

審査の結果の要旨

氏名 孫志方

エアロゲルは、ゲル中に含まれる溶媒を気体に置換した多孔性の物質である。空気の平均自由行程よりも緻密な細孔をもつものは、内部空気の対流を抑制することで、著しい断熱を実現する。とりわけ、シリカのような安定な無機物質より構成されるエアロゲルは、軽量性・耐熱性・断熱性を備えた材料であり、宇宙材料を含む様々な応用に向け、近年盛んに研究されている。しかしながら、エアロゲルの応用を阻む致命的な問題として、外力に対し容易に変形・崩壊してしまう、力学的強度の乏しさが挙げられる。事実、これまでに報告されているエアロゲルの中でも、弾性変形（圧縮力を解放した時、元の形状に戻る）が可能なものは数例に限られる。これらの例においてさえ、剛性が低い・繰返し変形に耐えない・エアロゲルに期待される物性（耐熱性・断熱性）を持たない、などの問題が残される。本論文では、「エアロゲルの内部を 100 ナノメートルの層状構造に仕切る」という全く新しいアプローチに基づき、エアロゲル特有の物性を損なうことなく、前例なき高強度と高弾性を兼ね備えたエアロゲルの開発に成功しており、その詳細や展望について述べている。

第 1 章では、まず初めに、エアロゲルの歴史・物性・合成法について、構成要素となる物質（シリカ・金属酸化物・ナノカーボン材料・フェノール樹脂・高密度架橋高分子・セルロースナノファイバーなど）ごとに分類し、概説している。次いで、エアロゲルの力学強度向上を目指した過去の研究について、アプローチ（シリカと有機ポリマーの複合化・ナノカーボン材料の利用・有機シリカ材料の利用）ごとに分類・概説するとともに、それぞれの問題点について述べている。そして最後に、生体組織やエアロゲル以外の合成材料において普遍的に見られる力学強度向上のための材料設計指針として、「ナノ層状構造」に着目するという、本論文の骨子となる概念について述べている。生体組織に見られる典型的な例、ならびに、合成材料における歴史的に重要な例を紹介するとともに、本概念をエアロゲルの材料設計に導入する手法について述べている。

第 2 章では、無機ナノシートで 100 nm ごとに仕切られた層状構造を導入するこ

とにより、力学的に著しく強化されたシリカエアロゲルについて述べている。ここで用いた酸化チタンナノシートは、厚みは 0.75 nm なのに対し横幅は数 μm という極端な異方的形状（アスペクト比 $\sim 10^4$ ）を持ち、全ての構成原子がシート表面に露出された二次元物質である。また、高密度のアニオン電荷を帯びているため、安定に水中に分散できる。さらに、その水分散液に強磁場を印加すると、酸化チタンナノシートは磁場に対して垂直に配向するとともに、ファンデルワールス引力と静電反発力のバランスにより、約 100 nm の一定間隔で層状構造を自発的に形成する。そこで、酸化チタンナノシート・シリカ源 ($\text{MeSi}(\text{OH})_3$)・界面活性剤を含む水混合物を強磁場中にて加熱し、シリカ源を水熱重合することで全体をヒドロゲル化した後、ヒドロゲル中の水をエタノールで置換し、さらに超臨界二酸化炭素で乾燥することにより、シリカエアロゲルを得た。このエアロゲルは、一般的なシリカエアロゲルと同等の比重・多孔性・比表面積・耐熱性・断熱性を持つとともに、酸化チタン酸化チタンナノシートで 100 nm ごとに仕切られた層状構造を持つことが、各種測定により確認された。このエアロゲルを圧縮試験で評価したところ、極めて高い剛性と弾性を持つことが明らかとなった。すなわち、ナノシートに対し垂直な方向に圧縮したところ、 80% まで圧縮しても元の形状を回復し、その際に印加可能な応力は実に 55 MPa に達する。さらにこのエアロゲルは繰返し変形への耐性も高く、 80% の圧縮を 100 回繰返すことが可能である。弾性変形が可能なシリカエアロゲルは過去に 1 例知られているが、その 1 例においては、 80% までの圧縮を 1 回行うだけで材料の劣化が生じ、その際に印加可能な応力も 9 MPa にしか及ばないことを考えると、今回のエアロゲルの優位性は明らかである。圧縮途中のエアロゲルの内部構造を電子顕微鏡で観察したところ、酸化チタンナノシートとシリカネットワークとは強く相互作用しており、ナノシートが架橋剤として働くことで剛性を向上させていることが分かった。また、事前に切れ込みを入れたサンプルの圧縮試験においては、酸化チタンナノシートによる顕著な破壊伝搬抑制が観察され、これが高い弾性の根源であることが分かった。

