

名古屋工業大学博士論文

甲第394号(課程修了による)

平成14年3月22日授与

シリカエアロゲル及びその修飾体の作製と構造及び
熱的・機械的物性評価に関する研究

2002

田尻 耕治

目 次

第1章 序論	1
1-1 緒言	1
1-2 エアロゲル概説	1
1-3 エアロゲル研究の歴史	3
1-4 研究の目的と内容の概要	4
1-5 第1章参考文献	5
第2章 シリカエアロゲルの作製条件の検討	7
2-1 緒言	7
2-2 シリカウエットゲル作製条件の検討	7
2-3 超臨界乾燥装置の開発	9
2-4 超臨界乾燥条件の検討	11
2-5 結言	12
2-6 第2章参考文献	12
第3章 超臨界乾燥媒体がシリカエアロゲルの構造・特性に及ぼす影響	17
3-1 緒言	17
3-2 実験方法	17
3-2-1 試料作製方法	17
3-2-2 試料評価方法	18
3-3 実験結果	19
3-4 結言	22
3-5 第3章参考文献	22
第4章 シリカエアロゲルの断熱性能に関する測定と評価	36
4-1 緒言	36
4-2 各種エアロゲルの熱伝導率	36
4-3 熱伝導率測定装置の開発	37
4-3-1 開発の必要性	37
4-3-2 GHP片面絶対法の測定原理	38
4-3-3 熱伝導率測定装置	38
4-4 測定及び解析結果	39
4-4-1 測定実験	39
4-4-2 結果	39

4-4-3	解析と考察	40
4-5	結言	42
4-6	第4章参考文献	42
第5章	シリカエアロゲルの機械的特性	48
5-1	緒言	48
5-2	実験方法	48
5-3	実験結果と考察	48
5-4	結言	50
5-5	第5章参考文献	50
第6章	シリカエアロゲルの骨格構造制御のための添加物添加の影響	56
6-1	緒言	56
6-2	実験方法	57
6-3	実験結果	57
6-4	結言	59
6-5	第6章の参考文献	59
第7章	シリカエアロゲルの表面修飾	67
7-1	緒言	67
7-2	実験方法	67
7-3	実験結果	69
7-4	結言	71
7-5	第7章参考文献	72
第8章	総括	82
	研究論文目録	83
	謝辞	85

第1章 序説

1-1 緒言

本論文においては、超低密度多孔質体シリカエアロゲルについて、まず透明断熱材料としての応用を考え、その作製方法、各種特性評価法について基礎的な部分から研究を行った。そして機能性材料としての応用の拡大を目指し、骨格構造の制御並びに表面修飾について研究を行った。これらの内容について記述している。

第1章においては、エアロゲルの全般的な解説、研究開発の歴史と現況、そして本論文の目的と内容のまとめを記述した。

第2章においては、シリカエアロゲル作製のためのウェットゲル作製条件、超臨界乾燥装置の設計と操作条件などエアロゲルの一般的な作製条件の開発について記述した。

第3章においては、超臨界乾燥条件が得られるシリカエアロゲルの骨格構造に及ぼす影響の検討とともに、その構造の評価に用いた中性子小角散乱などの構造解析法について詳細に記述した。

第4章においては、シリカエアロゲルの透明断熱材としての応用に関連して、エアロゲル試料用の精密熱伝導測定装置の性能評価、また同装置等を用いた断熱材料中の熱移動の解析について記述した。

第5章においては、シリカエアロゲルの抗折強度について、実験法および結果を記述した。

第6章においては、エアロゲルの骨格構造の制御を目指し、ゲル化反応における添加物の添加が得られるエアロゲルの構造に及ぼす影響について記述した。

第7章においては、機能性材料としてのエアロゲルの用途拡大を目指し、チタニアを表面被覆したシリカエアロゲルを作製した。その作製条件などについて記述した。

第8章で本論文についての総括を行った。

1-2 エアロゲル概説¹⁻³⁾

多孔質体を作製する方法の一つとして、ウェットゲル（ゼリー）として固体のネットワークをまず構築し、その後ネットワーク内の液相を除去する方法がある。このウェットゲルの乾燥を通常の方法で行うと、乾燥時の界面張力による毛管力により、ゲルは大きく収縮してしまう。こうして得られたゲルをキセロゲルと呼ぶ。

一方、エアロゲルは、ウェットゲルを超臨界乾燥法によりほとんど収縮させずに乾燥させた多孔質体として定義される。超臨界乾燥はオートクレーブ中にウェットゲルを置いてウェットゲルの液相であるアルコール等の液体でオートクレーブを満たし、加熱・加圧して液体を超臨界状態にしてから除去するもので、気液界面が乾燥中に生じないため界面張力が働かず、理論上は収縮なしにゲルが乾燥される方法である。

エアロゲルの構造は当然、乾燥前のウェットゲルにおける固相の骨格構造に左右されるが、エアロゲル独自の特徴として一般に挙げられていることは、以下のようなものである。

(1) 超低密度

エアロゲルでは、気孔率95%以上、極端には99%以上の多孔質体が作製できる。これにより密度としては 0.1g/cm^3 以下、極端には 0.01g/cm^3 以下のものが得られる。

(2) 透明

エアロゲルでは、骨格をなす固相の径が数 nm、孔径も数 nm から数十 nm と可視光の波長より構造単位が小さい。このため光の散乱は Rayleigh 散乱によるものが短波長側で少しあるだけで、シリカのように物質自身の光吸収がない材料では、ほとんど透明である。

(3) 低屈折率・低反射率

前項でのべたように構造単位が光の波長より小さいため、エアロゲルは光学的には均質な媒体と見なすことができる。そして気孔率が大きいため、エアロゲルの屈折率は 1.01~1.1 程度とかなり小さくなる。このため、エアロゲルの表面での反射率も小さくなる。

(4) 高比表面積

密度やウェットゲル作製法にもよるが、エアロゲルは微細骨格構造のため比表面積は $1000\text{m}^2/\text{g}$ を超える。このため触媒あるいは触媒担体としての応用などが期待される。高比表面積のため、親水性表面のエアロゲルでは吸湿性が強い。

(5) 低熱伝導度

エアロゲルは気孔率が高く、かつ骨格構造や孔径が数十 nm と小さいので気相での熱伝導が自由静止気体よりも抑制され、熱伝導度が非常に小さくなる。

(6) その他

エアロゲルはヤング率が非常に小さいため、音速は数百 m/s と小さいと言われている。

エアロゲルの材質は、ウェットゲルが作製でき、その構造が超臨界乾燥時に変質や溶解などの変化を受けなければ、原理的には何でもできる。これまでに無機エアロゲルとしてシリカの他、アルミナ、チタニア、ジルコニア、またそれらなど金属酸化物の複合体のエアロゲルが、また有機エアロゲルとしてレゾルシノールホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂などのエアロゲルが報告されている。

なお、エアロゲルの実用化に関して最大の問題点の一つは、超臨界乾燥を用いることによる高コストと危険性である。このため、超臨界乾燥を用いずにエアロゲルと同等の構造をもつ低密度多孔質体を作製する研究が近年さかんに行われてきている。超臨界乾燥を使わずに乾燥させた多孔質体は、元々の定義からはキセロゲルと呼ぶべきであるが、エアロゲルに似た構造を得ているという意味で、こうして得られたものもエアロゲルと呼ぼうという動きもある。このため、文献では超臨界乾燥を用いずに得られたエアロゲル状構造の物質をキセロゲルと呼んでいるものと、エアロゲルと呼んでいるものが混在しているので

注意が必要である。

1-3 エアロゲル研究の歴史

エアロゲルは古く1931年にS.S. Kistlerによって開発された⁴⁾。彼は、ウェットゲル中の液相を例えば水からアルコールへなど違う種類に容易に自由に換えられ、かつその圧縮性等の機械的性質が余り変化しないことから、ウェットゲル内で構造維持に固体と液体の相互作用は関与していないと、それゆえ液体を気体に置き換えることが可能ではないかと考えた。しかし、自然乾燥時には生じる気液界面における表面張力・毛管力が強力な収縮力となり、ゲル構造を破壊してしまう。そこで、液体の臨界点以上の温度・圧力とし、気相/液相の区別を無くした状態(超臨界状態)としてから液相物質を除去することを試み、収縮を起こさせずに乾燥した多孔質体=エアロゲル=を得ることに成功した。彼はシリカの他、アルミナ、酸化タングステンなどの無機酸化物、セルロースなどの有機物についてのエアロゲルの作製を報告した⁵⁾。

Kistlerは最も一般的なシリカエアロゲルを作製する際に、水ガラスと塩酸からシリカウェットゲルを作製し、その液相をアルコールに置換してから超臨界乾燥を行っていた。このため、最初に得られるウェットゲルはアクアゲル(液相が水のゲル)であり、その中に含まれる塩素イオンの水洗浄による除去、それからアルコゲル(液相がアルコールのゲル)への液相置換が必要で、エアロゲル作製までに1週間程度の時間が必要であった。そこで、1968年にTeichnerらはケイ酸アルコキシド(ケイ酸メチル)を出発物質とし、アルコール(メタノール)で希釈後アンモニア水での加水分解によりシリカウェットゲルを作製する方法を開発した⁶⁾。この方法では、アルコゲルがウェットゲルとして得られるため、ウェットゲル作製後の液相置換が不要で(実際には乾燥時の収縮をほとんどなくするためには残留する水の除去のため純アルコールでの置換が必要)、エアロゲル作製の時間と手間が大幅に短縮された。

その後、シリカエアロゲルの透明性と低屈折率が着目されて、チェレンコフ検出器用低密度媒体としての開発が進められた⁷⁻¹¹⁾。空気、水、ガラスなどの媒質中を通る光の速度はその屈折率の逆数に比例するが、媒質中をその媒質中での光の速度より大きな速度で物質が通過すると光(チェレンコフ光)を発生する。チェレンコフ検出器はこのチェレンコフ光の検出により高エネルギー粒子の速度(エネルギー)等を測定するもので、広範囲の速度を精度よく測定するには、光の速度が異なる、従って屈折率の異なる媒質を各種用意する必要がある。高屈折率側は液体や固体などの、低屈折率側は気体の媒質が用意できるが、1.01から1.1程度の屈折率の媒質はエアロゲルが最も適していることが認識され、シリカエアロゲルの製造の研究が進んだ。チェレンコフ検出器の構築には大量のエアロゲル(例えば1700Lなど)が必要とされたので、17cm角で厚さ3cmなど比較的大型のモノリシックシリカエアロゲルの大量作製技術が開発された¹²⁾。

1980年代になると、太陽エネルギー利用技術、省エネルギー技術などにおいて、シリカ

エアロゲルの透明断熱材料への応用を目指して研究が始められた¹³⁾。光学的特性・伝熱特性・機械的特性などの精密な評価、特性向上のための作製法の検討などが行われ始めた。その中で超臨界媒体として二酸化炭素を用いる乾燥法が開発された¹⁴⁾。二酸化炭素は臨界温度が31°Cと低いので、100°C以下での超臨界乾燥が可能となった。これにより有機ポリマーのエアロゲル作製が試みられ、レゾルシノールホルムアルデヒド(RF)エアロゲル、メラミンエアロゲルが開発された^{15,16)}。また有機無機複合体エアロゲルの作製なども試みられ始めた。

1990年代にも、シリカエアロゲルを主力に、アルミナ、チタニア等各種金属酸化物の無機エアロゲル、RFエアロゲルの熱処理で得られるカーボンエアロゲルの研究が進められた¹⁷⁻¹⁹⁾。シリカエアロゲルに関しては、スペースシャトル用の断熱材や宇宙塵捕集材といった特殊用途には応用されたが、窓材としての透明断熱材など一般向けへの応用はなかなか進まなかった。そこで、超臨界乾燥が製造コスト高などエアロゲル応用を阻む主たる要因であるとの認識に立ち、超臨界乾燥法を用いずにエアロゲル状の低密度多孔質体を作製する研究も始められた^{20,21)}。

現在も引き続き、エアロゲルの構造や特性に関する基礎的研究、シリカ以外の各種エアロゲルの作製法の開発や特性評価、カーボンエアロゲルの研究、超臨界乾燥を用いないエアロゲル状材料の作製法や特性の研究、低誘電率材料等新しい応用先の開発などが精力的に行われている。

1-4 研究の目的と内容の概要

シリカエアロゲルの定義は、シリカウエットゲルをほとんど収縮なしに乾燥させた多孔質体ということだけである。このため、ウエットゲルの作製法によるゲル構造の違い、超臨界乾燥条件のちがいなどにより各種構造、特性を持つシリカエアロゲルを作製できると考えられるが、これらの点がまだ十分に検討されているとは言い難い。また、例えば透明断熱材料など一般的な用途への応用のためには、製造コストと機械的強度などが問題点として残されている。これらの問題の解決のため、まず、シリカエアロゲルの作製条件と特性との関係を基礎的に検討することを目的とした。研究開始当時は超臨界乾燥装置も市販では存在していなかったため、装置の開発と標準的なシリカエアロゲルの作製法の検討を行った。超臨界乾燥装置の標準的な運転方法とシリカエアロゲルの標準的な作製方法を確立後、作製法が得られるエアロゲルの特性に及ぼす影響を評価した。

エアロゲルの評価方法は、紫外可視分光計や赤外・ラマン分光計による光学的評価、窒素吸着法やヘリウムピクノメトリーによる多孔質構造評価、中性子小角散乱や電子顕微鏡観察による構造評価、中性子(広角)散乱による原子間結合評価、熱重量分析や熱伝導度測定による熱特性評価、曲げ強度などの機械的特性評価など多岐にわたったが、エアロゲルは特異な特性を持つため、特に熱伝導度の測定には新たな装置の開発(導入)が必要であった。また、機械的特性評価も、通常材料とはかなり異なった強度のため、測定法に

工夫が必要となった。これらの評価法の開発も本研究の目的である。

これらの評価法を用いて各種作製条件の影響の検討を行い、基礎的な知見もかなり集積された。しかしながら、透明断熱材としての実用化にはまだ至っていない。そこで問題点の一つである製造コストをクリアーする1方法として、超臨界乾燥を用いずに自然乾燥でエアロゲル並構造の多孔質体を得ることを目標に、シリコンアルコキシドからのウェットゲル生成時に添加物を加えることによりゲル構造を制御し、構造強化並びに自然乾燥時の収縮減少を図ることを検討した。

また、シリカエアロゲルの応用先を、透明断熱材というかさを必要とするものから例えば触媒など機能性を加えて広げ、コストや強度が大きな問題とならないような応用先を開拓することを目標として、まずチタニアを被覆した透明なシリカエアロゲルを作製することをも目的の一つとした。文献によればチタニア単独のエアロゲルも作製されてはいるが、ウェットゲル作製の困難さなどから、チタニアエアロゲルの作製は難しく、構造制御などはまだ先の研究課題と考えられる。これに対し、シリカのウェットゲル・エアロゲルは作製が比較的容易で、さらに構造制御についても蓄積が多数あるので、表面がチタニアである各種構造のエアロゲルが容易に作製され、各種特性が得られることが期待される。また、ジルコニア等その他の金属酸化物を被覆したエアロゲルへの展開も期待される。

1-5 第1章参考文献

- 1) J.Fricke, *J.Sci.Am.*, **1988**, 92 (1988).
- 2) H.D.Gesser and P.C.Goswami, *Chem.Rev.*, **89**(4), 765 (1989).
- 3) 田尻耕治、*化学工業*, **47**(4), 288 (1996).
- 4) S.S.Kistler, *Nature*, **127**, 741 (1931).
- 5) S.S.Kistler, *J.Phys.Chem.*, **36**, 52 (1932).
- 6) G.A.Nicolaon and S.J.Teichner, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, **1968**(5), 1906 (1968).
- 7) A.Linney and B.Peters, *Nucl. Instr. and Meth.*, **100**, 545 (1972).
- 8) M.Cantin, et al., *Nucl. Instr. and Meth.*, **118**, 177 (1974).
- 9) M.Bourdinaud, J.B.Cheze and J.C.Thevenin, *Nucl. Instr. and Meth.*, **136**, 99 (1976).
- 10) M.Benot, et al., *Nucl. Instr. and Meth.*, **154**, 253 (1978).
- 11) H.Burkhardt, et al., *Nucl. Instr. and Meth.*, **184**, 319 (1981).
- 12) G.Poelz and R.Riethmüller, *Nucl. Instr. and Meth.*, **195**, 491 (1982).
- 13) M.Rubin and C.M.Lampert, *Solar Energy Mater.*, **7**, 393 (1983).
- 14) P.H.Tewari, A.J.Hunt and K.D.Lofftus, *Mater. Lett.*, **3**, 363 (1985).
- 15) R.W.Pekala, *J.Mater.Sci.*, **24**, 3221 (1989).
- 16) R.W.Pekala, et al., *J.Non-Cryst.Solids*, **145**, 90 (1992).
- 17) T.Heinrich, et al., *J.Non-Cryst.Solids*, **145**, 55 (1992).
- 18) A.Lecomte, et al., *J.Non-Cryst.Solids*, **225**, 120 (1998).

- 19) R.A.Pekala, et al., *J.Non-Cyst.Solids*, **225**, 74 (1998).
- 20) S.S.Prakash, C.J.Brinker, et al., *Nature*, **5374**, 439 (1995).
- 21) M.A.Einersrud and S.Hæreid, スウェーデン特許 PTC/NO/92/00096.

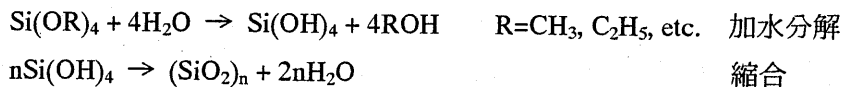
第2章 シリカエアロゲルの作製条件の検討

2-1 緒言

シリカエアロゲルは一般的に次のような手順で作製される¹⁾。

(1) シリコンアルコキシドの加水分解、縮合によるシリカウエットゲルの作製。

シリコンアルコキシド(通常ケイ酸メチル、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、あるいはケイ酸エチル、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)を適量のアルコールで希釈し、水及び触媒を加えて加水分解を起こさせると加水分解で生じるケイ酸が自発的に縮合反応を起こし、シリカウエットゲルを生成する。これを化学反応式で表すと、



で代表的に表される。但し、実際には加水分解反応と縮合反応とは並行して起こり、部分加水分解したアルコキシドの縮合反応なども起こる。

(2) シリカウエットゲルの液相置換並びにエージング。

超臨界乾燥処理のため、ウエットゲル液相中に残る水、触媒などを除去し液相を純粋なアルコール等超臨界乾燥媒体とするため液相の置換を行う。また、生成したウエットゲルの骨格構造を強化するため、エージングを行う。通常この操作は同時に行われる(液相置換操作がエージング期間も兼ねる)。

(3) 超臨界乾燥。

オートクレーブ内にウエットゲルを置き、ウエットゲル液相(超臨界媒体となる)でオートクレーブを満たす。気液両相が同時にオートクレーブ中に存在することがないように、液相の臨界圧力以上の圧力下で温度を上昇させ液相の臨界温度以上にする。この段階で液相物質は超臨界流体となる。次に温度を臨界温度以上に保ったまま液相物質の放出を開始し、圧力を下げる。圧力を大気圧まで下げ液相物質がすべて除去されたら温度を室温まで下げ、得られたエアロゲルを取り出す。

シリカエアロゲルの研究を始めるに当たって、エアロゲル作製の一般的な情報、特に超臨界乾燥に関するものはこれだけで、市販の装置も操作法に関するノウハウも得られなかった。そこで、まず標準的なシリカエアロゲルの作製技術を確立する目的で、以下の予備的実験を行った。

2-2 シリカウエットゲル作製条件の検討

シリカウエットゲルは通常ケイ酸メチル(TMOS、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$)あるいはケイ酸エチル(TEOS、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)をシリカ原料として作製される。TEOSの方が毒性がないため、

まずTEOSを出発原料とするシリカウエットゲル作製の検討を行った。

TEOSをエタノールで希釈し、水及び触媒を加えてゲル化を行わせるが、まず触媒なしでTEOS、エタノール、水を混合したが数日後でもゲル化反応は起こらず、溶液に変化はないため実用上は触媒が必要なことが分かった。次いで酸性触媒として0.1N塩酸を用いてゲル化反応を起こさせると、TEOS 1モルに対しエタノール4モル以下という比較的高濃度ではゲル化反応が進行し、かなり透明なウエットゲルが得られた。但しこのゲルはエタノールでかなり洗浄（エタノール中に漬けて10回以上のエタノール交換）しても、塩素イオンの溶出が続き、溶出が続いている状態のウエットゲルを用いてエタノール超臨界乾燥を行ったところ恐らく塩素イオンによると思われるオートクレーブ壁や内部金網の腐食が認められたので酸性触媒の使用はやめた。塩基性触媒としてアンモニア水を単独に使用した場合は、ゲル化は起こらず加水分解によってシリカの沈殿が生じたが、フッ素イオンの共存でゲル化が促進されるとの文献情報²⁾に基づき、アンモニアとともにフッ化アンモニウムを触媒として用いることによりウエットゲルが生成した。

触媒濃度がゲル化に及ぼす影響を調べるため、TEOS：エタノール：水のモル比を1：16.5：6に固定し、アンモニア及びフッ化アンモニウムの濃度を変えてゲル化時間を測定した。ゲル化時間は水と触媒をTEOSエタノール溶液に混合して反応を開始させてからビーカーを傾けても液が流れなくなるまでの時間とした。図2-1に結果を示す。フッ化アンモニウムの濃度が高いとアンモニアの濃度に余り影響されずにゲル化が完了するが、濃度が低いとゲル化時間はアンモニア濃度に大きく依存することが分かる。但しこの実験の範囲ではフッ化アンモニウム濃度が高いほどウエットゲルは白濁度が高くなった。従って透明なエアロゲルを得るためには、フッ化アンモニウムの濃度はできる限り低くする方がよいことが分かった。

加水分解に用いる水の量の影響を調べる実験も行った。TEOS：エタノールのモル比及び触媒量は適当な一定条件各種において、水の量を変化させた。TEOS 1モルに対し水2モルでは溶液は粘濁なものへ変化するもののゲル化は起こらなかった。水8モル以上ではゲル化時間が非常に長くなるかゲル化が起こらなかった。水4モルと6モルの場合に適当なウエットゲルが得られたが、それを超臨界乾燥してエアロゲルを得た際、水を6モルとしたゲルのほうがひび割れが希であった。従ってTEOS 1モルに対して水6モルという比率を作製の標準条件とした。

このような検討を完了したころ、TMOSがTEOSとそう変わらない値段で簡単に入手できる（コルコート社製、メチルシリケート39）ことがわかり、早速ゲル化実験を行った。TMOSはTEOSと異なり、アンモニア触媒だけで容易にゲル化し、ゲルの透明度もTEOSからのものよりよいことが分かった。アンモニア濃度もTMOSのアルコール希釈率が10倍（モル比）以上なら水として0.1Nのアンモニア水を用い、それより低（従ってTMOS濃度が高い）ければ0.02Nのアンモニア水を用いれば数十分～2時間程度とい

う適切な時間でゲル化することが分かった。水の量の影響はTEOSの場合と同様であったのでTMOS 1モルに対し水 6モルを標準とした。

そこで、以後の研究ではTMOSを主に適切にシリコンアルコキシドを使い分けていくことにした。

2-3 超臨界乾燥装置の開発

超臨界乾燥装置としてまず図2-2に示すものを試作した。高压容器本体は内容積約 200cm^3 、内径約5cm、深さ約10cm、耐圧150atm(15.2MPa)、耐熱温度 300°C である。高压部の加熱は本体外部に巻いた電気ヒーターにより行う外熱式である。熱電対が高压容器中央部及び電気ヒーター部に設置され、高压容器内部温度とヒーター温度が測定され温度制御に使用される。この装置はアルコール超臨界乾燥と二酸化炭素超臨界乾燥の両方が可能なように設計された。アルコール超臨界乾燥の場合には高压容器内に試料を入れてからアルコールで容器内をほぼ満たし、窒素ガスを高压容器内にフラッシュして容器内の空気を置換してからポンプにてアルコールを高压容器内に送り込み、容器内を加圧する。適当な圧力になったらポンプからのバルブを閉めて加熱を開始する。温度上昇にともない内部圧力が上昇するが、臨界圧力以上の適当な圧力（例えばエタノール [臨界圧力 6.137MPa] では8MPa程度）を保つよう、圧力が上がりすぎたらオーバーフロー出口のバルブを少し開いて内部液体を流出させる。内部温度が臨界温度をある程度超えた温度（例えばエタノール [臨界温度 241°C] では 250°C 程度）に達したら、減圧弁、メータリングバルブを通して超臨界流体となったエタノールなどの媒体をゆっくりと放出させ、凝縮器（図中ではエタノール回収器と記述）を通して液体として回収する。放出により高压容器内が大気圧に下がったら窒素ガスをフラッシュして残りの媒体気体を追い出した後、温度をゆっくりと室温まで下げて、エアゲルを取り出す。二酸化炭素超臨界乾燥の場合は、液相をアセトンあるいはエタノールとしたウェットゲル試料を高压容器内に入れて液相物質で高压容器内をほぼ満たし、ポンプで液体二酸化炭素を送り込んで液相の液体二酸化炭素への置換を開始する。高压容器内に気相二酸化炭素ができないように二酸化炭素の臨界圧力（7.375MPa）以上の圧力を保ちつつ、減圧弁、メータリングバルブを通して高压容器内部の液体を流出させる。流出するアセトン等の液体は流出ガス採取装置などで取り、二酸化炭素はできるだけ回収、再利用する。流出する流体が二酸化炭素のみになったら置換は終了で、ポンプを止め、ポンプからのバルブを閉める。そしてヒーターでの加熱を開始し、アルコールの場合と同様に超臨界乾燥を行う。但し、二酸化炭素の臨界温度は 31°C のため、加熱温度は 80°C 程度である。

このような試作方針の元、試運転を行った。まず、ヒーターでの加熱時のヒーター温度と内部温度の差を調べたところ、 $100^\circ\text{C}/\text{hr}$ という速い昇温速度でも温度差は 20°C 程度しかつかないことがわかった。また、高压容器内を有効に使うため高压容器内の熱電対をとりはずしてメクラ蓋で穴を塞ぎ、高压容器蓋中央に残る熱電対差し込み用の穴に新たに熱電

対を差し込んで、前の実験と同条件で昇温を行ったところ、高圧容器蓋中央の穴で得た温度は高圧容器内の温度（熱電対を高圧容器中央付近まで差し込んで得た温度）よりは低かったが、その差は5℃以内であった。このため、以後の実験では高圧容器蓋中央部で温度を測定し、その温度が臨界温度を超えたら高圧容器内部は臨界状態になっているものとみなすことにした。

当初の設計では何かの原因で圧力が耐圧限度を超えた際に安全弁により自動的に圧力が下げられるのみで、あとの圧力調整等は手で弁の開け閉めをするようになっていた。後の乾燥条件の検討で述べる高圧容器内での試料の設置法などの検討のため超臨界乾燥装置の使用を重ねるうち、減圧弁は特にアルコール超臨界乾燥の際の高温での使用に問題があり、なくても不便はないこと（ただしメータリングバルブだけでは完全閉鎖に問題があり普通のストップバルブが代わりに必要）、メータリングバルブを出た時点でアルコールは常温付近の液体となるため回収器は不要なこと、アルコール乾燥の場合は高圧容器に試料を入れた際にアルコールを容器内ほぼ一杯に満たしておけば温度上昇に伴い内部圧力は臨界圧以上に十分上昇するのでポンプでアルコールを加圧して送り込む必要はないこと等がわかった。二酸化炭素超臨界乾燥操作では二酸化炭素回収容器は液相の分離が難しく實際上役に立たないことがわかった。

この高圧容器では直径4 cm程度のエアロゲル試料しかできず、断熱性評価などには試料の大きさが不足であった。このため、内容積約1 L、内径約10.5cm、深さ約10cmの大型高圧容器を増設した。この容器も耐圧150atm(15.2MPa)、耐熱温度300℃である。上述の問題点を解決するため、最終的に図2-3の構成となった。ある圧力以上で弁が開いて内部を一定圧に保ちその圧力は任意に設定できる定圧弁（パーツとしては安全弁と同じ）の追加、送液ポンプに液体二酸化炭素用差圧弁を設けたリターン回路を追加、二酸化炭素用のメータリングバルブの追加、前述の不要なパーツの削除などが主な変更点である。

アルコール超臨界乾燥の場合には、高圧容器内に試料を入れてアルコールでほぼ満たして蓋をし、定圧弁の動作圧力をアルコールの臨界圧力+0.1MPa程度にして加熱を開始する。温度上昇に伴い内部圧力は上昇するが定圧弁の働きで圧力は昇温中一定に保たれる。臨界温度以上まで昇温したらメータリングバルブより媒体を流出させてアルコールを除去する。二酸化炭素超臨界乾燥の場合には、高圧容器内に試料を入れてアルコールなどの試料の液相物質でほぼ満たして蓋を閉め、送液ポンプで液体二酸化炭素を高圧容器内に加圧しつつ送り込む。差圧弁のはたらきで高圧容器内の圧力が差圧弁での設定圧力（通常9MPa程度に設定）以上になると差圧弁が開いてポンプで送られる液体二酸化炭素はリターンされ、ポンプが動きつばなしでも高圧容器内の圧力は設定圧力に維持される。そのようにしつつ二酸化炭素用メータリングバルブから液相を排出させ、液相を二酸化炭素に置換する。置換が終了したらアルコール超臨界乾燥の場合と同様に加熱を開始し、二酸化炭素が超臨界状態に達してからメータリングバルブを通して二酸化炭素を除去する。これらの改良により、操作者がこまめに調整する必要があるのは超臨界媒体排出時のメータリングバルブだけにな

