

博士論文

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

未来材料創成工学専攻
博士後期課程

片桐 成人



2014 年

名古屋工業大学
先進セラミックス研究センター

目 次

第1章 序論	1
1.1 緒言	1
1.2 エアロゲル概説	2
1.2.1 エアロゲルの性質	2
1.2.2 エアロゲルの歴史	4
1.2.3 エアロゲル作製の基本技術	5
1.2.3.1 ゴルーゲル法	5
1.2.3.2 超臨界乾燥法	6
1.3 本研究の目的と本論文の構成	10
1.3.1 本研究の目的	10
1.3.1.1 シリカエアロゲル作製方法の確立	10
1.3.1.2 機能性ナノ粒子分散シリカエアロゲルの作製と評価	12
1.3.1.2.1 フェライトナノ粒子分散シリカエアロゲル	12
1.3.1.2.2 BaTiO ₃ ナノ粒子分散シリカエアロゲル	12
1.3.1.2.3 カーボンナノ粒子分散シリカエアロゲル	12
1.3.1.2.4 Au ナノ粒子分散シリカエアロゲル	12
1.3.2 本論文の構成	13
第2章 シリカエアロゲル作製方法の確立	14
2.1 緒言	14
2.2 実験方法	15
2.2.1 ゲル化プロセス	15

2.2.2 熟成と液相置換プロセス	16
2.2.3 超臨界乾燥プロセス	16
2.2.4 評価方法	21
2.2.4.1 熱重量 (TG) 測定	21
2.2.4.2 嵩密度及び気孔率測定	22
2.2.4.3 比表面積及び細孔径分布 (メソポア領域) 測定	23
2.2.4.4 細孔径分布 (マクロポア領域) 測定	23
2.2.4.5 微構造観察及び元素分析	24
2.2.4.6 光透過率測定	24
2.2.4.7 フォトルミネッセンス測定	25
2.2.4.8 電気特性の評価	26
2.3 結果及び考察	28
2.3.1 TMOS 希釈率の最適化	28
2.3.2 熟成と液相置換プロセスにおける操作条件の最適化	29
2.3.3 超臨界乾燥条件の最適化	30
2.3.4 シリカエアロゲルの特性評価	31
2.3.4.1 嵩密度、気孔率、比表面積及び細孔径分布	31
2.3.4.2 微構造観察	33
2.3.4.3 光学特性	35
2.3.4.4 誘電特性	36
2.4 結言	38

第3章 機能性ナノ粒子分散シリカエアロゲルの作製と評価	39
3.1 緒言	39
3.2 実験方法	41
3.2.1 機能性ナノ粒子分散液の調製方法	41
3.2.1.1 フェライトナノ粒子	41
3.2.1.2 BaTiO ₃ ナノ粒子	45
3.2.1.3 カーボンナノ粒子	46
3.2.1.4 Au ナノ粒子	46
3.2.2 機能性ナノ粒子分散シリカエアロゲルの作製方法	48
3.2.3 評価方法	51
3.2.3.1 磁化測定	51
3.2.3.2 透磁率測定	52
3.3 結果及び考察	53
3.3.1 エアロゲルとしての特性評価	53
3.3.1.1 嵩密度、気孔率、比表面積及び細孔径分布	53
3.3.1.2 微構造観察	64
3.3.1.3 光学特性	73
3.3.2 フェライトナノ粒子分散シリカエアロゲルの機能性	78
3.3.3 BaTiO ₃ ナノ粒子分散シリカエアロゲルの機能性	81
3.3.4 カーボンナノ粒子分散シリカエアロゲルの機能性	84
3.3.5 Au ナノ粒子分散シリカエアロゲルの機能性	87
3.4 結言	89

第4章 総括	90
参考文献	93
研究論文リスト	98
関連論文リスト	99
口頭／ポスター発表	100
謝辞	101

第 1 章 序論

1.1 緒言

今日、種々のナノ粒子が開発され、様々な分野への応用が期待されている。しかし、ナノ粒子の機能発現のためには、凝集を避け安定に分散させて合成・保存・利用することが重要な課題になる。合成されたナノ粒子は、通常、懸濁液として分散保存され、塗布による薄膜材料として、あるいはポリマーに分散させた有機・無機コンポジットとして実用に供されている¹⁾。これに対し、本研究では、空気の塊にナノ粒子を分散させた煙のような材料を考えた。普通の煙は、空気中に固体微粒子が分散したコロイド分散体であるが、これをエアロゲル化する、いわゆる「凍った煙」にすることによりバルク材料としてのハンドリングを可能にする。具体的には、分散媒が空気中で分散質がナノ粒子、これをエアロゲルの形でバルク化して利用するというアイデアである。

よく似たアイデアとしては、C. A. Morris らによって報告されている「composite aerogels」がある²⁾。彼女らは、シリカゾルを「nanoglue」として用い、シリカエアロゲルの三次元網目骨格中に機能性ナノ粒子を分散複合させることにより、ナノ粒子の新たな機能発現の方法を提案している。そして、シリカエアロゲルと金属、カーボン、チタニア等のナノ粒子を分散複合し、主に触媒機能等に関する研究を行っている。一方、本研究で作製される物は、「composite aerogels」と同様な物であるが視点が異なり、シリカと機能性ナノ粒子のみならず空気にも注目し、シリカエアロゲルを糊として利用することによって空気を固化し、そこにナノ粒子を分散させておくものである。これにより、空気の性質とナノ粒子の機能が複合化した材料が得られ、主成分が空気の超軽量機能材料として新たな用途への拡大が期待できる。

1.2 エアロゲル概説

1.2.1 エアロゲルの性質

エアロゲルは、分散質のネットワークにより流動性を失い、系全体としては固体状になった気体分散媒のコロイドであり、分散媒が空気、分散質がシリカのシリカエアロゲルがよく知られている。その作製は、ウェットゲル中に含まれる液体を超臨界乾燥によって、ほとんど収縮させず気体に置換することによって行われる。代表的なエアロゲルであるシリカエアロゲルの主な特徴を Table 1-1 に示す^{3),4)}。

シリカエアロゲルは、シリカ骨格と 90%以上の空気で構成され、密度は 0.03 ~0.3 g/cm³ のものが多い。これまでの最小密度は、0.0019 g/cm³ で、これは常温常圧の空気の密度 0.0012 g/cm³ に対しわずかに 1.5 倍である。触感は発泡スチロールに近く、一軸方向への強い圧縮力を加えるとガラスのように粉々に崩壊する。また、曲げに対しては非常に脆く容易に破断する。内部は網目状の微細構造となっており、約 2 nm の一次粒子が数個結合したクラスター構造をしている。このクラスターにより形成される骨格間には約 20 nm の細孔があり、三次元的の微細な多孔性の構造をしている。この細孔径は可視光の波長よりも小さく、このためエアロゲルでは、不透明性の原因となるミー散乱が起こらず、微粒子によるレイリー散乱が、短波長領域で起こるのみでシリカのように光吸収がない物質では、Fig. 1-1 に示されるように基本的に透明である⁵⁾。また Table 1-1 からわかるようにエアロゲルは、極めて低い熱伝導率を有しており、シリカエアロゲルの場合、波長が 5 μm 以上の赤外線を吸収する。この低熱伝導性と透明性を利用した透明高断熱材料は、建物の保温を目的に二重ガラス窓の間にはさむスペーサー材に応用されている⁶⁾⁻⁸⁾。エアロゲルの構造単位であるクラスター粒子は、約 20 nm の細孔であるため比表面積は非常に大きい。数値として、大きいものでは 1000 m²/g を超えるものも存在する。このため触媒担体⁹⁾、大容量キャパシタや電池電極¹⁰⁾などへの応用が注目されている。また、ほとんど空気で構成されているため、屈折率は 1.015~1.06 と非常に小さく、比誘電率も空気に近い 1.5 と非常に小さい値を示す⁴⁾。

なお、シリカエアロゲルは、表面のヒドロキシ基のため親水性が高く乾燥剤としての特性を有するが、水分を吸着すると収縮など構造変化を起こし透明度が劣化し、場合によっては破壊が生じる。しかし、これは疎水化処理をすることによって防止できる¹¹⁾。

Table 1-1 Main characteristics of the silica aerogel^{3), 4)}

Bulk density	(g/cm ³)	0.03~0.3
Porosity	(%)	86~98
Specific surface area	(m ² /g)	150~800
Transparency		Transparence (visible light transmission)
Thermal conductivity	(W/m·K)	0.013
Refractive index	(—)	1.015~1.06
Relative permittivity	(—)	< 1.5



Fig. 1-1 Appearance of the silica aerogel⁴⁾.

1.2.2 エアロゲルの歴史

エアロゲルの歴史は古く 1931 年の S. S. Kistler の報告¹²⁾が最初である。彼は、溶媒間において混和が可能であるならば、例えば水からアルコール、アルコールからエーテルといったように容易に種類の異なる溶媒に置換することができ、ゲル構造が置換される溶媒に依存しないことから液体を気体に置換することが可能ではないかと考えた。しかし、通常の方法で溶媒を蒸発させた場合、気液界面において表面張力が生じるためゲルは著しく収縮し、その骨格構造は破壊に至る。そこで、ウェットゲルをそれと同じ溶媒で満たしたオートクレーブ内に設置し、溶媒の臨界点以上の温度及び圧力にすることで気体と液体の区別がつかない状態、すなわち超臨界状態とした後、溶媒を徐々に除去することでウェットゲルを収縮をさせることなく乾燥することに成功した。そして、1940 年代の初めには塗料や化粧品の増粘剤や冷凍機の断熱材などの用途でシリカエアロゲル製品が工業生産された。1960 年代後半には、S. J. Teichner らによってシリコンアルコキシドを用いたウェットゲルの作製方法が開発され¹³⁾、これにより作製時間は大幅に短縮された。1970 年代に入るとシリカエアロゲルの透明性と低屈折率を利用したチェレンコフ検出器用媒体の開発が進められ¹⁴⁾、1980 年代には大型のモノリシックシリカエアロゲルの作製技術が開発された^{15), 16)}。また、省エネルギー技術への応用としてシリカエアロゲルの透明断熱材料としての研究が進められ¹⁷⁾、それと同時に安全な製造プロセスの開発も進められた。A. Hunt は、出発原料であるシリコンアルコキシドをオルトケイ酸テトラメチル (TMOS) から毒性のないオルトケイ酸テトラエチル (TEOS) に変更し¹⁸⁾、超臨界乾燥に用いる媒体を引火性のアルコールから安全な二酸化炭素に変更した¹⁹⁾。さらにこの時代に有機エアロゲル^{20), 21)}やその熱分解によるカーボンエアロゲルも開発された²¹⁾。1990 年代になると、シリカエアロゲル以外の金属酸化物のエアロゲル^{22) - 25)}や有機-無機複合エアロゲル²⁶⁾の研究が進められるとともに超臨界乾燥を用いない作製方法²⁵⁾や急速超臨界乾燥による作製技術の研究²⁸⁾が行われた。また、窓用断熱材用透明シリカエアロゲルの開発²⁹⁾や、火星探査宇宙船用断熱材や宇宙塵捕集材への応用も検討された。そして、現在もなおエアロゲル

の構造や特性に関する基礎研究³⁰⁾、シリカ以外の新たなエアロゲルの開発^{31), 32)}、カーボンエアロゲルに関する研究^{33), 34)}、複合化による導電性エアロゲルに関する研究^{35), 36)}、常圧乾燥によるエアロゲル相当材料の開発³⁷⁾など、精力的に研究が行われている。

1.2.3 エアロゲル作製の基本技術

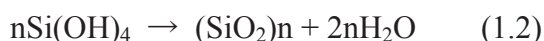
エアロゲルの作製する上で基本となる技術は、大別すると二つある。一つはウェットゲル作製に関するものであり、一般的に用いられている手法は、ゾルーゲル法である。そして、もう一つは超臨界乾燥である。これら二つについて、以下に説明する。

1.2.3.1 ゾルーゲル法

ゾルーゲル法とは、「金属の有機及び無機化合物の溶液から出発し、溶液中での化合物の加水分解・重合によって溶液を金属酸化物または水酸化物の微粒子が溶解したゾルとし、さらに反応を進ませてゲル化し、できた多孔質のゲルを加熱して非晶質、ガラス、多結晶体をつくる方法」³⁸⁾のことである。エアロゲルの作製プロセスでは、ゾルーゲル法におけるゲル化までが用いられる。

一般的にゾルーゲル法では、 $M(OR)_x$ (Mは金属、Rはアルキル基)の化学式で表わされる金属アルコキシドを出発原料に用いる。ここでは、本研究で用いたオルトケイ酸テトラメチル (TMOS : Tetramethylorthosilicate, $Si(OCH_3)_4$) を例に、加水分解と縮重合について説明する。

まず TMOS をアルコールで希釈して混合溶液を作製する。これに水を添加すると (1.1) 式で表わされる加水分解が生じる。



加水分解によって生成する $Si(OH)_4$ は、非常に反応性が高く、すぐに縮重合して (1.2) 式に示すように SiO_2 粒子を生成して溶液はゾルになり、さらに反応が進んで粒子同士が結合するとゾルは次第に流動性を失いゲルとなる。通常 (1.1) 式の

加水分解は、非常に遅いため酸や塩基を触媒として用いる。

酸触媒を用いた場合³⁹⁾は、 H_3O^+ がアルコキシル基 (-OR) に対し求電子反応となり酸素を攻撃する。その結果、 SiOR は SiOH となると同時に R^+ は OH^- と結合して ROH (アルコール) を生成する。その後、反応の進行にともなってアルコキシル基と水が減少するため、加水分解の反応速度が低下する一方で生成した SiOH 間で縮重合が始まる。そして、生成したシロキサンは、直鎖状の構造となりそれらが互いに絡み合うことによって、三次元的な網目構造を形成しゲル化する。酸触媒のみの場合、反応性が低く低密度のゲルを形成するためゲル化まで長時間を要する。

塩基触媒を用いた場合³⁹⁾は、 OH^- が SiOR に対して求核反応となりケイ素 (Si) を攻撃する。しかし、OR も負に帯電しているため立体障害が生じ反応は阻害され速度も遅くなるが、周囲に多量に存在する OH^- によって確率論的に反応が進行する。こうして OH^- による攻撃を受け SiOH(OR)_3 を生成する。そして、R が短い側鎖の OH になることで立体障害が軽減され、より OH^- による攻撃を受け易くなり加水分解の反応速度は急激に大きくなり瞬時に Si(OH)_4 となる。そして、縮重合によって非常に高密度の三次元的な網目構造のゲルを形成する。

本研究では、酸によるフェライトナノ粒子の溶解を避けるため塩基触媒のみとし、このため塩基触媒だけで容易にゲル化が生じる TMOS を出発原料に用いた。

1.2.3.2 超臨界乾燥法

超臨界乾燥法は、超臨界流体を用いた乾燥技術である。超臨界流体とは、Fig.1-2 に示されるように臨界温度 (T_c) 及び臨界圧力 (P_c) を超えた非圧縮性高密度流体と定義される⁴⁰⁾。超臨界流体の特徴は、分子数が多いという点では液体に近いいため物質を溶解する能力を有する。一方で分子間の相互作用が弱いという点では、気体に近いため粘性が低く分子は高速で移動している。このため、例えばシリカゲルや活性炭のような分子レベルの小さな細孔にも容易に侵入することができる。すなわち超臨界流体とは、低粘性、高拡散性及び高溶解性といっ

た気体と液体の特徴を併せ持った物質と言える。Table 1-2 に代表的な溶媒の臨界点（臨界温度及び臨界圧力）を示す⁴¹⁾。この中で最もよく用いられているのは、毒性や燃焼性がなく自然界に大量に存在している二酸化炭素と水である。本研究では、一般的にエアロゲルの作製に利用される二酸化炭素を用いた。

一般的に言われる加熱乾燥法、真空乾燥法では、Fig. 1-3 の赤い矢印で表されるように液体と気体の相境界をまたいでしまうため、気液界面で発生する表面張力に起因した毛管力によってゲル骨格が破壊に至る。また、Fig. 1-3 の青い矢印で表される凍結乾燥法では、凝固と昇華といったプロセスを経ることで表面張力による影響は回避できるが、ゲル内部の溶媒が凝固する際に結晶の粗大化が生じるため、これによりゲル骨格が破壊される。これに対し超臨界乾燥法では、Fig. 1-4 に示されるように液体と気体の相境界をまたがないため毛管力は発生せず、ゲル骨格を破壊することなく完全な状態で乾燥することができる。

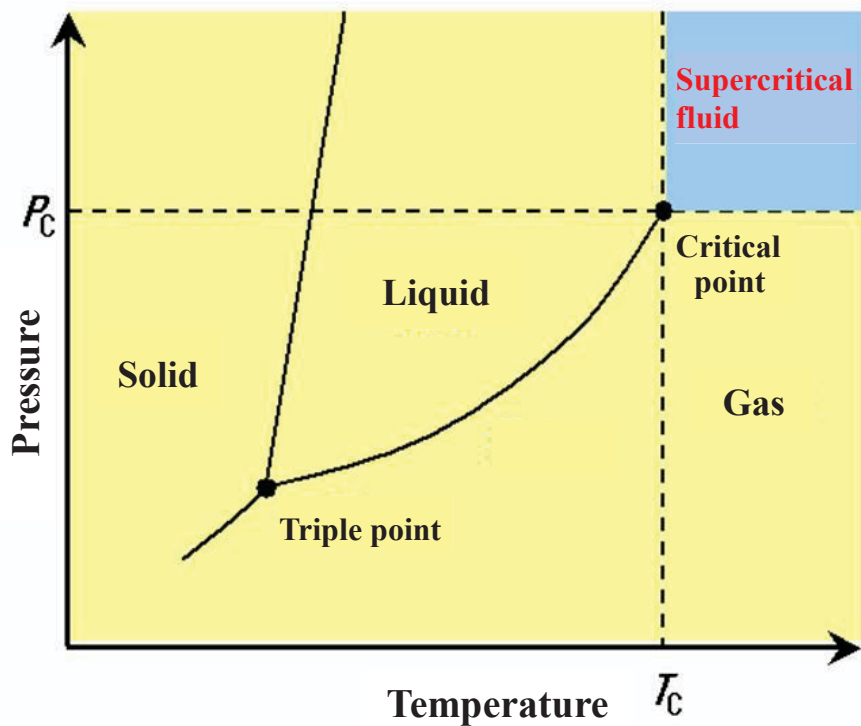


Fig. 1-2 Phase diagram of the material⁴⁰⁾.

