

研究課題別評価

1. 研究課題名：ゾル - ゲル系における階層的多相秩序構造と担体機能

2. 研究者氏名：中西和樹

3. 研究の狙い：

化学反応による無限網目構造の形成によって過渡的構造を凍結することのできるゾル - ゲル系においては、様々な形態および次元における多相秩序構造を発現させ、構造発展と構造凍結との競争的な過程を制御することによって、広い化学組成および構造スケールにわたって、高度に制御された内部界面を有する多相系あるいは多孔性物質を作り上げることができる。さらにゲル網目への付加的な化学反応を用いて、多孔性物質の内部表面を高効率な分離・反応サイトとして利用することが可能となるため、各々に適した空間スケールの構造中で物質輸送と界面化学反応を引き起こす、階層的な多孔材料が作製される。本研究においては、このような階層的な多相秩序構造の特徴を最大限に発揮させる、材料構造的・表面化学的条件を明らかにすることを目的として、下記の3項目を主要なテーマとして研究を行った。

- ・有機無機ハイブリッドにおける多相秩序構造の形成
- ・超分子鋳型法による階層的な多孔構造の形成
- ・レーザー共焦点顕微鏡による多孔構造の3次元観察

4. 研究結果

有機無機ハイブリッドにおける多相秩序構造の形成

テトラメトキシシランを化学量論比未満 ($\text{H}_2\text{O}/\text{Si}<2$) の水を用いて酸性下で加水分解すると、未反応アルコキシ基を比較的多くもつシロキサンオリゴマーが生成し、極性溶媒の共存下では、極性の低いシロキサンオリゴマーが溶媒相に対する相分離を起こし、スピノーダル分解の過渡状態を多孔構造として凍結したゲルを得ることができる。しかし構造形成過程が相分離とゾル - ゲル転移の競争によるため、凍結される構造は出発組成や反応温度の違いを敏感に反映する。極性溶媒としてホルムアミドを含む系では、極めて限られた出発組成でのみ、スピノーダル分解に特徴的な共連続構造を得ることができる。重合体の側鎖に非極性基を含むため、ケイ素 - 炭素結合を含む3官能アルコキシドも同様の相分離を起こす。炭素鎖の最も短いメチルトリメトキシシランを上記と同様な条件で加水分解すると、ドーム状に広がったテトラメトキシシランの場合よりも広い組成領域で共連続構造が得られることがわかった。ビニルトリメトキシシランとテトラメトキシシランの混合系を用いた場合には、100%ビニル基のシロキサゲルでは非常に狭い組成範囲においてしか共連続マクロ構造は得られないが、ケイ素原子のうちの80%がビニル基を含む条件においては、メチルトリメトキシシラン系と同様な、ドーム状の広い組成範囲で共連続構造が得られた。相分離の起源が、重合体と溶媒相の極性差であるため、疎水性の高いビニル基の場合には、ある程度4官能アルコキシドによるシラノール基が混合することにより、重合体の「平均極性」がメチルトリメトキシシラン系と同等になった場合に、類似した組成範囲で相分離とゾル - ゲル転移が並行して起こるようになることが結論づけた。同様な結果を炭素を3つ含むアリル修飾のゾル - ゲル系についても確認した。アルコキシドの混合組成では、成分間の相対的な加水分解速度の違いや、準安定

なオリゴマー形成傾向など、複雑な要素が相まって相分離傾向が決まると考えられるが、少なくとも比較的短い炭素鎖をもつ有機修飾シロキサンでは、「平均極性」の考え方によって、モルフォロジー制御の容易な条件を推測することが可能となった。

