

《 解 説 》

金属光沢を持つメソポーラスアルミナ膜 —階層的積層構造に由来する新規な光・熱特性—

小平哲也*・永井直文**・水上富士夫*

*産業技術総合研究所

**川研ファインケミカル(株)

ベーマイト（アルミナ1水和物）ナノファイバーのコロイド水溶液にアンモニアを添加し、乾燥させるシンプルな手法により、メソ孔を有するベーマイト自立膜が得られる。この膜は、メソ孔を有する厚さ100–200 nmの層が膜表面に対して平行に積層している。この構造的特徴を反映し、非金属であるベーマイトから構成されるものの、可視光～近赤外線領域において非常に高い光反射を起こす。また、メソ孔の存在により熱伝導率も低い。ベーマイトは高温で焼成すると、複数のアルミナ相 (γ, δ, θ) を経由して最終的に α -アルミナに相転移するが、焼成温度を1273 K (θ -アルミナ) まで上げてもメソ孔や積層構造は消滅せず、光反射能および断熱特性共に保持されることを見いだした。

キーワード：アルミナ、ナノファイバー、メソ孔、積層構造、金属光沢

1. はじめに

ゼオライトやその類縁物質を合成する者にとって、そのアルミ源として市販のアルミナゾル（ベーマイト相）や粉末の擬ベーマイトを利用する機会が多い。逆にアルミナそのものの多孔性に目を向ければ、陽極酸化アルミナ¹⁾やMCM-41のような細孔構造を有するメソポーラスアルミナ²⁾などが知られる。アルミナに限らず、ゼオライトを始めとする軽元素系金属酸化物の多孔性物質は一般に白色（無色）であり、骨格への遷移金属原子の置換³⁾やイオン交換、または細孔内へのゲスト物質の吸着⁴⁾により着色させることはできても、金属光沢を持たせることは、通常、想像し難い。

さて、ベーマイトは別名アルミナ1水和物とも呼ばれ、図1Aに示すような AlO_6 八面体を単位とした

層状の結晶構造を有する⁵⁾。この AlO_6 八面体の頂点の-OH基が隣接層の AlO_6 八面体のO原子と図中の破線で示した水素結合を有することで、層間は安定化される。なお、図中では2個の-OH基が一箇所の頂点から出ているが、実際の水素原子の占有率は1/2である。

ベーマイトは通常水に不溶であるが、コロイドを形成すると水中に分散可能となる。このときゾル中のコロイドは粒子状の形態を有することが多い。しかし永井と水上により報告されたベーマイトの水性ゾルは、ナノファイバーの形態を持つコロイドが分散したものである⁶⁾。図2A, Bは平均長3000 nmの分散したナノファイバーとその局所構造を走査電子顕微鏡（SEM）でそれぞれ観察したものである。ナノファイバーの太さは2–6 nmの範囲に収まりつつも、長さは200–10000 nmの範囲で制御可能である特徴を持つ。それを模式的に示すと図1Bのようになる（ファイバー内の結晶構造と図1CのX線回折（XRD）パターンについては後述する）。

ナノファイバーのゾルを使うと、通常のアルミナゾルと異なり、バインダーなど使用せずとも、ベーマイトを種々の物質表面に塗布・固定化できる。ま

受理日：2016年3月30日

*〒305-8565 つくば市東1-1-1中央第5

**〒103-0012 東京都中央区日本橋堀留町2-3-3堀留中央ビル

*E-mail: kodaira-t@aist.go.jp

Copyright © 2016 Japan Association of Zeolite All Rights Reserved.