第 3 章では、前章にて得られたエアロゲルに内包される酸化チタンナノシートを化学エッチングすることで、その構造の詳細情報を得るのみならず、さらに優れた力学強度を持つエアロゲルを得たことについて述べている。すなわち、前章のエアロゲルの前駆体であるヒドロゲルを酢酸と塩酸の混合物で処理したところ、シリカネットワークを損なうことなく、酸化チタンナノシートを定量的に溶出可能であり、このゲルを定法によりエアロゲルへと変換可能であった。得られた新たなエアロゲルの中では、予期に反し、酸化チタンナノシートを被覆していたシリカがナノシート状の構造体を成しており、このシリカナノシー

トにより 100 nm ごとに仕切られた層状構造が存在していることが、電子顕微鏡および小角 X 線散乱により明らかとなった。驚くべきことに、新たなエアロゲルは、前章のエアロゲルを上回る力学的強度を示す。ナノシートの垂直方向における圧縮試験においては、弾性率こそ前章のエアロゲルに僅かに劣るものの、弾性変形可能な圧縮ひずみ領域は 95%に達し、その際に印加可能な応力は実に 147 MPa に達する。言うまでもなく、ここで観察されている弾性ひずみおよび弾性応力の限界値は、シリカエアロゲルに限らずエアロゲルとして過去最大のものである。高い剛性および弾性が実現されるメカニズムについては、概ね前章のエアロゲルとは同じであるが、シリカナノシートと複合する酸化チタンナノシートを除去することにより、圧縮ひずみの限界値が増大したことが、力学強度向上の要因となっている。注目すべきは、今回の材料の圧縮ひずみ最大値 (95%) は、空孔率より予想される限界値 (91%) を上回っていることである。

第 4 章では、上記のさらなる発展研究として、酸化チタンナノシート間の静電反発力に基づく、光応答アクチュエータについて述べている。磁場配向した酸化チタンナノシート間に働く巨大な静電反発力は、100 nm ごとに仕切られた層状構造を形成する (第 2 章および第 3 章) ためにも有用であるが、刺激に応答した材料の変形にも利用可能である。本論文では、異方性静電反発を生じる酸化チタンナノシート・温度相転移により系の誘電率をスイッチするポリマー・光エネルギーを熱エネルギーに変換する金ナノ粒子の 3 者の組み合わせにより、極めて高性能の光応答性ヒドロゲルアクチュエータが得られることを実証した。このヒドロゲルアクチュエータの変形は、外界との水の授受による体積変化ではなく、内部の静電反発力の光スイッチングに基づくため、自長の 1.8 倍に達する大変形を空気下で何度でも繰り返すことができる。光刺激特有の時空間分解能の高さを利用することにより「横方向の腰振りダンス」や「ミミズの匍匐 (ほふく) 前進」を始めとする、複雑かつ正確にプログラムされた動作が実現され、次世代の診断や治療への応用可能性が示された。

以上、本論文では、「エアロゲルの内部を 100 ナノメートルの層状構造に仕切る」という全く新しいアプローチに基づき、エアロゲル特有の物性を損なうことなく、前例なき高強度と高弾性を兼ね備えたエアロゲルの開発に成功するとともに、その概念を拡張することで、高性能の光応答ソフトアクチュエータを開発することに成功した。今回の成果は、エアロゲルの金字塔となるとともに、その応用可能性を劇的に拡張することで、材料科学の歴史に残りうるものである。よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。