超分子鑄型法による階層的多孔構造の形成

無定形シリカのマクロ多孔性ゲルにおいては、溶解再析出に基づいたメソ孔の制御法が確立されているが、この方法によっては細孔のサイズ分布や形状に関する精密な制御は困難である。さらに秩序の高いメソ孔を付与する方法として、超分子鑄型作用のある添加成分を利用して、秩序の高いマクロ孔を生じる相分離を誘起し、これをゲル化によって凍結することを試みた。CTAB あるいはポリオキシエチレン鎖を両末端にもつポリエチレンオキシド- ポリプロピレンオキシド- ポリエチレンオキシドトリブロック共重合体の共存下において、比較的限られた組成範囲ではあるが、相分離による連続マクロ孔を再現性良く得ることができた。乾燥・熱処理ゲルのメソ孔領域のサイズ分布は非常に狭く、しかも界面活性剤濃度に対応した細孔容積が得られた。湿潤、乾燥、熱処理の各段階のゲルの中性子散乱測定より、狭い分布のメソ孔に対応する構造は少なくとも湿潤ゲルの状態から存在しており、このゲルにおけるメソ孔が超分子鑄型作用によって形成されていることがほぼ確認された。実験の範囲内では X 線回折で高次のピークを与えるほどのメソ孔の長距離秩序は、塊状マクロ多孔性ゲルとして得ることはできなかった。メソ構造に長距離秩序を与えるためには、ミセル間の短距離の相互作用力やその異方性を保存しながらゲル網目が形成されなければならないが、比較的短時間に発達する過渡的なマイクロメートル領域の相分離構造を凍結するためには、ランダムな 3次元網目構造が短時間に完成されることが必要である。したがって、少なくとも純シリカ系マクロ多孔性ゲルにおいては、界面活性剤の超分子鑄型効果によるメソ構造は、その短距離範囲の相関（隣接するミセルとの距離）の分布は制御することができるが、微粒子や薄膜で見られるような長距離秩序を兼ね備えさせることは困難であると判断される。しかしながら、鑄型分子の形態をできるだけ忠実に転写しつつ、鑄型分子との相互作用を弱める熟成過程の後に熱処理することにより、ミクロ孔の除去と大きい細孔容積を実現できれば、階層的マクロ孔およびメソ孔制御の新手法として利用可能である。

前節でも用いたメチルトリメトキシシラン系では、界面活性剤によるメソ孔の鑄型効果は非常に限定されている。これは主に重合体表面のシラノール基と有機基の分布が、純シリカ系の場合とは大きく異なることに起因している。他方、エチレン基によって 2つのトリメトキシシリル基を架橋した構造を有するビス(トリメトキシシリル)エタンは、ケイ素あたりの炭素数はメチルトリメトキシシランと同じであるが、炭化水素鎖が重合体の主鎖中に存在するために、重合体表面の極性はメチルトリメトキシシラン由来のゲルよりも高くなる。この系のゲルにおいては、ポリエーテル構造を有するノニオン系界面活性剤を用いることによって、純シリカ系と同様なメソ孔の鑄型効果が確認された。

レーザー共焦点顕微鏡 (LSCM) による多孔構造の 3次元観察

多孔性物質や多相構造をもつ材料では、内部表面や相間界面の構造を明らかにすることが、様々な物性を制御し材料設計にフィードバックするために必須である。レーザー光源を用いるピンホール型共焦点顕微鏡では、コントラストマッチングによって透光性を確保した試料を用いて、検出波長程度（約 500nm）の薄い焦点面を厚さ方向にスキャンしながら 2次元画像を多数枚撮影し、これをコンピューターで積み重ねる処理を行って、3次元像の情報を得る。反応溶液の閉じ込められる空間の大きさが、相分離によって自発的に発達する界面構造にどのように影響を及ぼすの

かを明らかにするため、実質上無限大の容器内で作製されたバルク状試料の構造観察に加えて、厚さ方向のディメンションを制限した鋳型内で作製されたゲルの構造についても観察を行った。厚さ方向に制限された空間では、上下面へのゲル骨格の優先的な濡れ現象によって、無限大空間で作られたゲルよりも、容器壁付近のゲル骨格が延伸することが見出された。さらに相分離によって形成される構造の特性長が制限される厚みよりも大きくなると、上下界面への濡れが顕著になり、ついには完全に壁面上だけにゲルの濡れ層が形成されるようになった。これは相分離によって生じた二相構造の界面エネルギーに駆動される粗大化過程が、濡れ転移と競争するため起こる現象であり、微小空間中での多相層構造形成には複数の界面現象が重畳し得ることがわかった。壁面近傍と中央付近に分けてさらに詳細に解析した結果、上下面とも壁面近傍ではゲル骨格は壁面と垂直方向へ円柱状に変形し、これに伴って体積あたりのゲル骨格の分率は低くなった。これはもともと等方的な双曲面からなるスポンジ状のゲル骨格が、壁面近傍では壁面へのゲル成分の流れが生じるために、壁面に垂直な方向へ変形することが原因と考えられた。

5. 自己評価

応募選考時の研究計画においては、既に開発していた多孔体の構造を利用して、新たな付加的機能を持つ材料の開発を系統的に行うことを目的としていた。しかし、さきがけ研究を開始してまもなく、実際の応用に向けてまだまだ基礎的な知見を積み重ねる必要のある現象が数多くあることに気づき、これまでの知見を掘り下げる方向へ若干の計画変更を行った。これに伴う共焦点顕微鏡の購入が認められ、微小空間での構造形成について詳細な観察を行うことができたことは、当初予定外の収穫となった。超分子鋳型による多重細孔の精密な制御は、困難な課題であることは認識していたが、3年間で長距離秩序をもつメソ孔の形成にまであと一步でたどり着けなかったことは残念であった。しかしその過程でこれらの担体材料としての構造制御の精密化に対して、担体機能の評価については、他の研究者との連携で行う形で進めたため、迅速に進めることが難しかった。酵素やラジカル重合触媒の担体として、ユニークな機能を持つ材料となることは確認できたが、担体材料としての化学組成や構造の最適化に踏み込むに至らなかった。研究の範囲を広げることと、自らの技量の範囲内でできる限りの研究をすることを、うまくバランスすべきことを学んだ。