り、操作が格段に楽になった。

2-4 超臨界乾燥条件の検討

実験を開始して最初に考える必要があったのは、柔らかくて壊れやすいウェットゲルをどのようにして高圧容器内に保持するかということであった。最初はガラス製あるいは金属製のビーカーのようなものに入れて高圧容器内に置いていたが、得られるエアロゲルはひび割れや破損が多かった。ビーカーのような容器では液相物質＝超臨界乾燥媒体の逃げ口が試料上面の一面だけであるためと考え、底を網とした容器を鋼製及びテフロン製で作製したが、テフロン製はアルコール超臨界条件で変形を起し、鋼製のものは比較的うまくエアロゲルが作製できたが試料を複数個同一の容器に入れると乾燥時にくっついてしまう欠点があった。様々な試行錯誤の結果、ステンレス製の金網でできたかご(高さ1~2 cm、直径は高圧容器内径より若干小さい大きさ)を用意してその中に試料を1つずつ入れ、高圧容器内にかごを積み重ねることで複数個の試料を同時にうまく乾燥できるようになった。この方法ではウェットゲルの液相置換やエージングの際にもウェットゲルを金網かごと取り扱いが可能で、処理操作が非常に楽になった。

超臨界乾燥実験を始めてみると、アルコール超臨界乾燥で得られるエアロゲルのうち高圧容器最上部に置いたものの上面にしずくが垂れたような汚れと傷ができることが多いことがわかった。検討の結果、超臨界乾燥装置は高圧容器本体周囲しかヒーターで加熱しないため、高圧容器蓋から接続されている配管部は加熱時も比較的低温のままでアルコールが液体状態のまま残り、アルコールを排出して内部を大気圧まで下げる間に、しずくとして乾燥した試料上に滴下するためであることがわかった。そこでステンレス板でふたを作り、高圧容器内で最上部に置くかごの上に置いて乾燥を行うようにしたところ、しずくが落ちてふたの部分で蒸発して排出されるため、最上部の試料まできれいに作製できるようになった。なお、このふたは高圧容器内の流体の流れを妨げることをしないよう、配管の口の無い中央には穴をあけ、高圧容器側壁とは数 mm のすきまができる大きさとなっている。

アルコール超臨界乾燥における温度と圧力のパターンは各種を試みたが、あまり速い昇温あるいは速いアルコールの排出すなわち圧力の降下は、エアロゲルにひび割れを生じさせることがわかった。そのため昇温から取り出しまでどのように急いでも1日の作業時間内(最大十数時間)内に終わらせることはできないことが分かったので、24時間で取り出し可能なパターン(図2-4参照)を標準とした。

二酸化炭素超臨界乾燥の場合には、高圧容器内の試料ゲル液相の液体二酸化炭素の置換(特にウェットゲル網目構造内の液相)に時間がかかり、連続的に液体二酸化炭素を送り込んでウェットゲル周囲の液体は2時間程度で二酸化炭素に置換できるものの、ゲル内部の液相の完全な置換には1日程度かかることがわかった。そのため、ウェットゲル試料を高圧容器内に設置してまず2時間程度の二酸化炭素送液によりゲル周囲の液相をほとんど

完全に二酸化炭素に置換した後、6時間から半日放置してゲル内部の液相を拡散置換させた後再び二酸化炭素を1～2時間送液して二酸化炭素への置換を進めるという操作を繰り返した。この繰り返しが1回では置換が不十分で超臨界乾燥操作でゲルが収縮してしまうことがわかったので、繰り返しは2回を標準とした。二酸化炭素での超臨界乾燥の温度、圧力パターンを図2-5に示した。

2-5 結言

これらの機器システムや操作法の検討によって、標準的なエアロゲル作製法が確立された。

まず、シリカウエットゲルの作製がTMOSあるいはTEOSとメタノールあるいはエタノールが適当な比率で混合され、シリコンアルコキシド1モルに対して水6モルの割合で触媒を適当な濃度含んだ水溶液が加えられる。混合溶液は型中に流し込まれてゲル化する。ゲルは1日放置後金網中に取り出され、超臨界媒体となるアルコール、あるいは二酸化炭素超臨界乾燥を行う場合はエタノールかアセトン中に漬けられる。半日～1日に一度アルコール等を取り替えることを2回以上繰り返してウエットゲル中の液相を純粋なものにした後、ゲルは高压容器中に入れられ、液相物質で満たされて蓋をされる。アルコール超臨界乾燥の場合には図2-4に示されるパターンで超臨界乾燥が行われ、エアロゲルが作製される。二酸化炭素超臨界乾燥の場合は、炭酸ガス用のメータリングバルブから見た目にアルコール等の液相物質が出なくなるまで二酸化炭素を9MPa以上の圧力を保ちつつ送液し(通常2時間程度)、その後6時間から半日放置してから再び二酸化炭素を1～1.5時間送液するという操作を2回繰り返してから図2-5に示すパターンで超臨界乾燥を行う。

これらの作製法を用いることにより、ほぼ間違いなくひび割れのないきれいなエアロゲル試料が得られるようになった。

2-6 第2章参考文献

- 1) C.J.Brinker and G.W.Scherer, "Sol-Gel Science", Academic Press, 1990.
- 2) P.H.Tewari, A.J.Hunt and K.D.Lofftus, in "Aerogels", ed. by J.Fricke, Springer-Verlag 1986, p.31.

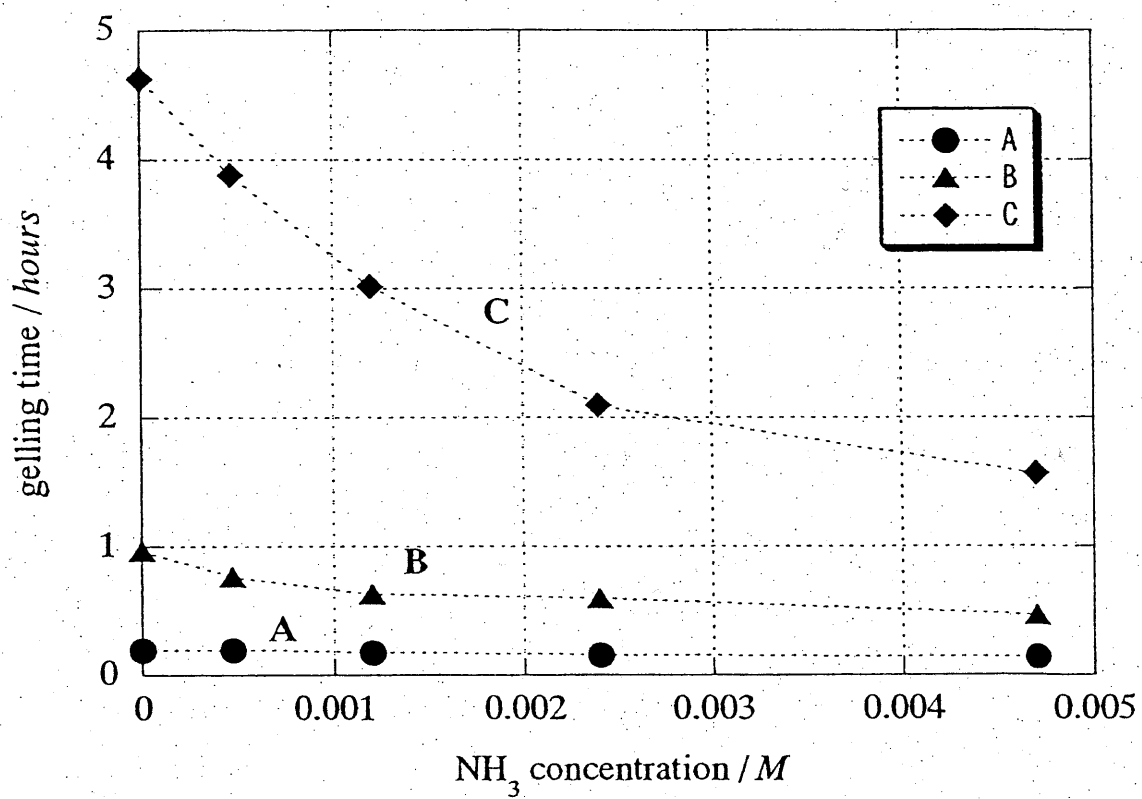


図2-1 TEOSのゲル化時間に及ぼす触媒濃度の影響

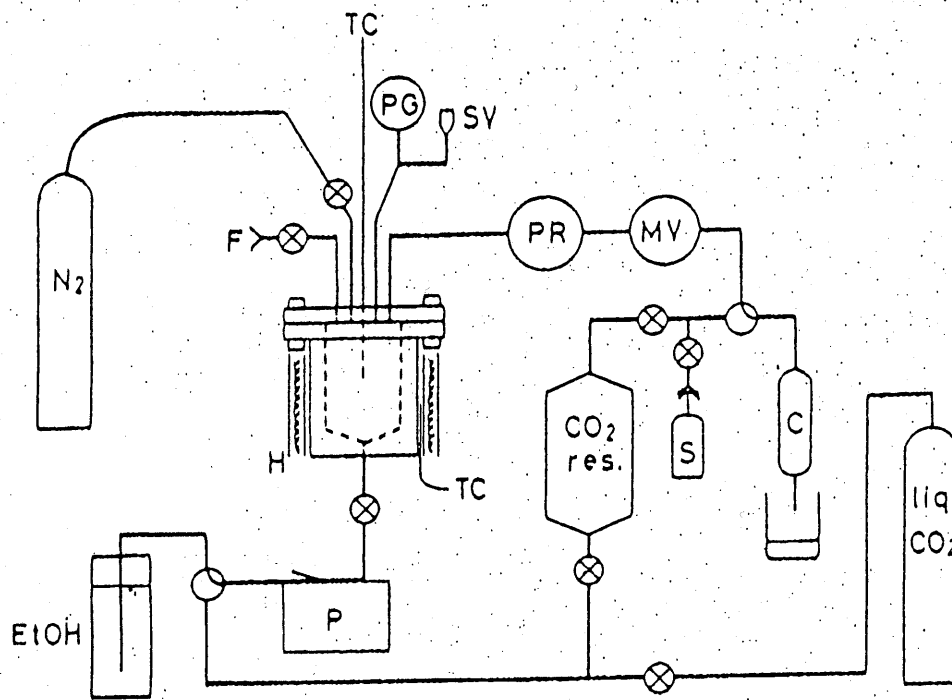
TEOS:EtOH:H₂O=1:16.5:6(モル比)

NH₄F濃度 A=4.7×10⁻³M

B=2.4×10⁻³M

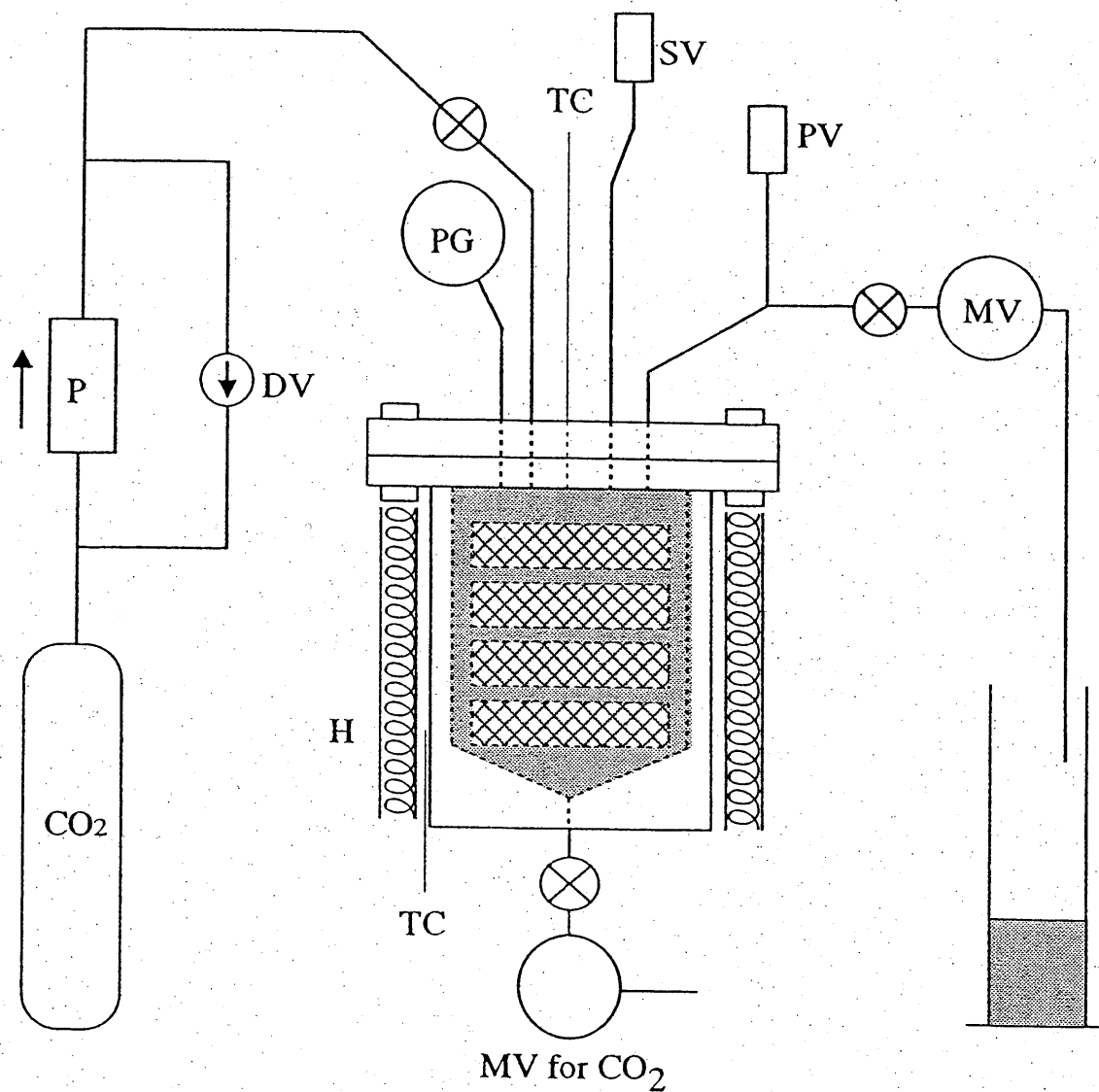
C=1.2×10⁻³M

温度:室温(18°C)



- P: 高圧ポンプ、 PG: 圧力計
 SV: 安全弁、 PR: 減圧弁
 MV: メータリングバルブ
 CO₂ res.: CO₂ 回収容器
 S: 流出ガス採取容器
 C: エタノール回収器
 F: オーバーフロー出口
 H: 電気ヒーター、 TC: 熱電対

図2-2 当初、設計・試作された超臨界乾燥装置のシステム模式図



- | | |
|----------------|------------|
| PG : 圧力計 | SV : 安全弁 |
| TC : 熱電対 | PV : 定圧弁 |
| ⊗ : バルブ | DV : 差圧弁 |
| MV : メータリングバルブ | H : 電気ヒーター |
| P : 高圧送液ポンプ | |

図 2-3 大型超臨界乾燥装置改良システム図

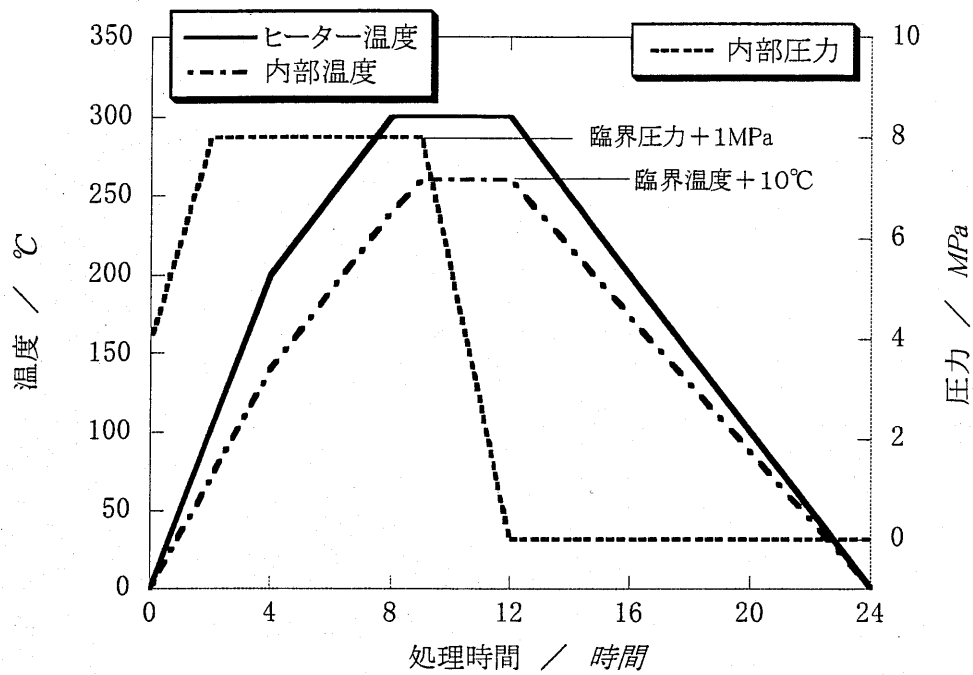


図 2-4 アルコール超臨界乾燥の温度、圧力パターン

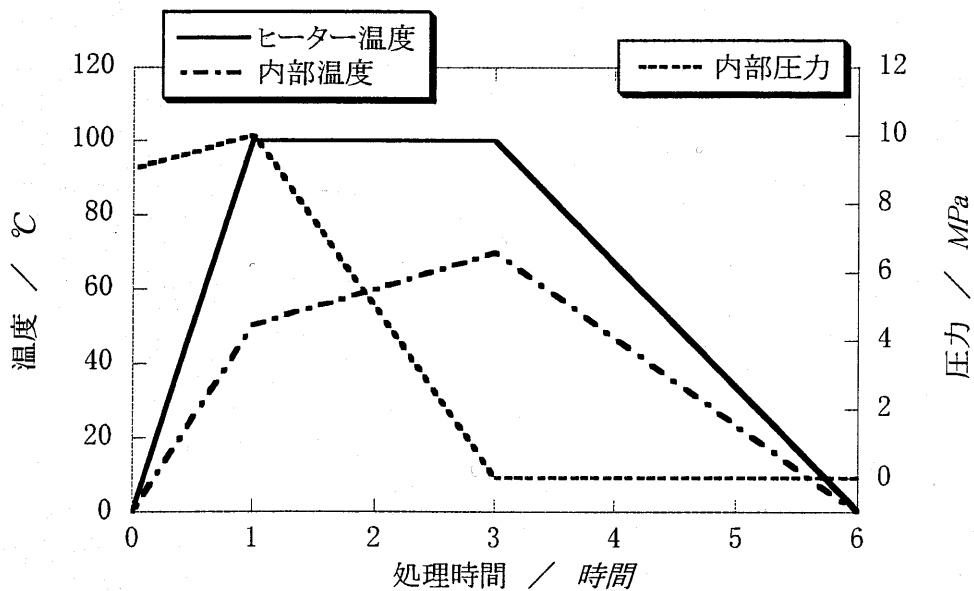


図 2-5 二酸化炭素超臨界乾燥の温度、圧力パターン

第3章 超臨界乾燥媒体がシリカエアロゲルの構造・特性に及ぼす

影響

3-1 緒言

エアロゲル作製に用いられる超臨界乾燥は、「ウェットゲルの液相物質を超臨界状態にしてから除去することで、乾燥時にゲル内部に気液界面を生じさせず、気液界面に生じる毛管力が乾燥時にはたらないようにして、ゲルの収縮を起こさせずに乾燥する方法である」と一般的に説明されてきた^{1,2)}。この説明からは、ゲルの骨格そのものが構造維持は行っており、液相すなわち超臨界媒体は超臨界乾燥処理を行う限りではゲル構造に影響を与えないと考えられてきたものと思われる。アルコール超臨界乾燥では疎水性のエアロゲルが³⁾、二酸化炭素超臨界乾燥では親水性のエアロゲルが⁴⁾得られることから、超臨界乾燥雰囲気骨格の表面状態を変化させることは知られていた。しかしながら、予備的な実験としてアルコールの種類を変えて超臨界乾燥を行ったところ、得られるシリカエアロゲルの見かけが少し変化していることが分かり、これは表面状態の変化のみで説明がつくのかどうか疑問であった。そこで、超臨界乾燥媒体の種類がシリカエアロゲルの構造およびそれに伴う性質に影響を与えるかどうかを調べるための実験を行った。

用いた超臨界媒体は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、二酸化炭素の4種類である。実験はTMOSをシリカ原料にして標準的な同一方法でシリカウェットゲルを作製した後、ウェットゲル液相を各超臨界乾燥媒体に置換してから超臨界乾燥を行い、得られたシリカエアロゲルの特性を評価、比較することで行った。二酸化炭素超臨界乾燥の場合は液相をエタノールとしてオートクレーブに入れ二酸化炭素超臨界乾燥を行った。この研究のために作製された各試料は、密度、収縮、光透過率、窒素吸着による多孔質構造評価、中性子小角散乱によるフラクタル構造及びクラスター構造の評価、及び中性子散乱による原子間結合構造などの評価を行った。

3-2 実験方法

3-2-1 試料作製方法

基本的な作製方法は前章で記述した標準的な方法である。シリカ原料として市販のTMOS (コロコート社製、メチルシリケート39) をそのまま用いた。TMOS 1モル当たり10モルないし20モルのメタノールを加えて溶液とし、それから0.1Nのアンモニア水を水の量として6モル加えて数分よく攪拌してから型に流し込み、室温で静置してゲル化させた。型は内径85mmのPMP (ポリメチルペンテン) シャーレ、テフロンあるいはポリプロピレン製の円板状及び棒状の型で、これにより直径85mm×厚さ10mm程度の円板型試料 (光学的測定及び密度、収縮率測定用)、直径40mm×厚さ10mm程度の円板型試料 (光

学的測定及び吸着等多孔質構造測定用)、10mm×8mm×80mmの棒状試料(機械的強度測定用)、および直径20mm程度×厚さ4mm程度の円板状試料(中性子散乱用)を作製した。なお、この寸法は型の寸法であり、ウェットゲルエージング中の膨潤あるいは収縮、および超臨界乾燥時の収縮によって、エアロゲル試料となった場合には若干寸法は異なっている。ゲル化後1日放置してエージングした同一ロットのウェットゲルについて、メタノール、エタノール、イソプロパノールを超臨界乾燥媒体とする試料はそれぞれのアルコールにウェットゲル液相を置換した。二酸化炭素を超臨界乾燥媒体とする試料については、液相をまずエタノールに置換した。この置換も前章に記したとおり、目的液体に漬けて半日以上静置してから液相を新しいものに交換という操作を3回繰り返すことによって行った。超臨界操作も前章に記した方法で行った。表3-1にそれぞれの媒体の臨界温度と臨界圧力を示す。アルコール超臨界乾燥では、内部圧力を表の臨界圧力を約1MPaを超えた値に維持し、内部温度が臨界圧力を10°C以上超えた時点で超臨界流体の除去を開始する方法をとった。二酸化炭素超臨界乾燥は前章の記述と全く同じ方法であった。

得られたエアロゲル試料の一部は熱処理を行った。熱処理は空气中雰囲気中で300~500°Cの所定温度に2時間維持することにより行った。

3-2-2 試料評価方法

エアロゲル試料の重量を化学天秤で、寸法をノギスで測定し、これらの値からかさ密度および収縮を計算で求めた。

光透過スペクトルは250-2500nmの波長範囲で日立U-3400紫外可視分光計を用い、直径約40mm、厚さ約10mm(厚さは正確に測定)の円板型試料を用いて測定を行った。試料は積分球の入り口直前に置いて半球透過率を測定した。また、エアロゲルは低屈折率のため表面反射がほとんど無視できるので、測定値は各波長について $\ln(T_{10}) = \ln(T) \times 10/t$ の式により10mm厚の値に補正して使用した(T_{10} :10mm厚での透過率。 T :測定された試料の透過率。 t :試料厚さ(mm))。地上における太陽光エネルギーの透過割合を示す太陽光透過率は、測定されたスペクトルを用い代表20波長の透過率から計算するASHRAE法により求めた。

比表面積と孔径分布はめのう乳鉢にて軽く粉碎した粉末約0.1gを試料としてCarlo Erba Sorptomatic Model 1900を用いて窒素吸着脱離法により求めた。骨格密度はヘリウムピクノメトリー(島津-Micromeritics Autopycnometer Model 132)法により測定した。熱重量分析と示差走査型熱量分析(TG-DSC)は島津TA-50熱分析装置を用いた。中性子小角散乱(SANS)は日本原子力研究所のJRR-3M原子炉のガイドホールに設置された東京大学物性研究所の装置(SANS-U)を用いた⁹⁾。中性子全散乱は高エネルギー物理学研究所(現高エネルギー加速器研究機構)の中性子利用施設に設置の、高強度全散乱分光器(HIT)を用いて測定を行った。抗折強度は島津オートグラフAG-25TCを用いて行ったが、測定法等の詳細は第5章で記述する。また熱伝導率は直径約80mm厚さ約10mmの円板状試料を用い、英弘精機製オートラムダ熱伝導率測定装置を用いて測定した。

3-3 実験結果

TMOS 1モルに対し10モルのメタノールで希釈した高密度のエアロゲル(図3-1と2でHと記述)と20モルのメタノールで希釈した低密度のエアロゲル(Lと記述)を用意した。超臨界乾燥装置から取り出したままの熱処理前の試料とそれを500°Cで熱処理した試料のかさ密度を図3-1に、熱処理による重量と体積の変化を図3-2に示す。なおこの測定はPMPシャーレを型として用いた直径約85mm厚さ約10mmの試料を用いた。図3-1に示されるように、得られるエアロゲルの密度は熱処理前、熱処理後の試料とも超臨界乾燥媒体により異なり、メタノールを媒体とするものが最も低密度のものが得られることがわかる。収縮は超臨界乾燥と熱処理の両方で起こるが、図3-2で示されるようにイソプロパノールで最大の収縮が起き、エタノール、メタノールの順である。HとLでは高密度のHのほうが収縮は少ない。熱処理においては重量減少も同時に起こる。重量減少の順序もイソプロパノール>エタノール>メタノールの順である。

図3-3にTG-DSC分析の結果を示す。アルコール超臨界乾燥を行ったシリカエアロゲルは200°Cから270°Cの間に発熱反応を起こして急速に重量が減少する。これはエアロゲル表面に結合している有機基が酸化除去されるため、超臨界乾燥媒体の種類によって結合有機基がメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基と違うために、発熱反応の起こる温度も異なる。この反応による重量減少は上述と同様イソプロパノール>エタノール>メタノールの順で、有機基の質量と重量減少量がおおよそ比例していることから、シリカ単位量あたり大体同じ数の有機基が表面に存在していると言える。熱処理前のエアロゲルの密度がイソプロパノール乾燥のものが高い原因の一つは、質量の大きな有機基が表面に存在しているためと言える。

図3-4に熱処理前のエアロゲルの光透過スペクトルを、図3-5に熱処理後の光透過スペクトルを示す。二酸化炭素乾燥以外のエアロゲルについて、熱処理前のスペクトルの1200nmより長波長側の吸収ピークはエアロゲル表面を覆っている有機基によるもので、熱処理により有機基は除去されるのでいずれのスペクトルも二酸化炭素超臨界乾燥したエアロゲルのものに近づく。なお、熱処理後の試料の鋭いピークは吸着水及びシラノール基によるものである。

ところで、これらのスペクトルの可視光領域、特に短波長側の透過率を見ると、超臨界乾燥媒体の種類によって、熱処理前、熱処理後の試料とも明らかな差が認められる。そして、特に600nm付近より短い波長では短波長側へ向かってなだらかな減少を示している。シリカ自体は吸収バンドを可視光領域に持たないため、この減少は光散乱によるものと考えられる。そこでRayleigh-Debyeの散乱理論⁹⁾の一次近似として、散乱体の大きさが波長よりもずっと小さければ、散乱光強度、 I_s 、は λ を波長として $1/\lambda^4$ に比例する。シリカエアロゲルの場合には屈折率が1に極めて近い($n=1.02-1.03$)ので表面反射は無視でき、また散乱はほとんど等方的であると仮定できる。これらの仮定の下で、我々は半球透過率、 T_h 、