Table 1-2 Critical points of the typical solvents⁴¹⁾

solvents	critical temperature, (T_c)		critical pressure, (P_c)	
	($^{\circ}\text{C}$)	(atm)	(MPa)	
Carbon Dioxide	31.3	72.9	7.39	
Ammonia	132.4	112.5	11.40	
Water	374.15	218.3	22.12	
Methane	-82.1	45.8	4.64	
Ethane	32.28	48.1	4.87	
Methanol	240.5	78.9	7.99	
Ethanol	243.0	63.0	6.38	
Isopropanol	275.0	47.0	4.76	

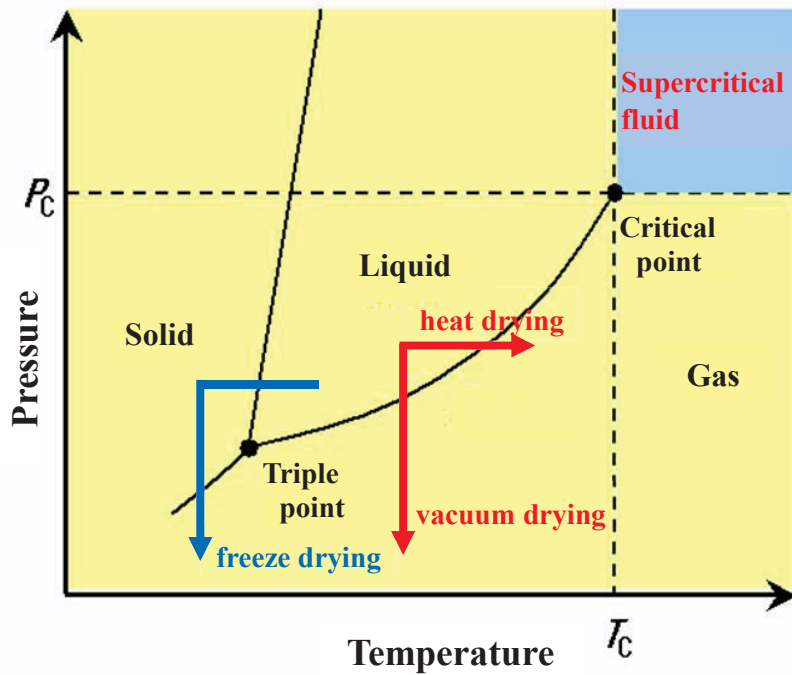


Fig. 1-3 Phase diagram of the material.

(in the case of heat drying, vacuum drying, and freeze drying)

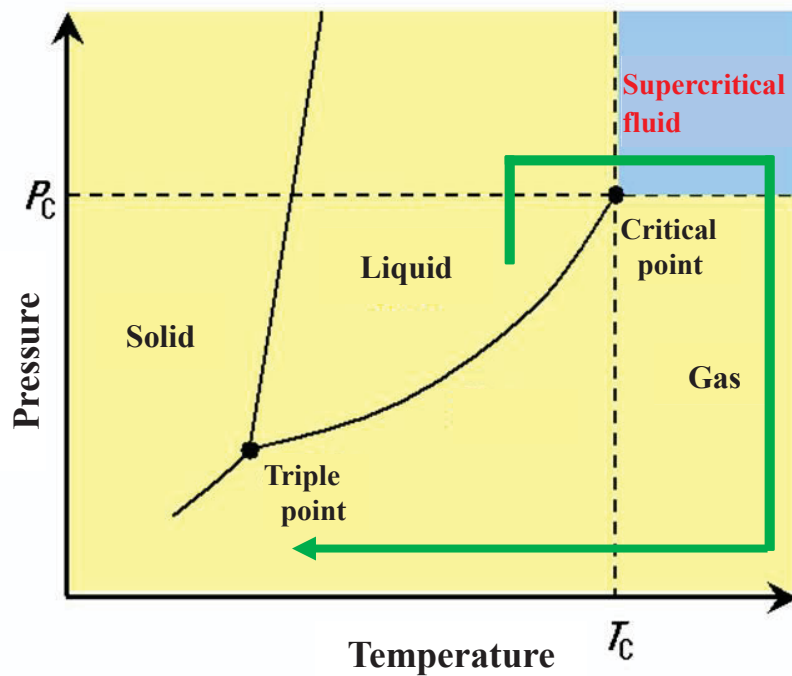


Fig. 1-4 Phase diagram of the material.

(in the case of supercritical drying)

1.3 本研究の目的と本論文の構成

1.3.1 本研究の目的

本研究では、シリカエアロゲルを利用して固化した空気の中に各種機能性ナノ粒子を分散複合化させ、その特性を評価することを目的とした。具体的には、シリコンアルコキシドの加水分解・縮重合によるゾルの生成時に機能性ナノ粒子を添加して一緒にゲル化した後、超臨界乾燥処理を行い、シリカと機能性ナノ粒子を分散質とした空気分散媒のコロイドを作製した。カーボン、 RuO_2 などの導電性ナノ粒子との複合に関しては、いくつか既に報告^{35), 36)}されているので、本研究では、主に磁気特性、誘電特性に焦点を絞り、ナノ粒子としてフェライト、 BaTiO_3 、カーボン及び Au を用いて空気を含めたバルク体全体としての電磁気特性等々を評価した。

1.3.1.1 シリカエアロゲル作製方法の確立

シリカエアロゲルの作製に関しては数多くがあるが、本研究では主に田尻⁴²⁾と依田ら⁴³⁾の報告を参考にした。そのプロセスにはノウハウ的な部分がかかなり多く存在する。したがって、まずはじめにシリカエアロゲルの作製方法を確立することが必要であった。Fig. 1-5 は、出発原料であるシリコンアルコキシドが、シリカエアロゲルに至るまでの作製プロセスを示している。このプロセスを大別すると以下のようなになる。

- 1) ゲル化プロセス
- 2) 熟成と液相置換プロセス
- 3) 疎水化プロセス
- 4) 超臨界乾燥プロセス

この中からシリカエアロゲル作製方法の確立に重要と考えられるゲル化プロセス、熟成と液相置換プロセス、超臨界乾燥プロセス、これら 3 つのプロセスについて検討を行った。

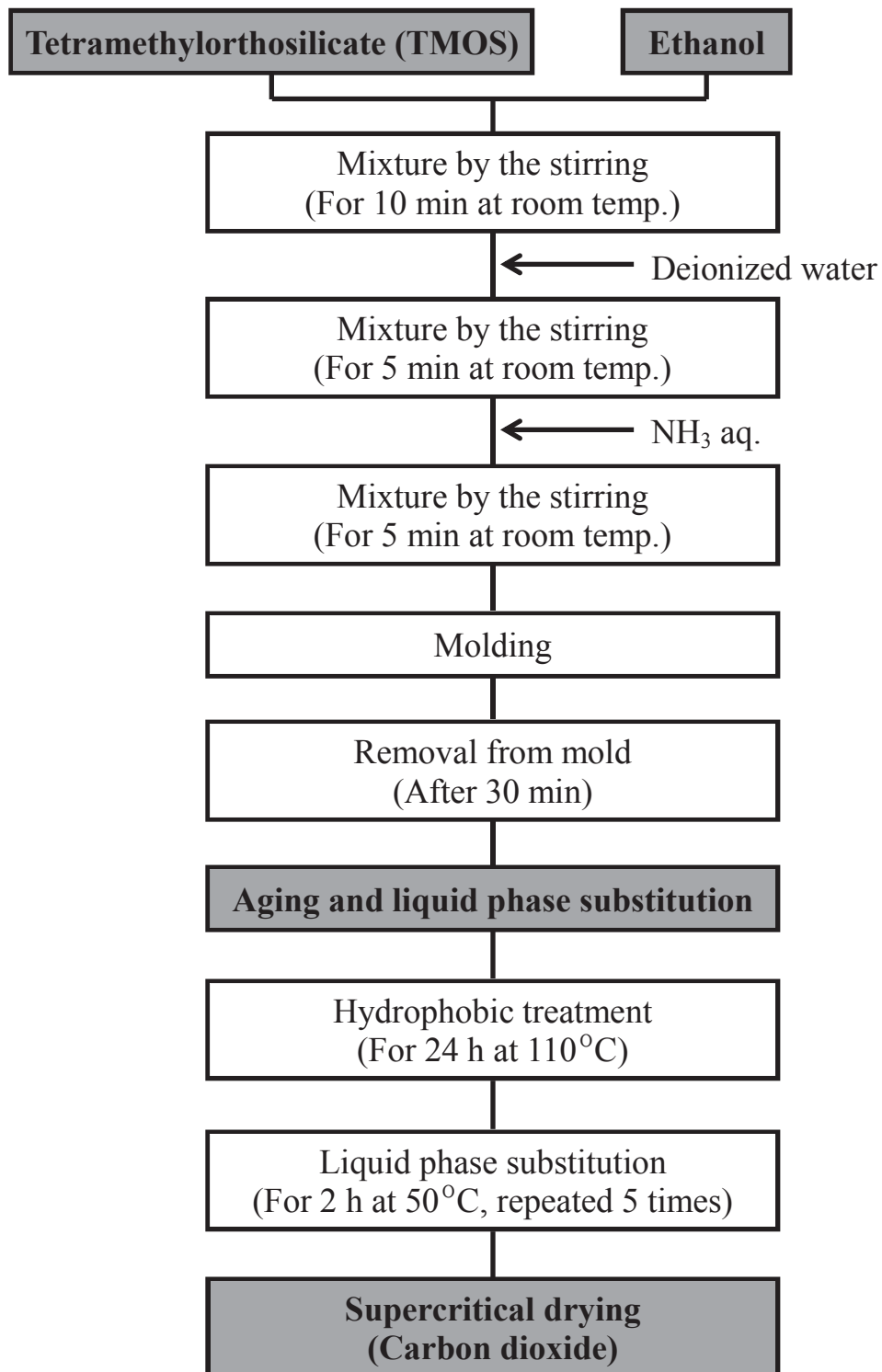


Fig. 1-5 Preparation process of the silica aerogel.

1.3.1.2 機能性ナノ粒子分散シリカエアロゲルの作製と評価

1.3.1.2.1 フェライトナノ粒子分散シリカエアロゲル

フェライトとシリカエアロゲルとの複合化については、D. Carta らや他の研究者達によって報告されている^{44), 45)}が、いずれも複合化を行った後、フェライト合成のために熱処理が行われている。この熱処理によってエアロゲルは収縮し、エアロゲルとしての機能は低下したものとなった。本研究では、あらかじめ結晶性のフェライトナノ粒子を共沈法にて合成し、それを用いることによって、空気にフェライトナノ粒子が分散した試料を作製し、磁気特性を評価した。

1.3.1.2.2 BaTiO₃ ナノ粒子分散シリカエアロゲル

シリカエアロゲルは、空気に近い低い誘電率を有することが特徴であるが、本研究では、高誘電率 BaTiO₃ ナノ粒子を分散させることによる誘電特性への影響を検討した。

1.3.1.2.3 カーボンナノ粒子分散シリカエアロゲル

コンポジットの誘電率を向上させるため、マトリックス中に導電性フィラー粒子をランダムに充填させる手法がある。これは、電界下でフィラーとマトリックス間の導電率の差から生じる空間電荷分極によるものであることはよく知られている⁴⁶⁾。この現象を利用して、カーボンナノ粒子を分散させたシリカエアロゲルを作製し、その誘電特性への影響を検討した。

1.3.1.2.4 Au ナノ粒子分散シリカエアロゲル

Au ナノ粒子とシリカエアロゲルの複合体については、触媒、光センサーや光学的材料として M. L. Anderson らや他の研究者達によって研究され報告されている⁴⁷⁾⁻⁴⁹⁾。しかし、その電気特性に関しては調べられていない。本研究では、Au ナノ粒子を分散させたシリカエアロゲルについて光学特性の評価を行うとともに、誘電特性について検討した。

1.3.2 本論文の構成

本論文は、4章から構成されており、第1章以降の各章の概要は、以下のとおりである。

第2章では、ゲル化プロセス、熟成と液相置換プロセス、超臨界乾燥プロセスを検討した結果からシリカエアロゲル作製条件の確立を行い、これによって作製されたシリカエアロゲルの嵩密度、気孔率、比表面積、細孔径分布、光学特性及び誘電特性などの物性評価、電子顕微鏡による微構造観察について記述した。

第3章では、シリカと機能性ナノ粒子を分散質とした空気分散媒のコロイドを作製し、得られた機能性ナノ粒子分散シリカエアロゲルの嵩密度、気孔率、比表面積、細孔径分布などの一般的物性、電子顕微鏡による微構造観察及び分散特性評価、光学特性、磁気特性、導電特性及び誘電特性について記述した。

第4章では、本研究を総括し、本研究で得られた結果及び知見をまとめた。

第2章 シリカエアロゲル作製方法の確立

2.1 緒言

本章では、機能性ナノ粒子分散シリカエアロゲルを作製するあたり、空気分散媒の固化に必要なシリカエアロゲルの作製方法の確立と、それにより作製されたシリカエアロゲルの特性について記述した。

シリカエアロゲルの作製に関しては、数多くの報告があり、実際にそれら^{42), 43)}をトレースして作製を試みたが、プロセス中にはノウハウ的な部分がかかなり多く存在し、良好なシリカエアロゲルを得ることができなかった。したがって、まずシリカエアロゲルの作製方法を確立することが必要と考えた。出発原料であるシリコンアルコキシドがシリカエアロゲルに至るまでの作製プロセスを大別すると、ゲル化プロセス、熟成と液相置換プロセス、疎水化プロセス、超臨界乾燥プロセスとなる。この中からシリカエアロゲルの作製方法の確立において重要と考えられるのは、以下の3つのプロセスである。