6. 研究総括の見解：

ゾル - ゲル系で作製される多孔材料の階層的な多相秩序構造の特徴を最大限に発揮させ新たな付加的機能を持つ材料の開発に必要な材料構造的・表面化学的条件を明らかにすることを目標としていたが、研究の段階で微小空間での構造形成状況の把握が重要という認識でレーザー共焦点顕微鏡 (LSCM) による多孔構造の3次元観察を中心に鋭意研究を進め、階層的な多層秩序構造の形成について多くの知見を得たことは高く評価できる。そのため、超分子鋳型による多重細孔の精密な制御についてやや進展が遅れ、長距離秩序をもつメソ孔の形成にまでは至っていないものの、熟成過程後の熱処理でミクロ孔の除去と大きい細孔容積の実現への手がかりを得ており、階層的なマクロ孔およびメソ孔制御の新技术として利用可能であるとの見通しがあるので、今後、化学組成や構造の最適化に踏み込むことで材料開発を期待したい。

7. 主な論文等：

新聞 雑誌記事

1. 読売新聞、西日本版、鹿児島支局面 平成 15 年 1 月 24 日 (金) シリカ系モノリス型 HPLC カラム ソル - ゲル技術による高性能高速分離とマイクロ化」
2. 日経サイエンス 『ひらめきの瞬間』No.34 『ゾルとゲル』平成 13 年 10 月

口頭発表

1. K. Nakanishi, Y. Sato, Y. Ruyat and K. Hirao, Supramolecular templating of mesopores in phase-separating silica sol-gels, 11th International Workshop on Glasses, Ceramics, Hybrids and Nanocomposites from Gels, 16-21 Sept. 2001, Padova, Italy.
2. K. Nakanishi, T. Yamato and K. Hirao, Phase Separation in Alkylene-Bridged Polysilsesquioxane Sol-Gel Systems, 2002 MRS Spring Meeting, 1-5 April 2002, San Francisco, USA.
3. 中西和樹：共連続マクロ多孔性ハイブリッドの作製と分離媒体への応用」第 51 回高分子討論会、平成 14 年 10 月 1-3 日、九州工業大学
4. K. Kanamori, K. Nakanishi, K. Hirao and H. Jinnai, Three-dimensional Observation of Phase-separated Siloxane Sol-gel Structures in Confined Spaces Using Laser Scanning Confocal Microscopy (LSCM), Characterization of Porous Materials: from Angstroms to Millimeters, 23-25 June 2003, Princeton NJ, USA.
5. K. Nakanishi, Structure Design of Oxides and Organic-Inorganic Hybrids with Hierarchical Pore Structure, PacRim 5 (The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies), 29 Sept – 2 Oct 2003, Nagoya, Japan

招待講演

1. 中西和樹、水口博義：シリカ系モノリス型分離媒体の作製とその微小化」第 2 回コンビナトリアル・バイオエンジニアリングシンポジウム、平成 14 年 1 月 18 日、神戸大学
2. 中西和樹、水口博義：ハイスループット分離分析を実現するモノリス型 HPLC 分離媒体」近畿化学協会バイオ部会 ポストゲノム時代の新バイオ分子創出の戦略」平成 14 年 2 月 4 日、大阪科学技術センター
3. 中西和樹：『ゾル - ゲル法による階層的多孔構造の制御』(社)ニューガラスフォーラム ガラス科学技術研究会」平成 14 年 3 月 15 日、ニューガラスフォーラム (東京)
4. 中西和樹：シリカ系モノリス型 HPLC カラム“Chromolith™」千葉地区触媒講演会、平成 14 年 6 月 18 日、千葉大学
5. 中西和樹：階層的多孔構造を制御した有機・無機ハイブリッド」平成 14 年度高分子学会九州支部 有機材料研究会セミナー、平成 15 年 3 月 7 日、熊本大学
6. K. Nakanishi, SILOXANE-BASED GELS WITH HIERARCHICAL NANO- AND MACROPORES -APPLICATION TO SEPARATION MEDIUM-, U.S.-Japan Joint Seminar NANO 2003 -Nanotechnology Hybrids, 11-15 May 2003, Mishima, Japan.
7. K. Nakanishi, K. Kanamori, K. Hirao and H. Jinnai, THREE-DIMENSIONAL

CHARACTERIZATION OF PHASE-SEPARATED ORGANIC-INORGANIC HYBRIDS IN
CONFINED SPACES BY LASER SCANNING CONFOCAL MICROSCOPY, XIX
Conference on Applied Crystallography, 1-5 Sept 2003, Krakow, Poland.