と直達透過率、 T_s 、から I_t を次式を用いて見積もった。

$$I_t = 2 \times (T_t - T_s)$$

得られる I_t の値は短波長領域を除いては $1/\lambda^4$ に比例し、それから $I_t = \alpha(1/\lambda^4)$ の比例定数 α が各試料について求められる。これらの値を用いた半球透過率の計算値の例を図 3-6 に示す。測定されたスペクトルと計算されたものとのみごとな一致から、可視光領域の透過率の減少はこの機構で起こっていることが示唆される。試料の厚さはほぼ同じなので、試料間の α 値の比は試料の特性としての散乱因子の比を意味する。図 3-7 に測定した試料の散乱因子を示す。熱処理によって、全試料の散乱因子は減少する。熱処理温度の違いによる差は比較的小さい。超臨界乾燥媒体の種類による影響のほうが目立って大きく、この差は熱処理後も保持される。イソプロパノールで超臨界乾燥されたシリカエアロゲルは最小の散乱因子を示す。光散乱は材料の成分や構造の影響を受ける。しかし熱処理されたエアロゲルはシリカのみからなるはずで成分の違いはないはずである。従って熱処理後の試料における散乱因子の差異は、異なった超臨界媒体を用いて作製された試料の間に構造の差があることを意味している。

図 3-8 にエアロゲルの比表面積と太陽光透過率 (1cm 厚) の測定値を示す。比表面積は熱処理によって多少増加した。太陽光透過率は前述の散乱因子の差のため、特に熱処理後のイソプロパノール乾燥エアロゲル試料で 96% という高い値を示した。図 3-9 と 3-10 にメタノール乾燥及びイソプロパノール乾燥の試料 (熱処理前) の窒素吸着法による孔径分布測定結果を示した。孔径のピークはメタノール乾燥のものが 60-70Å、イソプロパノールのものが 40-50Å であり、表面有機基の大きさが影響しているものと考えられた。図 3-11 にヘリウムピクノメトリーによる骨格密度測定結果を示した。熱処理前の試料は表面有機基にかさ高くて軽い表面有機基として大きなものが結合していると考えられるイソプロパノール乾燥の試料のほうが小さな骨格密度を示すが、熱処理後はアモルファスシリカの密度 2.2g/cm^3 とほぼ同じ骨格密度を示した。抗折強度の測定結果を図 3-12 に示す。超臨界乾燥媒体の種類による有意の差は認められなかった。また、図 3-13 と 3-14 に熱伝導率の測定結果を示した。こちらは第 4 章で述べるように固体骨格構造の差が熱伝導率に影響する割合が小さいので、密度が主たる関数となり、超臨界乾燥媒体自身の影響は認められないと考えられた。

散乱因子からみた構造の差をさらに検討するために、中性子小角散乱 (SANS) 測定と中性子全散乱 (HIT) 測定を行った。図 3-3 の熱重量分析結果に示されるように、空気中で熱処理によって 200°C から 300°C の間で表面有機基は一気に酸化除去されるのに対して、シリカの骨格構造は有機基の除去以降、温度の上昇とともにほぼ一様に収縮する。そこで、各種超臨界媒体を用いて作製したエアロゲルの熱処理前試料それぞれについて、また熱処理を各種温度で行った試料について SANS 測定を行った。また、熱処理時における原子間結合の変化を追跡するため、メタノール超臨界乾燥を行った試料について各種温度で熱処理を行い HIT 測定を行った。

SANS 測定に関して、 Q と $I(Q)$ の両対数プロットとして、超臨界乾燥媒体種類による熱処理前試料の結果を図 3-15 に、イソプロパノール乾燥したエアロゲルで各種温度で熱処理された試料の結果を図 3-16 に示す。我々の測定した Q 値の範囲では、両対数プロットで見いだされる指数法則領域からマスマフラクタル次元、 D 、が $I(Q) \propto Q^{-D}$ により求められる。指数法則領域と $I(Q)$ が飽和する領域とのクロスオーバー点はクラスターサイズ、 R 、と $Q \propto 1/R$ で関係づけられる。図 3-15 及び 3-16 などから求めた各試料のクロスオーバー点とマスマフラクタル次元を表 3-2 に示す。クロスオーバー点の Q 値から、エアロゲルのクラスターサイズは超臨界乾燥媒体の種類によって著しく変わることがわかる。イソプロパノール乾燥されたエアロゲルは最小のクラスターサイズを示し、これは光散乱の結果と一致する。その値は熱処理によってはほとんど変わらず、熱処理後も差は残る。マスマフラクタル次元は熱処理によってわずかに増加するだけで、熱処理温度による影響はほとんど認められない。このことは、骨格網目構造のつながりや分岐は、熱処理における表面有機基の除去によってわずかに変化するものの、除去後の温度上昇による収縮によってはほとんど変化しないことを示していると考えられる。

次に、HIT 測定による原子間結合距離の結果を示す。図 3-17 は各熱処理温度で熱処理された試料の測定結果を動径分布関数 (RDF) で示した。図中に、Si-O、O-O、及び Si-Si の対応ピークを示している。また、表 3-3 に対応するピーク位置 (=原子間距離[Å]、rA-B で記述) と Si 原子周りの O 原子の配位数 ($n_{\text{Si-O}}$)、及び O 原子周りの O 原子数 ($n_{\text{O-O}}$) を示した。なお、これらの図表には比較として溶融シリカの測定結果も記述してある。Si 間距離はエアロゲルの方が熱処理後も溶融シリカに比べて長いが、温度上昇によって溶融シリカの値に若干近づく。Si-O 間や O-O 間距離はいずれも溶融シリカと同じで変化はない。しかし、溶融シリカでは Si 原子周りの O 原子の配位数は SiO_4 の四面体構造を反映し 3.89 個であるが、エアロゲルでは 300°C で 3.01 個、400°C で 3.13 個、500°C で 3.5 個と溶融シリカの値に近づく。O 原子周りの O 原子配位数は著しく異なり、エアロゲルの場合は 300°C で 4.7 個、500°C で 5.6 個と溶融シリカの 5.9 個に近づく。これらの結果はエアロゲルが超微粒子で構成され、表面に存在する原子が圧倒的に多いために、四面体構造が歪んでくると、二次粒子内での一次粒子どうしが比較的粗く充填されているために、低い熱処理によって収縮を起こすためと考えられる。

これらの結果に基づき、推定されるシリカエアロゲルのナノフラクタル構造の模式図を図 3-18 に示す。2.5nm 程度までのシリカナノ一次微粒子が鎖状につながり、かつそれらが相互に絡み合い、網目のところで 5nm 程度及びそれ以上のサイズの二次粒子を形成しているフラクタルな三次元構造体であると推定される。超臨界乾燥媒体は二次粒子あるいはその集合体の大きさに影響を及ぼすが、フラクタル構造の次元すなわち枝分かれ等の構造には影響を与えない。また、熱処理により一次粒子内の SiO_2 の四面体構造の充填が密になると考えられる。しかしフラクタル次元の変化が見られないことから、一次粒子の二次粒子への集積構造自体に変化はないものと考えられる。

3-4 結言

超臨界乾燥媒体の種類が違くと、得られるシリカエアロゲルの特性が変化する。表面は超臨界乾燥媒体のアルコールに対応するアルコキシル基で覆われ、それは得られるエアロゲルの密度等に影響を与える。さらに超臨界乾燥媒体は、シリカエアロゲルのクラスター構造にも影響を与える。熱処理によって表面有機基が除去され、エアロゲル全体としては温度の上昇とともに収縮が進む。中性子散乱の結果から、エアロゲル構造内のシリカは原子レベルでは Si-O 結合による四面体構造が溶融シリカと同等に形成されているものの、四面体構造同士の充填が緩やかであること、熱処理温度の上昇により四面体構造の充填の緻密化が進み、これがバルクとしての収縮の一因であることを示した。但し、中性子小角散乱の結果から、この熱処理によってマスマフラクタル次元やクロスオーバー点がほとんど変化しないことから、熱処理時の収縮は骨格の三次元網目構造の分岐やクラスターのサイズ等へは変化を及ぼさないことがわかった。

このため、超臨界媒体種類によるエアロゲル構造の変化は、抗折強度や熱伝導率といったマクロ的な性質にはほとんど影響しないが、光散乱のようなクラスター構造が関係する特性については大きな影響があることがわかった。その結果として、イソプロパノールを超臨界乾燥媒体として用いることにより、透明度の高いシリカエアロゲルが得られることがわかった。

3-5 第3章参考文献

- 1) S.S.Kistler, *Nature*, **127**, 741 (1931).
- 2) J.Fricke, *J.Sci.Am.*, **1988**, 92 (1988).
- 3) S.J.Teichner, G.A.Nicolaon, M.A.Vicarini, G.E.E.Gardes, *Adv.Colloid Interf.Sci.*, **5**, 245 (1976).
- 4) P.H.Tewari, A.J.Hunt, K.D.Lofftus, *Mater.Lett.*, **3**, 363 (1985).
- 5) Y.Ito, M.Imai, S.Takahashi, *Physica B*, **213 & 214**, 889 (1995).
- 6) M.Kerker, "*The Scattering of Light*", Academic Press, London, 1969.
- 7) P.Wang, W.Körner, A.Emmerling, A.Beck, J.Kuhn, J.Fricke, *J.Non-Cryst.Solids*, **145**, 141 (1992).
- 8) A.Emmerling, J.Fricke, *J.Non-Cryst.Solids*, **145**, 113 (1992).
- 9) D.Posselt, J.S.Pedersen, K.Mortensen, *J.Non-Cryst.Solids*, **145**, 128 (1992).

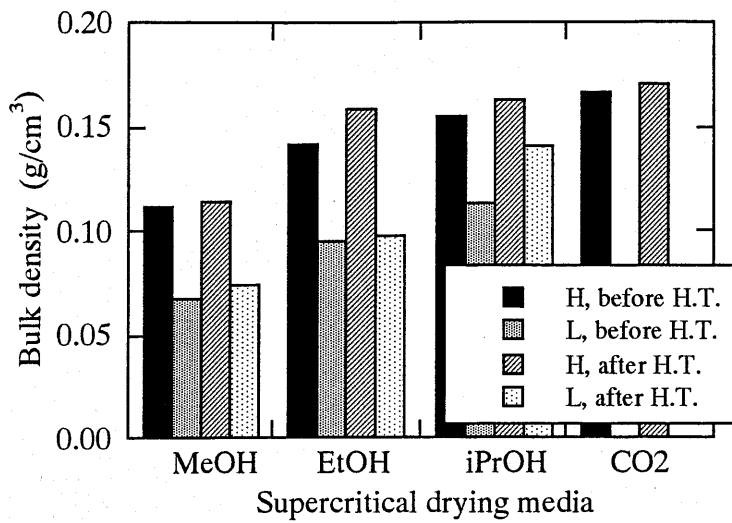


図3-1 エアロゲルの密度
 H : [MeOH/TMOS]=10でウェットゲル作製
 L : [MeOH/TMOS]=20
 H.T. : 熱処理後試料

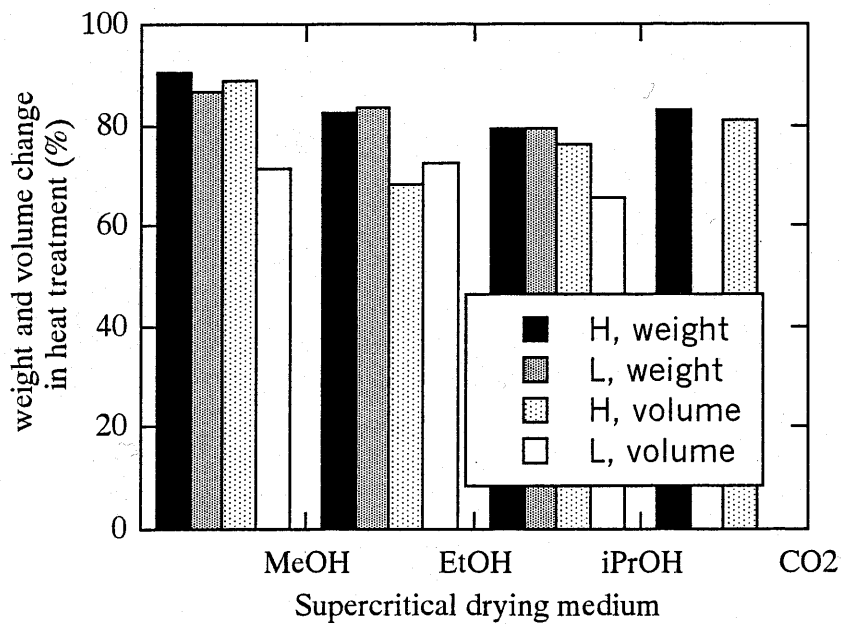


図3-2 500℃熱処理による重量および体積変化
 H、L、記号は図3-1参照

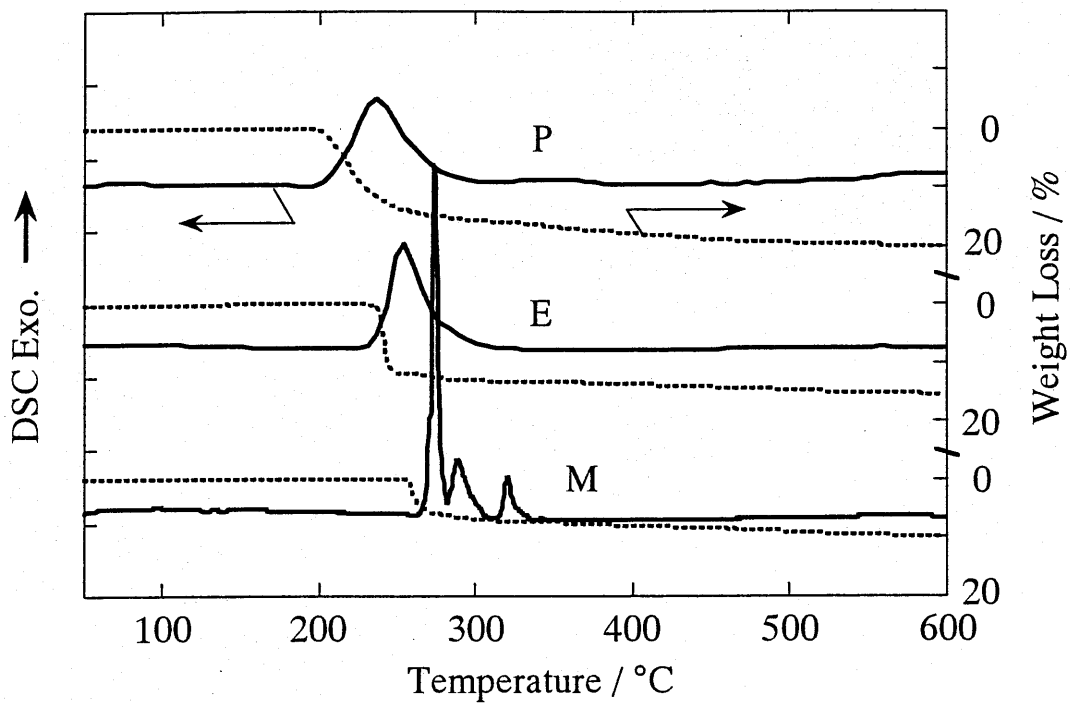


図3-3 アルコール超臨界乾燥エアロゲルの熱分析結果

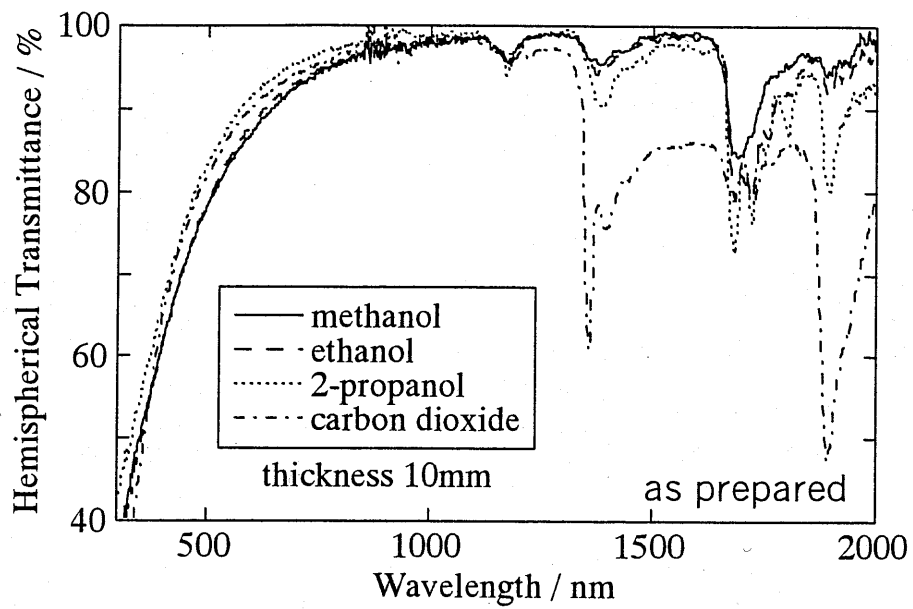


図3-4 各超臨界媒体を用いて得られたシリカエアロゲル（熱処理前）の光透過スペクトル（半球透過率）

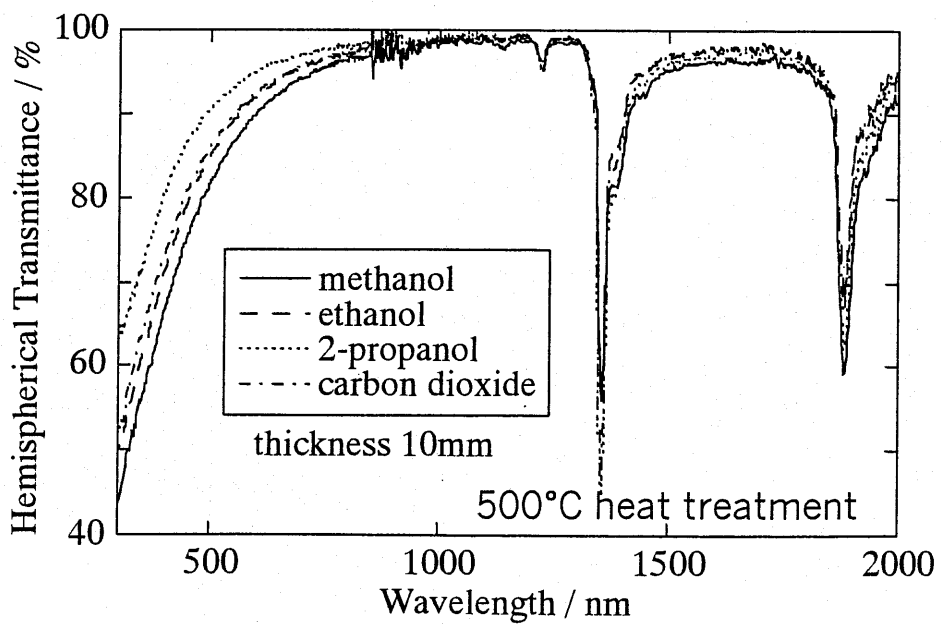


図3-5 同上エアロゲルの熱処理後の光透過スペクトル（半球透過率）

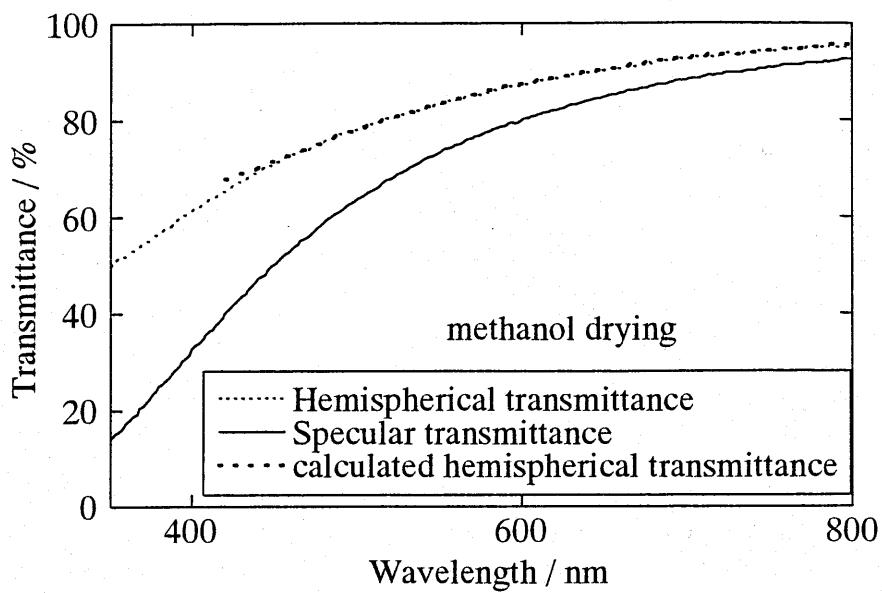


図3-6 可視領域におけるシリカエアロゲルの半球および直達透過率
(超臨界乾燥媒体：メタノール)

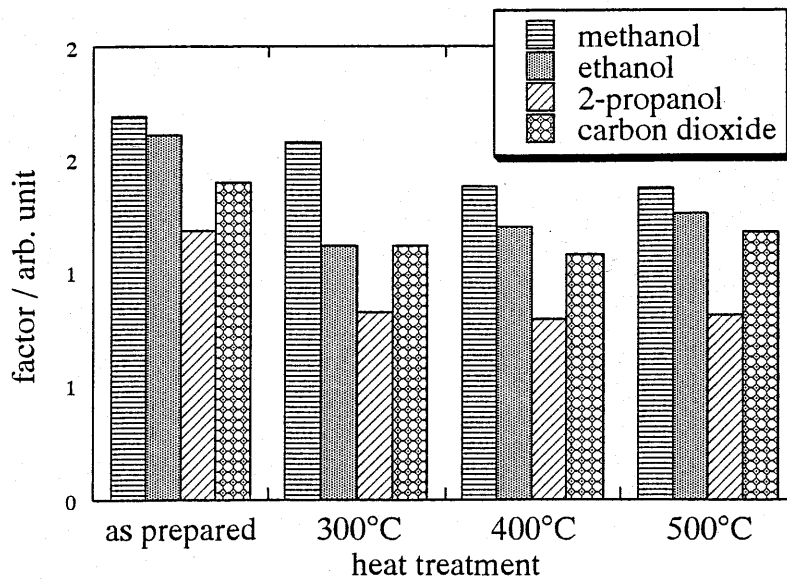


図3-7 各エアロゲル試料の散乱因子

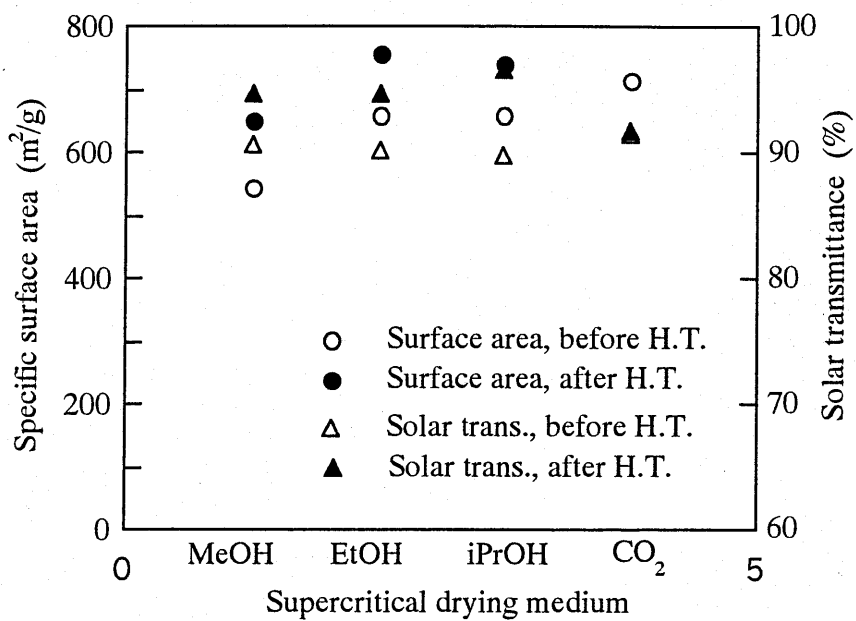


図3-8 エアロゲルの比表面積と太陽光透過率

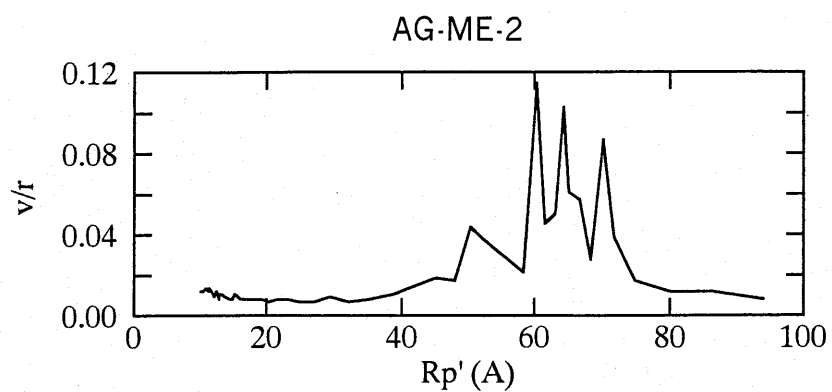


図 3-9 窒素吸着法によるメタノール乾燥エアロゲルの孔径分布

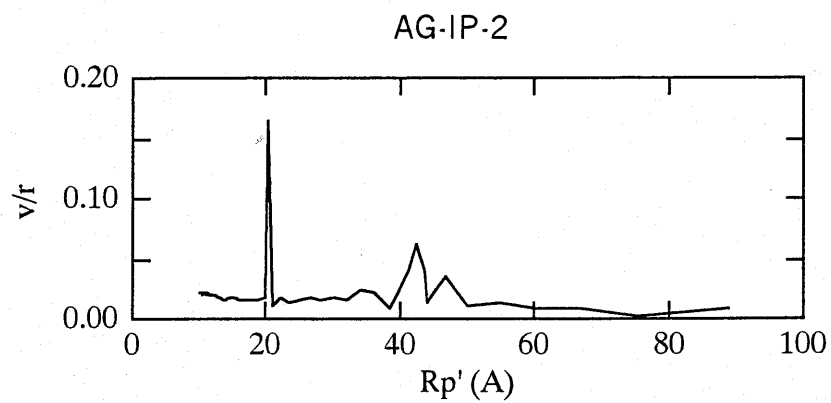


図 3-10 窒素吸着法によるイソプロパノール乾燥エアロゲルの孔径分布

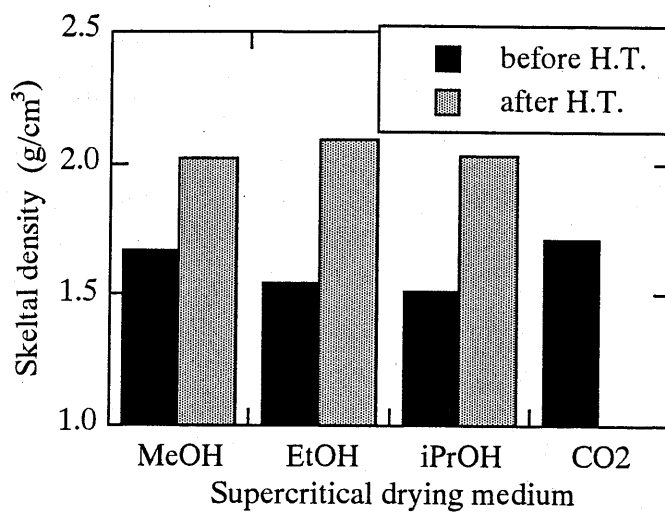


図3-11 エアロゲルの骨格密度

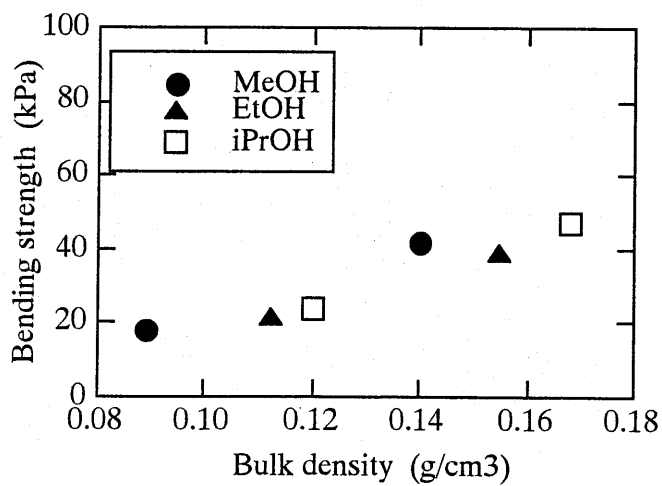


図3-12 エアロゲルの曲げ強度 (熱処理前)