1) ゲル化プロセス

このプロセスで行うのは、エタノールによるシリコンアルコキシドの希釈率の最適化である。一般的に用いられるシリコンアルコキシドとして、オルトケイ酸テトラメチル (TMOS, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$) とオルトケイ酸テトラエチル (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) がある。本研究では、ゲルの透明性が高く、酸触媒を必要とせずアンモニア触媒のみでゲル化できることを理由に TMOS を用いた。ウェットゲルの作製において、希釈率を低く設定するとゲル化が短時間で起こり作業効率は良い反面、機能性ナノ粒子の添加をエタノール分散液で行うため添加量を高く設定できなくなる。反対に希釈率を高く設定すると、ゲル化に長時間を要するため作業効率が悪くなる。したがって、ゲル化時間と機能性ナノ粒子の限界添加量から TMOS 希釈率の最適化を行った。

2) 熟成と液相置換プロセス

このプロセスは、ゲル化プロセスで得られたゲルの液相中に残存する水とアンモニア触媒を除去し、さらに熟成することによりゲルの骨格構造の強化をはかるものである。この操作方法の最適化を行った。

3) 超臨界乾燥プロセス

超臨界乾燥における具体的な条件や操作方法に関する情報は少なく、得られた情報^{42), 50), 51)}を参考にし、超臨界乾燥装置に対し加熱方法、二酸化炭素供給過程、二酸化炭素排出方法などを改良しながら超臨界乾燥処理における乾燥条件の最適化を行った。

これら 3 つのプロセスについて検討することによりシリカエアロゲル最適作製条件を確立し、得られた条件によりシリカエアロゲルを作製し、その特性評価を行った。

2.2 実験方法

2.2.1 ゲル化プロセス

本実験で用いた試薬は、TMOS (Tokyo Chem. Ind. Co., Ltd.)、エタノール (Wako Pure Chem. Ind., Ltd.) 及びアンモニア水 (28 mass%, Wako Pure Chem. Ind., Ltd.) である。はじめに 1 モルの TMOS に対して 6~15 モルの範囲でエタノールを添加し、スターラー上で 10 分間攪拌混合を行った。次にモル比でイオン交換水を 6 モル、触媒としてアンモニア水を 0.015 モルを続けて添加し、各 5 分間スターラー上で攪拌混合を行った。

ゲル化時間は、アンモニア水を添加し 5 分間の攪拌混合が終了した時点からビーカーを傾けても液体が流れなくなるまでの時間とした。TMOS 希釈率の最適化は、ゲル化時間と機能性ナノ粒子の限界添加量から行った。

2.2.2 熟成と液相置換プロセス

TMOS エタノール溶液にイオン交換水、アンモニア水を順次添加し各 5 分間混合を行った後、容量 20 mL のガラス製スクリー管瓶に 5 mL 注入しゲル化させた。ゲル化後、エタノール 5 mL を注入し、50°C にて 2 時間を 1 サイクルの操作とし、1 サイクル毎にエタノール交換しながら 1、2、3、4、5、6、8、10 回を行った。

2.2.3 超臨界乾燥プロセス

超臨界乾燥における具体的な条件や操作方法に関する情報は少なく、種々の情報を参考^{42), 50), 51)}に Table 2.1 の条件にて乾燥を行った。超臨界乾燥は、Fig. 2-1 (a) 超臨界乾燥装置 (Taiatsu Techno Co., TAS-06) を用いた。これは、実験を通じて繰り返し種々の改良を行った現行モデルである。その改良点を以下に述べる。

1) 乾燥容器の加熱方法

本研究の開始時、乾燥容器の加熱はオイルバスで行う方式になっていた。しかし、この方式では乾燥終了のたびに乾燥容器に付着したシリコンオイルを拭き取る必要があり、またオイルが周囲に飛散するため滑り易くなり、作業性、安全性の面で良好ではなかった。そこで、これらを改善するためマントルヒータによる加熱方式に変更した。これにより作業性、安全性は向上したが、乾燥容器とマントルヒータの間に隙間があるため温度調節の応答性が悪く、また乾燥容器内温度とマントルヒータ温度のギャップも約 50°C と大きかった。その後、エタノールの排出能力を高めるため乾燥容器底部へのバルブの追加により、マントルヒータが使用できなくなりシリコンラバーヒータによる加熱方式に変更した。シリコンラバーヒータは、乾燥容器に直接貼り付け、その上を断熱材で覆った。また、超臨界乾燥装置への乾燥容器の脱着をスムーズに行うため、Fig. 2-1(b)に示すようにヒータ線と温調用の熱電対はプラグ式にした。この加熱方式によって、温度調節の応答性が飛躍的に高まると同時に温度ギャップも 1°C となった。

2) エタノール排出バルブの追加

本研究の開始時、乾燥容器内及び二酸化炭素との置換によってゲル内部から放出されたエタノールの排出は、Fig. 2-1(d)のバルブ⑦から行っていた。この場合、エタノールの排出能力は非常に悪く、1/3程度のエタノールが乾燥容器内に残留した。その改善策として、バルブ⑦につながる容器上蓋の穴にエタノール排出パイプを乾燥容器の底部へ向けて取り付け付けた。これによって排出能力はいくらか改善されたが、排出パイプが届かない部分では、エタノールが残留した。これは乾燥容器が、すり鉢の構造となっているため、現行位置よりも下に排出パイプをもっていくことができないためであった。最終的には、乾燥容器の底部にバルブ（バルブ⑧）を追加した。これによって、排出能力が大幅に改善され、乾燥容器内部にエタノールの残留がなくなった。

3) 送液ポンプヘッド及び配管の断熱

ポンプヘッドの冷却効率を高めるため、また配管からの冷却ロスを低減させるため、ポンプヘッドは発泡スチロールにより、配管は保温カバーで覆った。

4) 流量計の追加

超臨界乾燥において内部の超臨界流体を放出させる際、急速減圧すると超臨界流体の体積膨張によってゲルが破壊される。このため減圧は、ゲルに損傷を与えない速さで行う必要があり、減圧速度の管理のため流量計を取り付けた。なお減圧速度は、0.5～2 L/min が望ましいと報告⁵¹⁾があり、本研究もそれに準じた。

5) 乾燥用バスケットの作製

乾燥後のゲル同士の付着防止や同時に多種類の処理が行えるようにするため、Fig. 2-1(c) に示すステンレス製バスケットを作製した。

次に各条件の具体的な超臨界乾燥装置の操作について、 Fig. 2-1(d) の模式図を

参照に述べる。

Table 2-1 Drying condition in the supercritical drying treatment

	state of carbon dioxide	temperature pressure	number of substitution	treatment time
1)	liquid	room temp. 9 MPa	1	3 h
2)	liquid	room temp. 9 MPa	5	6 h
3)	supercritical	40°C 9 MPa	1	24 h
4)	supercritical	40°C 9 MPa	5	6 h

条件 1) バルブ①と⑤を開き、液化二酸化炭素を乾燥容器内へ注入した。内圧 9 MPa に到達後はバルブ⑧を開き、9 MPa を維持した状態で乾燥容器内部のエタノールを排出した。そして、見た目でエタノールの排出がなくなった時点でバルブ①、⑤、⑧を閉め、3 時間放置してゲル内部のエタノールを液化二酸化炭素に置換させた。その後、乾燥容器を 40°C に加熱して二酸化炭素を超臨界状態とし、バルブ⑧を開き排出速度が 2 L/min を超えないよう排出した。

条件 2) 条件 1) と同様に乾燥容器内のエタノールを排出後、6 時間置換処理を行った。その後、バルブ①、⑤、⑧を開き乾燥容器内部の液化二酸化炭素をボンベから液化二酸化炭素への更新を 1 時間行った。この操作を 1 サイクルとし、これを 5 サイクル行った後、条件 1) と同様に二酸化炭素の排出を行った。

条件 3) 乾燥容器を 40°C、予熱器を 35°C にセットした後、バルブ①と⑤を開き超臨界二酸化炭素を乾燥容器内へ注入した。内圧 9 MPa に到達後はバルブ⑧を開き、9 MPa を維持した状態で乾燥容器内部のエタノールを排出した。そして、バルブ①、⑤、⑧を閉め 24 時間放置してゲル内部のエタノールを超臨界二酸化炭素に置換させた。置換後はバルブ⑧を開け、条件 1) と同様に二酸化炭素の排出を行った。

条件 4) 条件 3) と同様に乾燥容器内のエタノールを排出後、6 時間置換処理を行った。その後、バルブ①、⑤、⑧を開き乾燥容器内部の超臨界二酸化炭素をボンベから予熱器を経て供給される超臨界二酸化炭素への更新を 1 時間行った。この操作を 1 サイクルとし、これを 5 サイクル行った後、条件 1) と同様に二酸化炭素の排出を行った。

最適化は、処理後の外観評価により行った。

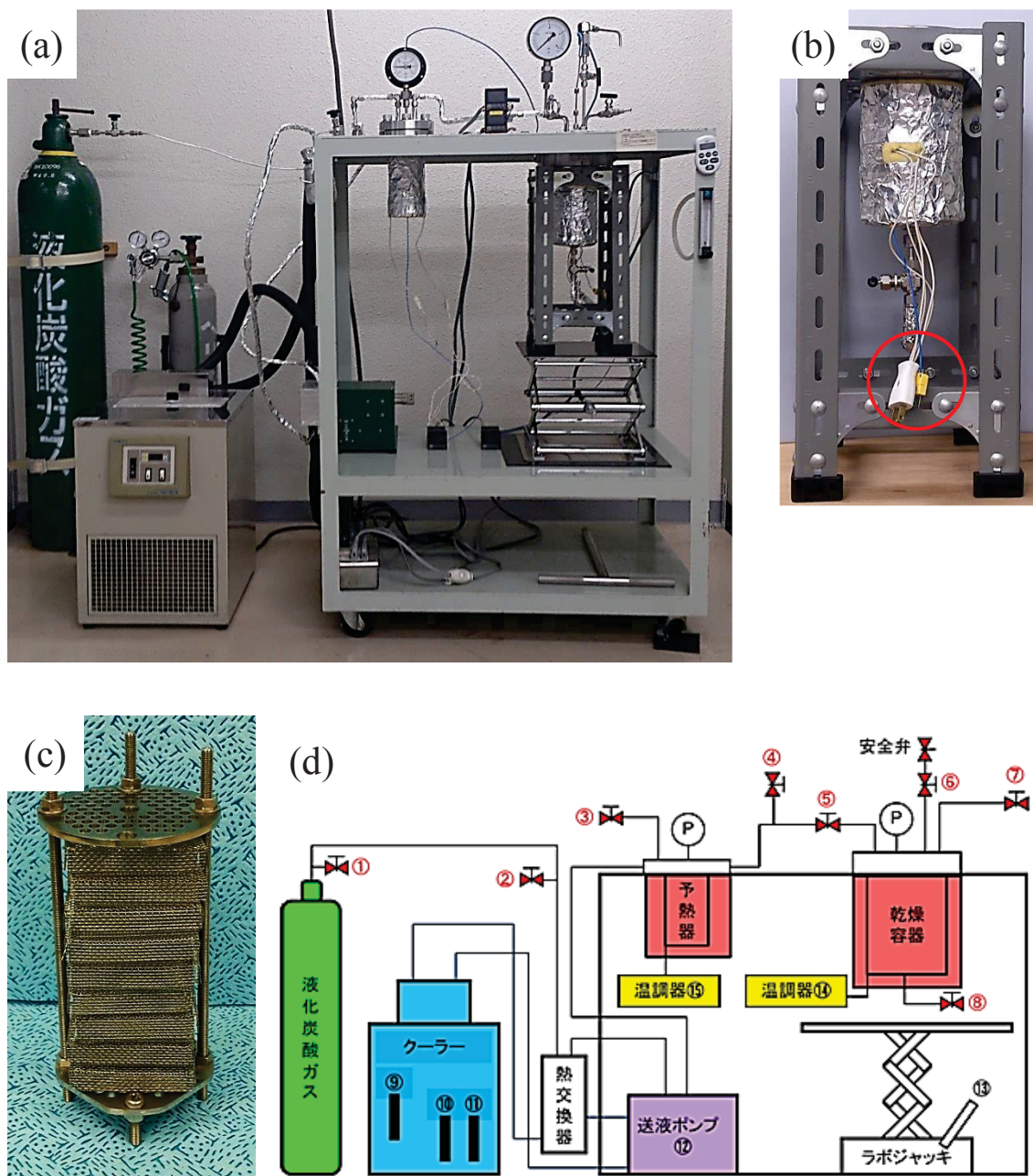


Fig. 2-1 (a) Appearance, (b) plug-type heater line and thermocouple, (c) jig for drying of the supercritical drying equipment, and (d) schematic diagram.

2.2.4 評価方法

2.2.4.1 熱重量 (TG) 測定

所定回数の置換操作を終了したゲルを容器から取り出して粉砕し、熱分析装置 (Shimadzu Co., DTG-60H) を用い、昇温速度 10°C/min にて室温から 200°C まで大気雰囲気下で熱重量 (TG) 測定を行った。残存水分量は、Fig. 2.2 に示すように TG 測定から得られた熱減量曲線から減量微分曲線を作成し、110°C 以上で減量微分曲線に囲まれる領域の面積とした。そして、(2.1) 式に示す残存水分率の推移から操作条件の最適化を行った。

$$\text{残存水分率 (\%)} = \frac{\text{処理後の残存水分量}}{\text{処理前の残存水分量}} \times 100 \quad (2.1)$$

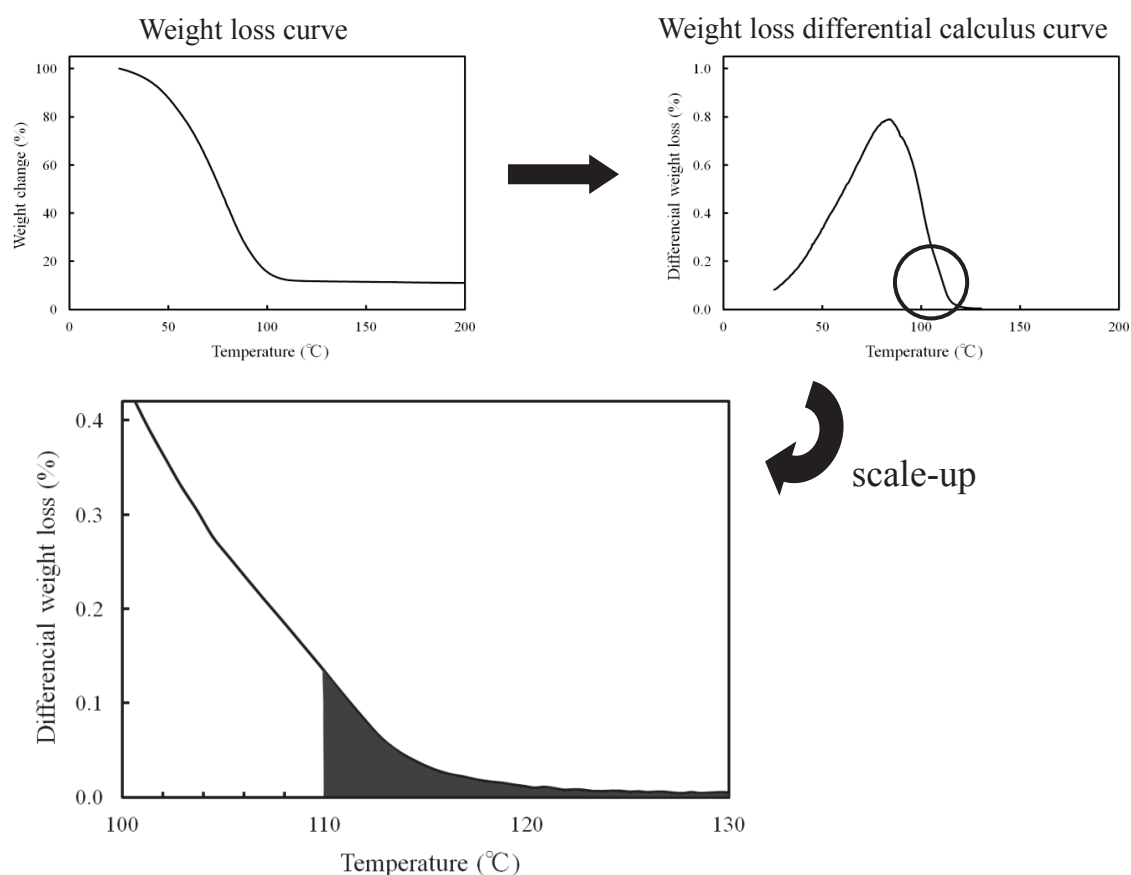


Fig. 2-2 Calculation method of the amount of residual water.