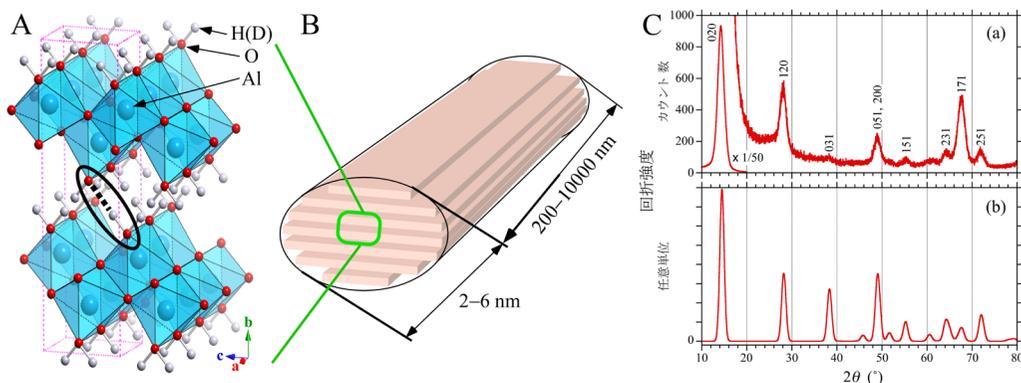


図1 A: ペーマイトの結晶構造図, B: ナノファイバーとペーマイト結晶構造の関係を示す模式図, C: 自立膜のXRDパターン (a) とペーマイトナノ粒子の無配向粉末XRDパターンのシミュレーション (b). ペーマイトの結晶構造の空間群は $Cmcm$, Aの破線領域で示したその単位胞は $a=0.287, b=1.223, c=0.369$ nmである⁵⁾.

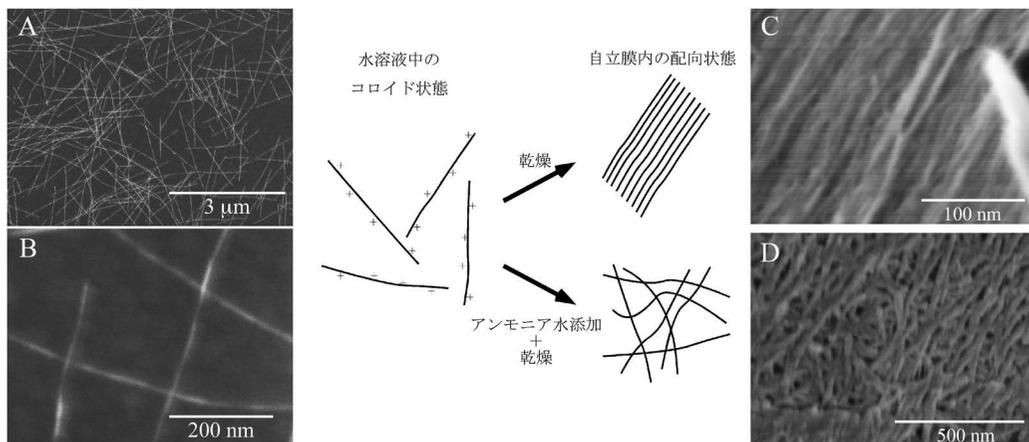


図2 ペーマイトナノファイバーのコロイド状態と乾燥後の膜におけるナノファイバーの配向に関する模式図 (中央). SEM観察によるA: 平均長3000 nmのナノファイバーの全体像, B: その拡大像, C: 平均長1400 nmのナノファイバーによる配向膜の表面, D: 平均長3000 nmのナノファイバーのゾルにアンモニア水を添加して得られた膜の表面.

た, 平均長1400 nmのナノファイバーのゾルを用いると, ナノファイバーは配向し, 内径約1 nmの一次元状のマイクロ孔を持つ多孔質自立膜も調製できる⁶⁾. 図2にゾルの乾燥による配向ナノファイバーの模式図と実際の配向膜のSEM観察像 (図2C) を示す.

筆者らの研究グループでは, このようなナノファイバーの特徴を活かした新規な膜材料等の用途開発⁷⁻¹⁰⁾を行っており, 今回, 金属光沢を有するメソポーラスアルミナ膜の作成に成功した¹¹⁾. ここでは, ペーマイトナノファイバーの性状, および, 膜の多孔性及び構造, およびこれらの特徴から発現す

る光学的・熱的特性について紹介する.