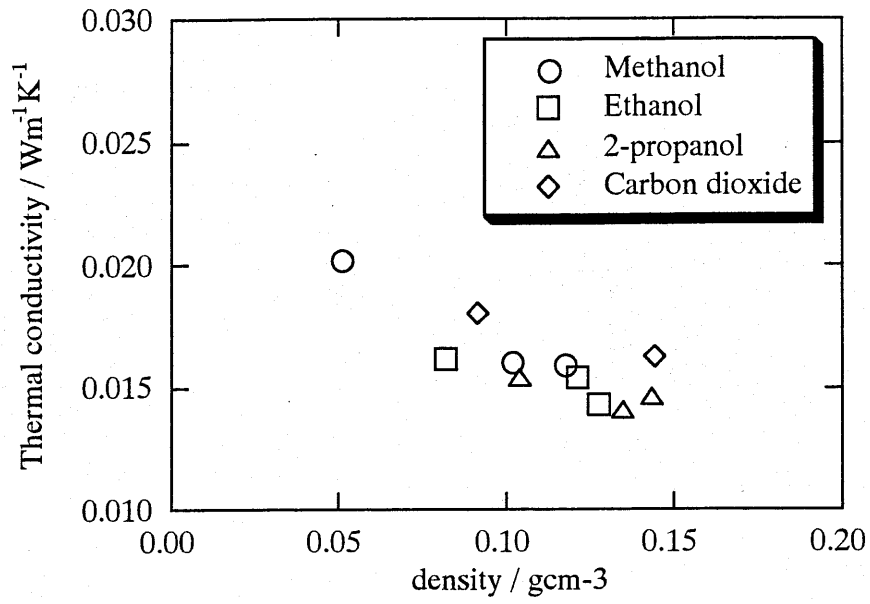


図 3 - 1 3 熱処理前試料の熱伝導率

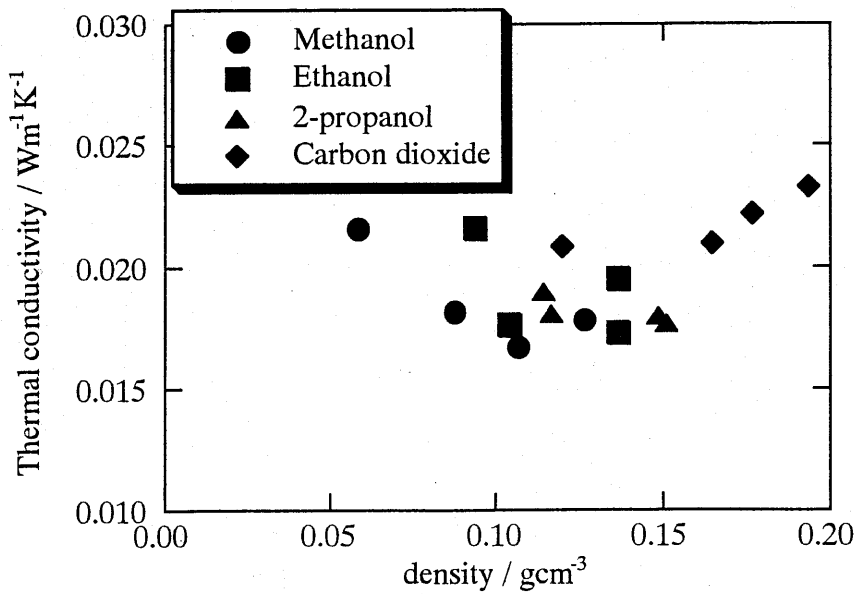


図 3 - 1 4 熱処理後試料の熱伝導率

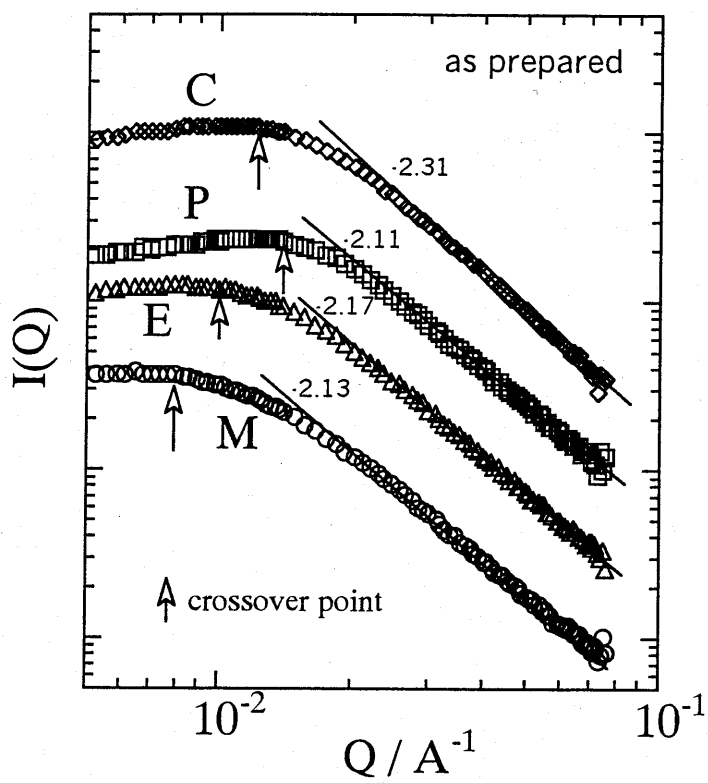


図3-15 各種超臨界媒体試料の中性子小角散乱

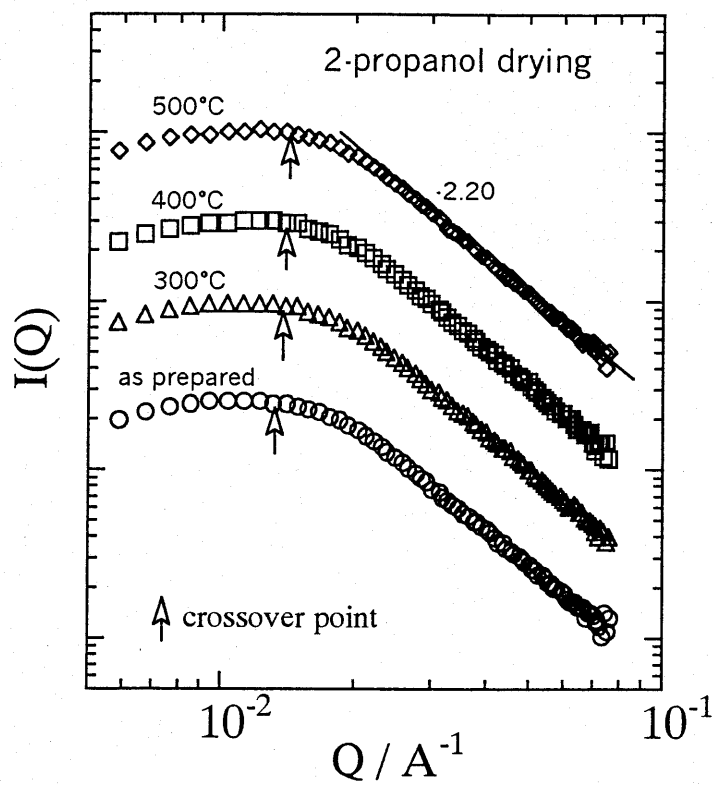


図3-16 イソプロパノール乾燥試料の各種熱処理温度による中性子小角散乱の結果

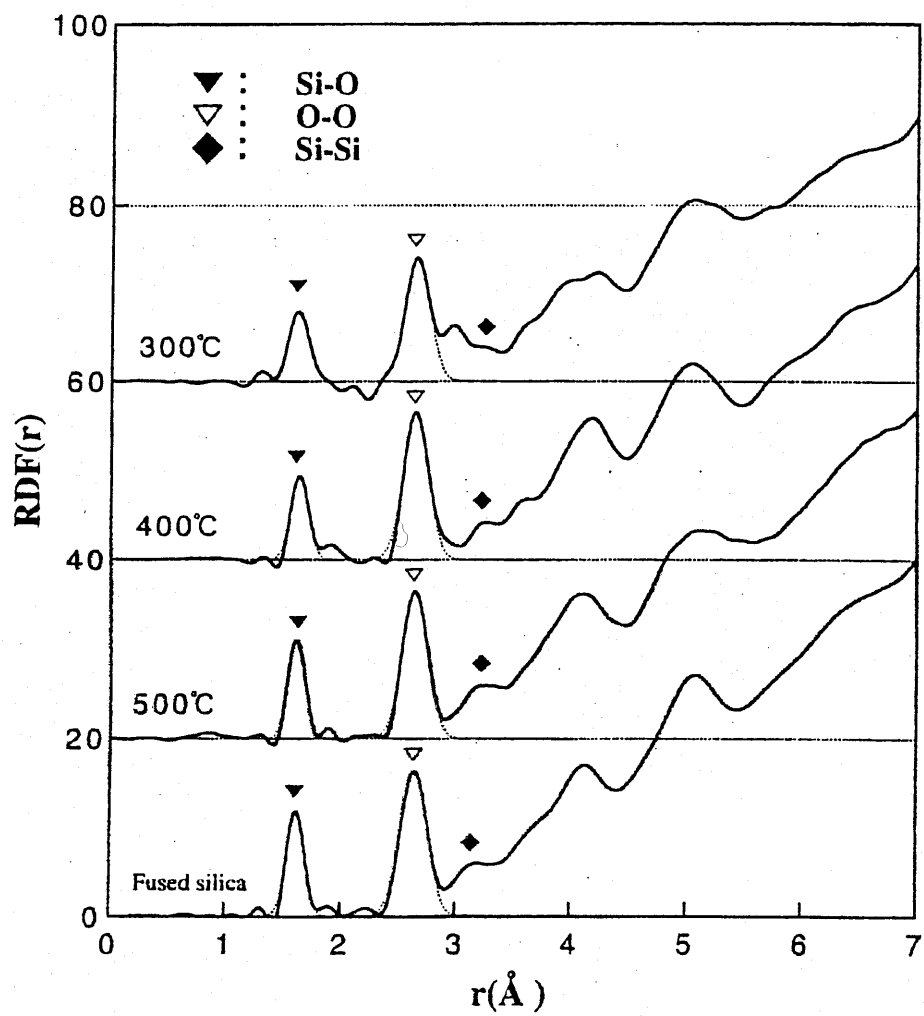


図 3-17 中性子散乱 (HIT) から得た各種温度で熱処理を行ったシリカエアロゲルと溶融シリカの動径分布関数 (RDF)

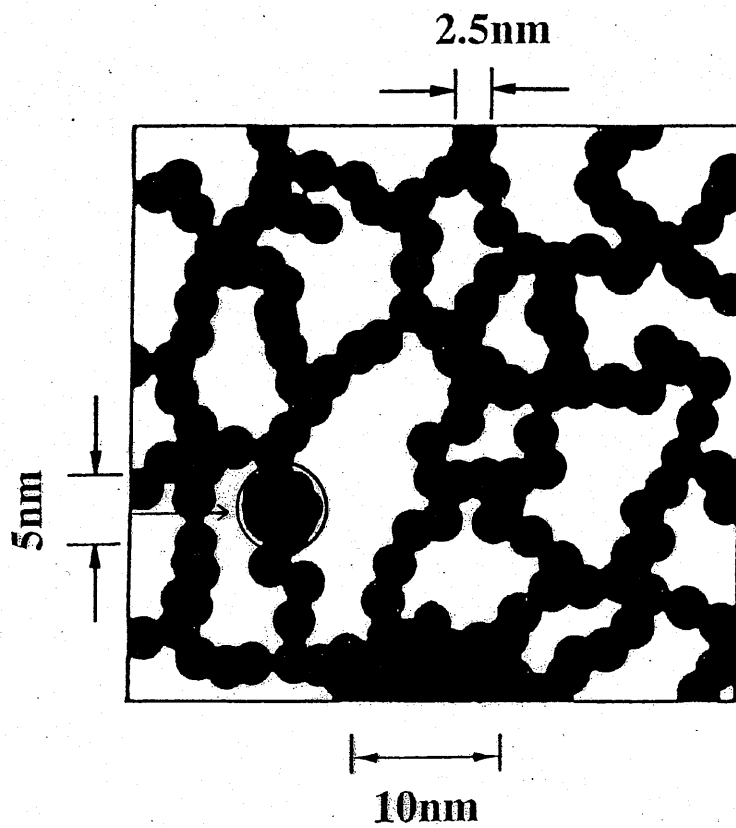


図3-18 中性子散乱、小角散乱等の結果から推定されるシリカエアロゲルのナノフラクタル構造平面投影概略図

表 3-1 超臨界媒体の臨界温度と臨界圧力

	臨界温度 (°C)	臨界圧力 (MPa)
メタノール	239.4	8.09
エタノール	243.1	6.38
イソプロパノール	235.2	4.76
二酸化炭素	31.1	7.38

表 3-2 中性子小角散乱データの Q と I(Q) の両対数プロットから得られたクロスオーバー一点の Q 値、Q_x、とマスフラクタル次元、D

超臨界媒体	熱処理前		300°C熱処理		400°C熱処理		500°C熱処理	
	Q _x	D	Q _x	D	Q _x	D	Q _x	D
メタノール	8.0x10 ⁻³	2.13	9.0x10 ⁻³	2.17	8.8x10 ⁻³	2.18	8.8x10 ⁻³	2.15
エタノール	1.0x10 ⁻²	2.17	1.04x10 ⁻²	2.28	1.04x10 ⁻²	2.27	1.06x10 ⁻²	2.26
イソプロパノール	1.48x10 ⁻²	2.11	1.50x10 ⁻²	2.25	1.56x10 ⁻²	2.22	1.56x10 ⁻²	2.20
二酸化炭素	1.20x10 ⁻²	2.31	1.25x10 ⁻²	2.30	1.25x10 ⁻²	2.27	1.25x10 ⁻²	2.25

表 3-3 動径分布関数から求めたシリカエアロゲルの Si-O、O-O、及び Si-Si 間距離と配位数

熱処理温度	rSi-O	nSi-O	rO-O	nO-O	rSi-Si
300°C	1.61	3.01	2.64	4.69	3.23
400°C	1.61	3.13	2.64	5.52	3.21
500°C	1.61	3.51	2.64	5.55	3.20
熔融シリカ	1.61	3.89	2.64	5.91	3.15

第4章 シリカエアロゲルの断熱性能に関する測定と評価

4-1 緒言

エアロゲルはその気孔率の高い構造から断熱材としての応用が期待され、特にシリカエアロゲルなど透明性のものは透明断熱材としての研究開発が進められてきている。このため、エアロゲルの研究において、断熱性能は極めて重要な特性の一つであり、前章で記述した超臨界乾燥媒体の影響などを研究する際、作製試料の評価すべき特性の一つとして測定を行ってきた。当初は外部に依頼して市販の断熱材測定用の熱伝導率測定装置を用いていたが、その装置は本来 20cm 角で厚さ数 cm という試料用の装置であり、我々が作製できる直径 8cm 程度の試料の測定には少し問題があった。また、この測定装置では室温付近の測定しかできなかつたが、透明断熱材では放射伝熱の影響が特に温度が高くなるほど顕著になることが予想され、その評価を測定からも精密に求めることが、透明断熱材料の断熱性能の精密な評価には必要であると考えられた。このため、我々が作製できるエアロゲルの大きさで比較的高温領域まで熱伝導率が測定でき、かつ放射伝熱等の解析が可能な熱伝導率測定装置を開発導入し、それを用いてシリカエアロゲルの熱伝導率の測定並びに熱移動の解析を開始した。

本章では、各種エアロゲル試料について（旧来の測定で得た）熱伝導特性のまとめを述べるとともに、開発導入した熱伝導率測定装置の詳細を記述し、その装置でのシリカエアロゲル試料の測定結果を示すとともに、透明断熱材料中の熱移動（特に放射伝熱）の解析法を記述し、簡単な解析モデルによる計算結果を測定結果と比較する。

4-2 各種エアロゲルの熱伝導率

この節での測定は、明星工業(株)中央研究所に依頼して所有の市販の断熱材用熱伝導率測定装置（英弘精機製オートラムダ）を用いて行ったものである。この装置は平行平板型熱流量計法を用いるもので、測定法の原理は、上下平板の間に試料を挟み込んで置き、上下平板間に温度差（通常 20°C）をつけて定常状態となったときの平板表面（試料と接する側）に設置してある熱量計の読みから熱伝導率を求めるものである。この装置は JIS に準拠して 20cm 角の試料板サイズを必要とするものであったが¹⁾、直径約 8cm の試料を平板中央に置けばその装置の熱量計の設置してある部分は完全に試料で覆われるため、かなり再現性のある測定が可能であった。

この装置で測定された結果の一部は前章でも示した（図 3-13、3-14）。また、エアロゲルの材質が断熱特性に及ぼす影響をさらに広範に調べるため、有機エアロゲルとしてレゾルシノール-ホルムアルデヒド樹脂（RF）エアロゲル、メラミンエアロゲル、ウレタンエアロゲルを各種密度で作製してシリカエアロゲルとともに熱伝導度を測定した。それぞれの有機ゲルの作製方法は文献に従った。それらのエアロゲル試料の熱伝導率をエ

エアロゲルの密度を横軸にしてまとめたものを図4-1に示す。熱処理後のシリカエアロゲルが熱処理前のものに比べて若干高い値を示し、密度 0.4g/cm^3 以上では材質による熱伝導率の差異を示しているものの、基本的にはエアロゲルの熱伝導率は材質に余り影響を受けずに密度の関数として表され、 0.15g/cm^3 程度の密度で最小値を持つ。これは従来エアロゲルの大気圧条件での熱伝導率として報告されてきたものと同じ傾向であった。

エアロゲル内の熱伝導は、エアロゲル骨格をなす固相を通して熱が伝わる固相熱伝導、孔内の気体を通して伝わる気体熱伝導、および放射による熱移動からなる。空孔が小さいため対流は起こらず、対流による熱移動は無視できる。約 0.2g/cm^3 以下のエアロゲルでは、固相の体積率が10%以下と小さいので固相熱伝導の寄与は小さく、エアロゲル材質の違いによる固相熱伝導の差異が全熱伝導率には大きな影響を与えないものと考えられる。固相の体積分率が大きくなる高密度のエアロゲルでは、材質の違いによる熱伝導率の差が見られている。低密度側で熱伝導率が増加するのは、気孔径が大きくなるため気体分子の運動の自由度が増し、気体熱伝導が増すためと考えられている。また、熱処理後のシリカエアロゲルの熱伝導率が増すのは、吸着水によるもので、熱処理後空気中に長時間置いたものは熱伝導度がさらに大きくなった。

以上をまとめると、エアロゲルを空気中室温付近という使用条件で用いる際には、エアロゲルの材質による断熱性能の差はほとんどなく、密度 0.15g/cm^3 程度のエアロゲルを用いることがよいこと、熱処理等で吸湿性を持つエアロゲルの使用については防湿に気を付ける必要があることがわかった。

4-3 熱伝導率測定装置の開発

4-3-1 開発の必要性

透明断熱材としての応用を考えた場合、シリカエアロゲルは5ミクロンより短い近赤外波長領域にかなりの透過率があり、この波長領域は熱輻射領域の一部であるため、輻射熱移動がかなりの寄与をする可能性がある。熱輻射領域での透明度が比較的高い材料においては輻射と伝導が相互作用するため、その熱移動は通常の熱伝導で用いられる見かけの熱伝導率 λ_a による $q = \lambda_a (dT/dx)$ 、(ここで q は熱流束、 (dT/dx) は温度勾配) は成り立たず、厚さ、境界放射率、温度などに依存したものとなる。そのため、これらの材料の断熱性能の精密な評価には、固体熱伝導、気体熱伝導、輻射伝熱に分けて物質中の熱移動に関するデータを得ることが必要となる²⁾。さらに、JIS法での断熱材の断熱特性評価は20cm角のような大きな試料を必要とするが、今回対象としている高性能断熱材は、近赤外領域を不透明化して断熱性能を上げる等³⁾、実用化のための研究開発が進行中の材料であり、製造法の制約もあって大きな試料を用意するには困難が伴う。

そこで、大気圧以下の各種圧力下、各種ガス雰囲気下、各種境界放射率下等各種条件における(見かけの)熱伝導率が比較的小さな試料で測定でき、それらのデータにより材料内の熱移動を固体熱伝導、気体熱伝導、輻射伝熱に分けた解析が可能となるような精密熱

伝導率測定装置を開発導入した。

開発導入すべき装置には、以下のような条件が存在した。

- ①断熱材のような熱伝導率の小さな材料の測定であること。
- ②境界表面放射率の影響を検討できること。
- ③低温から高温まで広い温度範囲で測定可能であること。
- ④比較のための標準板試料を必要としないこと（現在のところエアロゲル等の低熱伝導率材料の標準板は存在しない）。
- ⑤1枚の試料で測定が可能なこと。

これらの理由から、測定法としてGHP片面絶対法を用い、熱伝導測定装置を開発導入した。

4-3-2 GHP片面絶対法の測定原理

図4-2に示すように、それぞれ一定温度に維持した面積 A の上部熱板（温度 T_u ）と下部熱板（温度 T_l 、 $T_u < T_l$ ）の間に厚さ d の試料を挟み込む。下部熱板に投入したエネルギーが全て下部熱板から試料を通して上部熱板へ垂直上向きの熱流として流れるよう周囲条件を制御する。系が定常状態に達した段階での下部熱板への熱エネルギー投入量を P とすると、試料の（見かけの）熱伝導率 λ は、

$$\lambda = (P/A) / [(T_l - T_u)/d] \quad (1)$$

で求められる。

具体的には、下部熱板の周囲にリング状のガードヒーターを設置し、下部熱板と同じ温度になるよう制御して横方向の温度差をなくし、横方向への熱流が生じないようにする。また、下部熱板の下にもヒーターを設置し、下部熱板と同じ温度になるよう制御して下向きの熱流が生じないようにして、垂直上向きの熱流場を作り出す。

4-3-3 熱伝導率測定装置

熱伝導率測定装置は英弘精機製U-186H型として製作された。同装置は直径65mm～150mmの円板あるいは65mm～150mm角で厚さは28mmまでの板状試料の測定が可能である。図2に開発した精密熱伝導率測定装置の測定部の模式図を示す。上下平板は15cm角の大きさで、周囲は断熱材で囲まれている。上部平板と下部平板間に試料を設置し、下部平板を上下に移動させて試料を挟み込むとともに試料厚さを測定する。上下平板外部のペルチェ素子により上下平板をそれぞれ設定温度にする（上部平板温度<下部平板温度。温度差は通常20℃）。中央部ペルチェ素子（1個）と外周部ペルチェ素子（8個）は独立に制御され、上下平板表面に設置した横方向熱流計の出力をフィードバックして水平方向に温度分布が生じないようにコントロールされる。その後、フラットヒーター（直径36.9mm）、内外ガードヒーターに電力が供給され、フラットヒーター横の横方向熱流計及び縦方向熱流計の出力がゼロになるよう各ヒーターの電力がコントロールされる。各熱量計の出力が

ゼロとなった状態では、フラットヒーターで発生する熱は全て垂直上向きに流れる。そこで、フラットヒーターに供給される熱量などから、上下平板温度の平均値の温度についての熱伝導率が求められる。なお、制御及び定常状態の判定は全てコンピューターで行われ、上下平板温度を設定すれば、測定は自動的に進む。測定部はベルジャー内に収められ、真空下及び置換ガス雰囲気下での測定も可能である。また、上下平板表面に適当なフィルムを貼付することにより、境界面放射率を変化させた測定が可能である。

まず、室温～60℃の測定温度範囲の常温型で動作状況を確認の後、各素子を耐熱型とした高温型の測定部を試作した。高温型では-5℃～145℃の間で平板温度を設定できる。

発泡スチロール等の標準板の測定から、常圧下での測定は正確に行われていることが確認された。試料厚さや上下板温度差の影響はほとんどないことが分かった。また、試料サイズが150mm未満の場合試料周囲に空隙ができるが、その影響を調べるため、直径65mmの試料で周囲を空間のままとした測定と同一材質で150mm角試料の測定との結果を比較したが、差は数%に過ぎず、エアロゲルのような高性能断熱材料で比較的小さな試料の場合でも、ケイ酸カルシウムのような一般断熱材で周囲の空隙を埋めれば、かなり信頼性のあるデータが得られることが分かった。

4-4 測定及び解析結果

4-4-1 測定実験

上述の装置を用いて、シリカエアロゲルなどの高性能断熱材、及びケイ酸カルシウムなどの一般断熱材の熱伝導率を、温度等各種条件を変化させて測定した。試料はケイ酸カルシウム断熱材、プラスチックフォームなど用意可能なものは150mm角で厚さ約10mmの板状、シリカエアロゲルは直径約80mmで厚さ約10mmの円板状のものである。シリカエアロゲルの熱伝導測定時には、エアロゲル試料と同じ厚さの150mm角ケイ酸カルシウム断熱材板の中央部にエアロゲル試料と同程度の直径の穴をあけた試料保持板を用意し、その穴に試料を入れた状態で熱伝導率測定装置に試料をセットした。1測定は通常2時間程度で完了したが、高温域ではそれより長時間を要する傾向があった。

シリカエアロゲル試料作製の方法は第2章記述の標準的な方法である。ケイ酸メチル1モルに対しメタノール5～20モルで希釈し水6モルを加えアンモニアを触媒として加水分解・縮合反応を行いシリカウエットゲルを作製した。ウエットゲルはエージング後エタノール媒体にて超臨界乾燥を行いエアロゲルを得た。カーボンブラック添加エアロゲルはケイ酸メチルをメタノールで希釈した段階で所定量のカーボンブラックを加え、以後同じ手順で試料を作製した。

光透過スペクトルは約10mm厚の試料を用い、可視・近赤外領域を日本分光製V570型分光時計で、赤外領域をPerkin Elmer製GP1X型FTIRで測定した。

4-4-2 結果

測定結果の一部を図4-4に示す。図4-4には大気圧条件下で約10mmの厚さのケイ酸カルシウム断熱材（日本ケイカル工業製ケイカルエース）とシリカエアロゲルとの測定結果の温度依存性が示されている。室温付近のケイ酸カルシウムの熱伝導率の値はメーカーカタログ値とほぼ同じで、測定は正確に行われていることを示した。シリカエアロゲルについては、試料をそのまま熱板間に挟んで測定した場合（熱板の表面放射率の推測値約0.8）の結果と、熱板表面にアルミホイルを設置して遮光した場合（同約0.05）の結果を示している。図に示されるように、不透明なケイ酸カルシウムおよびアルミホイルで遮光したシリカエアロゲルでは得られる熱伝導率値は温度とともにわずかに増加するのに対し、遮光のないシリカエアロゲルでは熱伝導率値は特に高温域で急激に増加した。また、図4-5にはカーボンブラックを添加した試料の測定値も示した。カーボンブラックを添加したエアロゲル試料は、遮光のない試料と遮光した試料の中間の熱伝導率値を示した。

図4-6にシリカエアロゲル試料の赤外透過スペクトルの測定結果を示す。2.7 μm 以下、及び3.5~5 μm でかなりの透過率を持ち、カーボンブラックの添加により、その波長での透過率がかなり抑えられることがわかる。

4-4-3 解析と考察

放射と伝導が共存する系の熱伝達は正確には積分-微分方程式で表される^{4,9)}。そして、熱伝導測定装置中のような、温度の違う2枚の平行平板 ($T_h > T_l$) に挟まれたエアロゲル試料における熱移動は、試料が均質、等方的で散乱が無く、境界（高温及び低温熱板）は不透明で放射率 ε の灰色体（波長により値が変化しない）であると仮定すると（図4-7参照）、次の基本式が成立する⁹⁾。

エネルギー式として、

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = - \frac{d}{dx} (q_{cond} + q_{rad})$$

ここで、 ρ は密度[g/cm]、 c_p は定圧比熱[J/g]、 T は温度[K]、 t は時間[s]であり、さらに、

$$q_{cond} = -(\lambda_x + \lambda_{gas}) \frac{dT}{dx}$$

$$q_{rad} = 2\pi \int_{\nu=0}^{\infty} \int_{\mu=0}^1 [I_{\nu}^+(x, \mu) - I_{\nu}^-(x, -\mu)] \mu d\mu d\nu$$

である。伝導による熱流束 q_{cond} [W/m²] は固体熱伝導率 λ_{sc} [W/mK] と気体熱伝導率 λ_{gas} [W/mK] によって定められる微分方程式で求められ、一方、放射熱流束 q_{rad} [W/m²] は各位置 x における前方向及び後ろ方向への放射スペクトル強度 $I_{\nu}^+(x, \mu)$ 、 $I_{\nu}^-(x, \mu)$ を全方向及び全波長について積分することにより求められる。ここで、 $\mu = \cos\theta$ である。このため、全体としての解析式は積分方程式と微分方程式が結びついた形となり、数値的にしか解は得られず、また、計算も困難である。

このため各種の近似計算法が提案されている^{7,8,9)}が、ここでは、解析の第一段階として、

非常に単純なものの解析法から検討を開始した。まず、極端な場合として試料に光吸収がないとすると、放射による熱流束は次式で表される。

$$q_{rad} = \frac{\sigma}{\frac{\varepsilon}{s} - 1} (T_h^4 - T_l^4)$$

ここで s は Stefan-Boltzmann 定数である。しかしながら、黒体放射のピーク値でのエアロゲル試料の透過率が非常に小さい本実験温度範囲では、この計算では例えば、 $T_h=303\text{K}$ 、 $T_l=283\text{K}$ での放射熱流束は約 76W/m^2 が得られ、これは、本研究の熱伝導率測定装置の寸法、試料厚さ約 10mm で得られる熱伝導率で表すと 0.038W/mK が放射伝熱寄与分となって、実測値と比べて大過剰であった。

次に、透明度が非常に低く、境界からの放射が直接もう一つの境界には伝わらないような条件では、次の近似式が成り立つ。

$$q_{rad} = \frac{4n^2\sigma(T_h^4 - T_l^4)}{3\tau_0}$$

ここで、 n は屈折率であり、エアロゲルではその値は 1 に極めて近い。 τ_0 は光学的厚さであり、本来は波長の関数であるが、次式のように各温度での黒体放射量での重みをつけた積分平均値として計算される。

$$\frac{1}{\tau_0(T)} = \int_{\lambda=0}^{\infty} \frac{1}{\tau_0(\lambda)} [\partial e_{\lambda,b}(T) / \partial e_b(T)] d\lambda$$

しかし、実際のエアロゲルでは図 4-6 に示されるような透過率の高い領域もあり、この式では放射熱流束は過小評価されるようである。

エアロゲルのような透過率の比較的大きな (τ_0 が比較的小さな) 波長領域もある試料については、次式が提案されている¹⁰⁾。

$$q_{rad} = \frac{n^2\sigma(T_h^4 - T_l^4)}{\frac{\varepsilon}{s} - 1 + \frac{3}{4}\tau_0}$$

この式に基づいて、図 1 に示した試料についての計算を行った結果を図 4-8 に示す。この計算では図 4-6 の透過スペクトルから、シリカエアロゲル試料の τ_0 を 1.5~2.0 程度とみなしてその値について計算を行っている。厳密には τ_0 は波長と温度の関数であるので、詳細な検討にはこのことを考慮する必要がある。図 4-4 の実測された見かけの熱伝導率の結果には、固体熱伝導や気体熱伝導の寄与分も含まれている。我々の測定装置では減圧下での測定がまだ完全にはできていないので、従来の文献等から推測すると、伝導の寄与分は 0.007W/mK 程度でこの測定温度範囲ではほぼ一定である。伝導の寄与分を除いた測定値の温度変化について、この式は、透過スペクトルから求めた透過率 τ_0 の温度依存性を無視した本モデルの精度の範囲で、良く実験結果を説明している。

4-5 結言

室温付近での各種エアロゲルの熱伝導率の測定から、空気中かつ室温付近での使用では、密度 0.2g/cm^3 以下のエアロゲルでは材質はあまり断熱性能には関係せず、密度 0.15g/cm^3 程度で最高の断熱性能を持つことがわかった。また、比較的小さな試料で高性能断熱材の熱伝導率を各種条件で測定することが可能な精密熱伝導率測定装置を開発した。同装置によりシリカエアロゲルの見かけの熱伝導率を測定し、特に高温域での放射熱伝達の寄与が大きいことを示した。このため、 100°C 以上での使用があり得る場合には放射の寄与を考慮に入れた材質の設計をする必要があり、表面の放射率を低下させるよう遮光等を施すこと、及び不透明化剤の添加が常温より高い温度での断熱性能向上に大いに効果があることも明らかになった。シリカエアロゲル中の放射伝熱について比較的単純な解析を行って比較検討を行い、放射伝熱量を見積もることが可能となった。しかしこの解析法については、まだ詳細な検討を行う必要がある。

4-6 第4章参考文献

- 1) 日本工業規格(JIS) 、A1412「熱絶縁材の熱伝導率及び熱抵抗の測定方法」
- 2) J.Fricke, in "aerogels" ed. by J.Fricke, Springer-Verlag, Heidelberg, 1986, p.94.
- 3) D.Lee, P.C.Stevens, S.Q.Zeng, and A.J.Hunt, *J. Non-Cryst. Solids*, **186**, 285(1995).
- 4) R.Viskanta and R.J.Grosh, *Trans ASME J. Heat Transfer*, **C84**, 63(1962).
- 5) R.Viskanta and R.J.Grosh, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **5**, 729(1962).
- 6) U.Heinemann, R.Caps and J.Fricke, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **39**, 2115(1996).
- 7) R.Caps and J.Fricke, in "aerogels" ed. by J.Fricke, Springer-Verlag, Heidelberg, 1986, p.110.
- 8) R.Caps, G.Doll, and J.Fricke, *Rev. Phys.Appl.* **24-C4**, 113(1989).
- 9) Y.Xu, K.Tajiri, K.Igarashi, A.Tsuge and S.Tanemura, *Thermophysical Properties*, **17**, 451(1996).
- 10) R.Caps and J.Fricke, *Solar Energy*, **36**, 361(1986).