2.2.4.2 嵩密度及び気孔率測定

エアロゲルは、非常に脆いためノギスを用いて直接寸法測定を行うと試料が破損して正確に行えなかった。したがって、Fig. 2-3 に示すように試料をメジャーと一緒に撮影し、それを印刷した紙面上でノギスを用いて直径と厚さを測定した。重量は、精密電子天秤 (Mettler Toledo, AG206) により測定した。得られた直径 (D)、厚さ (t) 及び重量 (W) から (2.2) 式により嵩密度を計算した。

$$\text{Bulk density} = \frac{W}{\pi(D/2)^2 \times t} \quad (2.2)$$

気孔率は、嵩密度と理論密度から (2.3) 式により計算した。機能性ナノ粒子分散シリカエアロゲルの理論密度は、シリカと各機能性ナノ粒子の比重 (ρ) と重量分率 (c) から (2.4) 式により求めた。

$$\text{Porosity} = \frac{\text{Bulk density}}{\text{Theoretical density}} \times 100 \quad (2.3)$$

$$\text{Theoretical density of nanocomposite} = \rho_{\text{silica}} \times \frac{C_{\text{silica}}}{100} + \rho_{\text{filler}} \times \frac{C_{\text{filler}}}{100} \quad (2.4)$$

なお、シリカ及び各機能性ナノ粒子の比重は、以下の値を用いた。

silica 2.2 ferrite 5.3 BaTiO₃ 6.02 carbon 2.2 Au 19.30

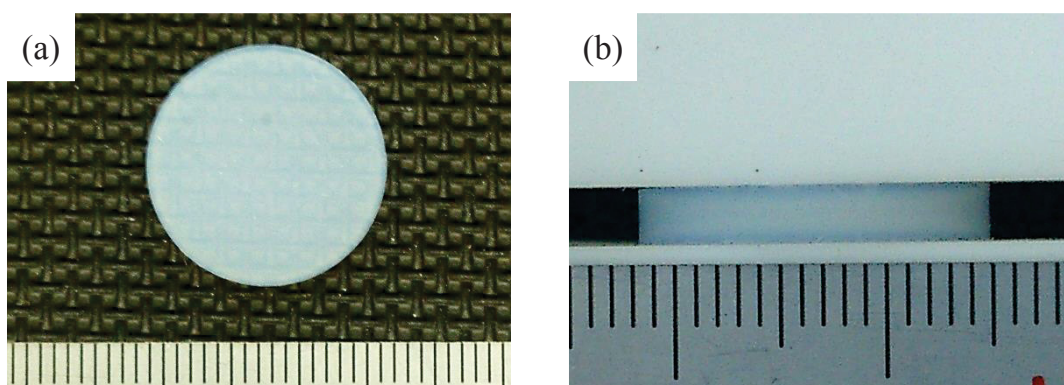


Fig. 2-3 Dimensional measurement method.
(a) diameter, (b) thickness

2.2.4.3 比表面積及び細孔径分布（メソポア領域）測定

比表面積及びメソポア領域の細孔径分布の測定は、窒素ガス吸着法にて行った。窒素ガス吸着法とは、試料を冷却した後、試料と反応しにくい窒素ガスを吹き込むと試料表面にガス分子が吸着する。試料表面がガス分子に覆われるとガス分子の上にガス分子が重なり多層吸着する。そして、(2.5) 式の BET 式⁵²⁾を用いて、多層吸着した表面の単分子吸着量 V_m を推測し、ガス分子断面積から比表面積を計算する方法である。さらに試料表面にガス分子が何層も吸着していくと細孔内にガス分子が凝縮しガス吸着量 V が増加する。この時の相対圧 P/P_0 から細孔径を求める方法である。

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C - 1}{V_m C} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.5)$$

測定には、 $\phi 5 \times 5 \text{ mm}$ の試料を用い高精度ガス／蒸気吸着量測定装置 (Bell Japan Inc., BELSORP-max)にて行った。そして、得られた等温吸着線から BET 式を用いて比表面積を、BJH 法⁵³⁾を用いて 100 nm 以下の大きさの細孔径分布を計算した。なお、試料は測定前に試料表面に吸着した水分を取り除くため 120°C にて 2 時間加熱脱気を行った。

2.2.4.4 細孔径分布（マクロポア領域）測定

水銀圧入法は、水銀の表面張力が大きいことを利用し、試料の細孔に水銀を侵入させるため圧力を加え、その圧力と圧入された水銀量から細孔径分布を求める方法である⁵⁴⁾。測定は、 $\phi 5 \times 5 \text{ mm}$ の試料を用い水銀圧入式細孔分布測定装置 (Thermo Fisher Scientific Inc., PASCAL140/240) にて 0.01 μm 以上の大きさの細孔径について評価した。

2.2.4.5 微構造観察及び元素分析

SEM 観察用試料は、黄銅製の試料台に導電性両面カーボンテープを貼り、その上に試料を破損させないように軽く載せ、飛散防止のため試料と試料台の接地面に補強のため導電性カーボンペーストを塗布し 40°C で一晩乾燥させた。なお、乾燥時にカーボンペースト中の溶剤の蒸発によって試料が破損するのを防ぐためカーボンペーストは固めに使用した。乾燥後、オスミウムプラズマコーター (Filgen Inc., OPC60A) にてオスミウム膜を製膜して作製した。

SEM 観察は、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM, JEOL Ltd., JSM-7000F) を用いて行い、元素分析は、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS, JEOL Ltd., JED-2300F) を用いて行った。

TEM 観察用試料は、 $\phi 5 \times 5$ mm の試料をメノウ乳鉢で粉砕し、4 mL のエタノールを入れた容量 10 mL の試験管に投入後、1 分毎に周波数を 28 kHz、40 kHz、100 kHz と変え 12 分間超音波分散を行った。そして、ハイレゾリューションカーボン支持膜で試料をすくい取った後、ろ紙を用いて支持膜及びピンセットに付着した余分な液を吸い取り、室温で一晩真空乾燥を行って作製した。

TEM 観察は、透過電子顕微鏡 (TEM, JEOL Ltd., JEM-2100) を用いて行い、元素分析は、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS, JEOL Ltd., JED-2300) を用いて行った。

2.2.4.6 光透過率測定

光透過率とは、特定の波長の入射光が試料を通過する割合であり、その動作原理は、様々な波長を含む白色光を 2 つの分光器を通して単色光としたものを試料に当て、透過した光を検知器で測定する。そして、光透過率 (T) は入射光の放射発散度 (I_0) と透過光の放射発散度 (I) から(2.7)式により計算した。

$$T (\%) = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (2.6)$$

測定は、 $\phi 20 \times 3$ mm の試料を用い Fig. 2-4(a)の試料ホルダーにマグネットを用いて Fig. 2-4(b)のように固定し、紫外可視近赤外分光光度計 (UV-Vis-NIR, Hitachi High-Technologies Corp., U-4100) にて波長 200~1600 nm の範囲で行った。

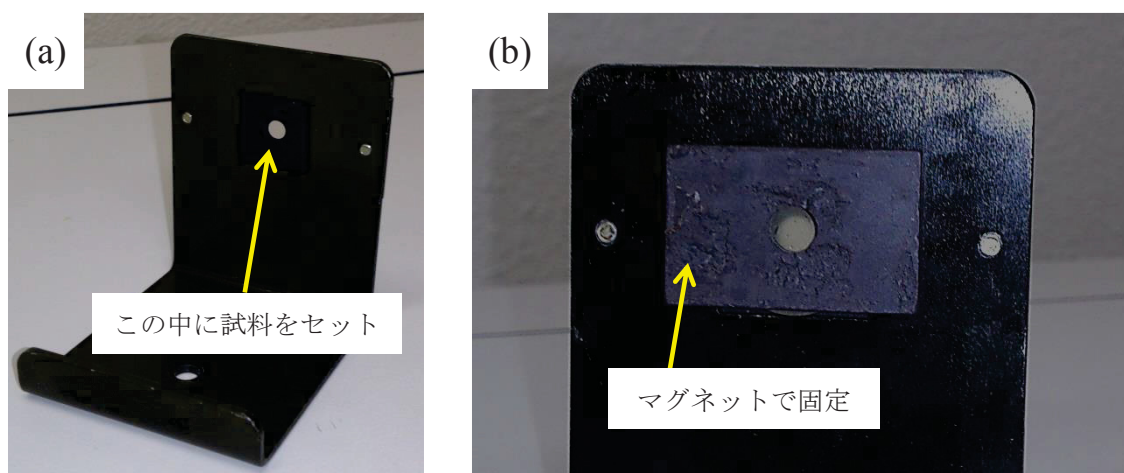


Fig. 2-4 Appearance of the sample holder.

2.2.4.7 フォトルミネッセンス測定

蛍光とは、紫外光や可視光のエネルギーを吸収して発光するフォトルミネッセンスの一つである。光は、 $E = hv$ (E :エネルギー, h :プランク定数, v :振動数) で表わされるエネルギーを持っており、それが物質に当たった時、そのエネルギーが物質に吸収される場合がある。エネルギーの吸収によって物質は基底状態から励起状態となる。その後、物質はエネルギーを放出し基底状態に戻ろうとする。この時、差分のエネルギーを光として放出する現象が発光である。

測定は、 $\phi 20 \times 3$ mm のサンプルを用い、分光蛍光光度計 (JASCO Co., FP-6500) にて励起光 345 nm を用いて波長 400~600 nm の範囲で行った

2.2.4.8 電気特性の評価

導電特性は、インピーダンス測定により試料の抵抗 (R)、長さ (L) と断面積 (A) から(2.7)式に示す抵抗率で評価した。インピーダンス測定は、 $\phi 5 \times 10$ mm の試料両端を Pt 板ではさんで電極とし、RF I-V 法にて RF マテリアル/インピーダンス・アナライザ (Agilent Technologies Ltd., E4991A) にて周波数 10 MHz ~1 GHz の範囲で行った。エアロゲルでは、通常の試料のように導電性ペーストの塗布による電極作製ができないため、Fig. 2-5 に示すように試料の両端面と端面から 1 mm の側面にカーボンコートすることにより電極の作製を行った。

$$\rho = \frac{RA}{L} \quad (2.7)$$



Fig. 2-5 Specimen used for impedance measurement.

この測定では、通常 Fig. 2-6(a)に示す 19194A 耐熱テスト・フィクスチャを用い、プレッシャアームに取り付けたデバイスホルダで試料を電極に押し付けて測定を行うが、エアロゲルは強度が低く壊れ易いため Fig. 2-6(b)に示すような測定方法に変更した。

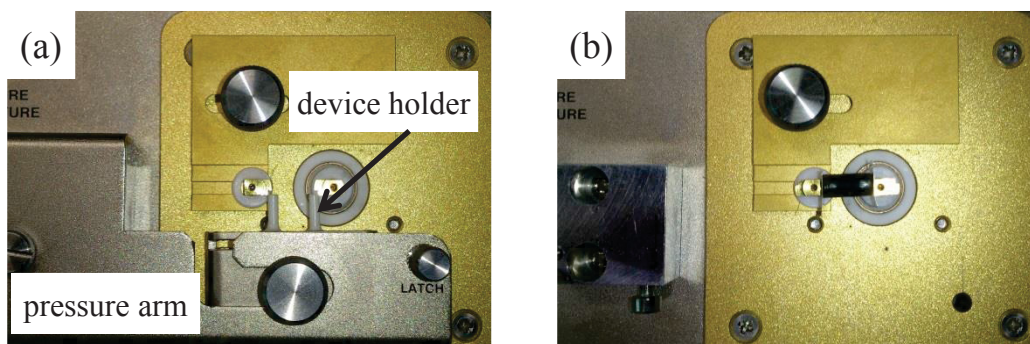


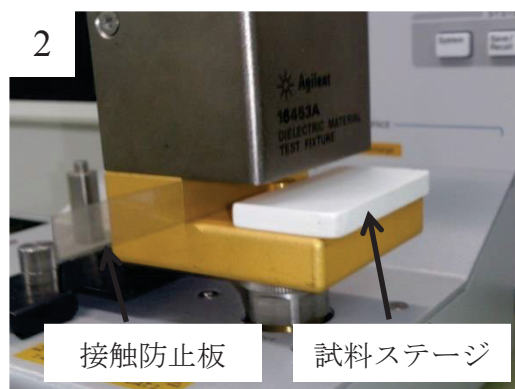
Fig. 2-6 Agilent Technologies 19194A test fixture.

誘電特性は、比誘電率及び誘電損失にて評価した。測定は、16453A 誘電材料テスト・フィクスチャを用い、 $\phi 20 \times 3 \text{ mm}$ の試料の両端を同じ直径の Pt 板で挟んで電極とし、RF マテリアル/インピーダンス・アナライザを用い、周波数 10 MHz~1 GHz の範囲で行った。

参考までに試料のセット方法を以下に示す。



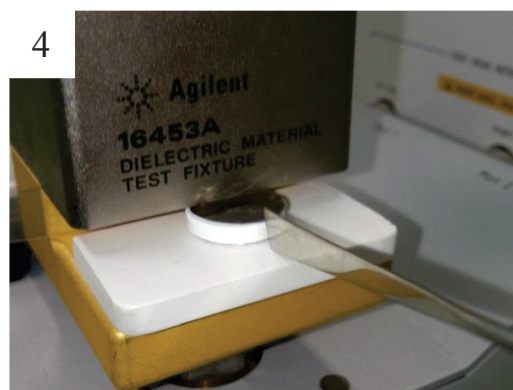
試料の両端を Pt 板ではさむ。



フィクスチャに試料ステージと接触防止板をセットする。



試料ステージに試料を載せる。



スライドさせて試料を測定電極上へ挿入する。



クランプを解除して測定電極で試料をはさみ、試料ステージと接触防止板を取り外してセット完了。

2.3 結果及び考察

2.3.1 TMOS 希釈率の最適化

Fig. 2-7 は、TMOS/エタノールのモル比とゲル化時間、機能性ナノ粒子/シリカにおける最大ナノ粒子添加量との関係を示す。なお、ここで用いたナノ粒子添加量は、エタノール分散液として最も濃度が低かったフェライトの値を用いた。TMOS/エタノールのモル比における x の値が大きくなるにしたがってゲル化時間は長くなり、最大ナノ粒子添加量 y も大きくなった。すなわち、TMOS 希釈率を大きくとれば、ナノ粒子を多く添加することができるが、一方でゲル化時間が長くなるため作業効率が低下し、ゲル化中にナノ粒子が沈降し不均一な機能性ナノ粒子分散シリカエアロゲルが形成される可能性が高くなると予想された。したがって、TMOS 希釈率の最適化は、「ゲル化時間は 30 分以内」、「最大ナノ粒子添加量は 20 以上」を条件として行った。その結果、TMOS 希釈率、すなわち TMOS/エタノールのモル比における x は 11 とした。

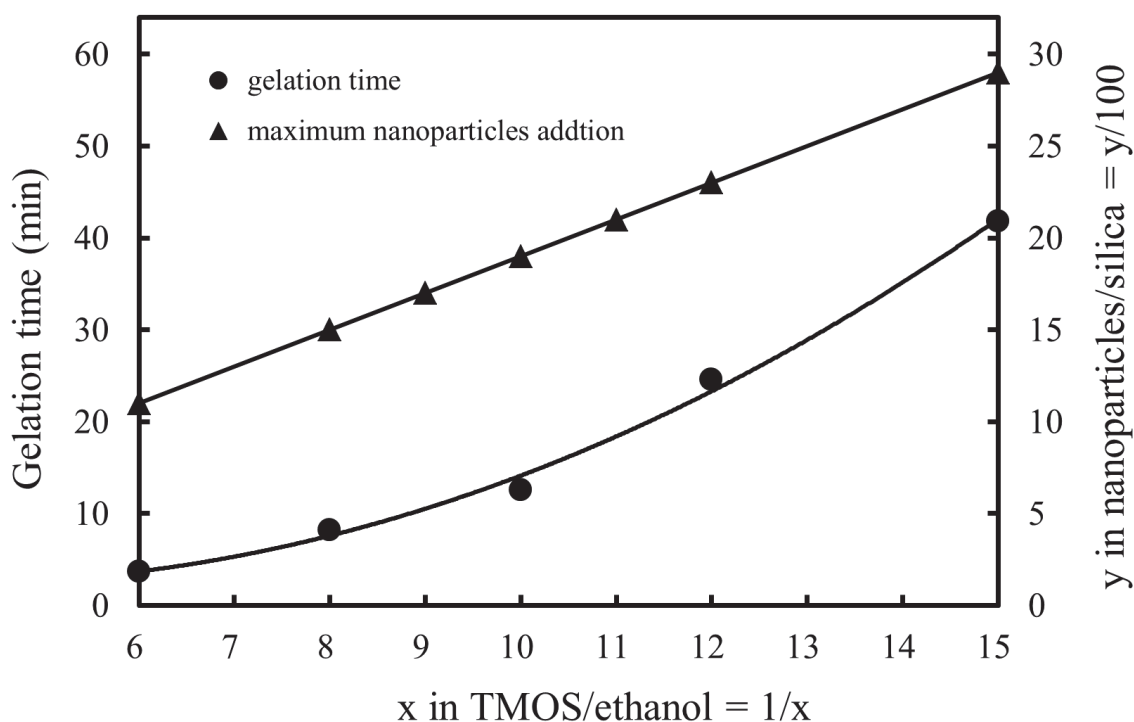


Fig. 2-7 Relationship between the TMOS/ethanol molar ratio, gelation time, and maximum nanoparticles addition.