2. ペーマイトナノファイバーと膜形成

ペーマイトのゾルの簡便な製造は, アルミニウムアルコキシドの加水分解とその後の水熱反応による解膠により行える. アルミニウムイソプロポキシドを原料とし, 酸性環境にて加水分解し, 水熱反応させると, 一例として示した図2A, Bのナノファイバーが得られる¹²⁾.

前述したように, ゾルを単に乾燥させるとナノファイバーは互いに平行に配列する. 図2の模式図に示すように, 水中のコロイド状態にあるナノファ

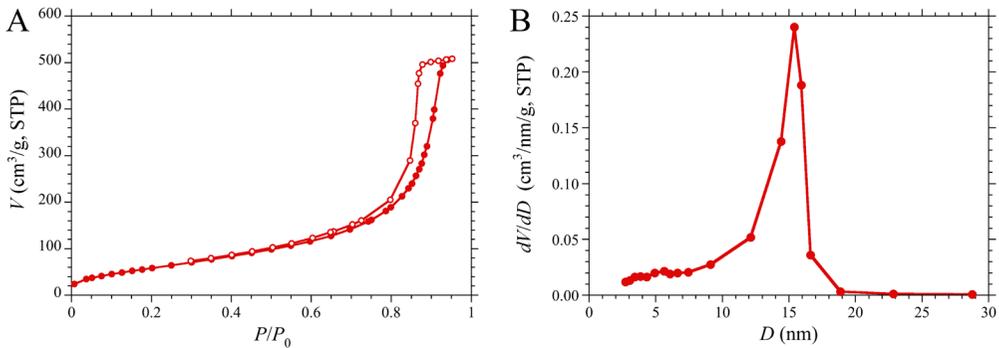


図3 A：77 KにおけるN₂ガス吸・脱着等温線，とB：BJH法による細孔分布（脱着等温線を解析）。

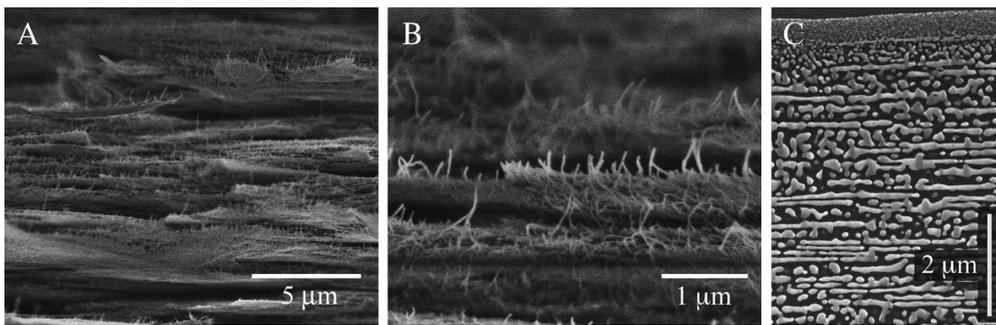


図4 膜断面のSEM像。A：未処理の断面，B：Aの拡大像，C：イオンミリングにより処理した断面。像に対して膜表面は水平方向である。

イバーは正に帯電している（ζ-電位測定における等電点はpH \sim 10⁰）ために、ゾル乾燥時のナノファイバー凝縮過程において、互いの反発によって配向し、緻密化する（図2C）。逆にコロイド状態での反発力を弱めれば、水溶液中でのナノファイバーの無秩序な配向を反映し、乾燥した膜内でのナノファイバーも配向性を持たないと予想できる。実際に、酸性のゾル溶液にアンモニアを添加し、溶液のpHを等電点に近づけるとゾルの粘性は上がり、乾燥して得られた膜表面も図2Dのようにナノファイバーは無配向に見える。

この無配向様のナノファイバー間に明瞭な空孔が見られることから、多孔性をN₂吸着により評価すると、図3Aのようになる。吸着等温線にはメソ孔の存在を示す明瞭なヒステリシスが見られる。吸着等温線の形状はIUPACの最新定義¹³⁾によればIV (a)型に分類され、ヒステリシス形状はH2 (a)型である。BET比表面積は230 m²/g、細孔容量は0.78 cm³/gであり、代表的メソ孔物質であるMCM-