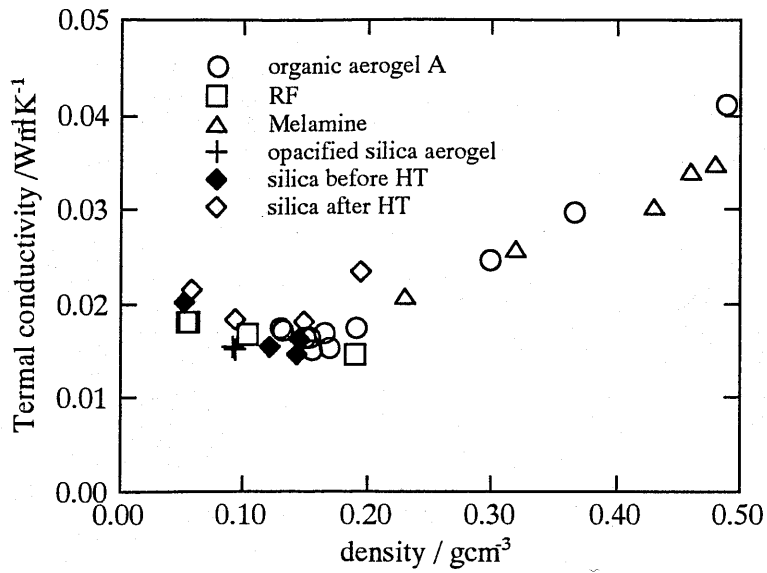
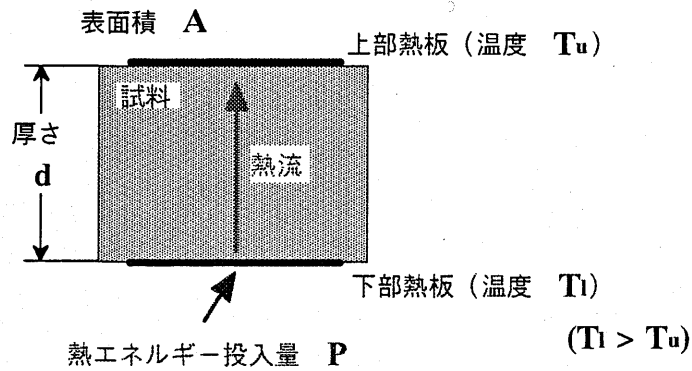


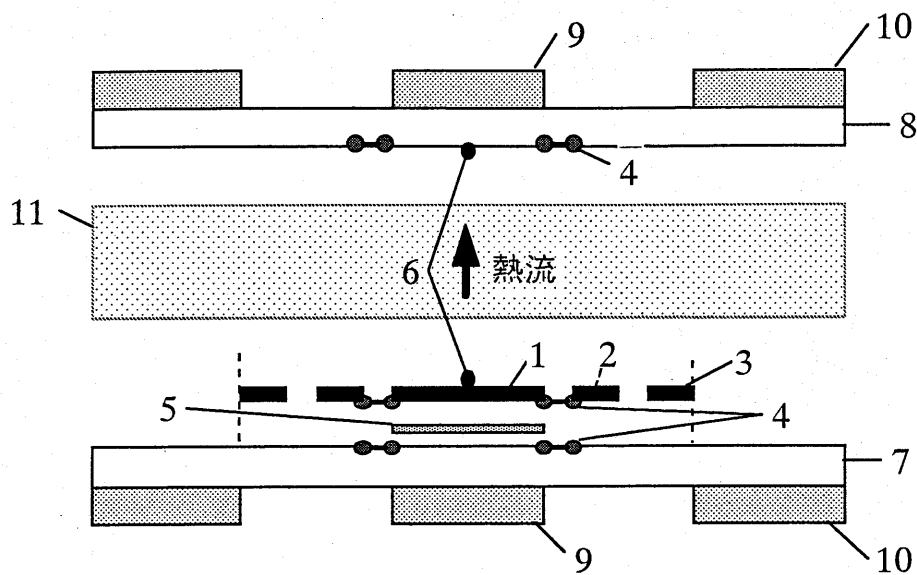
図4-1 各種材質のエアロゲルの室温付近での熱伝導率



熱伝導度 λ

$$\lambda = \frac{(P/A)}{(T_l - T_u)/d}$$

図4-2 絶対法の測定原理図



- 1:フラットヒーター, 2:内側ガードヒーター,
 3:外側ガードヒーター, 4:横方向熱流計,
 5:縦方向熱流計, 6:熱電対, 7:下部(高温)平板,
 8:上部(低温)平板, 9:中央部ペルチェ素子,
 10:外周部ペルチェ素子, 11:試料

図4-3 熱伝導率測定装置の測定部模式図

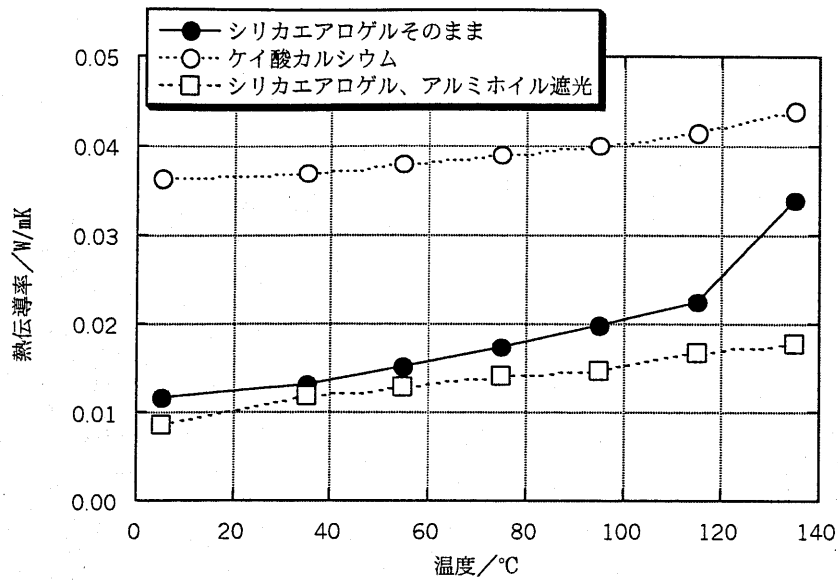


図 4-4 断熱材の見かけの熱伝導率測定結果の一部 (大気圧下)

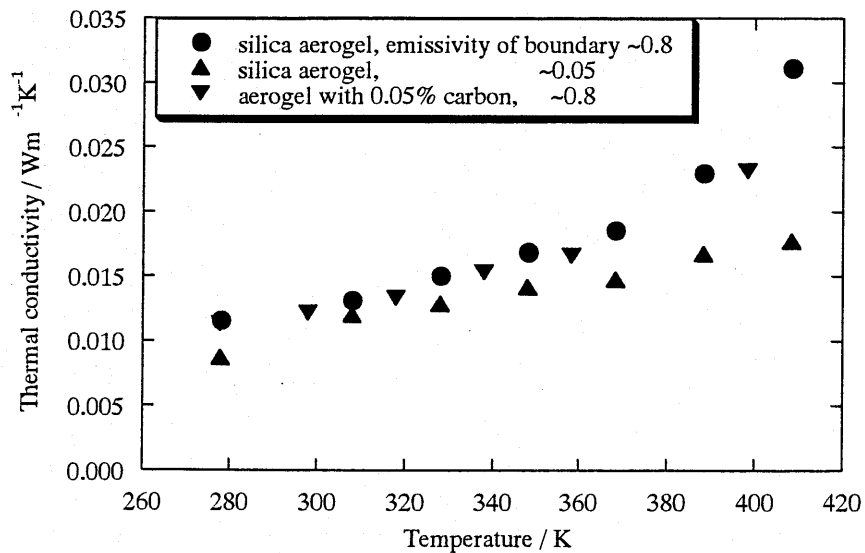


図 4-5 エアロゲル試料の透過率、境界条件の違いによる熱伝導率測定値の変化 (大気圧中)

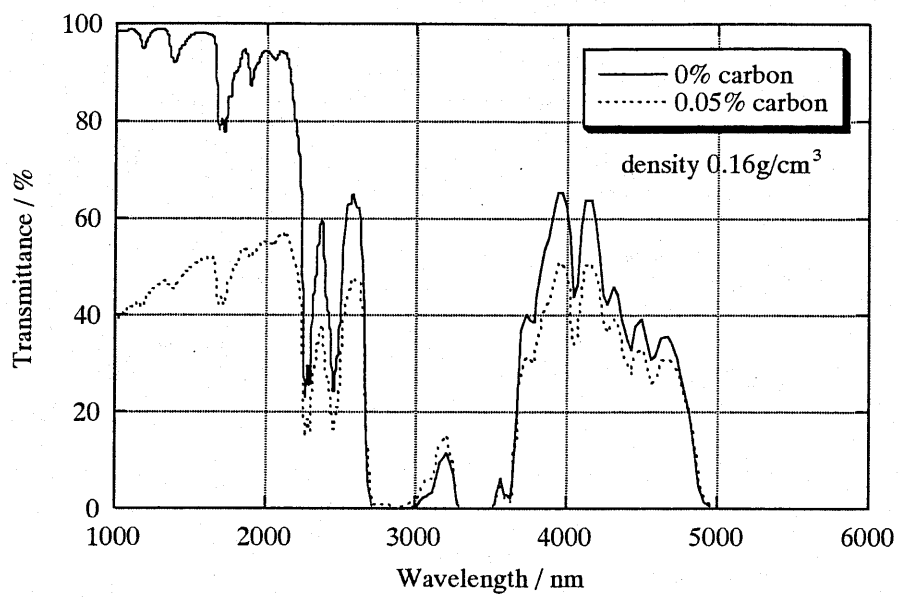


図4-6 シリカエアロゲルの近赤/赤外の透過スペクトルのカーボンブラック添加効果

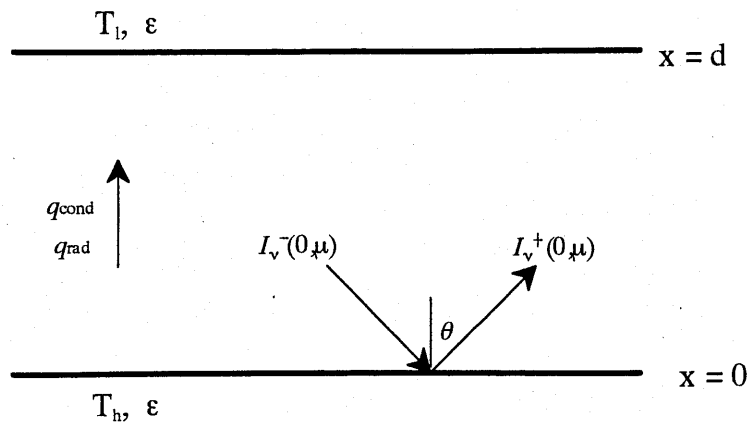


図 4-7 熱移動のモデル

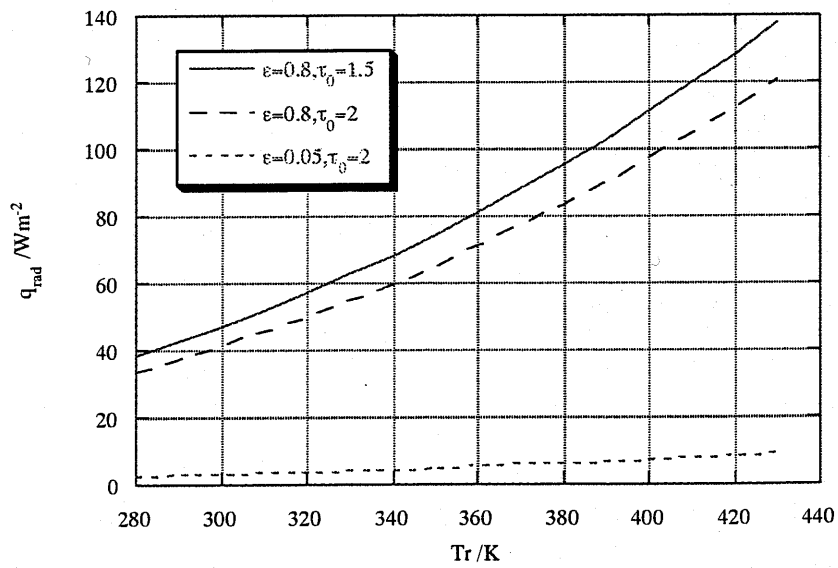


図 4-8 放射熱流束計算値

第5章 シリカエアロゲルの機械的特性

5-1 緒言

エアロゲルの実用化のためには、取り扱い性に優れていることも重要なポイントで、そのためには適当な機械的強度を持つことが要求される。このため、エアロゲル試料の機械的強度を評価し、エージングや熱処理、密度の影響を調べるとともに、高分子化合物として合成リチウムヘクトライトに属し増粘剤などに用いられるラポナイトを添加してゲル化を行い、ゲル構造内に高分子化合物を添加した場合の強度改善を検討した。機械的強度の測定としては、3点曲げによる抗折強度測定を行った。

5-2 実験方法

エアロゲルは非常に脆く、刃物での切断など通常の方法で形状を加工しようとするときひびが入ったり割れたりし、唯一可能なのはエメリー紙による表面研削だけで、大きな試料から切り出す等の加工は不可能であった。レーザー加工機による切断は可能であったが切断面が高温となるため変質が心配された。従ってウェットゲルを棒材の形に作製し、曲げ強度測定用試料の形状でエアロゲルを作製した。

TMOSを出発原料とし、第2章に示した標準的な方法でエタノールを超臨界乾燥媒体としてエアロゲルを作製した。ラポナイト添加エアロゲルは、ラポナイトが水溶性のため、アンモニア水として加水分解用に加える水中に適量溶解して添加を行った。棒状の試料を得るため図5-1に模式的に示すポリプロピレン製の型を作製してシャーレ中に置き、混合溶液を注入後ゲル化したらウェットゲルを型からとりだして超臨界乾燥用の金網かご中に並べ、エージング、超臨界乾燥を行った。試料はウェットゲルの寸法として図5-2に示す太棒、細棒の2種を作製した。

一部の試料は空气中500°Cで2時間熱処理を行った。

抗折試験には島津オートグラフAG25-TC型を用いた。図5-3内に示される試料支持具並びにロードセル固定板を製作した。ここで試料と接触する支点ならびに力点はアクリルの丸棒から製作して滑りやすくかつあまり固くならないようにし、応力の集中を防いだ。これらの設置具を用い、100gフルスケールのロードセルを用いて5mm/minの降下速度で加重を加える3点曲げ試験を行い、試料が折損する加重を求めた。試料折損の加重を P [gf]、スパンを d (ここでは50mm)、試料の厚さを t [mm]、試料の幅を w [mm]とすると、抗折強度 σ_B [gf/mm²]は次式により求められる。

$$\sigma_B = (3Pd)/(2t^2w)$$

この後、1gf/mm = 9.80665kPaにより単位を換算して抗折強度 σ_B [kPa 単位]を求めた。

5-3 実験結果と考察

図5-4に試料断面寸法の大きさ（図5-2の太棒=Hと細棒=L）による抗折強度の違いを示した。なお、超臨界乾燥操作や熱処理操作により試料は若干収縮するのでエアロゲル試料の寸法は図に示したものと少し異なる。もちろん抗折強度の計算には実際のエアロゲル試料について測定した寸法を用いた。図5-4に示されるように、熱処理前・熱処理後、あるいは密度の違いなどいずれの条件で作製された試料についても、平均値では細棒のほうが高い抗折強度を示した。

密度と抗折強度との関係を図5-5に、横軸をメタノール希釈率で表したものを図5-6に示した。メタノール希釈率やエージング条件などの違いにより、超臨界乾燥や熱処理における収縮率が異なるので、グラフの形状は異なっている。ばらつきはあるものの高密度のエアロゲルほど抗折強度は高く、また熱処理により強度は2倍以上高くなった。ただし、熱処理によって試料の収縮も起こり、密度も大きくなったので、図5-5に見られるように密度との関係で見ると熱処理前後で明らかに差があると言えるまでには至らなかった。また、熱処理後の試料のほうが強度のばらつきが大きかった。

図5-7に熱処理前試料のエージング時間及びエージング温度と抗折強度との関係を示す。7日までのエージングでは抗折強度の向上が見られるが、それ以上のエージングでは向上は見られなかった。エージング温度の違いによって差は見られるものの系統的ではなかった。熱処理後の試料についてはばらつきが大きくてエージング条件との関係を得ることはできなかった。

図5-8にラポナイト添加による抗折強度の変化を示した。1 wt%の添加で最大50%以上の抗折強度の増加が認められたが、過剰に添加すると強度は減少した。

試料の断面積が大きい方が測定される抗折強度が小さいという結果は、シリカエアロゲルでは内部クラックから破壊が開始し、強度はクラックの存在確率に依存するという脆性的な破壊が起こっていることを示唆する。

密度の増加に伴い抗折強度が増加するという結果は以前の報告¹⁾と一致し、またオープンセル多孔質体に対する理論的解析結果、多孔質体の強度は相対密度の $3/2$ 乗に比例する²⁾、とも合致する。しかしながら、抗折強度は引張強度と剪断強度の両方が影響すること、測定した相対密度範囲が狭くまた測定結果にもばらつきがあること、により定量的な解析はまだ行うことができなかった。熱処理による抗折強度の変化について、図5-5をよく見ると、熱処理後の試料の一部は熱処理前の試料についての密度-抗折強度関係の直線の約2倍の値を示し、残りの試料の値が大きくばらついて、全体として熱処理前試料と熱処理後試料に異なった関係を得られなくしていることがわかる。熱処理によりエアロゲル表面のエチル基が除去されて重量が約13%減少し、同時に収縮が起こって相対的には密度が増加する（第3章参照）。また、ここでは示さないが抗折試験の際の応力-変位関係から評価されるエアロゲルの弾性率（ヤング率）は熱処理前試料に比べて熱処理後の試料は5倍程度大きい。これは熱処理によってエアロゲルの脆性が増加することを意味する。これらの

ことから、熱処理により骨格の焼結などが起こってエアロゲルの強度は基本的には増加するが、脆性の増加、及び熱処理での収縮に伴う内部応力や内部クラックの増加により小さな抗折強度を示す試料も増え、このような結果になったものと考えられる。また熱処理前試料密度の約 13%を占めるエチル基は骨格形成には関与していないと考えられるため、これからも熱処理後試料のほうが基本的な強度は高いと考えられる。

エージングに関しては、本研究で用いたような塩基性触媒を用いたシリコンアルコキシドの加水分解・ゲル化過程においては、球状シリカ粒子がまず発生し、粒成長の後三次元ネットワークを形成してゲル化が起こると言われている³⁾。そこで、ゲル化直後は球状粒子の結合点(ネック)面積が小さいため強度も弱いですが、エージングを行うことによりネックが補強され、エアロゲルの強度が上がるものと考えられる。但し、エージングを1週間以上やっても効果は飽和する。

ラポナイトの添加については、ラポナイトが直径 20nm、厚さ 1nm 程度の円板状の構造であり、エアロゲルネットワーク単位と同等か大きいくらいの大きさであり、それ自身だけでは骨格構造を作り得ないので、少量の添加では補強効果があるものの、多すぎるとむしろシリカ同士のネットワーク形成の障害となるものと考えられる。

5-4 結言

シリカエアロゲルの抗折強度を測定し、エアロゲルの密度、熱処理、エージング、高分子添加が強度に及ぼす影響について調べた。密度とともに抗折強度は増加した。熱処理によって抗折強度は高くなったがばらつきも大きくなった。1週間までのエージングは抗折強度の増加に効果があった。ラポナイトの 1wt%の添加により強度は 50%以上増加したが、さらに多くのラポナイトを添加しても強度は減少傾向であった。

いずれの測定においても、ばらつきが大きく、定量的な解析をするには試料作製法や測定法も含めてさらなる検討が必要と考えられた。ただし、エアロゲルの実用化への課題を考えると、さらに画期的な機械的強度の改善が必要で、評価法の検討よりも材料の開発のほうへ力を注ぐべきと考えられる。

5-5 第5章参考文献

- 1) T.Woignier and J.Philippou, *J.Non-Cryst.Solids*, **100**, 404 (1988).
- 2) L.J.Gibson and M.F.Ashby 著、大塚正久訳、「セル構造体」、内田老鶴圃(1993), p200.
- 3) C.J.Brinker and G.W.Scherer, "Sol-Gel Science", Academic Press, New York (1990), p.97.

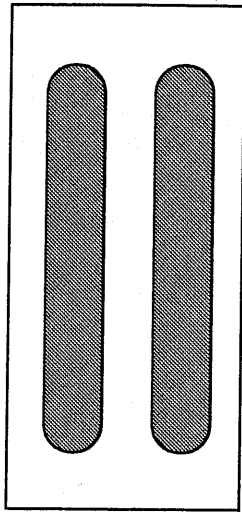


図 5 - 1 強度測定試料用ゼリー型模式図

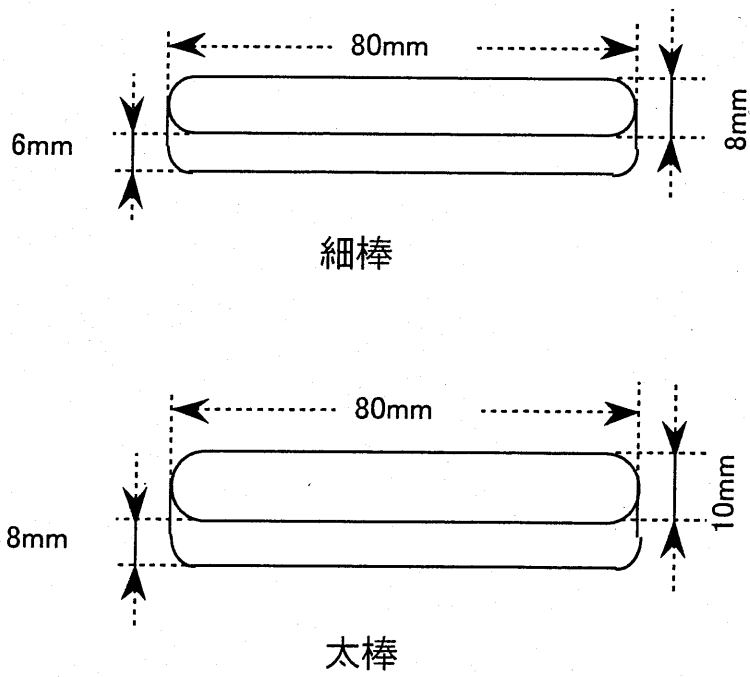
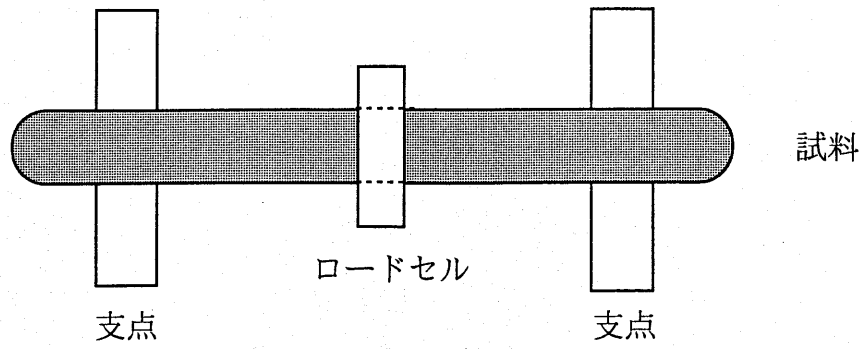


