{-3} という超低かさ密度かつ透明な乾燥モノリス(クライオゲル)を得ることに成功しました。均質凍結のための厚み制限や、超臨界乾燥法を用いて得られるエアロゲルに光学特性は劣るなど改善すべき点がありますが、簡易的に作製可能な超低かさ密度透明多孔体としての発展が期待できます。

超臨界乾燥法ではなく凍結乾燥法で多孔体を作製する利点のひとつに、乾燥過程で流体の移動が起こらないことが挙げられます。凍結前の分散媒中に発光体や色素など機能材料を加えることで、それらをモノリス型多孔体中に分散させた材料を作製することが可能になりました(図 3)。このような巨視的な複合材料は、3D ディスプレイに用いる発光体やシンチレーターなどへの応用発展が考えられます。



図 3 蛍光分子を分散させたクライオゲルの外観

3.今後の展望

これまで BNF を用いた超低かさ密度の透明多孔体はビーズ大でしか得ることができませんでしたが[3]、本研究の手法により大きな直径をもつ透明モノリス型多孔体の作製も可能になりました。しかし現在得られている BNF クライオゲルは可視光透過率が 5 mm 厚で 70 %程度であり、既発表の BNF エアロゲル(10 mm 厚で 90 %以上)[2] に大きく劣ります。凍結プロセスの改良・最適化や物性への影響を調べていくことが必要です。

透明なナノファイバー多孔体、特にモノリスに関する報告はこれまでほとんどありませんでした。この簡易な作製手法の実現をきっかけに世界中で同様の研究が進むことが期待できます。

【参考】

1. Nagai, N. et al., *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 14884–14889. doi:10.1039/C1JM11571E
2. Hayase, G. et al., *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 3–5. doi:10.1021/cm503993n
3. Hayase, G., *ChemNanoMat* **2017**, *3*, 168–171. doi:10.1002/cnma.201600360

【謝辞】

本研究は科研費(17K14541・26700013・16J08419)の支援の下で行われました。光学測定における峰友佑樹氏(奈良先端科学技術大学院大学 修士学生)、およびフェムト秒レーザーを用いた応用に関して議論して頂いた落合陽一・准教授(筑波大学)に感謝致します。

【論文情報】

発表論文名:

Ultralow-Bulk-Density Transparent Boehmite Nanofiber Cryogel Monoliths and Their Optical Properties for a Volumetric Three-Dimensional Display

(超低かさ密度透明ベーマイトナノファイバークライオゲルモノリスと体積型3次元ディスプレイへの光学特性)

著者名: Gen Hayase, Takuya Funatomi, Kota Kumagai

発表雑誌名: ACS Applied Nano Materials

doi: 10.1021/acsanm.7b00097

URL: <https://dx.doi.org/10.1021/acsanm.7b00097>

プレプリント(ChemRxiv): <https://doi.org/10.26434/chemrxiv.5373835>

【問い合わせ先】

<研究に関すること>

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)

<http://hayase.science/>

<報道に関すること>

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: 022-794-4353

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