41¹⁴⁾と比べると、比表面積は1/4程度である。細孔分布は図3Bに示すように、15 nmに単一ピークを持ち、ナノファイバーの無配向性とは裏腹に細孔サイズは比較的均一である。

膜の断面構造は膜の種々の機能や性能に直結することから、多くの膜材料と同様に本ペーマイト自立膜の断面をSEMにより観察すると、図4に示す意外な特徴が見いだされた。図4A, Bは自立膜を単に力学的に折り曲げて得られた断面である。図2Dに示したナノファイバーの無配向特性は膜表面に対して垂直方向には見られず、むしろ水平方向にナノファイバーが二次元的な網目状の層を形成しそれらが積み重なった構造を形成している。図4Cに示す断面像（明るい部分がアルミナ）から、網目状の層の厚みを評価すると100–200 nmと見積もられ、隣接層が架橋されたり、直接つながっていたりする。層間は緻密ではなく空隙層となっており、その厚みも網目状の層とほぼ同等である。この空隙層はガス吸着法では評価できないマクロ孔である。ちなみ

に、膜表面付近では網目状の層の厚みが次第に薄くなっていくのが図4Cの上部に見られる。

このようにナノファイバーは膜表面と平行に存在している。平行ビーム法を用いて直接この膜のXRDを測定したのが図1Cの(a)である。粉末、即ち無配向のペーマイト試料に対するXRDパターンのシミュレーション(図1Cの(b))と比較すると、020回折ピークの相対強度が極端に強くなっている。この選択配向は、図1Bのようにペーマイトのb軸($b=1.22\text{ nm}$ (2層分の厚み))はナノファイバーに対して垂直方向に向いていることを意味し、ナノファイバーの太さを考慮すれば、このナノファイバーはペーマイトの層状構造4-10層から構成されることになる。

ここまで説明してきた自立膜の構造を構成するパーツと自立膜の形成過程について一度まとめてみるが、一つ重要な点がある。図2B、Dのナノファイバーの太さを比較すると、アンモニア添加後では太さが20-30 nmに変化している。溶液中の現象であるために詳細は推測するしかないが、恐らくアンモニア添加により10-20本のナノファイバー同士が束となって化学的に融合したと思われる。というのも、図3Aの吸着等温線の低圧領域($P/P_0 < 0.1$)にマイクロ孔の存在を示す鋭い立ち上がりが見られなかったためである。このナノファイバーが束となって太くなった二次構造(以下、束状ナノファイバーと呼ぶ)を含めると図5のようにナノファイバー→束状ナノファイバー→層状網目構造→空隙層を有する積層構造、という階層構造からなる膜である。なお、(束状)ナノファイバーがゾルの乾燥過程で液面に対して平行となることは理解できるが、空隙層

を有する積層構造となる原因は特定できていない。

3. 階層的積層構造を有するペーマイト自立膜の機能

このような特徴的階層構造を有する膜でどのような機能が発現するのか? 実は上述の評価を行うための膜調製の段階でそれは垣間見られていた。アンモニア添加したゾルを乾燥して得た膜は金属光沢を有し、光反射率が最も高くなる調製条件で得た膜の多孔性、XRDパターン、SEM像を図1-4のデータとして示した。ナノファイバーの平均長が3000 nmのゾルを用い、アンモニア添加量がモル比 $\text{NH}_3/\text{Al}=0.175$ のときに、次段落にて詳述する、高反射率の膜が得られる。アンモニア量が多くても少なくても、図4ほどの明瞭な積層構造とはならず、また、繊維長に対しても同様である。

