

氏名	カタギリ ナルヒト 片桐 成人
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	博第 964 号
学位授与の日付	平成 26 年 12 月 17 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当 課程博士
学位論文題目	機能性ナノ粒子分散シリカエアロゲルの作製と評価に関する研究 (Preparation and evaluation of the functional nanoparticles dispersion silica aerogel)
論文審査委員	主査 教授 太田 敏 孝 准教授 安 達 信 泰 准教授 橋 本 忍

論文内容の要旨

本研究は、シリカエアロゲルで固めた空気分散媒の中に機能性ナノ粒子を複合させるユニークなアイデアに基づき、材料作製から特性評価を行いまとめたものである。

本論文は、4 章から構成される。

第 1 章は、序論でありエアロゲルについて概説した。そして、空気の固化にシリカエアロゲルを選択し、その中へ機能性を有するフェライト、チタン酸バリウム、カーボン及び金のナノ粒子を分散複合させ、主成分が空気の超軽量機能性材料の創製を行うことについて述べ、本研究の目的を示した。

第 2 章では、シリカエアロゲル作製方法の確立について検討し、それにより作製されたシリカエアロゲルの特性評価について述べた。ゲル化プロセスでは、機能性ナノ粒子の添加量と作業効率の観点からオルトケイ酸テトラメチルとエタノールの混合モル比を 1 : 11 とすることで最適化した。ゲル化後にゲル中に残存する不要成分の除去とゲル骨格の強化を目的とするエタノールによる液相置換プロセスでは、ゲル中の残存水分率を評価することで 50°C 下で 2 時間の処理を 1 サイクルとした置換をエタノールを更新しながら 5 回行う最適操作条件を得た。そして、超臨界乾燥プロセスでは、処理後の外観評価から乾燥媒体に超臨界二酸化炭素を用い、乾燥容器内の温度 40°C、圧力 9 MPa 下で 6 時間の処理を

1 サイクルとし、超臨界二酸化炭素を更新しながら 5 回行う最適乾燥条件を得た。これら 3 つのプロセスにおける条件を最適化することにより、良好なエアロゲルが安定して作製できるようになった。この方法で作製したシリカエアロゲルの嵩密度は $0.124\sim 0.127\text{ g/cm}^3$ 、気孔率は $94.2\sim 94.4\%$ 、比表面積は約 $710\text{ m}^2/\text{g}$ であった。SEM 観察からシリカエアロゲルは 50 nm 程度の粒子から成り、それらは三次元的に網目状の骨格構造を形成していた。さらに TEM 観察から 50 nm の粒子内は、 $2\sim 3\text{ nm}$ の粒子から成り、それらは SEM で観察した骨格構造と同一の骨格構造を形成していることがわかった。

第 3 章では、機能性ナノ粒子分散シリカエアロゲルについて評価を行った結果を述べた。嵩密度、気孔率及び比表面積において、機能性ナノ粒子分散シリカエアロゲルの特性値は、シリカエアロゲルと同程度もしくはわずかに低かったが、エアロゲルとして特性値の範囲内であり、エアロゲルとしての特徴は保持していることがわかった。SEM 及び TEM 観察から機能性ナノ粒子分散シリカエアロゲルの骨格構造は、シリカエアロゲルと同じあることがわかった。また、機能性ナノ粒子は単分散ではなく、数個から十数個の単位で凝集しクラスターを形成していた。しかし、クラスター同志は凝集することなく、シリカエアロゲル全体に分散していた。フェライトナノ粒子の分散複合化により磁化、透磁率ともに増加が認められ、シリカエアロゲルの磁気特性が増大することがわかった。チタン酸バリウムナノ粒子では、 $1\text{ vol}\%$ の複合化でシリカエアロゲルの誘電率は 2 倍となった。カーボン及び金ナノ粒子を分散複合化した場合は、空間電荷分極を利用することでカーボンナノ粒子では、周波数及び添加量に依存したが、シリカエアロゲルの誘電率は最大で 10 倍となった。また、金ナノ粒子では極微量添加にも関わらずシリカエアロゲルの誘電率は、大きく増大するとともに透明性も維持された。

第 4 章は総括であり、本研究の成果をまとめた。

論文審査結果の要旨

本論文は、シリカエアロゲルに機能性ナノ粒子を分散複合させた新規超軽量機能性材料の作製から特性評価を行った結果をまとめたものである。

第1章では、シリカエアロゲルを用いて空気を固化し、その中へ電磁氣的機能を有するフェライト、チタン酸バリウム、カーボン及び金のナノ粒子を分散複合させることにより、主成分が空気の超軽量機能性材料の創製を行うアイデアについて述べ、本研究の目的を示している。

第2章では、シリカエアロゲルの作製方法について検討し、作製したシリカエアロゲルの特性評価について述べている。オルトケイ酸メチルからのゲル化プロセスおよび二酸化炭素による超臨界乾燥プロセスの最適化により、嵩密度 0.126 g/cm^3 、気孔率 94%、比表面積 $700 \text{ m}^2/\text{g}$ の透明なシリカエアロゲルを安定に作製する方法を確立した。また、えられたシリカエアロゲルの微構造について SEM および TEM による電子顕微鏡観察を行い、2~3 nm の一次粒子が三次元的に網目状骨格構造を形成して 50 nm 程度の二次粒子を形成し、その二次粒子もまた三次元的に網目状骨格構造を形成して、約 $2 \mu\text{m}$ の気孔(空気の塊)の連なった多孔体として存在していることを示した。

第3章では、機能性ナノ粒子分散シリカエアロゲルについて作製および特性評価を行った結果を述べている。機能性ナノ粒子は数個から十数個の単位でクラスターを形成し、それらクラスター同志は凝集することなくシリカエアロゲル全体に分散した微構造であることを示した。フェライトナノ粒子の分散複合化により、磁化および透磁率ともに増加し、シリカエアロゲルにはない磁気特性を付与することに成功した。また、チタン酸バリウムナノ粒子の分散複合化により、わずか 1vol% の添加で、シリカエアロゲルの 2 倍の誘電率を得た。さらに、導電性のカーボン及び金ナノ粒子を分散複合化することにより、空間電荷分極による誘電率の増大に成功し、最大でシリカエアロゲルの 10 倍の誘電率を得た。

第4章は総括である。

以上のように、本論文はシリカエアロゲルで固めた空気分散媒コロイドの中に機能性ナノ粒子を複合化させるユニークなアイデアに基づき、機能性ナノ粒子分散シリカエアロゲルの作製条件の確立とその電磁気特性の評価についてまとめたものである。この空気を主成分とする超軽量機能性材料の創製の成功は、今後、ナノ粒子を用いる新たな用途開発に大きく貢献することが期待される。よって、本論文は、博士(工学)の学位論文として十分価値あるものと認める。