8. K. Nakanishi, T. Yamato, Y. Kobayashi and K. Hirao, Macroporous Silica and Alkylene-Bridged Polysilsesquioxane Gels with Templated Nanopores, 1-5 Dec 2003, 2003 MRS Fall Meeting, Boston MA, USA

他、学会発表計 43 件

投稿論文

1. N. Tanaka, H. Kobayashi, K. Nakanishi, H. Minakuchi and N. Ishizuka, Monolithic LC Columns, *Anal. Chem.*, 73(15), 2001; pp 420 A-429 A.
2. K. Nakanishi, T. Yamato and K. Hirao, Phase Separation in Alkylene-Bridged Polysilsesquioxane Sol-Gel Systems, *MRS Proceedings Symposium Q; Organic/Inorganic Hybrid Materials—2002*, Eds: R.M. Laine, C. Sanchez, S. Yang, C.J. Brinker vol. 726, Q9.7.1-6, 2002 (Materials Research Society)
3. D. Lubda, K. Cabrera, K. Nakanishi and H. Minakuchi, Monolithic HPLC silica columns, *J. Sol-Gel Sci. & Technol.*, 23(2), 185-187, 2002.
4. K. Nakanishi, Y. Sato, Y. Ruyat and K. Hirao, Supramolecular Templating of Mesopores in Phase-Separating Silica Sol-gels Incorporated with Cationic Surfactant, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol.26, 2003, 567-570.
5. A. Itagaki, K. Nakanishi and K. Hirao, Phase Separation in Sol-Gel System Containing Mixture of 3- and 4-functional Alkoxysilanes, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol.26, 153-156, 2003.
6. K. Kanamori, N. Ishizuka, K. Nakanishi, K. Hirao and H. Jinnai, Phase Separation in Methylsiloxane Sol-Gel Systems in a Small Confined Space, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol.26, 157-160, 2003.
7. Y. Shintani, X. Zhou, M. Furuno, H. Minakuchi, K. Nakanishi, Monolithic silica column for in-tube solid-phase microextraction coupled to high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A*, 985, 351-357, 2003.
8. K. Kanamori, K. Nakanishi, K. Hirao, and H. Jinnai, Three-Dimensional Observation of Phase-Separated Silica-Based Gels Confined between Parallel Plates, *Langmuir*, 19, 5581-5585, 2003.
9. K. Kanamori, K. Nakanishi, K. Hirao, and H. Jinnai, Interface-Directed Web-to-Pillar Transition of Microphase-Separated Siloxane Gels, *Langmuir*, 19, 9101-9103, 2003.
10. D. Lubda, K. Cabrera, K. Nakanishi, W. Lindner, Monolithic silica columns with chemically bonded beta-cyclodextrin as a stationary phase for enantiomer separations of chiral pharmaceuticals, *ANALYTICAL AND BIOANALYTICAL CHEMISTRY* 377 (5): 892-901, 2003.
11. V.V. Tolstikov, A. Lommen, K. Nakanishi, N. Tanaka, O. Fiehn, Monolithic silica-based capillary reversed-phase liquid chromatography/electrospray mass spectrometry for

plant metabolomics, Anal. Chem., 75(23), 6737-40, 2003.

総説 解説

1. 中西和樹：『マクロ多孔性シリカのメソ孔制御と分離媒体への応用』セラミックス (日本セラミックス協会) 36 巻、940-942、2001
2. 中西和樹：『多重細孔シリカによる一体型液体クロマトグラフィーカラム』セラミックス (日本セラミックス協会) 37 巻、173-175、2002
3. 中西和樹：『有機無機ハイブリッド多孔体』ニューガラス (ニューガラスフォーラム) 17 巻、27-31、2002
4. 中西和樹、水口博義：『シリカ系モノリス型 HPLC カラム - カラム構造の革新による高性能高速分離の実現 - 』化学と工業 (日本化学会) 55(6), 653-656, 2002
5. 中西和樹、大和貴充：『架橋ポリシルセスキオキサン系多孔体』ニューガラス 17 巻 p.25-29 2002

書籍

1. コンビナトリアル・バイオエンジニアリング 情報から機能の創造をめざして (化学同人) 26 章 モノリスカラムによる超高速高性能分離の実現 (石塚紀生、水口博義と共著) 2003 年 1 月 15 日

特許

1. 無機系多孔質体の製造方法 (超分子鋳型) 科学技術振興事業団 特願 2001-197717
2. 無機系多孔質体の製造方法 (超分子鋳型) 科学技術振興事業団 PCT/JP02/06536