光反射スペクトルを赤外-可視-紫外の広波長で測定したのが図6Aである。最高反射率は約800 nmで35%であるが、この反射率には任意性がある。図6Bに反射率の角度依存性を示すが、入射角と反射角が一致した際に最も高い値となる。これは金属などの一般的な表面反射と同様である。ただし、反射角が多少ずれても有限な値を持つ。これは膜の表面荒さの他、図4Cのように網目構造の層が有限な広がりを持っていたり、隣接層と架橋されていたり、膜内部に光散乱を起こす要因があるためと推察できる。故に、図6Aの反射スペクトルの実験的反射率の値は検出器まで導かれた有限な立体角での測定に基づく値である。全反射率(立体角 2π)の値を求めたところ、500-1400 nm(図6Aグレーの波長領域)では70%を越えており、有限立体角の反射

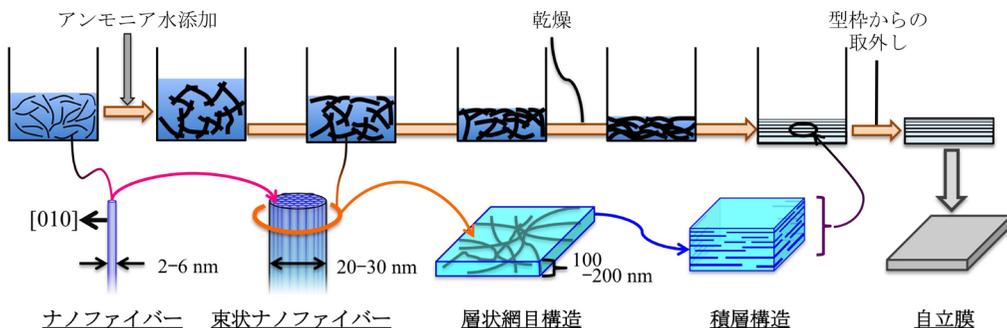


図5 ペーマイトナノファイバーを基本単位として得られる階層的積層構造を有する自立膜の形成過程と、構造単位の関係を示す模式図。ナノファイバーの模式図で示した[010]はペーマイトの結晶b軸の方向を表す。

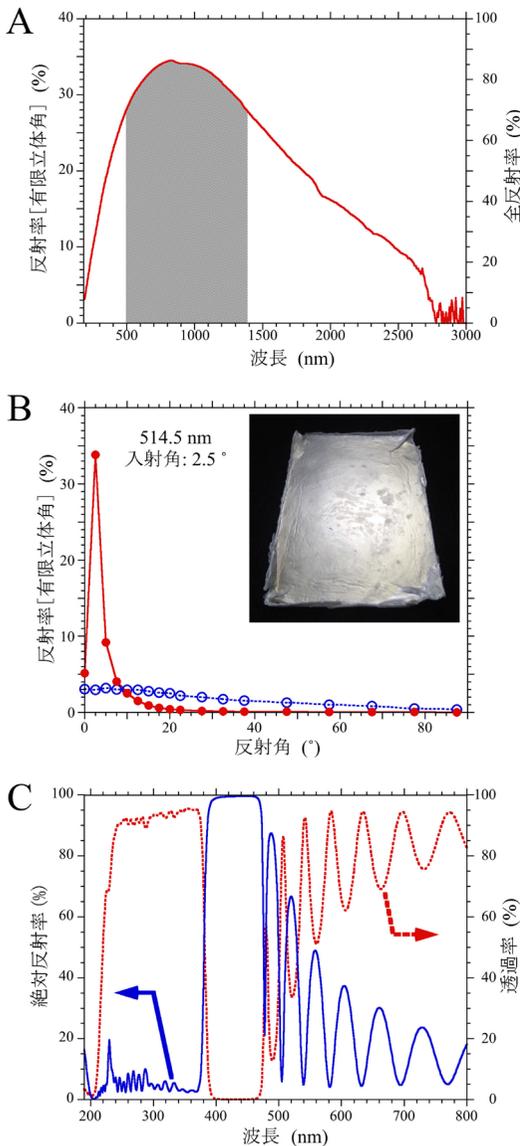


図6 ベーマイト反射膜のA：反射スペクトル，B：514.5 nmにおける反射率の角度依存性と実際の膜の写真（挿入図），C：光学フィルターの透過・反射スペクトルの一例．Bの白抜丸のデータはベーマイト粉末の場合．

