

2023 年度年次報告書

物質探索空間の拡大による未来材料の創製

2022 年度採択研究代表者

金森 主祥

京都大学 大学院理学研究科

助教

新しいシリコーンの水溶液化学による多孔性ソフトマテリアルの創成

## 研究成果の概要

昨年度に引き続き、シリコーンネットワークに基づく新しいハイドロゲルを利用した不均一触媒の開発研究を行なった。Pt 塩の存在下、有機置換アルコキシシランの加水分解・重縮合と、ビニルモノマーのラジカル重合を同時に行い、ハイドロゲルを得た。Pt 種を担持するための配位子の種類を最適化するため、有機置換アルコキシシランとビニルモノマーの種類を変化させたスクリーニング実験を行い、最適な配位子の組み合わせを見出した。モデル反応条件における TOF は  $2.4 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$  を示した。これは、工業用均一触媒である Karstedt 触媒よりも高く、報告されている不均一触媒の最高値 ( $9.2 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$ ) に迫るものであった。さらに Pt 種のリーチングは確認できず、ハイドロゲル中のビニルシリル基により強く担持されていることが示唆された。XAFS 測定によると、Pt の  $L_3$  吸収端は  $\text{PtCl}_2$  に類似したスペクトルであることがわかった。また、Pt の第一配位圏として、Pt-Pt 間距離である約 0.27 nm にはピークが観察されなかった。XRD 測定からも Pt 結晶に関する回折ピークはみられず、Pt 種は単原子(イオン)状態であり、クラスターあるいはナノ粒子を形成していないものと考えられる。

シリコーンハイドロゲルを用いると、Pd や Ir など他の白金族元素や Fe, Co, Ni などの 3d 遷移金属への展開も期待できる。また、金属種の導入により力学物性の制御や MOF に類似した多孔構造を導入できる可能性もある。ハイドロゲルを用いた特異的な配位環境を実現することによって様々な機能性材料への展開が期待できる。これらについて領域内共同研究も行いながら進める予定である。

また、シリコーン組成に基づくエアロゲルに関して、高い曲げ柔軟性が得られるなどの進展があった。この成果に関して、いくつかの論文を出版した[1-4]。

### 【代表的な原著論文情報】

- 1) Mechanically strengthened aerogels through multi-scale, multi-composition, and multi-dimensional approaches: A review, V. G. Parale, T. Kim, H. Choi, V. D. Phadtare, R. P. Dhavale, K. Kanamori, H.-H. Park, *Adv. Mater.* **36**, 2307772 (2024).
- 2) Homogeneous silicone network formation in aqueous sol-gel systems toward low-density porous materials, K. Kanamori, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **132**, 69-78 (2024).
- 3) Unusual flexibility of transparent poly(methylsilsesquioxane) aerogels by surfactant-induced mesoscopic fiber-like assembly, R. Ueoka, Y. Hara, A. Maeno, H. Kaji, K. Nakanishi, K. Kanamori, *Nat. Commun.* **15**, 461 (2024).
- 4) Sky-mimesis, a path from nanotechnology to visual arts: A review of art applications of aerogels, I. Michaloudis, A. V. Rao, K. Kanamori, *Micro Nano Eng.* **23**, 100248 (2024).