2.3.2 熟成と液相置換プロセスにおける操作条件の最適化

Fig. 2-8 は、置換回数によるウェットゲル中の残存水分率の変化を示す。残存水分率は、1 回の置換で 10%以下まで低下し、5 回で 0.1%以下となった。その後、繰り返し置換を行っても残存水分率に変化はなかった。

したがって、熟成と液相置換プロセスにおける最適操作条件は、「50°Cにて 2 時間の処理を 1 サイクルとし、エタノールを交換しながら 5 回行う」とした。なお、この操作条件は、疎水化処理後のウェットゲル中のトルエンを再度エタノールに置換する場合においても適用した。

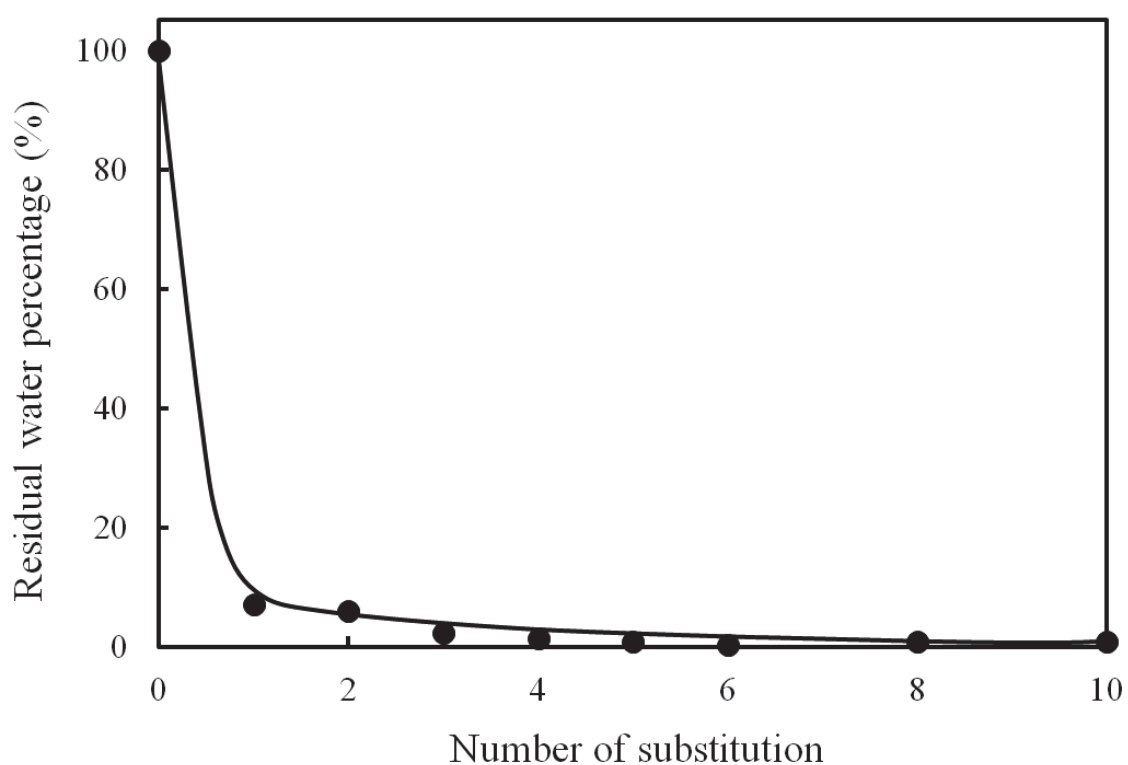


Fig. 2-8 Change of residual water percentage in the wet gel by the number of substitution.

2.3.3 超臨界乾燥条件の最適化

Table 2-2 及び Fig. 2-9 は、超臨界乾燥プロセス条件と処理後の外観について示す。液化二酸化炭素を置換媒体として用いた条件 1) と条件 2) では、置換を繰り返し行ってもウェットゲル内部に残留したエタノールの表面張力により、Fig. 2.9(a)に示されるようにエアロゲルに収縮やひび割れが生じた。超臨界二酸化炭素を置換媒体として用いた場合、条件 3) に示されるように長時間処理を行っても 1 回の置換では、ウェットゲル内部のエタノールは完全に置換されず同様に収縮やひび割れが生じた。しかし、5 回繰り返し置換を行った条件 4) では、エタノールが超臨界二酸化炭素に完全に置換されたため Fig. 2.9(b)に示されるように収縮やひび割れのない透明なエアロゲルが得られた。これらの結果から最適な超臨界乾燥条件は、条件 4) とした。

Table 2-2 Drying condition in the supercritical drying treatment , and the appearance after treatment

state of carbon dioxide	temperature pressure	number of substitution	treatment time	after treatment
1) liquid	room temp. 9 MPa	1	3 h	shrinking cracking
2) liquid	room temp. 9 MPa	5	6 h	shrinking cracking
3) supercritical	40°C 9 MPa	1	24 h	shrinking cracking
4) supercritical	40°C 9 MPa	5	6 h	unchanged

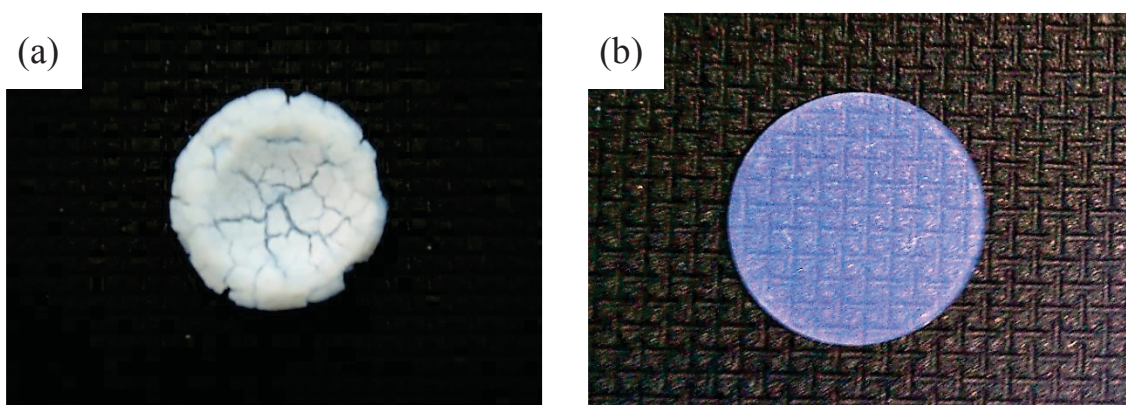


Fig. 2.9 Appearance of the aerogel after supercritical drying.
 (a) condition 1), 2) and 3), (b) condition 4)

2.3.4 シリカエアロゲルの特性評価

2.3.4.1 嵩密度、気孔率、比表面積及び細孔径分布

Table 2-3 にシリカエアロゲルの嵩密度、気孔率及び比表面積をまとめた。作製され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 $710\text{ m}^2/\text{g}$ であり、これら値はすべてエアロゲルの特性の範囲内であった。

Table 2-3 Bulk density, porosity, and specific surface area of prepared silica aerogel

Bulk density (g/cm^3)	Porosity (%)	Specific surface area (m^2/g)
$0.124\sim 0.127$	$94.2\sim 94.4$	about 710

Fig. 2-10 は、シリカエアロゲルの細孔径分布を示す。Fig. 2-10(a)のマクロポア領域では正規分布に近い細孔径分布を示し、そのメディアン径は $1.5\text{ }\mu\text{m}$ であった。一方、Fig. 2-10(b)のメソポア領域ではメディアン径は 14 nm であり、 $1\sim 2\text{ nm}$ 、 5 nm 及び $20\sim 30\text{ nm}$ に細孔容積の増加を示す小さなピークも観察された。

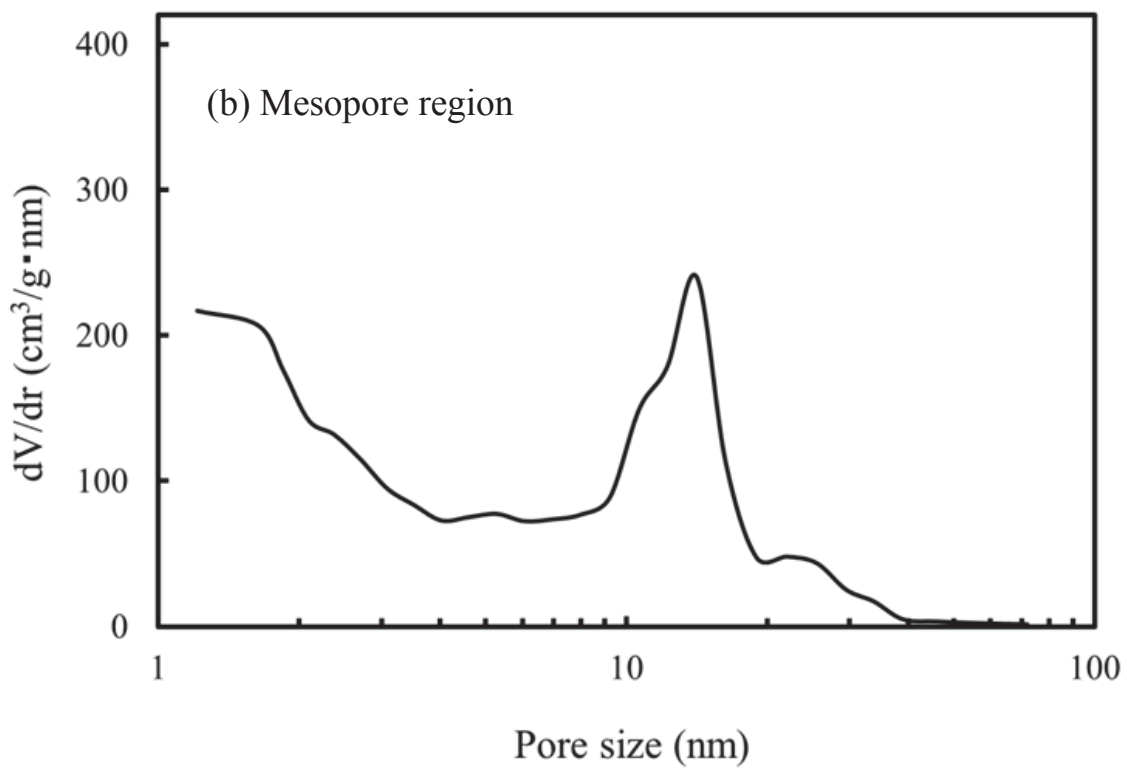
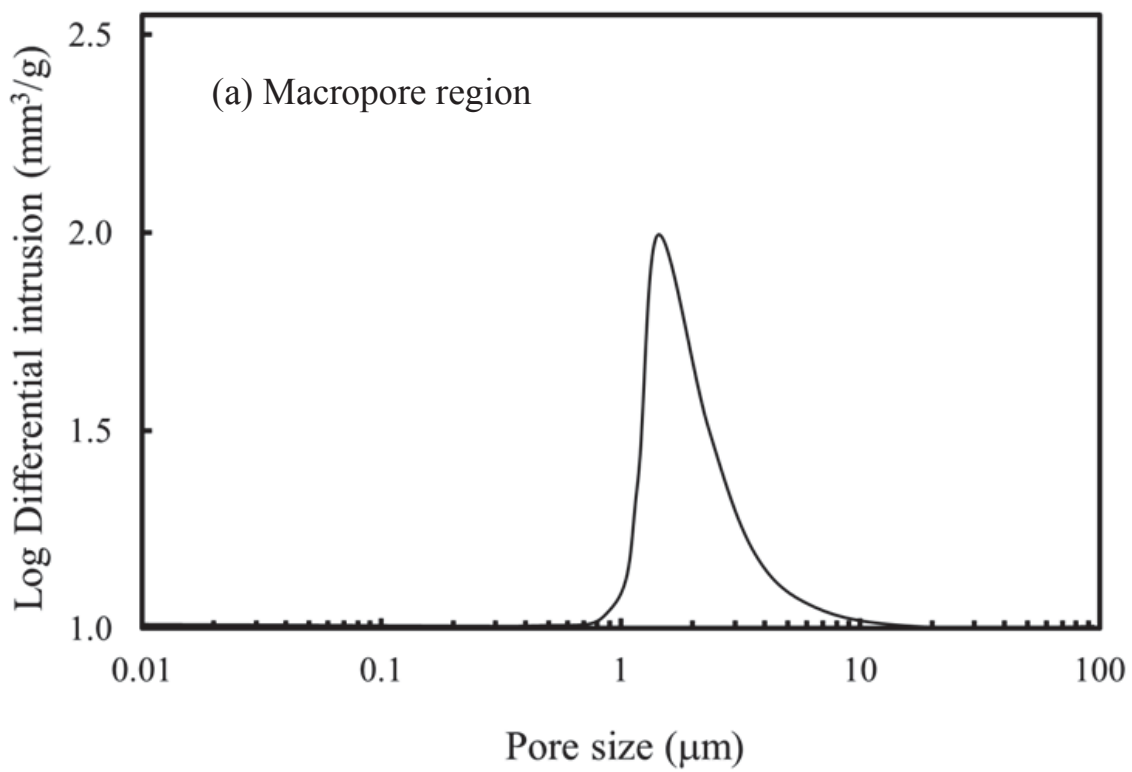


Fig. 2-10 Pore size distribution of the silica aerogel.