図 5 - 2 強度測定試料のウェットゲル形状

上面



側面

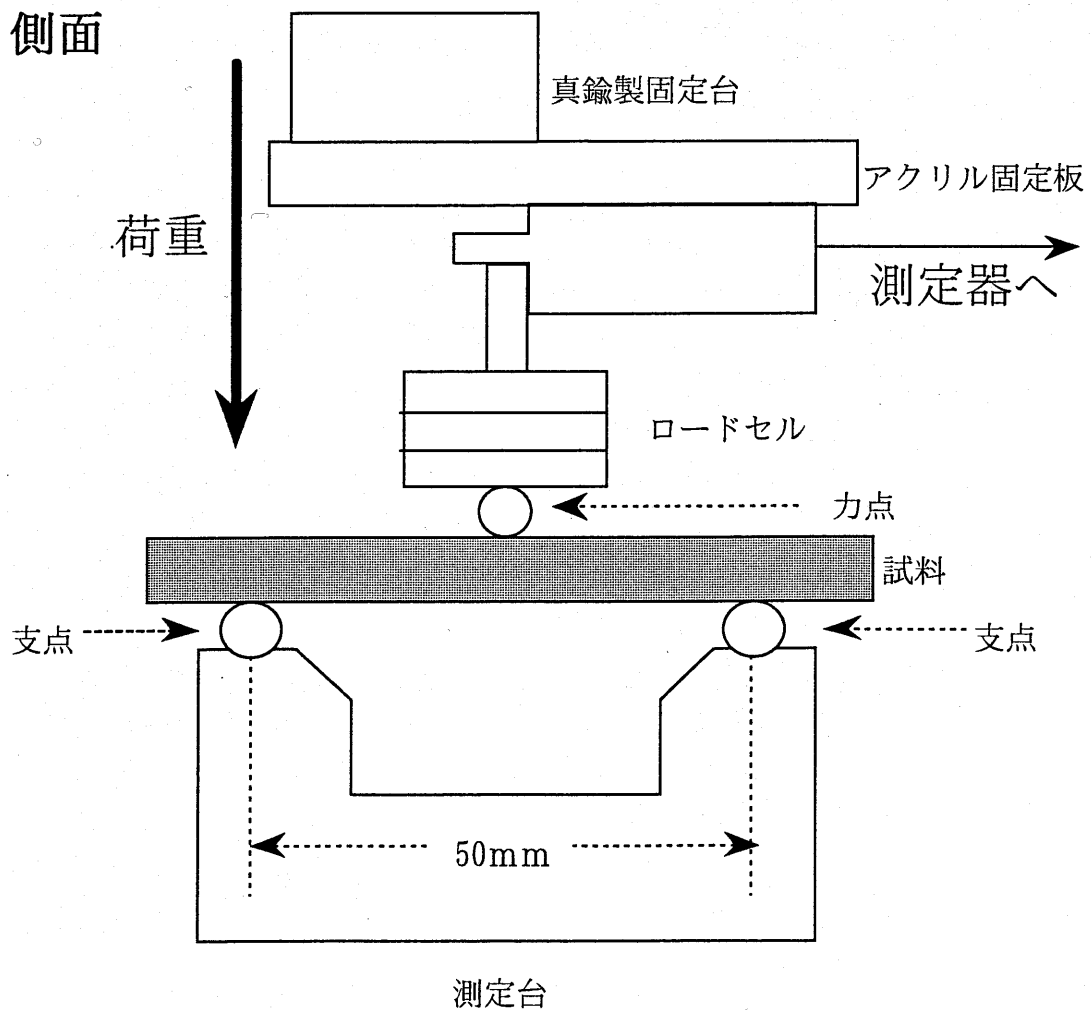


図5-3 抗折強度測定操作作用試料設置模式図

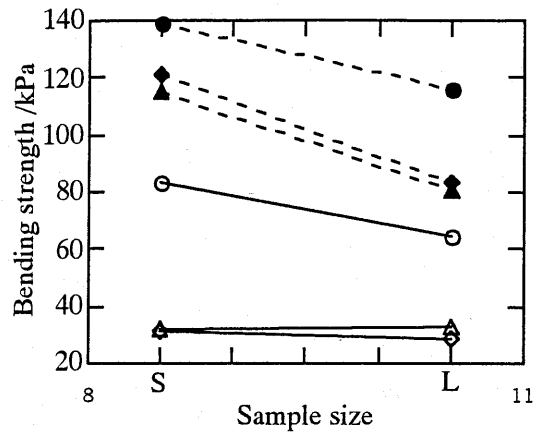


図5-4 試料寸法と抗折強度との関係
(黒印は熱処理前、白抜き印は熱処理後試料)

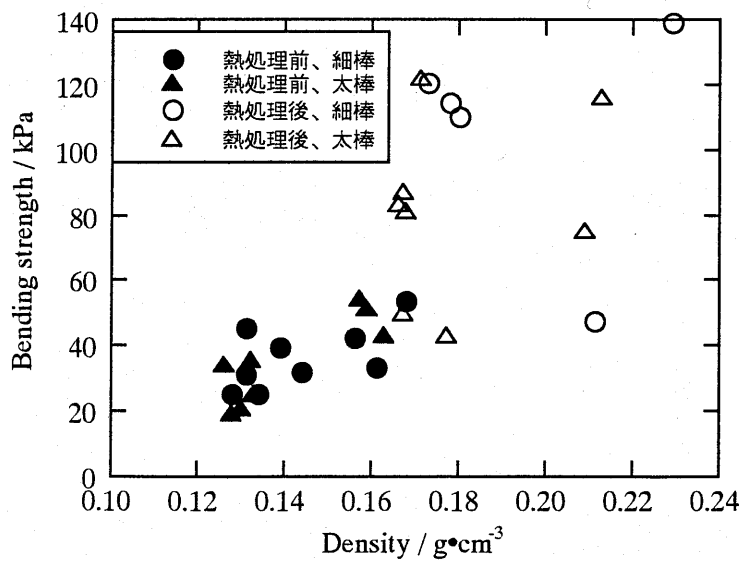


図5-5 密度と抗折強度との関係 (エージング時間: 半日)

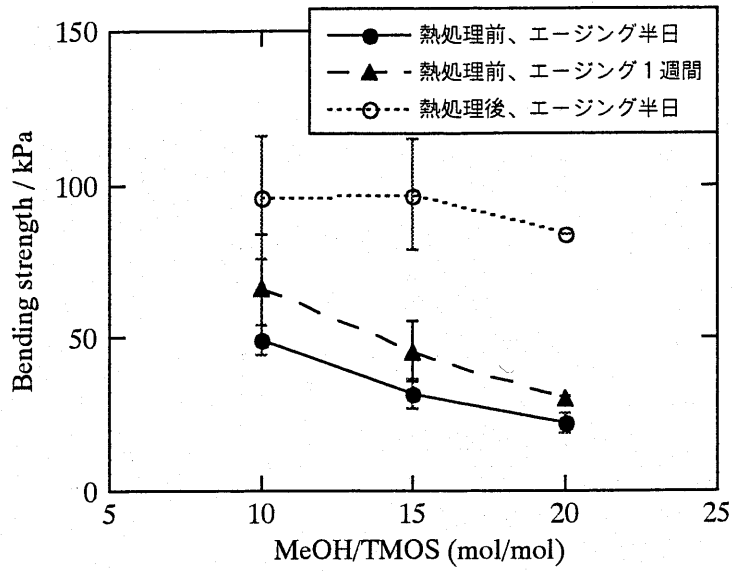


図5-6 メタノール希釈率と抗折強度との関係

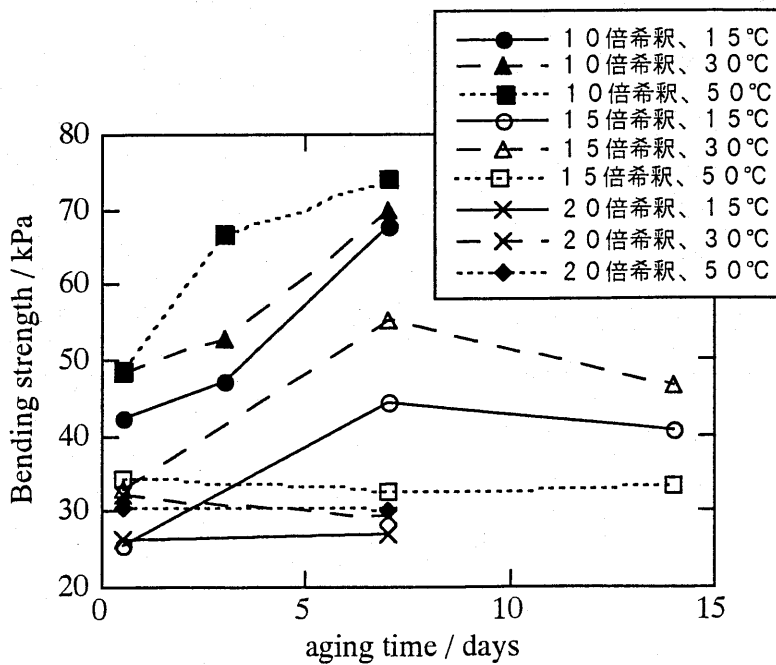


図5-7 エージング条件と抗折強度との関係

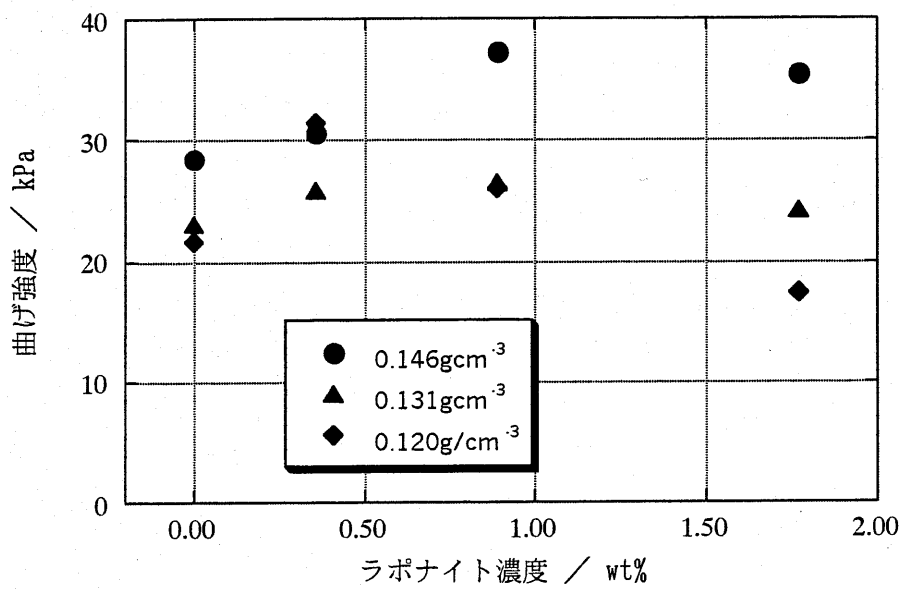


図5-8 ラポナイト添加濃度と抗折強度との関係

第6章 シリカエアロゲルの骨格構造制御のための添加物添加の

影響

6-1 緒言

シリカエアロゲルの実用化を阻む大きな問題の一つは超臨界乾燥を用いることによる高い製造コストである。このため、自然乾燥でエアロゲル並の低密度構造多孔質体を作製するため各種の研究が行われてきている。自然乾燥時にゲルが収縮するのは乾燥中にゲル網目構造中に存在する気液界面ではたらく表面張力による毛管力の結果である。そこで自然乾燥法で乾燥時の収縮を減らす方法の一つは、液相物質を固相との濡れ角が小さなものとして乾燥時に網目構造にはたらく毛管力を小さくすることである。また固体網目構造を強固なものとして乾燥時の毛管力に耐えさせる方法も研究されている。さらに、網目構造の表面を有機基で修飾し、乾燥後の有機基間の反発力を利用して低密度多孔質とする方法も示されている¹⁾。このうち、網目構造強化に関しては、通常のウェットゲル網目構造の構築後にさらに処理液(シリコンアルコキシド溶液など)で処理し、網目構造表面にさらにシリカ等骨格形成物質を析出させて強化する方法と^{2,3)}、アルコキシドからの網目構造形成時に添加物を加え、できあがる網目構造を制御して耐収縮性を強化する方法が示されている⁴⁾。

本章では、後者の方法の検討の一つとして、アミノ基を含む置換基を持ったシリコンアルコキシドの添加が得られるキセロゲルやエアロゲルに及ぼす影響について検討を行った。

本研究で用いた添加物は、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン(EDAS、 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)と2-アミノプロピルトリエトキシシラン(AS、 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)である。EDASについてはそのキレート作用により金属イオンをシリカネットワーク中に取り込む作用が知られ、TEOSをシリカの出発物質として金属を担持したシリカキセロゲル触媒を作製する際、金属塩とともにEDASを添加して共ゲル化させ、乾燥後熱処理することによって金属微粒子が分散したシリカキセロゲル触媒が作製できることが報告されている。この際、自然乾燥におけるゲルの収縮が著しく少なくなることが併せて報告された^{5,6)}。そのため、ケイ酸アルコキシドからのゲル化の際にEDASのみを添加しても得られるゲル構造に変化が起き、自然乾燥法によっても収縮が少ない低密度のキセロゲルが得られるのではという研究が始められているが^{4,7)}、まだ十分とは言い難い。また、それらの研究において、存在するアミノ基の塩基性が触媒効果を持ち構造制御にはたらくという推論がなされているので、キレートのほたはたらくはたらくはないがアミノ基は持つASも併せて研究を行った。

具体的には、EDASあるいはASを各種量添加したキセロゲル及びエアロゲルを各種作製し、添加物の種類や量、またウェットゲル作製・エージング条件が得られる乾燥ゲル

の構造等に及ぼす影響を調べた。

6-2 実験方法

実験に用いた試薬は、TEOS (片山化学製、1級)、EDAS、AS (ともに信越化学工業製)、エタノール (和光純薬製、特級)、アンモニア水 (和光純薬製) で、それぞれ市販品をそのまま用いた。アルコゲルの作製手順は以下のものである。

まず、TEOS 1モルに対しEDASあるいはASを x モル ($x = 0 \sim 20$)、エタノール $n(1+x)$ モル ($n = 10$ が標準)、0.18N アンモニア水を水のモル数として $4(1+(3/4)x)$ モルの比率で混合した。エタノール量を $n(1+x)$ とすることで生成するウェットゲル中のシリカとエタノールの比を x にかかわらず一定とし、加えるアンモニア水の量を $4(1+(3/4)x)$ とすることで水の量と加水分解可能なアルコキシル基の数を x にかかわらず一定とした。

具体的な操作手順としてはまず、TEOS所定量をエタノール所定量の $1/2$ と混合して溶液としそこにEDASあるいはASの所定量を加えてよく攪拌し、均一溶液とした。別の容器でエタノールの残り $1/2$ と所定量のアンモニア水を混合してよく攪拌した。その後この2つの溶液を混合して約1分間激しく攪拌した後、容器に注いで蓋をし、ゲル化まで室温あるいは 60°C で静置した。容器はエアロゲル用には内径 85mm のプラスチックシャーレを、キセロゲル用には内径 25mm のガラス試料瓶と内径 27mm のガラスシャーレ、及び一部の試料はエアロゲル用と同じシャーレを使用した。静置後数十分～数時間でゲル化したが、約1日そのまま放置した。その後一部の試料はしっかりと密栓後さらにサランラップで厳重に包んで密封し、 60°C 浴中に1週間置かれてエージングを受けた。こうした処理を受けたウェットゲルは乾燥過程に入った。エアロゲル試料は金網中に取り出されてエタノール中に浸され、半日に1度エタノールを交換することを3回繰り返して液相を純エタノールに置換した。そして二酸化炭素超臨界乾燥法によりエアロゲルを得た。キセロゲル試料は容器の蓋を取った開口部をサランラップで封をし、ラップにピンホールを開けて乾燥を開始した。試料は室温で乾燥されるものと 60°C 恒温槽中で乾燥されるものに分けられ、さらにピンホールは大きく開けたものと小さく開けたものを作って乾燥速度の違いが及ぼす影響を検討した。

得られた乾燥ゲル試料は、重量、寸法を測定して密度、収縮率を求めた後、熱重量分析、表面積、孔径分布測定、電子顕微鏡観察、光透過率測定などが行われた。熱重量分析は試料粉末約 $10 \sim 20\text{mg}$ を用いて島津製作所製 DTG50 型熱重量分析装置により行われた。表面積、孔径分布測定は Carlo Erba 製 Sorptmatic 1990 を用いて窒素吸着法により行われた。顕微鏡観察は日立製作所製 S-4300 型走査型電子顕微鏡を用いて行われた。またエアロゲル試料の光透過スペクトルは日本分光製 V-570 型紫外可視分光計を用いて測定された。

6-3 実験結果

EDAS を各種の割合で添加して作製したゲルについて、得られた乾燥ゲルの密度及び

ウェットゲルからの線収縮率を、エアロゲルについて図6-1、6-2に、キセロゲルについて図6-3、6-4に示す。(注：線収縮率は L/L_0 、すなわち乾燥ゲルの寸法/ウェットゲルの寸法、で示しているため、数値が大きいほど収縮は少ないことを意味する。) エアロゲルについては、TEOS 1モルに対してEDAS 0.01から0.02モル(モル比1~2%)で特にエージングをしない試料で密度が著しく低くなった。EDAS濃度が高くなると密度は増加し、添加量モル比20%ではエージングの有無にかかわらず添加していないエアロゲルよりも高密度となった。一方線収縮率はエージングをしていない試料では添加をしていないものよりは収縮が少なくなるものの、モル比1~2%のものに比べて収縮は大きくなった。エージングをした試料では、EDASを添加しない試料より収縮はいずれも少なくなり、特にEDAS添加量が最も少ない1%のものが収縮は最小であった。エージングをしていない試料について、EDAS添加量が少ない場合に収縮量は添加量が多いものに比べて大きいにもかかわらず密度が著しく低いことから、原料アルコキシド溶液中の濃度から計算したウェットゲル時に試料中に存在するシリカ量とエアロゲルの重量とを比較したところ、アルコキシドのかなりの割合(最大7割程度)が骨格構造形成に加わらず超臨界乾燥時などに除去されることがわかった。高濃度の添加ではそのようなことはほとんどなくなった。エージングした試料では、EDAS添加量の少ないものほど収縮は小さく、密度も低くなった。なお、高濃度の添加では収縮率は減っているものの密度が添加なしのものに比べて大きくなっているのは、質量の大きな有機基($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3$ 基)が導入されたためである。

キセロゲルの場合にも、同様の結果が得られた。エージングをしていない試料では収縮は添加していない試料と同程度あるものの、骨格構造形成に加わらないアルコキシドがかなりの割合で存在し、自然乾燥にもかかわらず未反応のアルコキシドは乾燥時に除去されるため低密度のキセロゲルが得られた。エージングを行った試料では、特にEDAS添加量が2%の試料で収縮は最小となり、密度も最小のものが得られた。

これらのことから、EDAS添加は自然乾燥での収縮量の減少に効果があり、特にモル比2%という少量の添加のときに最大の効果を与えるが、それらの場合にはゲルネットワークの形成が遅くなるため十分なエージングが必要であるといえる。

次に図6-5と6-6にEDAS及びASを添加した乾燥ゲルの密度と線収縮率を示し、EDASとASの添加の効果と比較した。ASでもEDASと同様の収縮の減少、乾燥ゲルの低密度化がもたらされることが示され、その差は少しではあるがAS添加の方が密度、収縮とも小さくなり効果が高いことがわかった。

得られる乾燥ゲルはEDASあるいはASの添加量が少ないほうが白濁度が強くなり、添加量1~2モル%のものでは真っ白で透過率はほとんどゼロであった。測定可能な添加量20モル%のエアロゲル試料について、光透過スペクトルを添加無しの試料のものとともに図6-7に示した。EDAS添加のものは透明性をかなり残して透過率もそこそこあったが、AS添加のものは透過率はほとんどなかった。透明度の点からはEDAS添加のほ

うが影響が少ないといえる。

次に熱重量分析の結果を図6-8に示す。約200°Cまでの減少は吸着水によるもの、その後600°C程度までの減少は表面有機基の脱離によるものと考えられる。EDASあるいはASを多量に添加した試料のほうが600°Cまでの重量減少は大きく、従って存在する置換基が熱処理前重量のある程度の部分を占めていることが分かる。また同じ添加モル%ではEDAS添加のほうがAS添加のものよりも減少量が大きいことは、EDASのほうが置換基の質量が大きいためと考えられる。

図6-9にEDAS添加エアロゲルのSEM写真を示した。EDASモル比2%という少量の添加で骨格構成粒子の大きさがかなり大きくなるが、10モル%の添加では粒子の大きさは添加しないものとそう変わらなくなることを示している。EDAS及びASはいずれもアミノ基を持つため、シリコンアルコキシドの加水分解縮合反応の触媒点としての働きがあるとされており、このため、EDASまたはASが粒子生成の開始点になると考えられる。そうすると初期の粒子発生の個数は添加量が少ない方がゲル化までに大きな粒子まで成長できる。そのため、少量の添加の方が構造が粗くなる。EDASあるいはASの少量の添加のほうが収縮が減り、低密度のエアロゲルが得られるのはこのように骨格構造が粗いものになるためと考えられ、このため孔径も大きくなって自然乾燥時に働く毛管力の大きさを弱めていることが考えられる。そして構造が粗くなるため光の散乱量も増え、透過率が減少、あるいは真っ白で全く光透過しなくなると考えられる。最後に表6-1に窒素吸着脱離法から求めた各ゲルの比表面積と孔径のピーク位置を示す。EDASあるいはASの添加は比表面積の値を著しく減少させることがわかる。EDASとASについて孔径のピークが異なるが、この点についてはさらに検討する必要がある。

6-4 結言

EDASあるいはASをTEOSのゲル化時に添加することにより、エアロゲル、キセロゲルとも収縮が抑えられ、低密度のゲルが得られた。効果はASのほうが大きかった。添加量を2モル%と少量にするほうが、低密度のゲルが得られたが、これは骨格構成粒子を粗くする効果のためであり、結果として透明度が無くなって真っ白のゲルが得られた。少量の添加ではTEOSのゲル化も抑制されるため、十分なエージングをしないと骨格を構成していない未反応のアルコキシドがかなりの割合で逸失することもわかった。ただしこの効果で非常に低い密度のエアロゲルが得られるため、低密度化の方法の一つとして利用できると考えられる。

6-5 第6章の参考文献

- 1) S.S.Prakash, C.J.Brinker, et al., *Nature*, **374**, 439 (1995).
- 2) S.Haereid, M.Dahle, S.Lima, M.-A.Einarsrud, *J.Non-Cryst.Solids*, **186**, 96 (1995).
- 3) M.-A.Einarsrud, *J.Non-Cryst.Solids*, **225**, 1 (1998).

- 4) C.Alié, R.Pirard, A.J.Lecloux, J.-P.Pirard, *J.Non-Cryst.Solids*, **246**, 216 (1999).
- 5) B.Breitscheidel, J.Zieder, U.Schubert, *Chem.Mater.*, **3**, 559 (1991).
- 6) B.Heinrichs, P.Delhez, J.P.Schoebrecht, J.P.Pirard, *J.Catal*, **172**, 322 (1997).
- 7) C.Alié, A.Benhaddou, R.Pirard, A.J.Lecloux, J.-P.Pirard, *J.Non-Cryst.Solids*, **270**, 77 (2000).

