

平成 28 年 5 月 20 日

報道機関 各位

東北大学学際科学フロンティア研究所

**ナノファイバーを被覆・接着し、  
モノリス型多孔体を作製することに成功**  
-新しい構造体の作製手法として期待-

**【概要】**

東北大学 学際科学フロンティア研究所の早瀬 元・助教は京都大学との共同研究において、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をシルセスキオキサンで被覆することによってコアシェル型の骨格をもつ、モノリス型（塊状）多孔体を作製することに成功しました。

発泡ポリマー、シリカゲル、活性炭、ゼオライトなどを代表とする多孔体材料は断熱材、吸音材、触媒担体、電池電極材料、吸着・分離媒体など、さまざまな用途が知られています。あらかじめ液中分散させたナノファイバーに前駆体としてケイ素アルコキシドを加えるだけの多孔体合成法は、ナノ構造を有する低密度のモノリス型多孔体をより大きなスケールで簡易に作製する手法として、今後の発展が期待できます。

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

電話 022-217-6341

E-mail [gen@aerogel.jp](mailto: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

電話 022-795-4353

E-mail [suzukik@fris.tohoku.ac.jp](mailto:suzukik@fris.tohoku.ac.jp)

## 【詳細な説明】

### 1. 背景

発泡ポリマー、シリカゲル、活性炭、ゼオライトなどを代表とする多孔体材料は断熱材、吸音材、触媒担体、電池電極材料、吸着・分離媒体など、さまざまな用途が知られています。

ゾルーゲル法による相分離を利用した液相合成は、モノリス型多孔体の代表的作製手法のひとつです。この方法では、出発組成（ゾル）に界面活性剤やポリマーなど添加剤により相分離を制御することで、任意の大きさ・形状の細孔をもつモノリス型多孔体（ゲル）を得ることができます。しかしこれら添加剤はゲル化後に不要となるため、洗浄除去する必要があります。洗浄過程はスケールが大きくなるほど手間を要するという問題がありました。

酸化水酸化アルミニウム (AIOOH) 組成をもつベーマイトナノファイバー (BNF) は長さ数  $\mu\text{m}$ ・直径数  $\text{nm}$  (マイクロメートル・ナノメートルはそれぞれ  $1\text{ mm}$  の  $1,000$  分の  $1 \cdot 1,000,000$  分の  $1$ ) の繊維状物質で、酢酸水溶液中では長期に安定して分散する性質があります [1]。商業的に入手可能な BNF 分散液に塩基を加えると分散状態をあまり損なわずに BNF 同士がくっつき合っただけでゲル化するため、超低密度 ( $< 5\text{ mg cm}^{-3}$ ) の透明低屈折率エアロゲルが得られることがこれまでの研究でわかっていました [2]。このナノファイバーを核 (コア) にしてポリマーで被覆 (シェル) した上で骨格を形成させることができれば、強固なモノリス型多孔体を得られることが予想されました。

### 2. 今回の研究成果

今回の成果では、液中分散した BNF をポリメチルシルセスキオキサン (PMSQ,  $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ ) で被覆しながら同時に接着することで、モノリス型の多孔体を作製しました。作製手順は、市販の BNF 分散液を水で薄め、前駆体 (モノマー) のメチルトリメトキシシラン (MTMS,  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ) を加え、温めながら静置するだけです (図 1)。太さ数十  $\text{nm}$  のコアシェル型骨格 (図 2) で構成される多孔体を (試しただけでも) 数百  $\text{mL}$  以上のスケールで得ることができます。コアとなる BNF の量を増やすことによって細孔径が小さく、シェルとなる MTMS の量を増やすことによって骨格径を太くするなど、微細構造の制御も容易です。