2.3.4.2 微構造観察

Fig. 2-11 は、シリカエアロゲルの SEM 及び TEM 像を示す。Fig. 2-11(a)の SEM 像より、シリカエアロゲルは 50 nm 程度の粒子からなり、三次元的に網目状の骨格構造を形成していた。それは、ちょうど粒子の鎖が気泡を取り囲んでいるように見えた。そこでマクロポアである気泡の径を一般に焼結体粒子の粒径を測定するのに用いられるインターセプト法⁵⁵⁾を応用して測定した。その結果、気孔径は約 1 μm と推定された。これらサイズは、Fig. 2-10(a)に示される気孔のメディアン径とほぼ一致していた。

Fig. 2-11(b)の TEM 像より、シリカエアロゲルは 2~3 nm の粒子からなり、三次元的に網目状の骨格構造を形成していた。それは、1/10 のスケールであるが、SEM 像に示されるものと類似した構造であった。すなわち網目状の骨格構造は、マクロポアからメソポアまでフラクタルに保持されていた。網目状の骨格構造中でナノ粒子によって取り囲まれた気孔径は、約 10~20 nm であり、Fig. 2-10(b)に示される気孔のメディアン径と一致した。

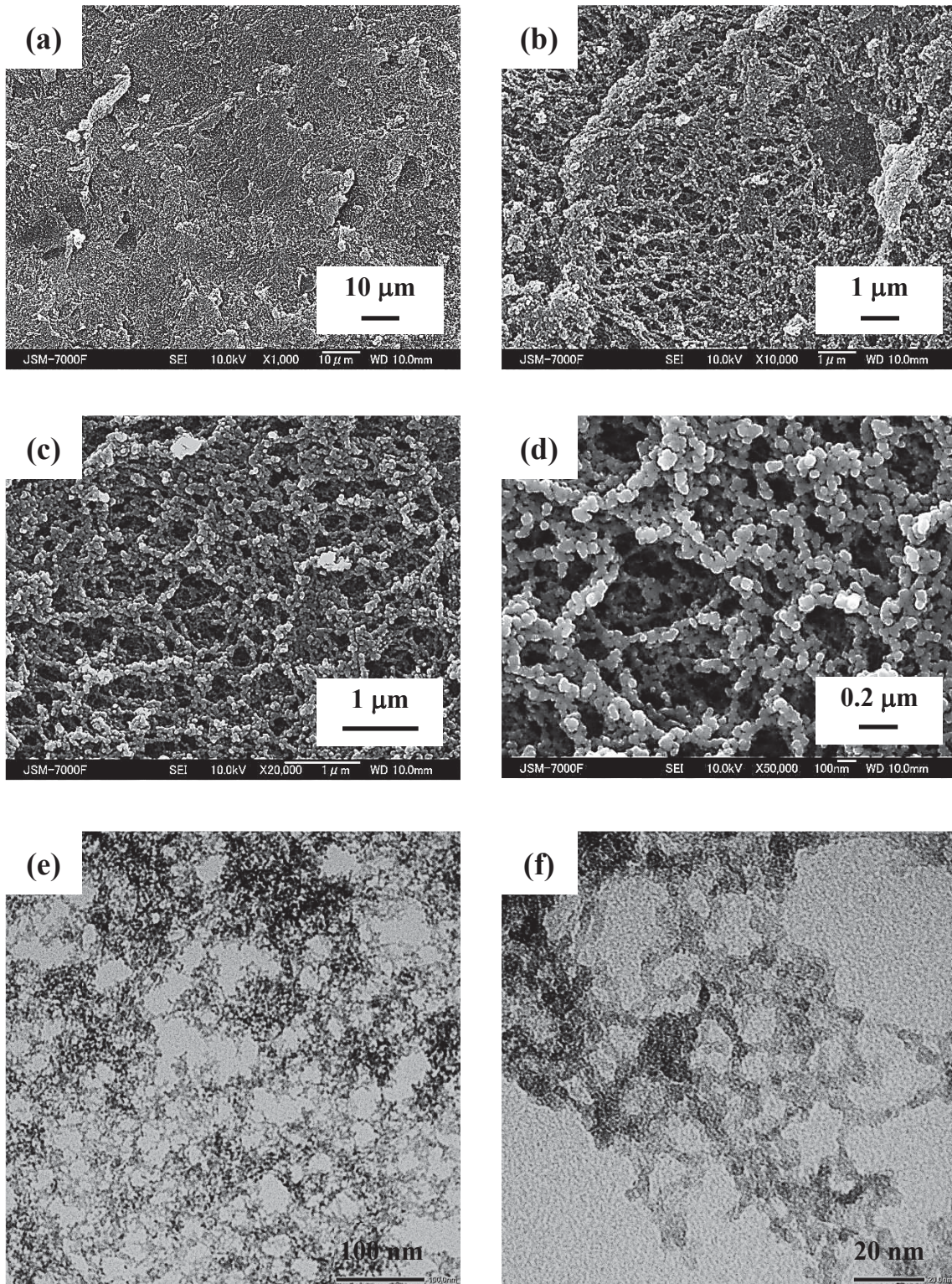


Fig. 2-11 (a), (b), (c), (d) SEM, and (e), (f) TEM images of the silica aerogel.

2.3.4.3 光学特性

Fig. 2-12 は、シリカエアロゲルの光透過率及び外観を示す。1400 nm 付近にシリカ分子に吸着した OH 基によるわずかな吸収⁵⁶⁾が観察されたが、外観からも明らかのように近赤外領域でさえ 90%以上の非常に高い光透過率を示した。しかし、紫外領域に近づくと微粒子によるレイリー散乱のため光透過率は低下した⁵⁷⁾。

Fig. 2-13 は、シリカエアロゲルの蛍光スペクトルを示す。可視領域で白色発光を示すブロードなピークが観察された⁵⁸⁾。

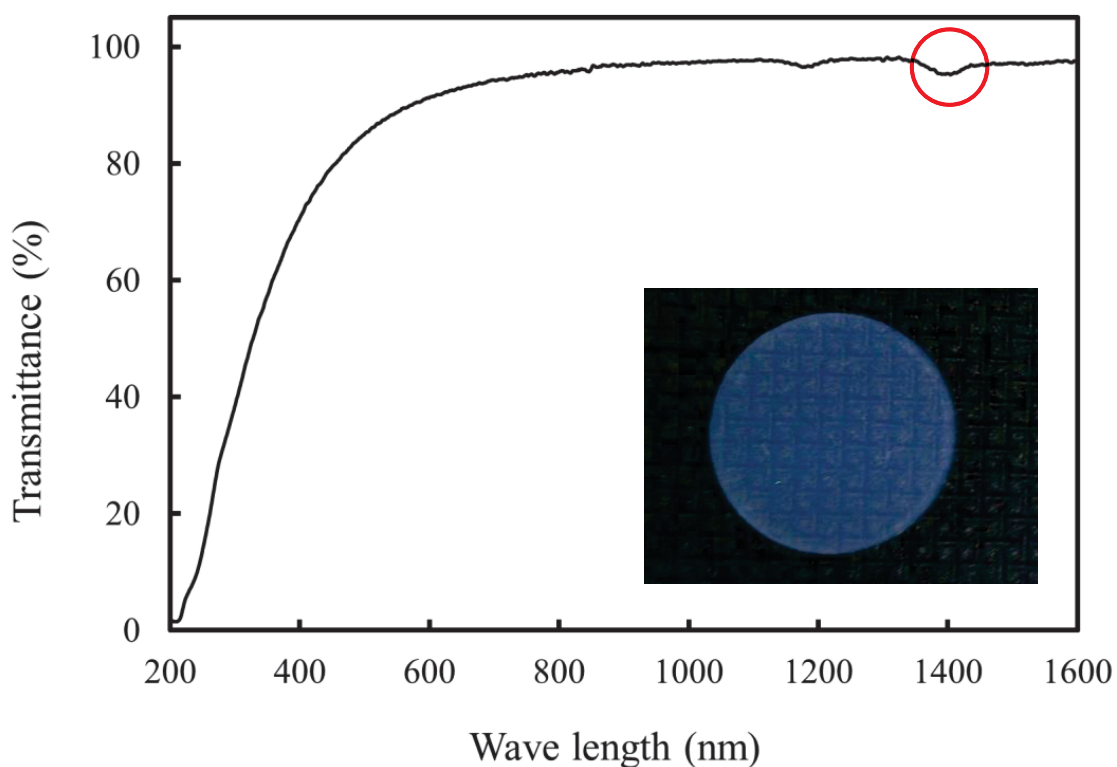


Fig. 2-12 Optical transmittance and appearance of the silica aerogel.

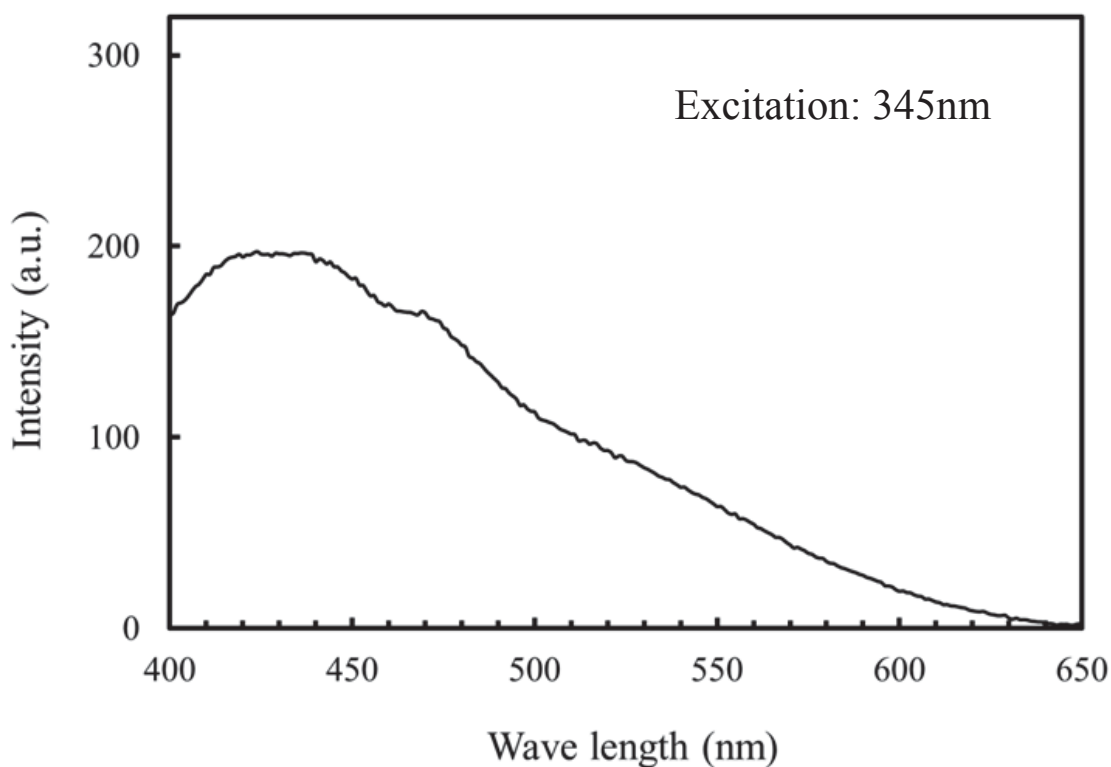


Fig. 2-13 Photoluminescence spectrum of the silica aerogel .

2.3.4.4 誘電特性

Fig. 2-14 は、シリカエアロゲルの比誘電率及び誘電損失の周波数依存性を示す。シリカエアロゲルの比誘電率は、約 1.3 と空気と同様に非常に低い値を示した。そして、周波数 10 MHz の比誘電率は 1.35、1 GHz では 1.27 とわずかではあるが周波数依存性を示した。一方、誘電損失は 1×10^{-3} と比誘電率と同様に非常に低い値を示した。しかし、周波数依存性は測定値のばらつきの範囲内であったため不明であった。

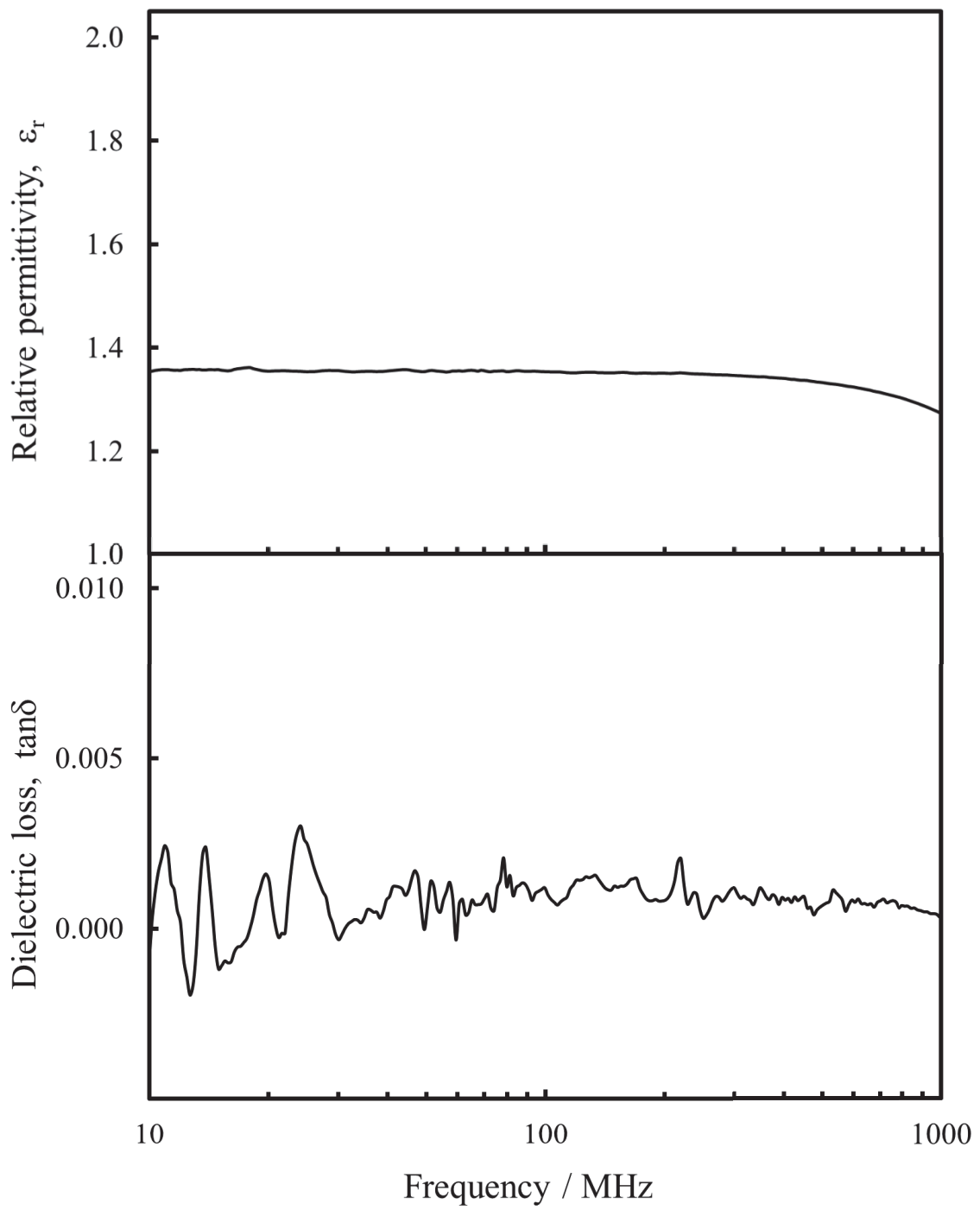


Fig. 2-14 Frequency dependence of the relative permittivity and dielectric loss of silica aerogel.