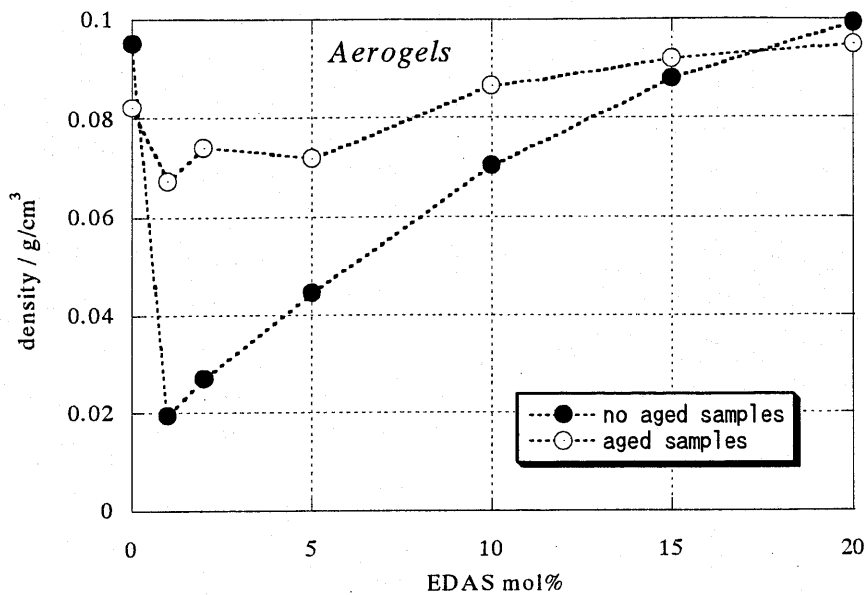


図6-1 エアロゲル密度とEDAS添加量との関係

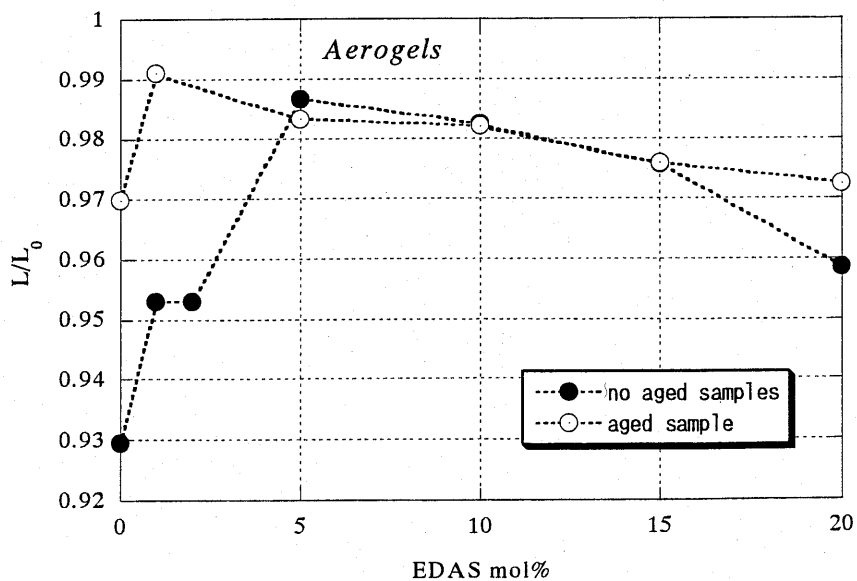


図6-2 エアロゲル線収縮率とEDAS濃度との関係

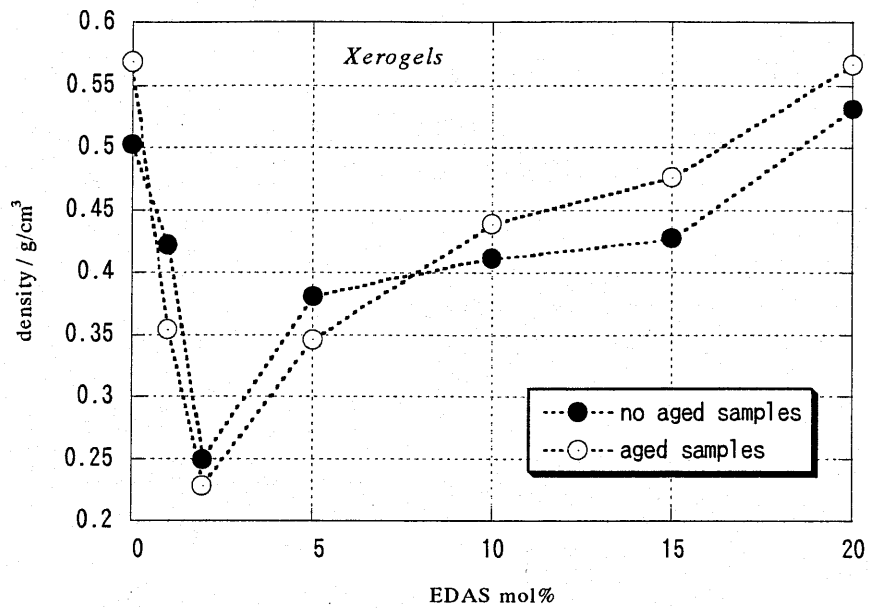


図6-3 キセロゲル密度とEDAS濃度との関係

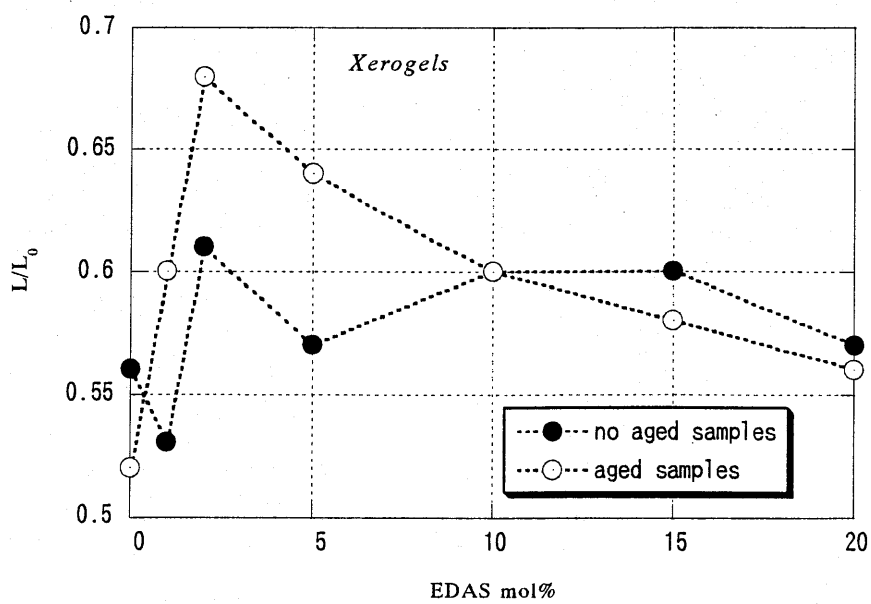


図6-4 キセロゲル線収縮率とEDAS濃度との関係

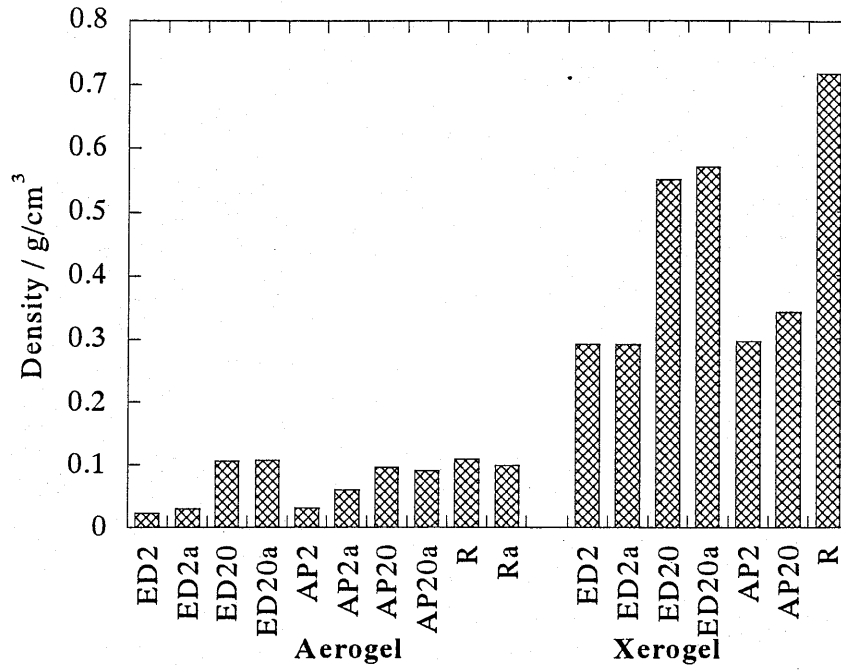


図6-5 各種乾燥ゲルの密度

EDはEDAS添加、APはAS添加、Rは添加無しを、
数字は添加量mol%を、aはエージングを表す。

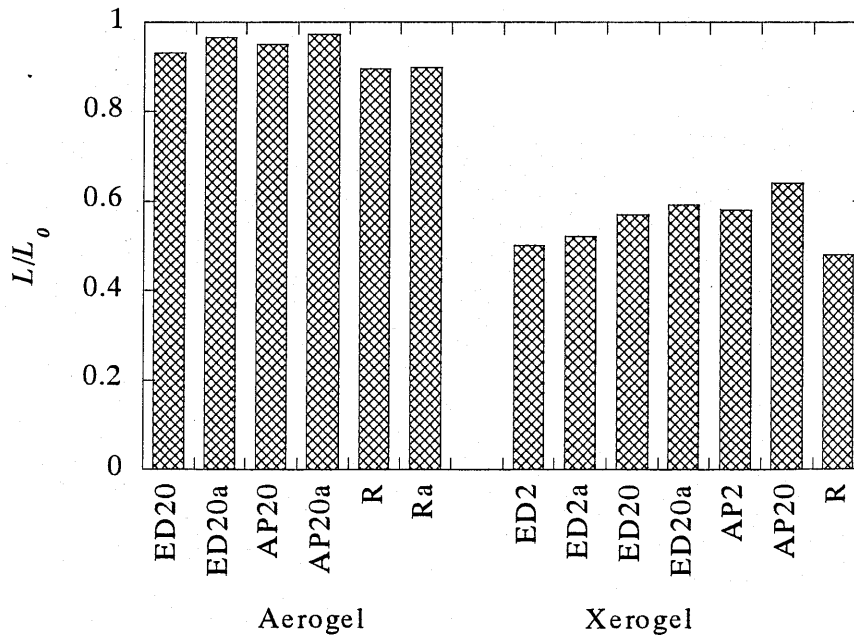


図6-6 各種乾燥ゲルの線収縮率

試料名称の説明は図6-5と同じ

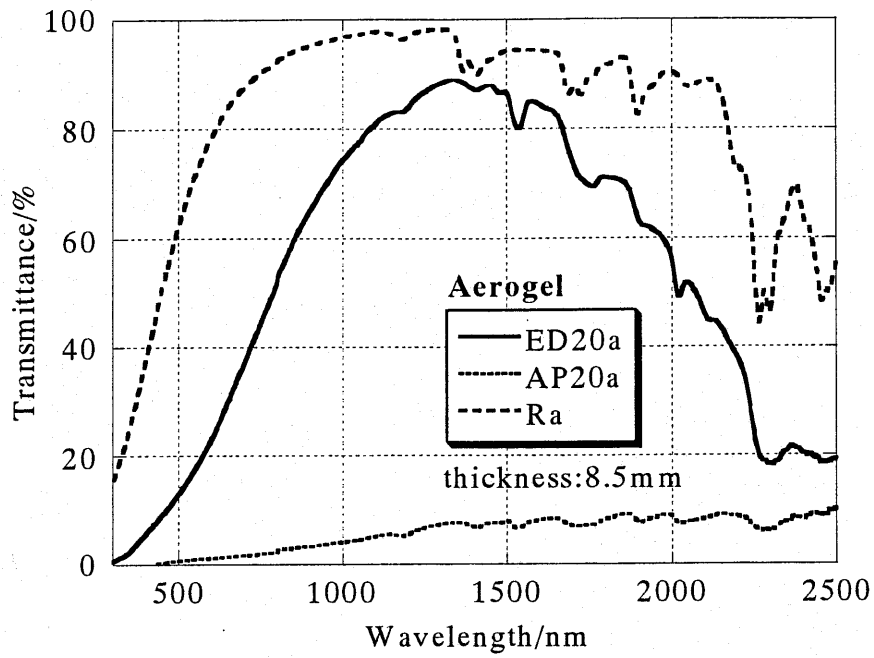


図6-7 エアロゲルの光透過スペクトル

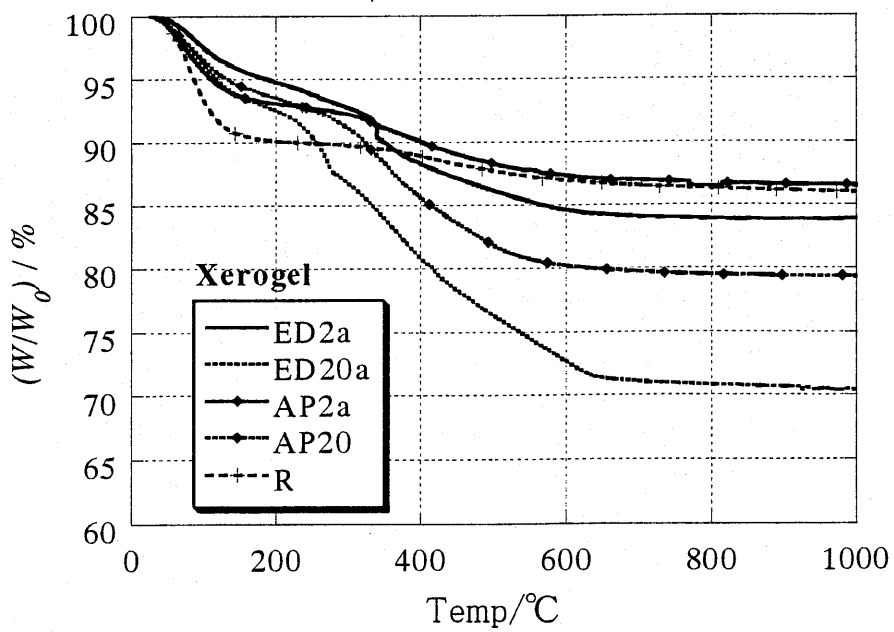
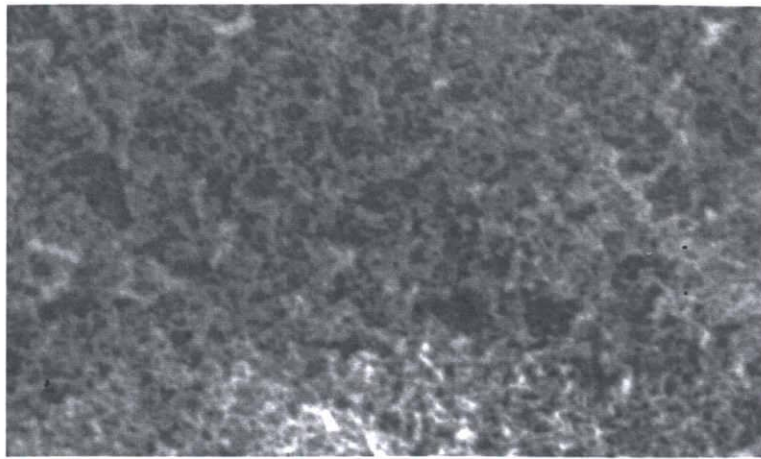
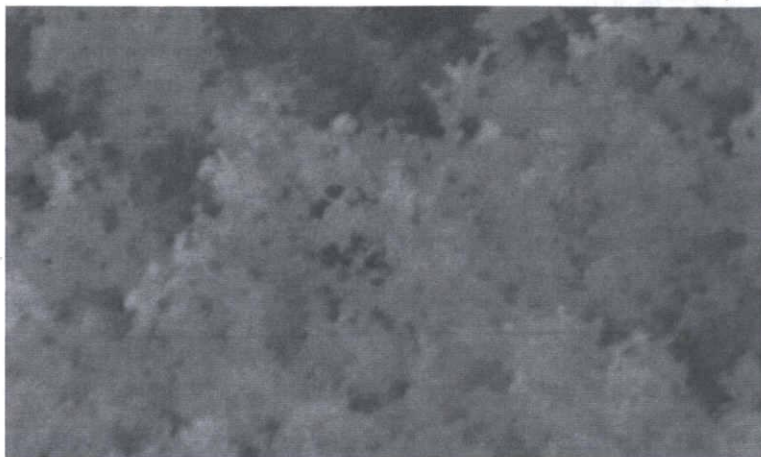
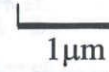


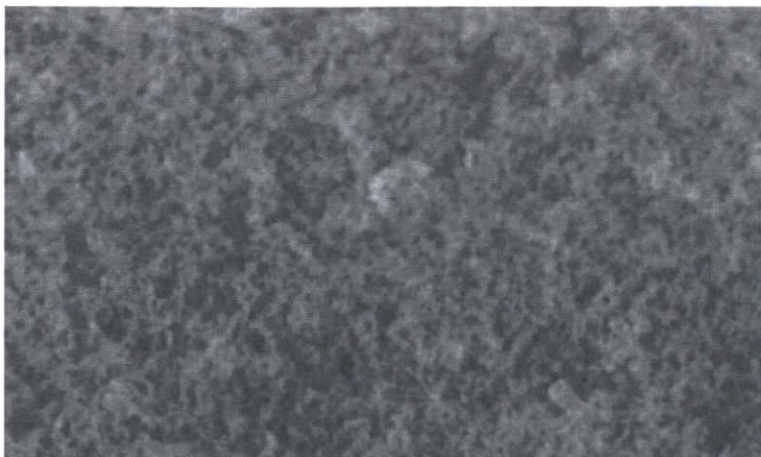
図6-8 キセロゲルの熱重量分析結果



EDAS 0%



EDAS 2mol%



EDAS 10mol%

図 6 - 9 EDAS 添加エアロゲルの SEM 写真

表 6 - 1 窒素吸着脱離測定から得た比表面積と孔径ピークの値

Sample	BET surface area (m ² /g)	pore size peak (nm)	Sample	BET surface area (m ² /g)	pore size peak (nm)
Aerogels			Xerogels		
ED2	267	<1	ED2a	214	<1
ED20	396	<1	ED20a	223	7
AP2	225	3	AP2a	174	3
AP20	169	3.5	AP20a	127	3
R	802	4	Ra	635	4

第7章 シリカエアロゲルの表面修飾

7-1 緒言

エアロゲルは非常に気孔率が高く、骨格構造も nm サイズと小さく、比表面積が著しく大きいため、断熱材のみならず、触媒その他の機能性材料としても期待されている。触媒機能等を考えると、チタニアその他の金属酸化物エアロゲルの作製が期待される。しかしながら、シリカ以外の単一成分エアロゲルの作製報告はあるもののモノリシック体の作製は困難である。このためシリカとの二成分系の研究が行われてきている。

チタニアに関しては、チタニア-シリカ二成分系エアロゲルが二成分系アルコキシドを用いるゾルゲル法によって研究されている^{1,2)}。グラフティングによるシリカ固体表面へのチタニア表面被覆が多くの研究者によって行われてきているが³⁻⁶⁾、それらはシリカ粉末あるいはキセロゲル表面へのもので、エアロゲルへのものはまだない。シリコンアルコキシドは反応が穏やかなので、シリカウエットゲルは取り扱い及び構造の制御が比較的容易である。そのため、シリカウエットゲルへの各種金属酸化物などの被覆方法を開発することによって、各種の構造を持ったいろいろな種類の物質を表面に持つエアロゲルの作製が可能になると考えられる。

チタニア/シリカエアロゲルを作製するための、シリカウエットゲル中へのチタニアの導入はすでに報告されている⁷⁻⁹⁾。しかしながら、そこで報告されたエアロゲル中にはチタニアに富んだ粒子が存在することが報告されており、そのためエアロゲルの透明性はいくらか損なわれているものと考えられる。我々はシリカウエットゲルをチタンアルコキシドの n-ヘキサン溶液に漬けるという被覆方法を用いることにより、極めて透明度の高いチタニア被覆シリカエアロゲルを得ることができた。

ここでは、その作製方法を記述し、チタンアルコキシドの種類などの被覆処理時のパラメーターが得られるエアロゲルの特性に及ぼす影響について論じる。

7-2 実験方法

シリカウエットゲルは TMOS を出発原料とし、希釈溶媒をエタノールとした他は標準的な 1 段階法で作製した。すなわち、1 モルの TMOS に対し 10 モルのエタノールを混合し、それから 0.1N のアンモニア水を水の量として 6 モル加えてよく攪拌し、内径 85mm の PMP シャーレに注いで静置し、ゲル化させた。ウエットゲルの寸法は直径 85mm、厚さ約 10mm の円板形状であった。ゲル化後 1 日置いてウエットゲルをエタノール中に取り出し、ウエットゲルの液相を純エタノールに置換した。

その後、チタンアルコキシドによる被覆処理を行った。作製した試料の被覆処理条件を表 7-1 に示す。まず、チタンテトライソプロポキシド (TTIP) のエタノール溶液で被覆処理を受ける試料 (表 7-1 の試料 6) を除いては、ウエットゲルの液相を n-ヘキサン

に交換した。次に、TTIP の 10 モル% n-ヘキサン溶液あるいはチタンブトキシドテトラマー (TBT) の 5 モル% n-ヘキサン溶液にウェットゲルを浸して容器を密閉し、室温で 24 時間置いてシリカ表面のシラノール基とチタンアルコキシドとの縮合反応を行わせた。その後、n-ヘキサン中に再びウェットゲルを浸してゲルの液相を純 n-ヘキサンに交換し、未反応のアルコキシドを除去した。(ここまでの処理を A 段階処理と以降は呼ぶ) 表 7-1 の試料 2 と試料 3 は、このような処理を受けたウェットゲルを二酸化炭素超臨界乾燥処理することにより得られたものである。ここでの二酸化炭素超臨界乾燥法は最初の液相が n-ヘキサンであることを除けば第 2 章に記した標準的な方法である。すなわち、ゲルは高压容器中に置かれ、容器は n-ヘキサンでほぼ満たされて蓋が閉じられる。それから、液体二酸化炭素が圧力 9MPa 以上で温度が 25°C 以下を維持するようにポンプで送液され、n-ヘキサンが排出されて液相が二酸化炭素に置換される。2 時間程度の送液後半日静置というパターンで送液を 3 回行った後、圧力 9MPa 以上を維持しつつ温度が 60°C に上げられて二酸化炭素を超臨界流体とした後、60°C 以上の温度を維持して二酸化炭素を大気圧まで排出してエアロゲルを得る。

エタノール超臨界乾燥を行う試料 (試料 4) は、TTIP を用いて A 段階処理を終えたウェットゲルの液相をエタノールに交換してから標準的なエタノール超臨界乾燥 (第 2 章あるいは文献¹⁰⁾ 参照) を行ってエアロゲル試料を得た。TTIP 処理を 2 回行う試料 (試料 5) は、TTIP を用いて A 段階処理を終えたウェットゲルの液相を、n-ヘキサン、エタノール、水/エタノール混合液 (1:1)、エタノール、n-ヘキサンの順で交換してから TTIP 溶液により 2 回目の A 段階処理を行い、その後前述の二酸化炭素超臨界乾燥法により乾燥を行ってエアロゲル試料を得た。また、TTIP のエタノール溶液で被覆処理を受ける試料 (試料 6) は、ゲル作製後液相をエタノールとしたウェットゲルを TTIP のエタノール溶液に 24 時間浸して反応を行わせ、その後液相を純エタノールに交換して未反応の TTIP を除去し、さらに液相を n-ヘキサンに交換してから前述の二酸化炭素超臨界乾燥を行い、エアロゲル試料を得た。さらに、比較のため、液相を n-ヘキサンまで交換するがチタンアルコキシド処理は行わない試料も作製した (試料 1)。なお、ここまでの記述で液相の交換という操作は、ウェットゲルを目的とする液相物質に漬けて 6 時間程度室温に静置してから液相物質を新しいものに換えるというパターンを 3 回繰り返す操作であり、液相はほぼ完全に目的とする物質に置換される。

エアロゲル試料の熱処理は空气中 600°C で 2 時間加熱することにより行った。

エアロゲル試料の寸法と重量を測定し、その値から密度と収縮率を求めた。紫外可視の光透過スペクトルは日本分光製 V-570 分光計を用い、作製した約 10mm 厚の試料を積分球入り口前に置くことにより半球透過率として測定した。赤外スペクトルは日本分光製 FT/IR-620 型フーリエ変換赤外分光計を用い、試料を粉末として KBr 単結晶板中に挟み込む方法で測定した。熱分析は島津製作所製 DTG-150 型を用い、試料重量 10mg 程度で空气中雰囲気にて TG-DTA 曲線を得た。粉末 X 線回折 (XRD) は理学電機製 RINT2100V/PC 型 (CuK α

線)を用いて測定した。蛍光X線(XRF)分析は堀場製作所製 MESA-500 型を用いて測定した。透過電子顕微鏡(TEM)観察は日本電子製 2010 型を用いて行った。走査型電子顕微鏡(SEM)観察は日立製作所製 S-4300 型を用いて行った。

7-3 実験結果

試料直径の変化から見積もられる超臨界乾燥時の線収縮率は 1-2%であった。密度及び熱処理による重量減少量、ならびに XRF 測定から得られた熱処理前後のチタニア含有量を表 7-2 に示す。

まず、代表的なチタニア被覆試料(試料 2)と純シリカエアロゲル(試料 1)の比較について以下に述べる。図 7-1 はこれら 2 つのエアロゲル試料の写真を示す。チタニア被覆エアロゲルは純シリカエアロゲルとほとんど同じような透明性を示した。図 7-2 はそれらのエアロゲル試料の紫外可視領域の光透過スペクトルを示す。チタニアの吸収バンドのため、チタニア被覆エアロゲルの透過率は 345nm より短い波長でゼロとなった。しかし、可視領域での透過率は良好であった。また熱処理による透過率の変化はほとんど見られなかった。図 7-3 に高い波数域の赤外スペクトルを示す。シラノール基の Si-OH の伸縮振動に帰属される 3743cm^{-1} のバンドはチタニア被覆により明らかに減少しており、チタンアルコキシドと表面シラノール基の縮合反応が起こっていることを示唆した。図 7-4 にチタニア被覆エアロゲル及び純粋シリカエアロゲルの TEM 像を示す。両 TEM 像は倍率が異なっているが、TEM で観察される構造は純シリカエアロゲルのものと同等で、チタニアの粒子等は観察されず、チタニアはシリカ骨格表面に均一に存在していることがわかった。図 7-5 はチタニア被覆エアロゲル及び純粋シリカエアロゲルの TG-DTA 分析の結果を示す。両エアロゲル試料における約 200°C までの重量減少は表面吸着水等の除去によるものと考えられる。その後、有機基の酸化除去によると考えられる発熱ピーク及び重量減少が $300\text{-}450^{\circ}\text{C}$ あたりで起こり、チタニア被覆エアロゲルでは全体として重量は約 20% 減少する。しかしながら、表 7-2 に示されるように、チタニア含有量はほとんど変化しないことから、この重量減少はチタン原子周囲のイソプロポキシド基などアルコキシル基のみが除去され、被覆処理時の反応で生成した Si-O-Ti 結合は保持されていると考えられた。なお、純粋シリカエアロゲルでは、二酸化炭素超臨界乾燥のためウェットゲル表面にはわずかなアルコキシル基しか残っておらず、その酸化除去によるものと考えられる小さな発熱ピークと重量減少が観測されている。図 7-6 にはチタニア被覆エアロゲルの熱処理前、熱処理後の XRD パターンを上 2 つに示した。両パターンはほぼ同じで、試料がアモルファスあるいは非常に薄い形状で分布していることを示した。アモルファス型のチタニアは 500°C 程度までの熱処理で結晶化(アナターゼ)すると言われているので、熱処理後の試料でも結晶ピークが観測されないことは、チタニアが非常に薄い構造で存在していることを示している。

次に、作製パラメーターの影響について記述する。表 7-1 の試料 3 はアルコキシドを

オリゴマーに変えることにより、また試料5は処理回数を増やすことにより、チタニア被覆量が制御できるかどうかを調べる目的で作製された。さらに、試料4は超臨界乾燥媒体の、試料6はチタンアルコキシド処理溶液の溶媒の、影響を調べる目的で作製された。表7-2に示されるように、TBTをチタンアルコキシドとして用いることにより(試料3)、多量のチタニアがエアロゲル中に含有された。また、TTIP処理を2回行った試料も(試料5)、多量のチタニア含有量を示した。エタノール超臨界乾燥した試料(試料4)、及び処理溶液溶媒をエタノールとした試料(試料6)でも、試料2に比べるとやや少ないがチタニアは含まれていた。これらの試料の光透過率スペクトルを試料1及び2も併せて図7-7に示す。試料3と5ではチタニア被覆量の増加に伴い特に可視光領域の光透過率は減少したが、試料4と6では大きく光透過率が減少し、目視でも白濁が目立った。図7-8に試料3、4、5のTG-DTA分析の結果を示す。表7-2に示されるように、熱処理により特に試料3では重量減少が大きいとともに、チタニア量も大きく減少した。熱処理前のチタニア含有量が同様に多い試料5では重量減少量はやや多いものの、チタニアの減少は少なかった。TG-DTA曲線で見ると、200°Cあたりに吸熱のピークが特に試料3で顕著にあり、このあたりでテトラマー鎖が分解しているものと推定される。試料4では熱処理による重量減少が少ないがこれはTG-DTA曲線でわかるように、エタノール超臨界乾燥のため表面が恐らくエトキシ基で覆われて疎水性となり、水を吸着しないため重量減少はすべて300-450°Cの有機基の酸化除去で生じているからである。

XRDパターンは二酸化炭素超臨界乾燥を行った試料3、5、6はいずれもアモルファス型であり、熱処理後も同様であった。但し、エタノール超臨界乾燥を行った試料4では、図7-6の最下部にXRDパターンを示すように、チタニアはアナターゼ型であった。この試料のSEM観察を行ったところ、図7-9に示すように1-2 μm 程度の径のチタニア粒子が生成していることがわかった。260°C、8MPaという激しいエタノール超臨界条件で表面と反応したチタンアルコキシドは粒子化、結晶化を起こしたものと考えられ、粒子の生成によって透明度も大きく減少している。試料6では、SEM観察で認識できるような粒子の発生は認められなかったが、透明度が大きく減少していること、また、熱処理によってチタニア量がかなり減少することから、チタニアのシリカ表面への被覆が完全ではないことが示唆される。但し、熱処理後もXRDパターンにアナターゼのピークは検出されないことから、仮に粒子が生成していたとしても、粒子サイズが極めて小さいか、あるいは極めて薄く被覆されているなどの要因が考えられ、さらに検討を要する。しかし、実用上の観点からは、n-ヘキサンへの溶媒置換の有効性が示された。

以後、考察を記述する。n-ヘキサンは水と混合せず、かつ非極性であるためチタンアルコキシドの反応活性に影響を与えないので、チタンアルコキシドのn-ヘキサン溶液は空気雰囲気中で比較的安定であった。それゆえチタンアルコキシドの反応はシリカウェットゲル表面のシラノール基に限られ、チタニア粒子の生成を伴わずに透明なチタニア被覆

シリカエアロゲルが得られたものと考えられた。図7-4に示されるように、透明なチタニア被覆エアロゲルの構造は純シリカエアロゲルとほとんど同じである。一方エタノールは極性溶媒でアルコキシドの反応活性を高め、かつ水と混合可能であるためわずかな水を含む可能性が高い。それゆえ TTIP のエタノール溶液を用いると、ウェットゲルの表面シラノール基との反応以外に、加水分解縮合反応が起こり、チタニア微粒子のようなものが生成すると考えられる。但し熱処理後も XRD でアナターゼが検出されず、SEM 観察でも粒子は検出されないことから、エアロゲル骨格構造内でのチタニアの存在状態についてはさらなる検討が望まれる。

エアロゲル中に導入されるチタニアの量はチタンアルコキシドの種類あるいは処理の回数を変えることにより制御が可能であった。TBT 処理あるいは2回処理により多量のチタニアを被覆したエアロゲルでは、熱処理によりチタニアの一部が脱離した。脱離量は TBT 処理のほうが多かったが、これはかさ高いオリゴマーを直接ウェットゲル表面と反応させた場合は結合点が少ない等の理由で結合の安定性が少ないのに対し、2回処理法では1回目の処理後にウェットゲルを水と接触させて水酸基を生成させてから2回目の処理を行うため、比較的均質にチタニアが結合して安定性が大きくなるためと考えられる。

チタニア被覆量制御に関してはさらに最近、チタンアルコキシド処理用のアルコキシド溶液の濃度を変えることによっても、また、ウェットゲルをチタンアルコキシド溶液処理する前に水と接触させて、ウェットゲル表面の水酸基の数を調整しても、ある程度の導入量の制御は可能である結果も得ている¹¹⁾。

二酸化炭素超臨界乾燥を行った試料は、すべての試料について XRD パターンはアモルファス型であり、それは熱処理後も同じであった。前述のように、アモルファスチタニアは500°C程度までの熱処理でアナターゼに結晶化するはずであるので、これらのエアロゲル中に含まれるチタニアは、数原子層という非常に薄い層で存在していることを意味する。

エタノール超臨界乾燥法により作製されたエアロゲルでは、チタニアはアナターゼ型で1-2 μm 程度の粒子を生成していた。8MPaで260°Cという激しいエタノール超臨界条件下で、チタニアは結晶化したものと思われる。しかし、1-2 μm という大きな粒子へ成長したことを考えると、単に高温高圧という物理的要因だけでなく、エタノール分子によるアルコリス（加アルコール分解、縮合の逆反応）により表面と結合していたチタンアルコキシドがまず遊離し、ゲル骨格とは独立した粒子として大きく成長したと考えている。このことは、将来アルコール以外で同等の高温高圧を必要とする媒体を用いた超臨界乾燥実験によって生じる超臨界場での反応に関して未知の機構が見出されることを示唆する。

7-4 結言

チタニア被覆された透明なモノリシックシリカエアロゲルが、シリカウェットゲルをチタンアルコキシドの n -ヘキサン溶液に漬けて表面にチタニア被覆を生成してから超臨界乾燥を行うことにより作製された。チタニア導入量はチタンアルコキシドの種類や処理回

数などにより制御可能であった。ただし、用いるアルコキシドの種類など導入法によっては、熱処理時に導入したチタニアの一部が逸脱した。

今後は、触媒等への応用を目指して機能性の評価に関わる実験を加えて、応用に適した形の被覆構造を造り出すように研究を進展させるとともに、反応についての基礎的実験を進展させることによって超臨界場での未知の反応機構などに関する知見を見出したい。

7-5 第7章参考文献

- 1) R.Hutter, T.Mallat, and A.Baiker, *J.Catal.*, **153**, 177 (1996).
- 2) P.T.Tanev, M.Chibwe, and T.J.Pinnavaia, *Nature*, **368**, 321 (1994).
- 3) S.Srinivasan, A.K.Datye, M.H.Smith, and C.H.F.Peden, *J.Catal.* **145**, 565 (1994).
- 4) A.Haprasopwattana, S.Srinivasan, A.G.Sault, and A.K.Datye, *Langmuir*, **12**, 3173 (1996).
- 5) J.Klass, G.Schulz-Ekloff, and N.I.Jaeger, *J.Phys.Chem.B* **101**, 1305 (1997).
- 6) X.Fu, and S.Qutubuddin, *Colloid and Surfaces A*, **178**, 151 (2001).
- 7) S.Yoda, Y.Tasaka, K.Uchida, A.Kawai, S.Ohshima, and F.Ikazaki, *J.Non-Cryst.Solids*, **225**, 315 (1998).
- 8) S.Yoda, K.Ohtake, Y.Takebayashi, T.Sugeta, T.Sako, and T.Sato, *J.Mater.Chem.* **10**, 2151 (2000).
- 9) S.Yoda, K.Ohtake, Y.Takebayashi, T.Sugeta, T.Sako, and T.Sato, *J.Sol-Gel Sci.Tech.*, **19**, 719 (2000).
- 10) K.Tajiri, K.Igarashi, and T.Nishio, *J.Non-Cryst.Solids*, **186**, 83 (1995).
- 11) 西俊紀、田尻耕治、金子賢治、種村榮、超微粒子とクラスター懇談会第5回研究会講演論文集、p.157 (2001).

