

ディビジョン番号	18
ディビジョン名	環境・安全化学・グリーンケミストリー・サステナブルテクノロジー

大項目	2. グリーンケミストリー
中項目	2-3. 新規触媒材料
小項目	2-3-7. メソポーラスフィルム

概要（200字以内）

シリカのメソ構造体薄膜の合成手法として、水熱合成法、溶媒蒸発法、蒸気合成法が開発された。薄膜の(1)細孔径の制御、(2)細孔構造の制御、(3)細孔の配向性の制御、(4)骨格への異種元素の導入、(5)薄膜の均一細孔のナノ粒子・ナノワイヤーの合成、(6)細孔内金属析出とレプリカの作製など、メソ構造体の研究に追従して薄膜の研究がなされている。高い空孔率を利用して Low- $k$ 、low- $n$  材料やセンシング材料、燃料電池電解質としての期待が高い。ナノろ過膜や限外ろ過膜など分離膜として利用も期待される。今後細孔が垂直配向した薄膜の作製やクラックのない膜の面積化が課題である。

合成  
水熱合成法、溶媒蒸発法、蒸気合成法

↓

細孔径制御  
細孔構造の制御  
細孔の配向性の制御  
(面内配向、垂直配向)  
骨格への異種元素の導入  
均一細孔の利用  
ナノ粒子の合成  
ナノワイヤーの合成  
レプリカの作製

↓


Low- $k$ , low- $n$ 材料  
センシング材料  
燃料電池電解質膜  
分離膜(ナノろ過膜や限外ろ過膜)

図 メソポーラス薄膜の開発


現状と最前線

(1) 合成法の開発：ゼオライト膜合成に類似した水熱合成法により基板にメソ構造体を析出させる手法が開発されたが、大量生産に向いているとは言えない。より簡便な手法として、小川らは、シリカの脱水縮合反応が緩やかに起こる酸性溶液を基板に塗布し、溶媒蒸発法によりメソ構造シリカ薄膜を作製する手法を開発した。その後、多くのグループが溶媒蒸発法でメソ構造体薄膜を作製している。また、溶液を流通させる対流存在下での製膜手法や、超臨界 CO<sub>2</sub> を用いる手法も試みられた。また、西山らはシリカ源蒸気を気相析出させる手法を開発している。

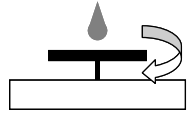
1. 浸漬法  
(水熱合成)



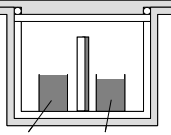
2. ディップコーティング法  
(溶媒蒸発法)



3. スピンコーティング法  
(溶媒蒸発法)



4. 蒸気合成法



シリカ源      触媒

図 メソポーラスシリカ薄膜の合成方法の開発

(2) 薄膜の細孔径・細孔構造の制御：薄膜の細孔径を制御する手法として、界面活性剤の選択、アルコールなど有機分子の添加、熱処理条件の制御が考えられる。現在までに、主にヘキサゴナル構造、キュービック構造の薄膜が得られている。大久保らは、溶媒蒸発過程での水分子の

脱離による  $g$  構造因子の変化により相変化が起こることを見出している。Coppens らは酸として弱酸であるリン酸を使用することによりシリカのマフォロジーが変化すると報告している。構造解析手法として、GISAXS (Hillhouse らなど) は、薄膜の 2 次元構造解析を行う手法として有効である。

(3) 配向性の制御：宮田らは、下地のラビング法により、メソポーラスシリカ薄膜の面内配向を制御した。これまで得られている薄膜は、チャンネルが膜表面に平行に配向したものが大半であるが、佐々木らは、カネマイトを出発原料として、一部垂直配向した膜が得られることを報告している。また、黒田らは磁場を用いて配向を制御する方法を開発した。陽極酸化アルミナ膜の細孔内にメソポーラスシリカを析出させ面に垂直に細孔を形成させる手法もある。垂直配向膜の製膜手法は、今後最も開発が期待される技術の一つと言える。

(4) 骨格への異種元素の導入：細孔壁の有機基を導入する例が多く報告されている。稲垣らは、フェニレン架橋のシリカ薄を自立膜として合成している。多くの研究グループによって細孔表面を有機基で修飾する方法や、細孔壁に有機基を導入する方法が検討された。また、Liu らは、アンモニアを用い、窒素を含有したシリカ骨格からなる薄膜を合成している。チタニアやジルコニアなど、金属元素の導入例も多い。細孔壁への異種元素導入は、細孔壁の結晶化を含めて、今後、大いに期待される分野である。

(5) 薄膜の均一細孔の利用：薄膜内の均一なメソ細孔内を利用する研究が多くなされている。白金、金、銀の金属ナノ粒子や酸化鉄などの磁性粒子を細孔内に生成させた例がある。また、白金やチタニアなど、ナノワイヤーも合成可能である。金属を細孔内に析出後、シリカを溶解除去し薄膜のレプリカを作成する研究例も多い。レプリカ法では、非シリカ系メソポーラス薄膜の合成が期待でき、壁の結晶化を含めて、興味深い。

(6) デバイス・分離膜への応用：高い空孔率を利用して  $Low-k$ ,  $low-n$  材料としての期待が高い。最近では、これらの材料としては有機基を導入した疎水性膜の研究が主流である。センシング材料を細孔内に固定化することによって、高感度ガスセンサセンサとして利用も試みられている。燃料電池用電解質膜として、スルホン酸基やリン酸基を細孔表面にグラフトさせたプロトン伝導薄膜の開発例もある。また、ナノろ過膜や限外ろ過膜など分離膜への利用も期待される。

#### 将来予測と方向性

・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題

細孔構造の面内配向制御。熱安定性の高い非シリカ系薄膜の合成。均一ナノ粒子・ナノワイヤーの基板上への規則的配列。

・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

細孔が垂直配向した薄膜の作製。大面積化。クラックフリー膜の作製。

#### キーワード

メソ孔・薄膜・シリカ・センサー・電解質膜・分離膜

(執筆者：西山 憲和)