2.4 結言

収縮やひび割れのない透明なシリカエアロゲルの作製を目的にプロセスの最適化について検討した結果、以下の最適条件を得た。

- 1) TMOS 希釈率として、TMOS/エタノールのモル比を 1/11 とする。
- 2) エタノールによる置換プロセスは、50°C にて 2 時間の処理を 1 サイクルとし、エタノールを交換しながら 5 回行う。
- 3) 超臨界乾燥条件は、置換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。

これら最適化されたプロセスから作製されたシリカエアロゲルについて特性評価を行った結果、以下のことがわかった。

- 1) 嵩密度、気孔率及び比表面積からエアロゲルの特性を保持していた。
- 2) 細孔径分布より、マクロポア領域におけるメディアン径は 1.5 μm 、メソポア領域におけるメディアン径は 14 nm であった。
- 3) 微構造観察より、シリカエアロゲルは 2~3 nm の一次粒子と約 50 nm の二次粒子からなり、それらは三次元的に網目状の骨格構造を形成していた。また、一次粒子により形成される気孔は、メソポア領域のメディアン径と一致し、二次粒子により形成される気孔は、マクロポア領域のメディアン径と一致していた。
- 4) 高透明性の外観を有し、近赤外領域でさえ 90%以上の高い光透過率を示した。また、可視領域で白色発光を示すブロードな蛍光ピークが観察された。
- 5) 比誘電率は、わずかに周波数依存性があったが、空気と同様に非常に低い値であり、また誘電損失も非常に低い値であった。

これらの結果から本研究で作製されたシリカエアロゲルは、一般的なシリカエアロゲルと同程度のものであることがわかった。

第3章 機能性ナノ粒子分散シリカエアロゲルの作製と評価

3.1 緒言

本章では、シリカエアロゲルを利用して固化した空気分散媒中に 1) フェライト、2) BaTiO₃、3) カーボン及び 4) Au の 4 種類の機能性ナノ粒子を分散複合させた機能性ナノ粒子分散シリカエアロゲルの作製と空気を含めたバルク体全体としての電磁気特性を評価した。

1) フェライトナノ粒子分散シリカエアロゲル

フェライトとシリカエアロゲルとの複合化については、D. Carta らや他の研究者達によって報告されている^{44), 45)}。しかし、これらはいずれも複合化を行った後、フェライト合成のための熱処理が行われている。この熱処理によってエアロゲルは収縮し、エアロゲルとしての機能は低下したものとなった。本研究では、予めフェライトナノ粒子を共沈法にて合成し、それを用いることによって空気にフェライトナノ粒子が分散した試料を作製し、その磁気特性を評価した。

2) BaTiO₃ ナノ粒子分散シリカエアロゲル

シリカエアロゲルは、空気に近い非常に低い誘電率を持つことが特徴であるが、本研究ではその誘電率を増加させることを試みた。一般的にコンポジットの誘電率を向上させるための手法は、マトリックス中にランダムに高誘電率セラミック粒子を充填することである⁵⁹⁾⁻⁶²⁾。BaTiO₃-シリカコンポジットに関して、Nuzhnyy らは、気孔率 30~40vol%のバイコールガラスやオパールシリカのような多孔質シリカマトリックス中に 30~45wt%の BaTiO₃ を添加することによって、誘電率が向上することを報告した⁵⁹⁾。さらに、MLCC (multi-layer ceramic capacitor, 積層セラミックコンデンサ)、高周波誘電体への応用⁶³⁾やスーパーコンデンサー⁶⁴⁾などのため、BaTiO₃ 粒子の表面をシリカでコートすることで BaTiO₃-シリカコアシェルナノ構造を構築させ、誘電率を向上させたいいくつか

の報告があるが、これらは高気孔率を有する材料をベースとしたものではない^{65), 66)}。本研究では、空気を分散媒とするシリカエアロゲルに高誘電率 BaTiO₃ ナノ粒子が分散した試料を作製し、高気孔率材料の誘電特性への影響を検討した。

3) カーボンナノ粒子分散シリカエアロゲル

導電性粒子をシリカエアロゲルに複合させ、導電性エアロゲルを作製した報告は、すでにカーボンや RuO₂ などいくつかある^{35), 36)}。一般に絶縁性のマトリックス中に導電性粒子を混合していくと、少量では導電性粒子は分散して接触しないため、電気伝導性はマトリックスと同様に低いままである。しかし、添加量が増加するとともに接触が起き、あるしきい値でマトリックス全体に連なる導電パスが形成され、電気伝導性は急激に高くなる。これは、パーコレーション理論によって説明される。また、マトリックス中に導電性フィラー粒子がランダムに充填している状態では、電界下でフィラーとマトリックス間の導電率の差から生じる空間電荷分極により、誘電率の増大が生じることが知られている⁴⁸⁾。ここでは電荷キャリアの移動が、フィラー粒子ではすぐに起きるが、フィラー粒子とマトリックス間の粒界に到達すると遮断され、これが大きな分極と高い誘電率に相当する界面での電荷の集中を引き起こす。この現象を利用して、空気を分散媒とするシリカエアロゲルにカーボンナノ粒子が分散した試料を作製し、その誘電特性を評価した。

4) Au ナノ粒子分散シリカエアロゲル

Au ナノ粒子とシリカエアロゲルの複合体については、触媒、光センサーや光学的材料として M. L. Anderson らや他の研究者達によって研究され報告されている⁴⁹⁾⁻⁵¹⁾。しかし、その電気特性に関しては調べられていない。本研究では、空気を分散媒とするシリカエアロゲルに Au ナノ粒子が分散した試料を作製し、その光学特性の評価を行うとともにカーボンナノ粒子分散シリカエアロゲルと同様、誘電特性について評価した。

3.2 実験方法

3.2.1 機能性ナノ粒子分散液の調製方法

3.2.1.1 フェライトナノ粒子

フェライトナノ粒子は、共沈法にて作製した⁶⁷⁾。原料である $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及び ZnCl_2 (Wako Pure Chem. Ind., Ltd.) を $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ において $x = 0.1$ と 0.5 となるように秤量し、これらに蒸留水を加えスターラー上で攪拌により完全に溶解した。次に NaOH (Wako Pure Chem. Ind., Ltd.) を添加して溶液の pH を 13 に調節した後、 110°C にて 24 時間還流加熱を行なった。冷却後、蒸留水を加え 30 分攪拌、10 分超音波を行った後、遠心分離によって上澄みを除去した。この操作を繰り返し行い、生成した沈殿から過剰の NaOH と反応生成物である NaCl を除去した。洗浄の終了は、上澄みの pH で判断した。洗浄終了後は、液相を蒸留水からエタノールに置換し、フェライト濃度が約 0.08 g/mL ($x = 0.1$)、約 0.09 g/mL ($x = 0.5$) のエタノール分散液とした。

Fig. 3-1 は、合成されたフェライトナノ粒子の粉末 X 線回折パターンを示す。回折ピークから $x = 0.1$ 、 0.5 ともに $(\text{Ni}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ と同定された。また、 $2\theta = 30^\circ$ の回折ピークを用い、式(3.1)の Scherrer の式から結晶子径の計算を行った結果、 $x = 0.1$ は 14 nm 、 $x = 0.1$ より半値幅が小さかった $x = 0.5$ は 47 nm と推定された。

$$L = K\lambda / (\beta \cos\theta) \quad (3.1)$$

ここで L は結晶子径、 λ は X 線の波長、 β は半値幅、 K は定数（今回は 0.9 とした）である。

Fig. 3-2 は、動的光散乱法を用いて測定したフェライトナノ粒子の積算粒度分布を示す。90%粒子径 (D_{90}) は、 $x = 0.1$ が 128 nm 、の $x = 0.5$ が 156 nm とほぼ同じであり、ともに全体的にナノメートルサイズであることがわかった。平均粒径 (D_{50}) は、 $x = 0.1$ が 65 nm 、 $x = 0.5$ が 76 nm とほぼ同サイズであった。これら値は、Scherrer の式から計算された値に比べると大きく、いくらか凝集しているものと考えられた。

Table 3-1 は、フェライトの組成分析結果をまとめたものである。Table 3-1(a) の組成分析値から換算された Table 3-1(b) のモル比より、 $x = 0.1$ 、 0.5 ともに設

計通りのフェライトが作製されたことがわかった。

Table 3-1 (a) Composition analytical result of ferrite (wt%)

	Fe ₂ O ₃	NiO	ZnO	others
x = 0.1	65.0	3.3	29.6	2.1
x = 0.5	62.9	17.3	17.9	1.9

(b) Molar ratio conversion

	Fe ₂ O ₃	NiO	ZnO
x = 0.1	1.0	0.1	0.9
x = 0.5	0.9	0.5	0.5

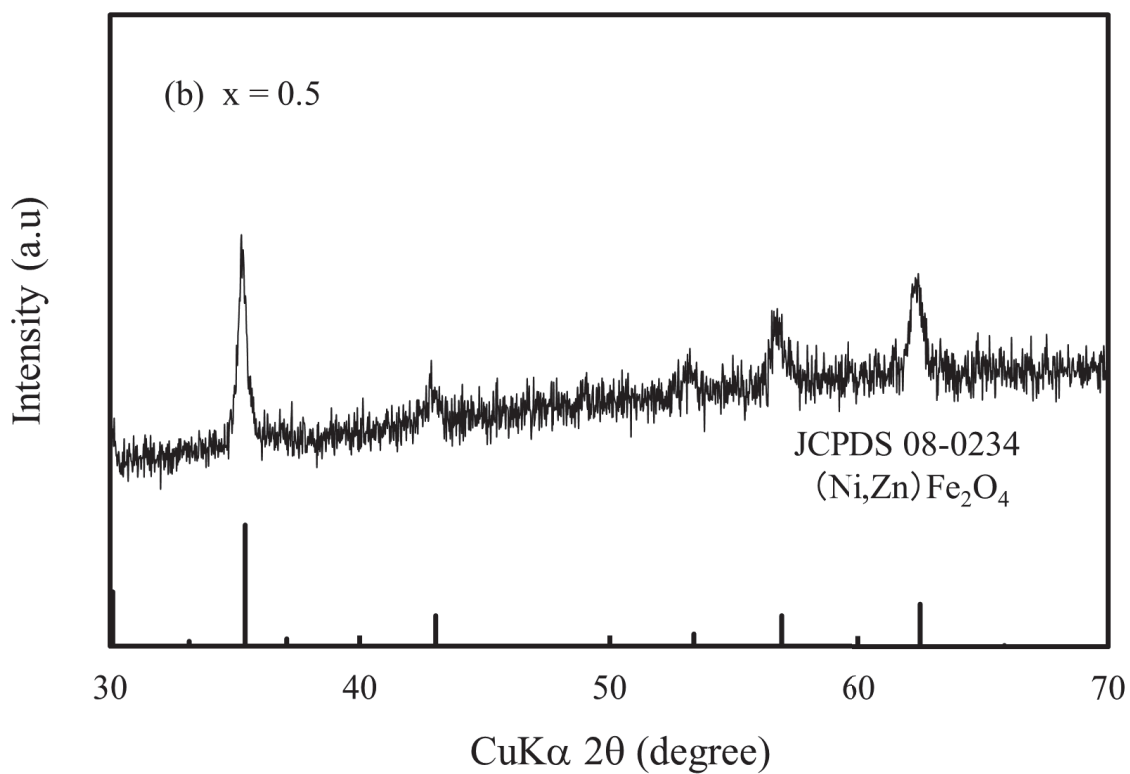
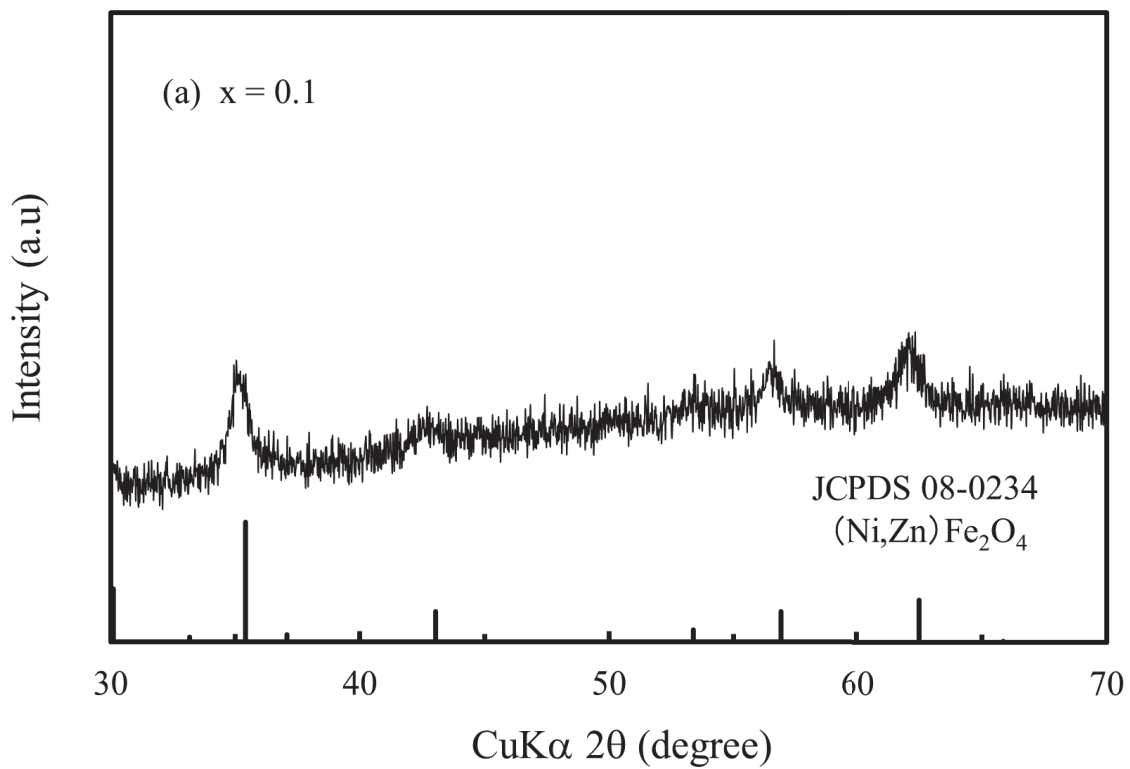


Fig. 3-1 Powder X-ray diffraction pattern of ferrite synthesized by the coprecipitation method.

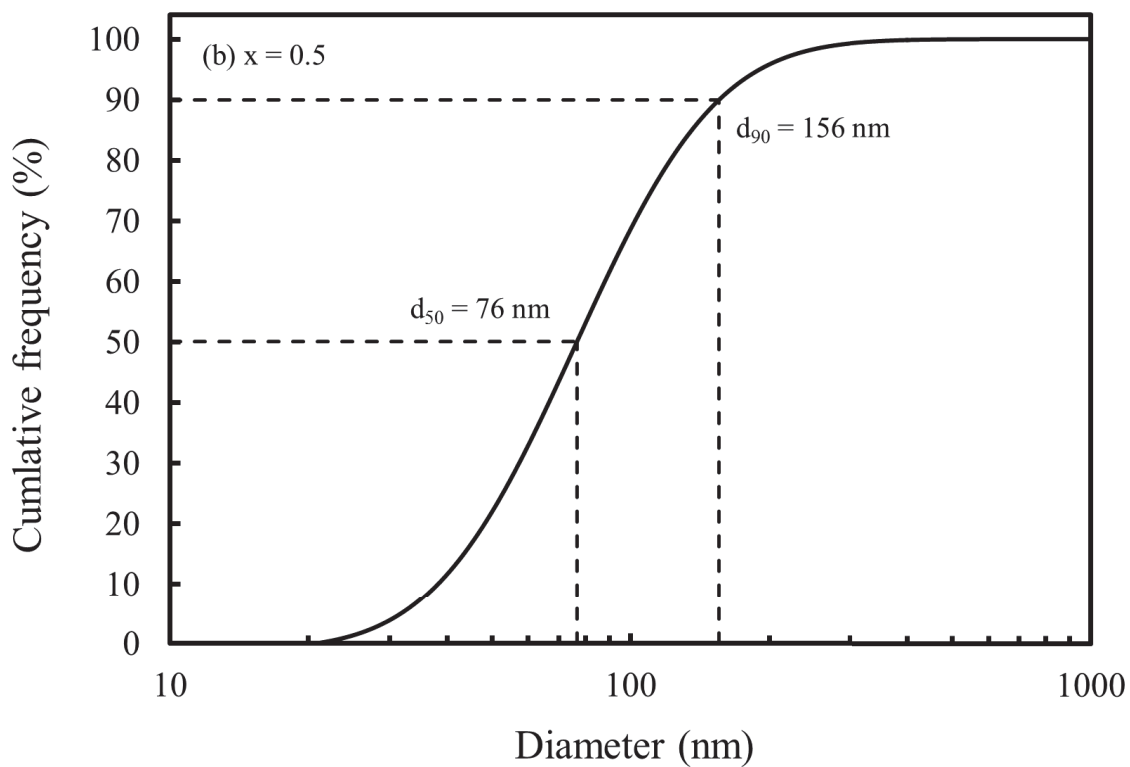
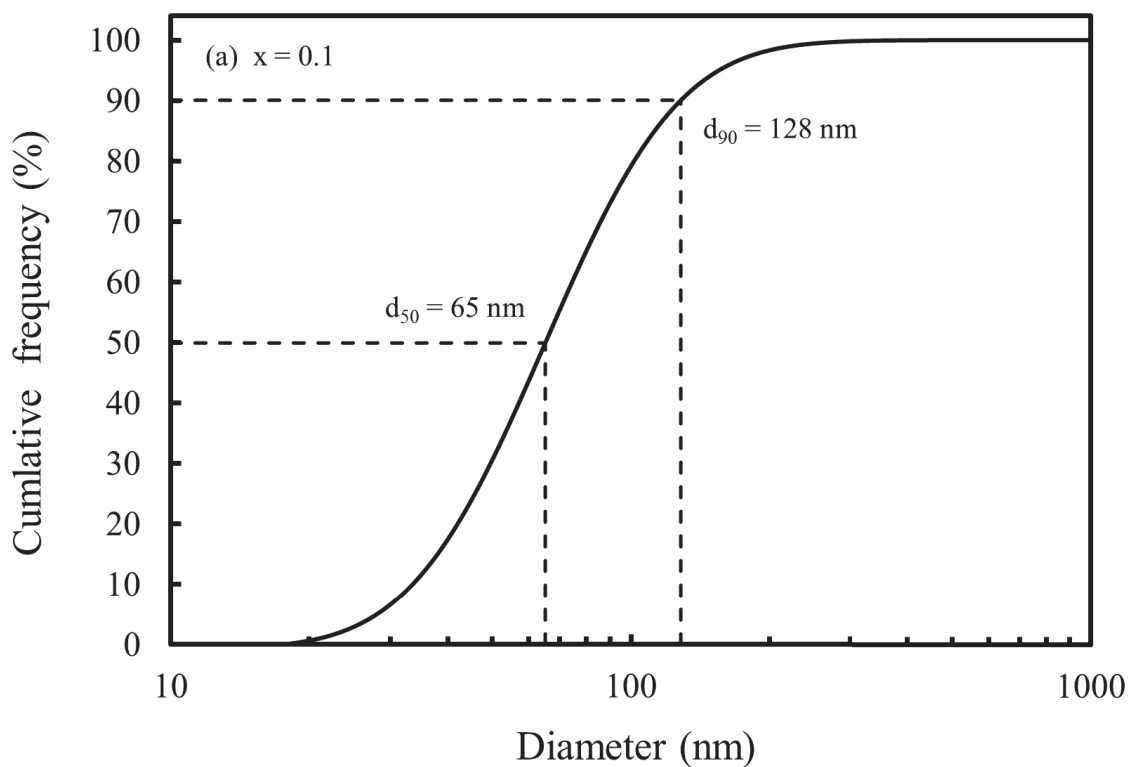


Fig. 3-2 Particle size distribution of the ferrite nanoparticles.