率と全反射率が比例関係であるとすれば、同図右軸の値となり、最大全反射率は85%にも達することになる。ちなみに図6Bに示すようにベーマイト粉末からの反射は無指向性の拡散反射（乱反射）である。

ここまでの流れで、この新規な光反射特性の起源

と膜の積層構造に強い相関がありそうなことは想像できる。光反射の原理も含めた詳細は別解説¹⁵⁾に譲るが、シャボン玉に見られる干渉縞と同様に、単一層の膜であれば表面と裏面からの反射光が干渉し、強め合うことが本質である。ただし、図6Aのように高い反射率を広波長領域で得るには、更に複数の要素が必要である。

図6Cは筆者の実験室にあった、ある種の光学フィルターの反射・透過スペクトルを測定したものである。390–470 nmの領域では反射率はほぼ100%である。480 nmよりも長波長側では干渉縞がみられる。このフィルターは屈折率の異なる2種類の透明物質を多層膜としてガラス基板に蒸着して作製したもの（誘電体多層膜）である。図6Cの透過率と反射率の和は各波長ではほぼ100%となることから、フィルターを構成する物質の電子遷移（光吸収）は無関係であり、干渉効果であることが分かる。反射率を上げ、その波長域を広げる方法として、多層膜の層数を増やすことや屈折率の差が大きい2種類の物質を選択すること、などが挙げられる^{16,17)}。しかし、その波長範囲には限界があり、図6Aのように広波長領域とするにはもう一つ考慮すべき要素がある。

サンマやサバの表皮（うろこ）は銀色であるが、当然ながら表皮は金属ではない。フリソデウオ（ribbonfish）の表皮の反射スペクトルは図6Aによく似ており、可視光領域のみならず赤外線領域でも高い反射率を示す¹⁸⁾。このような特性を説明するために図7に挙げた三種類のモデルが知られている¹⁹⁾。銀色の表皮を持つ魚類の多くでは図7Cのように、層厚・層間距離がランダムである。ちなみに、エビの一種では図7A、ニシンでは図7Bの積層構造を有する。図4Cの断面像から判断すれば、図7Cのモデルが最も近いと考えられる。この積層構造であれば、図6Cのような干渉縞は現れにくく、また、反射スペクトルは入射光の角度に対して影響を受けにくい。このような構造の特徴を反映した色は構造色とも呼ばれ、魚類や昆虫類の構造色^{17,19)}との対比で見れば、本ベーマイト膜は自己組織化型の生体模倣材料とも言える。

さて、ここまでは積層構造がもたらす光機能について説明した。では、多孔性はどのような機能につながるのか？ 筆者らは熱物性の一つである熱伝導率

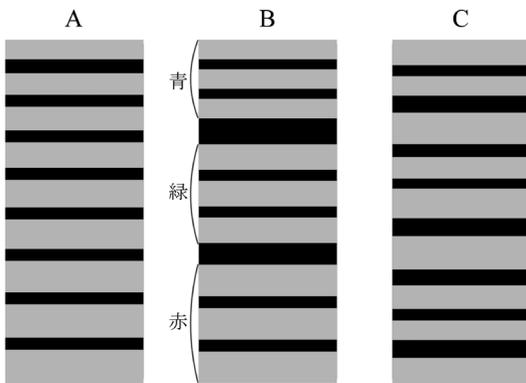


図7 銀色の光反射をもたらす三種類の積層構造の模式図。グレーと黒は異なる屈折率を持つ二種類の物質。A：層厚が深さ方向に徐々に変化するタイプ、B：三原色の赤・緑・青の波長にてそれぞれ高反射率を起こす三種類の積層構造から構成されるタイプ、C：層厚がランダムなタイプ。

に着目した。例えば、メソ孔は窒素や酸素ガスの常温・常圧下での平均自由行程（100 nm程度）より小さく、伝熱機構の一つであるガス自身による熱伝導を遮断する効果が期待される。作製直後の膜（ベーマイト相）は熱伝導率 $0.095 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であり、直接の比較はできないものの、 α -アルミナの約 $30 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ²⁰⁾よりも非常に小さい。しかし、図8中に示す代表的な断熱性物質よりは2-5倍熱伝導率が高い。