表 7 - 1 作製試料の被覆処理条件

試料番号	チタンアルコキシド溶液	処理回数	超臨界乾燥媒体	備考
1	使用せず	0	CO ₂	reference
2	Ti(OiPr) ₄ / n-Hexane	1	CO ₂	
3	Ti ₄ O ₃ (OBU) ₁₀ / n-Hexane	1	CO ₂	
4	Ti(OiPr) ₄ / n-Hexane	1	ethanol	
5	Ti(OiPr) ₄ / n-Hexane	2	CO ₂	
6	Ti(OiPr) ₄ / ethanol	1	CO ₂	

表 7 - 2 試料の密度と XRF による TiO₂ 含有率、熱処理による変化

試料番号	密度 (g/cm ³)	TiO ₂ wt%	600°C熱処理での 重量減少(%)	熱処理後 TiO ₂ wt%
1	0.120	0	17.6	0
2	0.139	18.6	21.1	18.1
3	0.170	30.6	26.2	21.7
4	0.136	16.5	16.1	16.0
5	0.182	33.4	22.1	32.0
6	0.125	15.3	17.1	11.4

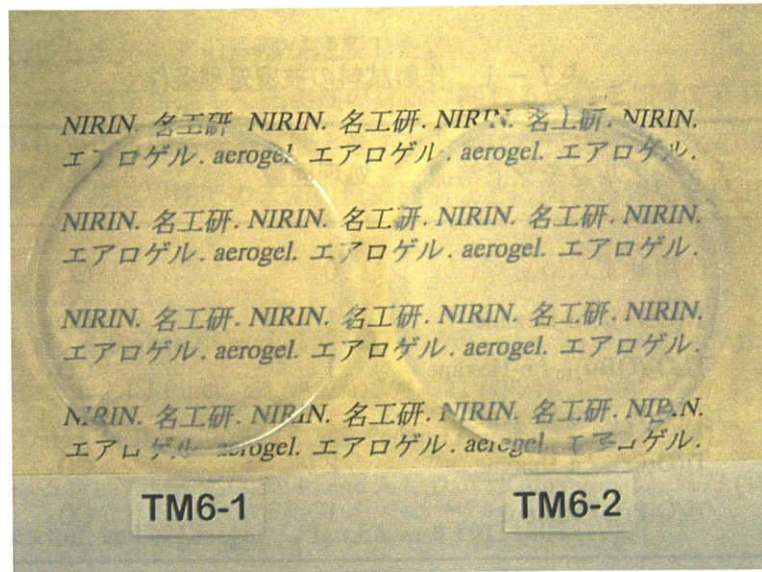


図7-1 エアロゲル試料の写真 (TM6-1: シリカエアロゲル (試料1)、
 TM6-2: チタニア被覆シリカエアロゲル (試料2))

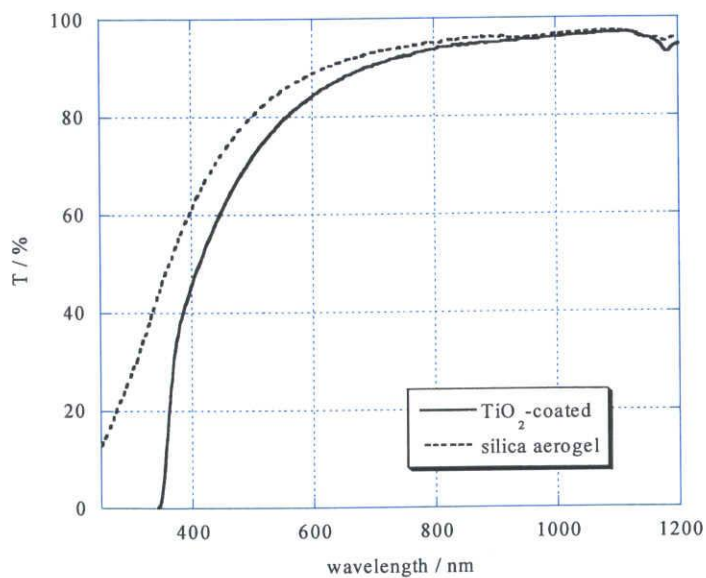


図7-2 チタニア被覆をした、及びしないシリカエアロゲルの紫外可視透過スペクトル
 (試料1と2)

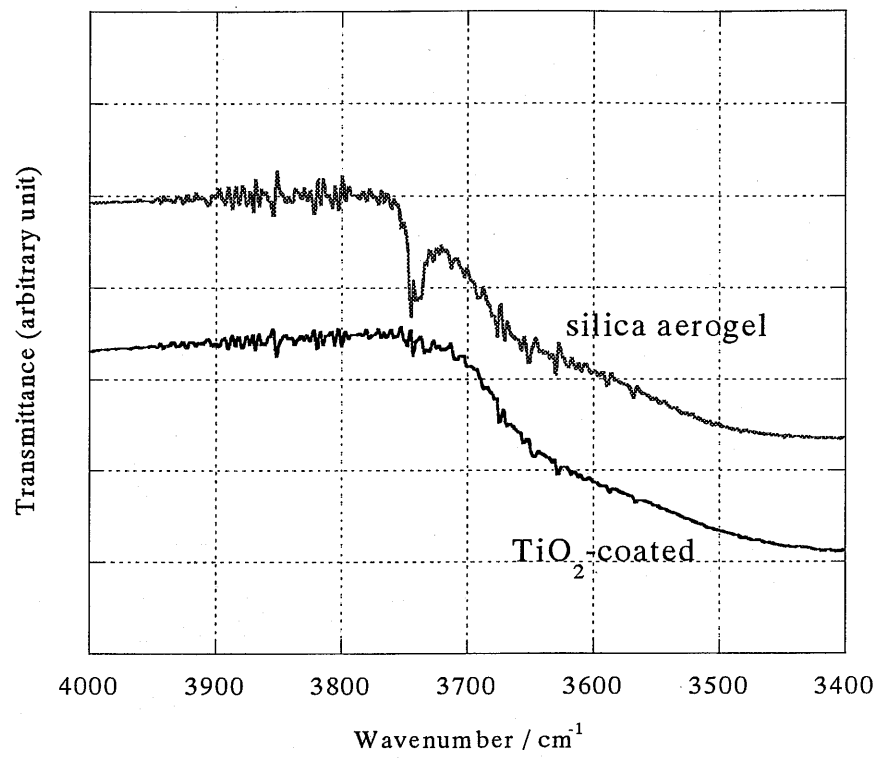
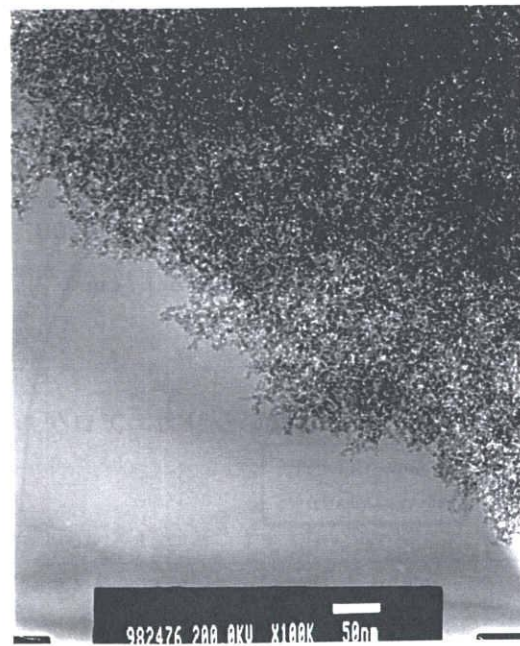


図7-3 チタニア被覆をした、及びしないシリカエアロゲルの赤外透過スペクトル
(試料1と2)

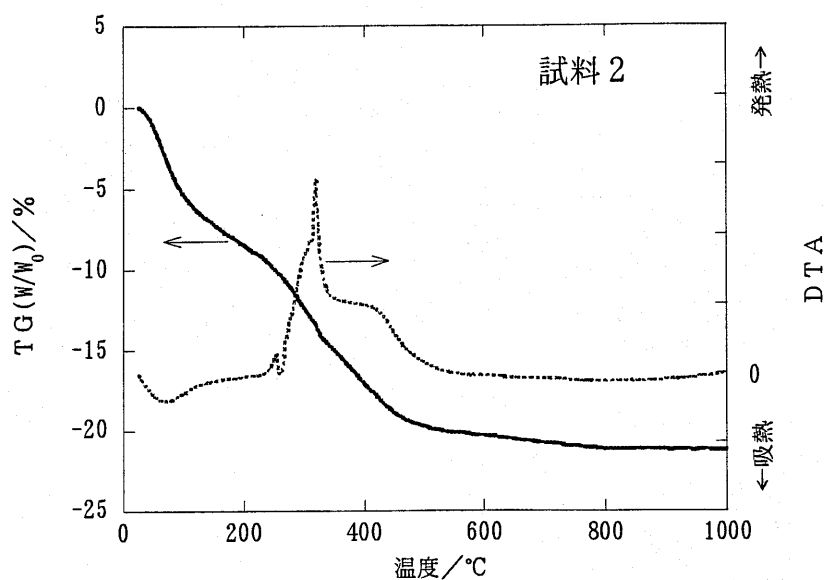


a. チタニア被覆シリカエアロゲル (試料2)

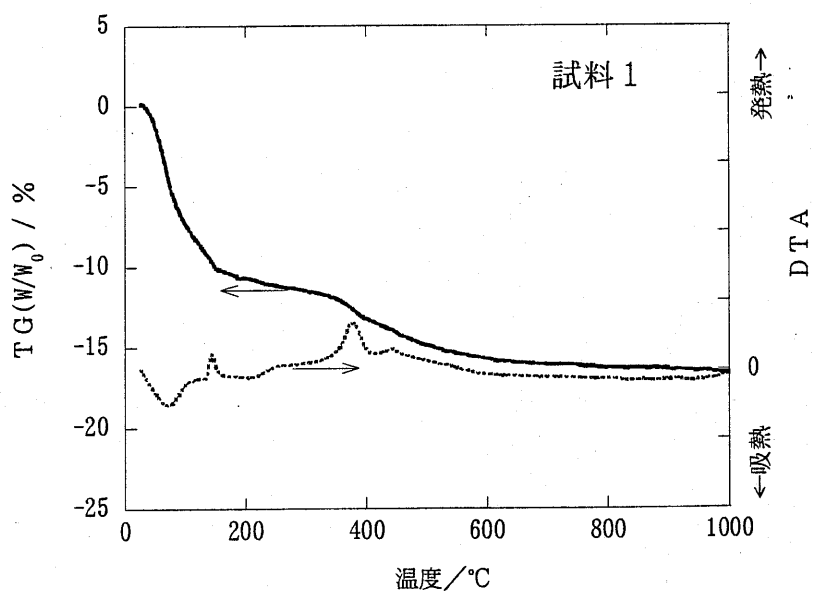


b. シリカエアロゲル (試料1)

図7-4 チタニア被覆シリカエアロゲル (表7-1、試料2) と、シリカエアロゲル (試料1) のTEM像



a. チタニア被覆シリカエアロゲル (試料 2)



b. シリカエアロゲル (試料 1)

図 7-5 TG-DTA測定結果 (空気雰囲気、試料量約 10mg)
DTA のスケールは両図で同じ

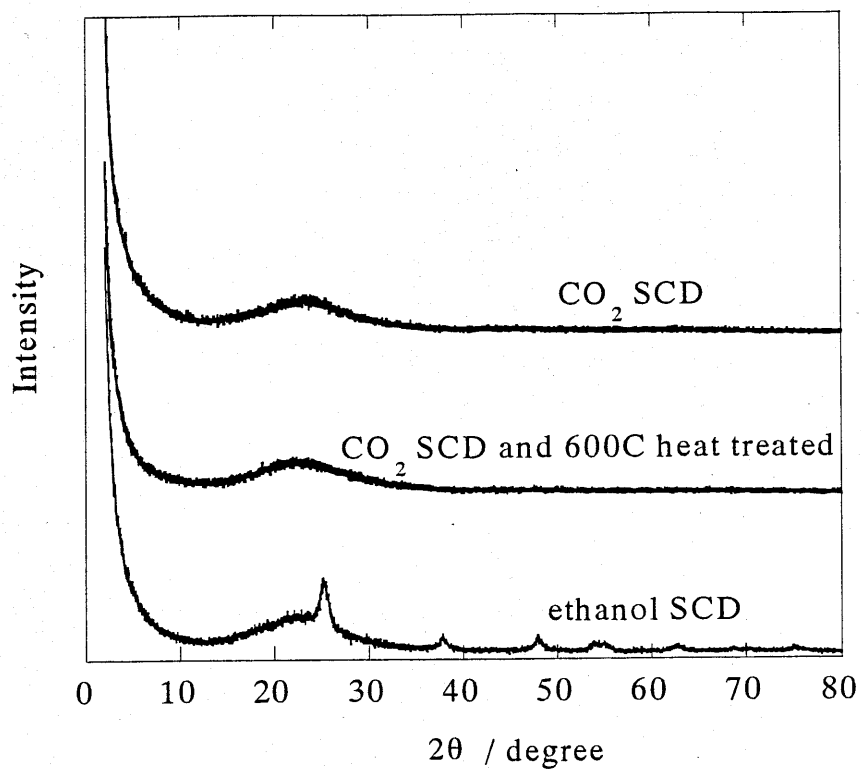


図7-6 チタニア被覆シリカエアロゲルの粉末X線回折パターン
 最上部 二酸化炭素超臨界乾燥後取り出したままの試料 (試料2)
 中央部 試料2を600°Cで熱処理した後の試料
 最下部 エタノール超臨界乾燥した試料 (試料4)

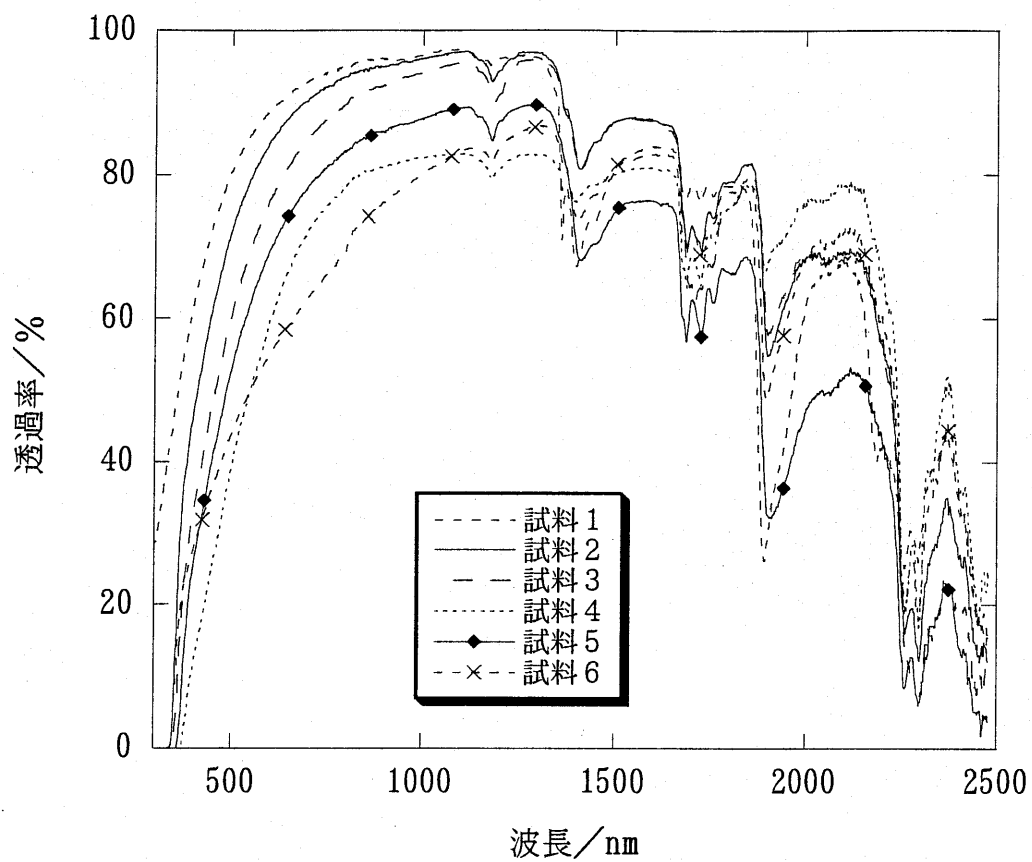
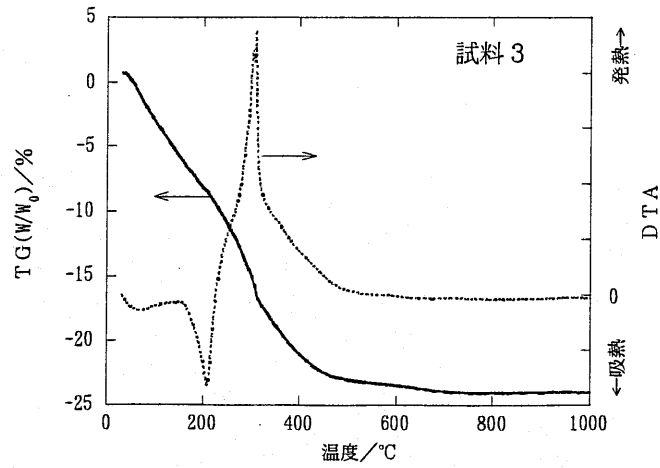
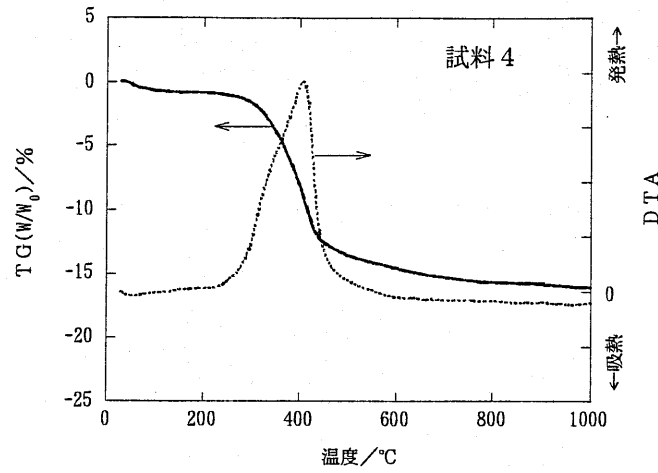


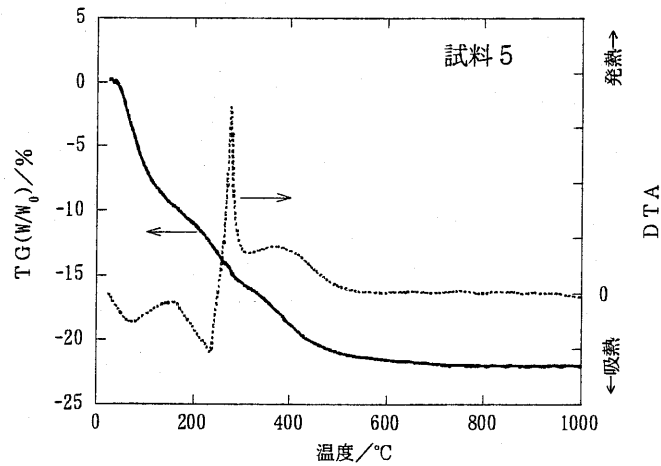
図7-7 全試料の熱処理前の光透過スペクトル (10mm 厚)



a. TBTを用いてチタニア被覆した試料 (試料3)



b. エタノール超臨界乾燥した試料 (試料4)



c. 2回処理を行った試料 (試料5)

図7-8 TG-DTA測定結果2 (空気雰囲気、試料量約10mg)

DTAのスケールは全図で同じ

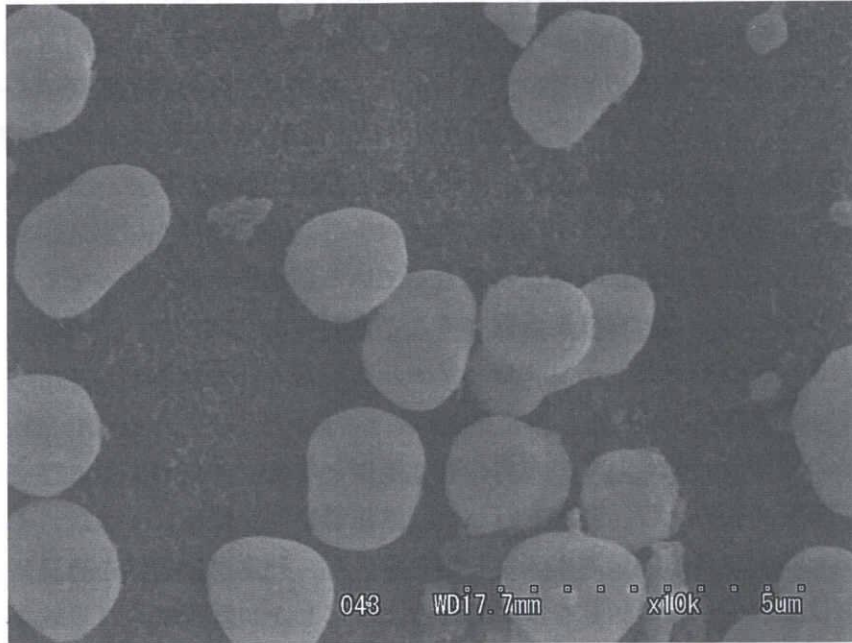


図7-9 エタノール超臨界乾燥したチタニア被覆シリカエアロゲル（試料4）のSEM像

第8章 総括

シリカエアロゲルの研究を始めるにあたって、まず超臨界乾燥装置の試作と操作方法の検討を行い、操作法が簡便で効率的な装置構成とするとともに、材料となるウェットゲルの支持法なども検討した。また、シリコンアルコキシドからのウェットゲル作製条件についても予備的な検討を行い、ほぼ間違いなくひび割れ等のないきれいなモノリシックシリカエアロゲルが得られるエアロゲル作製方法を確立した。

ついで、透明断熱材としての性能向上を目指し、エアロゲルの特性制御のための基礎的な知見を得るため、シリカエアロゲルの特性に及ぼす超臨界乾燥媒体種類の影響について、各種の評価法を用いて詳細に検討した。その結果、超臨界乾燥媒体はシリカエアロゲルのクラスター構造に影響を及ぼし、例えば同じウェットゲルから出発しても、超臨界乾燥媒体が異なれば、熱処理前で表面に有機基が結合している疎水性状態であっても、熱処理後でシリカのみ状態になっても、構造は異なることが明らかとなった。この構造の違いは光学的特性に大きな影響を与え、イソプロパノールを超臨界乾燥媒体として用いた場合に最も透明度の高いエアロゲルが得られることがわかった。

エアロゲルの透明断熱材としての応用の際に重要となる、熱伝導率および機械的強度についても測定装置を組み上げ、測定を行った。熱伝導率測定に置いては新しくエアロゲル等の断熱性能を評価できる熱伝導率測定装置を導入し、測定温度領域を高温側に広げて透明断熱材における放射伝熱の影響を検討できるようにした。解析法も、単純なものではあるが開発した。

機械的強度については、抗折強度評価を3点曲げ試験により測定した。高分子添加による強度改善も試みて若干の改善はえられたが、実用化に耐える強度にするにはまだ問題が残った。

製造コスト安によるエアロゲル構造体の普及を目的に、自然乾燥で収縮の少ないゲル構造を作製するためにゲル化時に添加物を加える方法について検討した。

また、シリカエアロゲルを機能性材料への応用範囲を広げるため、チタニア被覆シリカエアロゲルの作製を試みた。チタニアを被覆した透明なモノリシックシリカエアロゲルの作製に成功し、その被覆量も制御可能であることがわかった。

これらの研究をとおして、シリカエアロゲルの性能の改善などに関する知見を多く得たが、市場への応用、実用化に向けての画期的な特性改善には至っていない。特に応用への最短距離にあると思われるエアロゲルの機能性材料化に向けての研究に主力をおいて、さらに研究を進めていきたい。

研究論文目録

1. 田尻耕治、「透明断熱材（シリカエアロゲル）」、*太陽エネルギー*、**13**(3), 25 (1987).
2. 田尻耕治、「透明断熱材としてのシリカエアロゲル」、*太陽エネルギー*、**17**(3), 20 (1991).
3. K.Tajiri, K.Igarashi, T.Nishio, T.Asahina, "Preparation and properties of silica aerogel", *the Proceedings of ISES Congress in Budapest, '93*, Vol.6, p.279 (1993).
4. K.Igarashi, K.Tajiri, T.Asahina, S.Tanemura, "Si-O network structure in silica aerogel", *the Proceedings of ISES Congress in Budapest, '93*, Vol.2, p.469 (1993).
5. 田尻耕治、「エアロゲルの特性と応用」、*表面科学*、**14**(9), 546 (1993).
6. K.Igarashi, K.Tajiri, Y.Tai, S.Tanemura, "Structural study by DSC, SAXS, and Raman spectroscopy of silica aerogel", *Z.Phys. D. Atoms, Molecules & Clusters*, **26**, s207 (1993).
7. K.Tajiri, K.Igarashi, "Structure and properties of silica aerogel", *Conference Proceedings Window Innovation '95*, p.572 (1995).
8. K.Tajiri, K.Igarashi, T.Nishio, "Effects of supercritical drying media on structure and properties of silica aerogel", *J.Non-Cryst.Solids*, **186**, 83 (1995).
9. 田尻耕治、西尾敏幸、五十嵐一男、「シリカエアロゲルの機械的特性（その1）抗折強度」、*名古屋工業技術研究所報告*、**44**(7&8), 392 (1995).
10. 五十嵐一男、田尻耕治、種村榮、「シリカエアロゲルの構造に及ぼす超臨界乾燥媒体の影響」、*名古屋工業技術研究所報告*、**44**(7&8), 401 (1995).
11. 田尻耕治、「透光性シリカエアロゲルの特性と応用」、*化学工業*、**47**(4), 288 (1996).
12. Y.Xu, K.Tajiri, K.Igarashi, A.Tsuge, S.Tanemura, "Thermal conductivity of monolithic silica aerogel, part 1 contribution by radiative heat transfer", *Thermophysical properties 17*, p.451 (1996).
13. 田尻耕治、五十嵐一男、西尾敏幸、「透明断熱材料（エアロゲル）の光学的・熱的性

質と住宅への応用」、名古屋工業技術研究所報告、**46**(4), 207 (1997).

14. K.Igarashi, K.Tajiri, S.Tanemura, R.Nanbu, T.Fukunaga, "Network structure of fine silica particles", *Z.Phys.D*, **40**(1-4), 562 (1997).

15. K.Tajiri, K.Igarashi, "Optical and thermal properties of clay mineral added silica aerogels", *Proc. of ISES 1997 solar world congress*, vol.5, p.83 (1997).

16. K.Tajiri, K.Igarashi, "The effect of the preparation conditions on the optical properties of transparent silica aerogels", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **54**, 189 (1998).

17. 田尻耕治、西尾敏幸、種村榮、五十嵐一男、多井豊、「熱伝導特性の精密評価の基礎的研究」、名古屋工業技術研究所報告、**48**(2), 149 (2000).

18. K.Tajiri, T.Nishio, S.Tanemura, "Temperature dependence of thermal conductivity of advanced insulators", *Conference proceedings of ISES 1999 Solar World Congress*, p.453 (2000).

19. 田尻耕治、種村榮、「シリカエアロゲル中の熱移動の解析」、*Thermophysical properties 21*, p.114 (2000).

20. 西俊紀、田尻耕治、金子賢治、種村榮、「チタニアコーティングしたシリカエアロゲルの作製と評価」、超微粒子とクラスター懇談会第5回研究会講演論文集、p.157 (2001).

21. 渡辺政夫、多井豊、田尻耕治、三木健、金子賢治、種村榮、「液相法による Au クラスター作製及びシリカエアロゲルへの担持」、超微粒子とクラスター懇談会第5回研究会講演論文集、p.161 (2001).

22. K.Tajiri, S.Tanemura, "The effects of substituted groups on the structure and mechanical properties of silica aerogel and xerogels.", *Silica 2001*, CD-ROM version.

23. Y.Tai, M.Watanabe, K.Kaneko, S.Tanemura, T.Miki, J.Murakami, K.Tajiri, "Preparation of gold cluster/silica nanocomposite aerogel via spontaneous wet gel formation", *Adv.Mater.*, **13**, 1611 (2001).

24. K.Tajiri, T.Nishi, K.Kaneko, S.Tanemura, "Preparation and characterization of titania coated silica aerogels", (submitted to *Sol-Gel Sci.Technol.*)

謝辞

本研究を遂行し、論文にまとめるにあたり、多大なるご指導とご助言を頂きました名古屋工業大学都市循環システム工学専攻 種村榮 教授、同 亀山哲也 教授、並びに材料工学専攻 野上正行 教授に心より感謝を申し上げます。

また、産業技術総合研究所の五十嵐一男基礎素材部門長には実験の企画、遂行および解析に関して大いに援助いただきましたことを感謝いたします。また、旧名古屋工業技術研究所におけるメソスコピック材料研究室その他の皆様の日常の研究活動での様々なサポートに感謝いたします。また、九州大学超高压電子顕微鏡室 金子賢治助教授には透過電子顕微鏡観察に関して、産業技術総合研究所セラミックス部門の大橋文彦博士には走査型電子顕微鏡観察並びに蛍光X線、粉末X線回折測定に関して、それぞれ大いにご助力いただきましたことを感謝いたします。