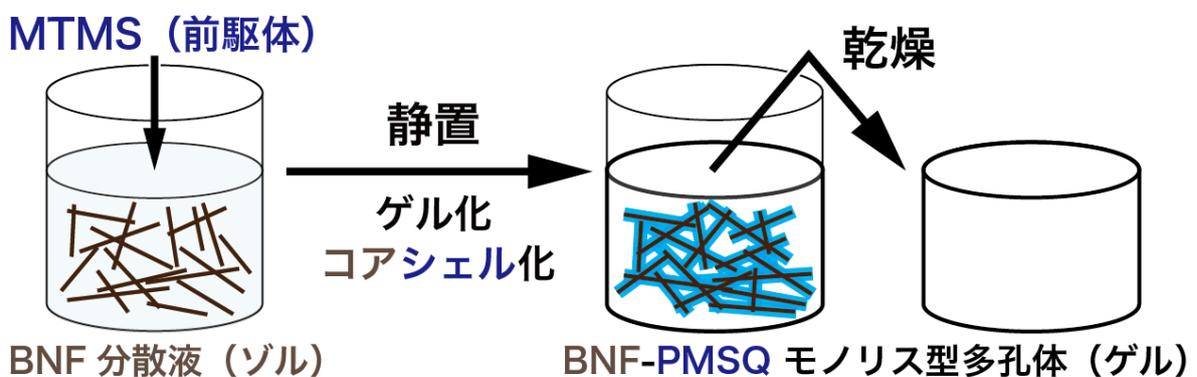


図 1 : BNF-PMSQ 多孔体の作製方法

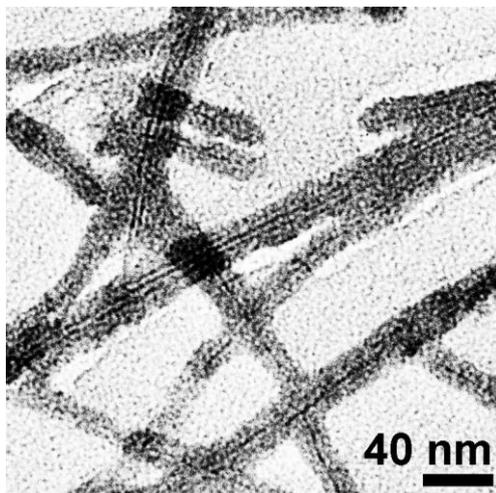


図 2 : BNF-PMSQ 多孔体の骨格構造の透過型顕微鏡写真。  
BNF を PMSQ が被覆している様子（コアシェル型構造）が確認できる。

ゾルーゲル法で作製されるモノリス型の湿潤ゲルは、蒸発過程において毛管力による収縮やクラックが生じる問題があります。BNF-PMSQ 多孔体は柔軟性をもつため、一部の条件では蒸発乾燥でも構造を破壊することなく溶媒除去できることがわかりました（図 3）。



図 3 : BNF-PMSQ 多孔体を蒸発している様子（左から右）

BNF-PMSQ 多孔体の応用として熱伝導率測定を行ったところ、 $30 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ （熱流計法）の結果を得ました。この値は市販の高性能断熱材に比べて特別によいものではありませんが、 $100\text{--}1000 \text{ Pa}$  の低真空中では約  $12\text{--}13 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ （保護熱板法）になりました。これは高い断熱性をもつ材料として知られるシリカエアロゲル同等の値です。

コアシェル型構造をもつ BNF-PMSQ 多孔体の表面は、シェルである PMSQ の物性を示します。BNF 由来のファイバー状の凹凸性と PMSQ 由来の疎水性によって、この材料は超撥水性（水滴接触角  $>150^\circ$ ）を示します（図 4）。シェルは PMSQ 以外のシルセスキオキサンに置き換えることも可能であり、撥液性の制御や反応性なども付与することができます。

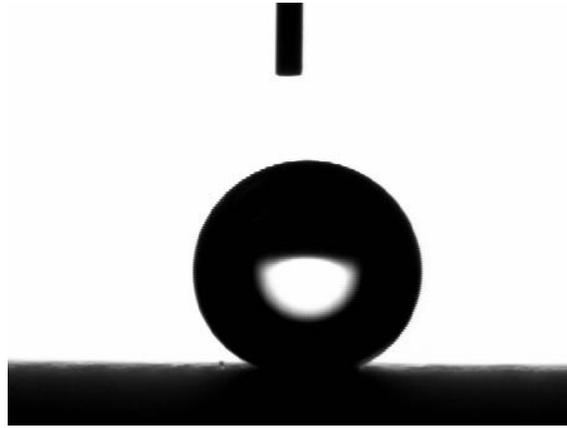


図 4 : BNF-PMSQ 多孔体表面の撥水性

### 3. 今後の展開

この材料は簡易な方法によって得られるため、再現性の高さが特徴です。界面活性剤やポリマーなど添加剤が必要ないため、他の手法よりプロセスを簡略化することができます。ナノファイバーを用いたモノリス型ポリマー多孔体の構造形成・制御方法はほとんど報告されておらず、異なるナノファイバーやポリマーの組み合わせによって、今後さまざまな組成への展開と応用が考えられます。

#### 【参考】

- [1] N. Nagai et al., *J. Mater. Chem.*, **21**, 38, 14884–14889 (2011).  
DOI: 10.1039/c1jm11571e
- [2] G. Hayase et al., *Chem. Mater.*, **27**, 1, 3–5 (2015). DOI: 10.1021/cm503993n

#### 【論文情報】

発表論文名 : Boehmite Nanofiber–Polymethylsilsesquioxane Core–Shell Porous Monoliths for a Thermal Insulator under Low Vacuum Conditions (低真空中の断熱材としてのベーマイトナノファイバー—ポリメチルシルセスキオキサン コア—シェル モノリス型多孔体)

著者名 : Gen Hayase, Kazuya Nonomura, Kazuyoshi Kanamori, Ayaka Maeno, Hironori Kaji, Kazuki Nakanishi

発表雑誌名 : Chemistry of Materials

DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b01010

URL: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01010>