さて、ベーマイトは焼成を行うことにより、-OH基が H_2O 分子として脱離し、まず γ -アルミナ、そして更に高温で処理すると δ, θ 、そして最安定な α -アルミナに相転移する²¹⁾。本ベーマイト膜を焼成したときに得られる結晶相を図8の背景色として示した。773 Kで焼成したときに図8中の熱伝導率が大きく下がっているが、これは γ -アルミナでは-OH基が非常に少なくなり、メソ孔の内表面が疎水的になったためと思われる。メソ孔は1273 Kでの焼成後も存在し、最終的には $0.06 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 程度の断熱性を有する膜となった。このような高温処理でも断熱性能が損なわれない材料は希である。無機の断熱材であるシリカエアロゲル²²⁾ではシリカはアモルファス相であり、多くの場合は空洞内表面がアルキル基により疎水化処理されているため、高温処理を行うと性能劣化が生じる^{23,24)}。

このような焼成に伴う結晶相の複数の転移を経て

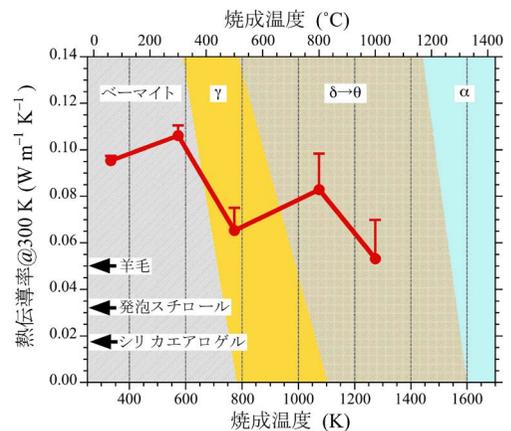


図8 自立膜の熱伝導率と焼成温度の相関。背景色は、焼成に伴い出現するアルミナの結晶相（ベーマイト→ γ → δ → θ → α -アルミナ）を示している。

もメソ孔のみならず、積層構造も保たれ、光反射スペクトルは殆ど変わらない。さすがに1473 Kで焼成すると焼結により、束状ナノファイバーが融合（焼結）し、メソ孔は失われてマクロ孔が主となるが、真珠層²⁵⁾のような積層構造の存在により光反射特性は保持される。

4. 最後に

本稿ではベーマイトナノファイバーから得られる階層的積層構造を持つ自立膜の多孔性、構造、光・熱特性を紹介した。多孔性物質を扱う研究者にとって、そのナノメートルサイズの細孔とその内表面などの特性に注目することが多いが、サブミクロンの高次構造と合わせることで従来多孔性物質では考えられなかった金属光沢を有する酸化物の自立膜を得ることが可能となった。紙面の都合上、配向膜に関する応用例などを紹介するには至らなかったが、今後、配向膜や積層膜も含める形で、細孔サイズの精密制御法が発展し、それを通じた新規応用例が生まれることを期待したい。

謝辞

本研究は川研ファインケミカルの鈴木洋平氏、松田剛三氏との共同研究により得られた結果も含まれており、産総研の伯田幸也博士、阪東恭子博士、高島浩博士からの有益なコメントも得た。これらの方々に御礼申し上げる。また本研究成果の一部は

NEDO, JSTに援助頂いた。

文献

- 1) 益田秀樹, 柳下 崇, 西尾和之, *表面科学*, **25**, 260–264 (2004).
- 2) K. Niesz, P. Yang, and G. A. Somorjai, *Chem. Commun.* 1986–1987 (2005).
- 3) M. Kato, T. Ikeda, T. Kodaira, and S. Takahashi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **142**, 444–453 (2011).
- 4) T. Kodaira and T. Ikeda, *Dalton Trans.*, **43**, 13979–13987 (2014).
- 5) C. E. Corbató, R. T. Tettenhorst, and G. G. Christoph, *Clays Clay Minerals*, **33**, 71–75 (1985).
- 6) N. Nagai and F. Mizukami, *J. Mater. Chem.*, **21**, 14884–14889 (2011).
- 7) Z.-G. Zhao, N. Nagai, T. Kodaira, Y. Hakuta, K. Bando, H. Takashima, and F. Mizukami, *J. Mater. Chem.*, **21**, 14984–14989 (2011).
- 8) Z.-G. Zhao, T. Kodaira, N. Nagai, Y. Hakuta, K. K. Bando, H. Takashima, and F. Mizukami, *J. Mater. Chem.*, **22**, 9738–9744 (2012).
- 9) N. Nagai, Y. Suzuki, C. Sekikawa, T. Y. Nara, Y. Hakuta, T. Tsunoda, and F. Mizukami, *J. Mater. Chem.*, **22**, 3234–3241 (2012).
- 10) N. Nagai, K. Ihara, A. Itoi, T. Kodaira, H. Takashima, Y. Hakuta, K. K. Bando, N. Itoh, and F. Mizukami, *J. Mater. Chem.*, **22**, 21225–21231 (2012).
- 11) T. Kodaira, Y. Suzuki, N. Nagai, G. Matsuda, and F. Mizukami, *Adv. Mater.*, **27**, 5901–5905 (2015).
- 12) 現在, このゾルは川研ファインケミカルから販売されている。(<https://www.kawakenfc.co.jp>)
- 13) 遠藤 明, 稲垣怜史, *ゼオライト*, **32**, 141–143 (2015).
- 14) J. M. Kim, J. H. Kwak, S. Jun, and R. Ryoo, *J. Phys. Chem.*, **99**, 16742–16747 (1995).
- 15) 小平哲也, *Fine Ceramics Report*, **34**, 56–61 (2016).
- 16) M. F. Land, *Prog. Biophys. Molec. Bio.*, **24**, 75–106 (1972).
- 17) S. Kinoshita, S. Yoshioka, *ChemPhysChem*, **6**, 1442–1459 (2005).
- 18) D. R. McKenzie, Y. Yin, and W. D. McFall, *Proc. Math. Phys. Eng. Sci.*, **451**, 579–584 (1995).
- 19) A. R. Parker, *J. Royal Soc. Interface*, **2**, 1–17 (2005).
- 20) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th ed., (Ed: D. R. Lide), CRC Press, Boca Raton, FL, USA 2003.
- 21) I. Levin and D. Brandon, *J. Am. Ceramic Soc.*, **81**, 1995–2012 (1998).
- 22) N. Hüsing and U. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **37**, 22–45 (1998).
- 23) R. P. Patel, N. S. Purohit, and A. M. Suthar, *Int. J. ChemTech Res.*, **1**, 1052–1057 (2009).
- 24) J. L. Gurav, I.-K. Jung, H.-H. Park, E. S. Kang, and D. Y. Nadargi, *J. Nanomater.*, **2010** (2010) Article ID 409310.
- 25) M. R. Snow, A. Pring, P. Self, D. Losic, and J. Shapter, *Am. Mineral.*, **89**, 1353–1358 (2004).

Mesoporous alumina film with metallic reflection —Novel optical and thermal properties from hierarchically layered structure—

Tetsuya Kodaira*, Naofumi Nagai** and Fujio Mizukami*

* National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

** Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.

A photoreflective mesoporous boehmite film can be prepared by a simple method of drying a sol of boehmite nano-fibers with ammonia as an additive. The film consists of hierarchical structure of nano-fibers, bundled nano-fibers, meshed mesoporous sheet, and stacking of the sheets. The photoreflectivity originates from the stacking structure which is similar to silvery scales of fishes. Namely, it is a kind of structural color. Heat insulating property yielded by the mesoporous structure was observed. These optical and thermal properties are heat resistive up to 1300 K.

Key words: alumina, nano-fiber, mesopore, stacked layers, metallic gloss