3.2.1.2 BaTiO₃ ナノ粒子

BaTiO₃ ナノ粒子は、Sigma-Aldrich 製、正方晶 BaTiO₃、粒径 <100 nm、比誘電率 150 を使用した。BaTiO₃ ナノ粒子は、粉末であったためボールミルを用いて解砕処理を行った。解砕は、ジルコニアボールを入れた樹脂製ポットにエタノールを投入し 48 時間ボールミルを行い、その後、一度ポットから取り出して 20 分間超音波分散を行い、再度ポットへ戻し 48 時間ボールミルによって行った。BaTiO₃ ナノ粒子は、乾燥させず BaTiO₃ 濃度約 0.2 g/mL のエタノール分散液とした。

Fig. 3-3 は、BaTiO₃ ナノ粒子の積算粒度分布を示す。D₅₀ は 67 nm、D₉₀ は 153 nm であった。

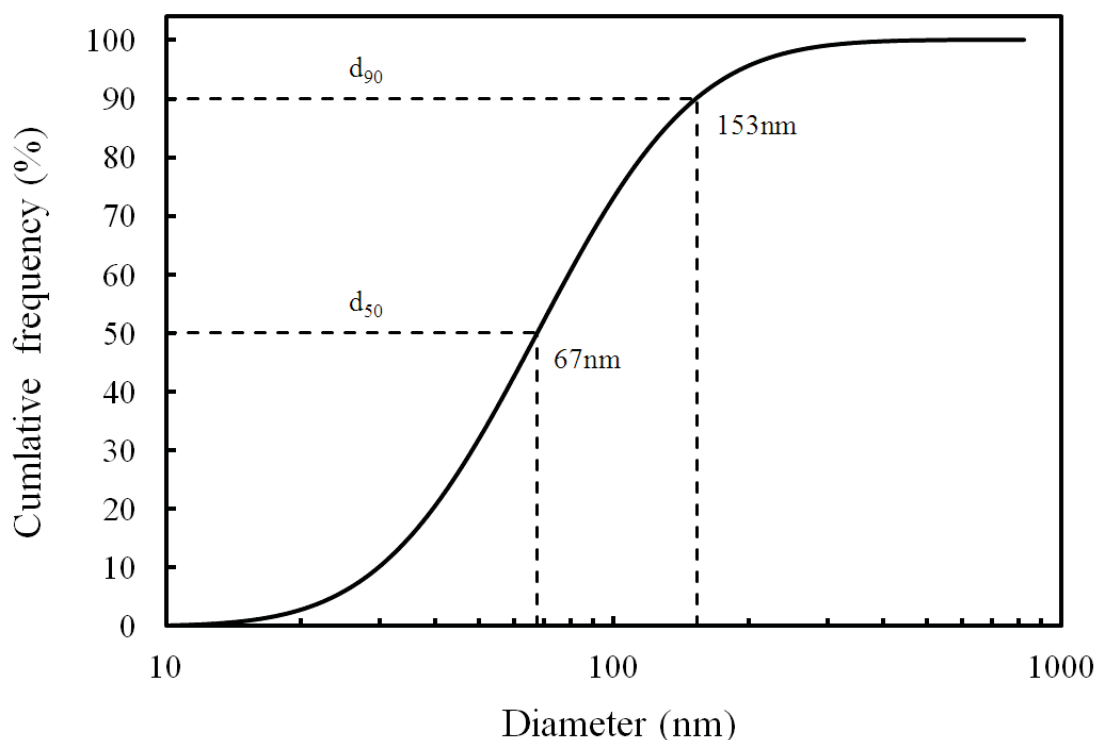


Fig. 3-3 Particle size distribution of the BaTiO₃ nanoparticles.

3.2.1.3 カーボンナノ粒子

カーボンナノ粒子は、SEM の試料作製に用いる導電性カーボンペースト (DOTITE XC-12, Fujikura Kasei Co., Ltd.) を使用した。ペースト中には、アクリル樹脂系接着剤が含まれているため、まず初めにアセトンを用いてこれの除去を行った。除去方法は、ペーストにアセトンを加え 30 分攪拌、10 分超音波を行った後、遠心分離によって上澄みを除去する操作を繰り返し行った。その後、液相をアセトンからエタノールに置換し、カーボン濃度約 0.03 g/mL のエタノール分散液とした。

Fig. 3-4 に示されるカーボンナノ粒子の積算粒度分布からカーボンナノ粒子の D_{50} は 210 nm、 D_{90} は 311 nm とフェライトや $BaTiO_3$ に比べるとかなり大きかった。カーボンブラックの構造は、Fig. 3-5 に示されるように 10~100 nm のドメイン粒子が連結して分解できない最少単位であるアグリゲート (一次凝集体) を形成している⁶⁸⁾。このため、このような値を示したと考えられた。しかし、 D_{50} 、 D_{90} の値からアグリゲートの凝集によるアグロメレート (二次凝集体) の形成はないと考えられた。

3.2.1.4 Au ナノ粒子

Au ナノ粒子は、クエン酸緩衝溶液安定化 Au ナノ粒子 (Diameter 5 nm, Conc. 0.018 ppm, Sigma-Aldrich) を用いた。なお、Au ナノ粒子の場合、エタノール分散液にすることで、クエン酸によるナノ粒子の安定化が失われることが懸念されたためそのまま用いた。

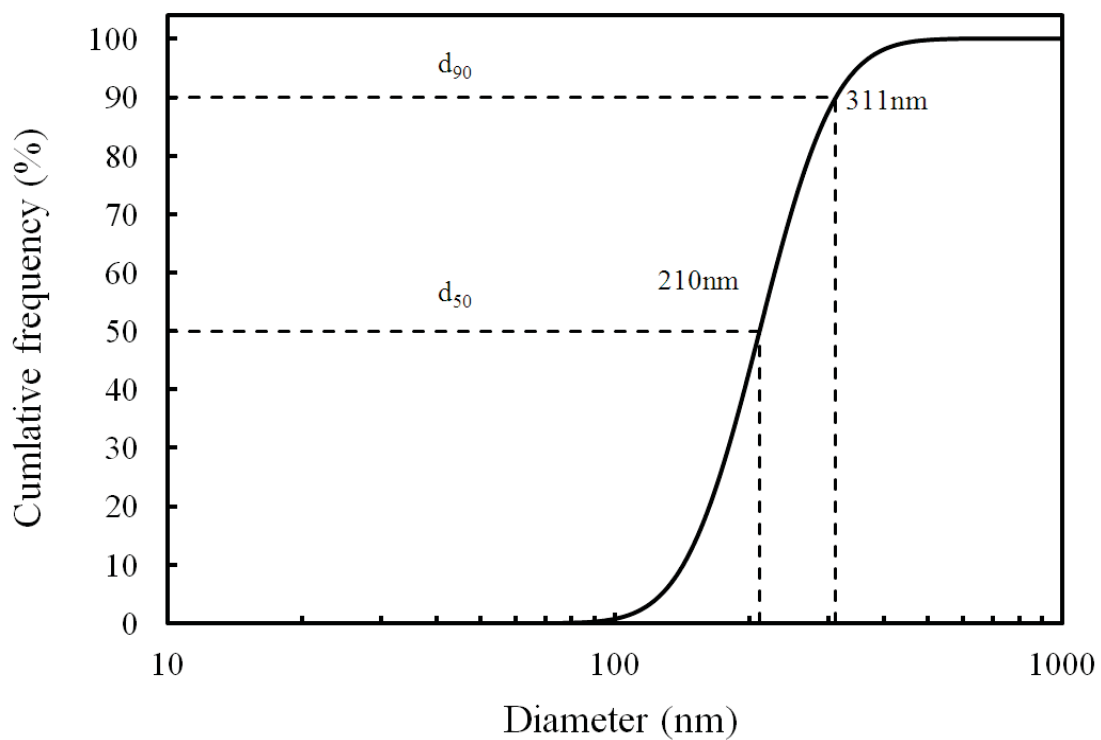


Fig. 3-4 Particle size distribution of the carbon nanoparticles.

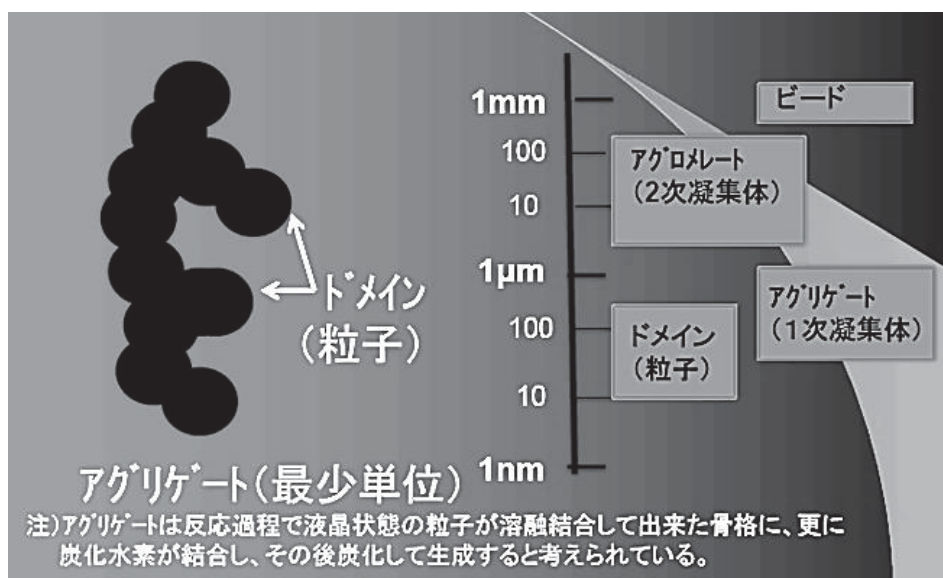


Fig. 3-5 Structure of the carbon black⁶⁶⁾.

3.2.2 機能性ナノ粒子分散シリカエアロゲルの作製方法

Fig. 3-6 は、機能性ナノ粒子分散シリカエアロゲルの作製プロセスを示す。ここで新たに用いた試薬は、1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン (Tokyo Chem. Ind. Co., Ltd.) 及びトルエン (Wako Pure Chem. Ind., Ltd.) である。フェライトナノ粒子分散液は、モル比で Ferrite/SiO₂ (以下、F/S) = 1/100~20/100 (体積分率で SiO₂ 4.0~5.7vol%、Ferrite 0.05~0.8vol%) の範囲で、BaTiO₃ ナノ粒子分散液は、モル比で BaTiO₃/SiO₂ (以下、BT/S) = 1/100~20/100 (体積分率で SiO₂ 3.8~4.6vol%、BaTiO₃ 0.05~0.8vol%) の範囲で、カーボンナノ粒子分散液は、C/SiO₂ (以下、C/S) = 20/100~80/100 (体積分率で SiO₂ 3.7~5.3vol%、Carbon 1.1~3.0vol%) の範囲で TMOS エタノール溶液に添加し、スターラー上で 10 分間攪拌を行い、さらに 5 分間超音波分散を行い均質となるようにした。次にイオン交換水及び触媒としてアンモニア水を続けて添加し各々 5 分間攪拌を行った。得られたゾルを樹脂型へ流し込み約 30 分間放置した。脱型後、得られたウェットゲルに対しエタノールへの液相置換及び熟成を行った。その後、ウェットゲルは疎水化処理のため 1.3 mol/L ヘキサメチルジシラザントルエン溶液中で 110°C にて 24 時間還流加熱し、冷却後ウェットゲル内部のトルエンを再びエタノールに置換した。そして、ウェットゲルを二酸化炭素を用いた超臨界乾燥を行い、フェライトナノ粒子分散シリカエアロゲル、BaTiO₃ ナノ粒子分散シリカエアロゲル、カーボンナノ粒子分散シリカエアロゲルを得た。

Au の場合は、エタノール分散液として調製できなかったため Au ナノ粒子安定化クエン酸緩衝溶液 (Diameter 5 nm, Conc. 0.018 ppm, Sigma-Aldrich) をそのまま用いた。シリカエアロゲル及び Au 以外の機能性ナノ粒子分散シリカエアロゲルでは、5 mL のゾルを作製する場合、TMOS 0.83 mL、エタノール (機能性ナノ粒子分散液もこれに含まれる) 3.57 mL、イオン交換水 0.28 mL、アンモニア水 0.32 mL の割合で行ったが、Au ナノ粒子分散シリカエアロゲルでは、イオン交換水の代わりに Au ナノ粒子安定化クエン酸緩衝溶液を用いて行った。Au ナノ粒子安定化クエン酸緩衝溶液の添加量は、それぞれ 5 mL、10 mL (Au ナノ粒子分散シリカエアロゲル中のシリカに対する Au 濃度は 0.268 ppm、0.536 ppm) と

してゾルを作製した。

本研究で用いた樹脂型を Fig. 3-7 に示す。Fig. 3-7(a)は、ポリプロピレン製の樹脂型であり、図中の上が $\phi 5 \times 5 \text{ mm}$ で比表面積、細孔径分布、磁化測定及び SEM、TEM 観察に用い、図中の下が $\phi 5 \times 10 \text{ mm}$ で導電率測定及び SEM 観察に用いた。これら樹脂型は、離型性を良くするため型内面に薄くワセリンを塗布し、Fig. 3-7(b)に示す穴を開けたテフロン板にサランラップを敷いた上に型を載せ、上から穴へ押し込んで型をセットした。Fig. 3-7(c)は、 $\phi 20 \times 3 \text{ mm}$ ジュラコン製の樹脂型であり、嵩密度、光透過率、フォトルミネッセンス測定及び誘電特性の評価に用いた。Fig. 3-7(d)は、内径 3.5 mm、外径 8 mm、厚さ 3 mm ジュラコン製の樹脂型であり、透磁率測定に用いた。

ここで試料作製を通じて得たノウハウ及び改良点を記述する。アンモニア触媒を添加し混合終了後、すぐに型へ注入するとゾルの粘性が低いためゲル化中にナノ粒子が沈降し不均一なものとなる。研究初期は、この時点で超音波を印可して不均一性を防いでいたが、超音波によって型が振動するため型からゲルが漏れたり、サランラップが破れゲルが流出する時があった。このため最終的に型への注入は、すぐには行わずゾルの粘性がある程度高くなってから行った。

次に脱型のタイミングについて、脱型が早いとゲル化がまだ十分に進行していないためゲルが崩壊した。反対に遅いとゲル表面が乾燥して亀裂が生じた。特にシリカエアロゲルは透明であるため、この見極めが難しかった。そこでサランラップを貼ったスライドガラスを用い、それを型の上に載せることを考えた。これによりゲル表面の乾燥が防がれるため、ゲルに亀裂を生じさせることなく十分にゲル化を待って脱型できるようになった。

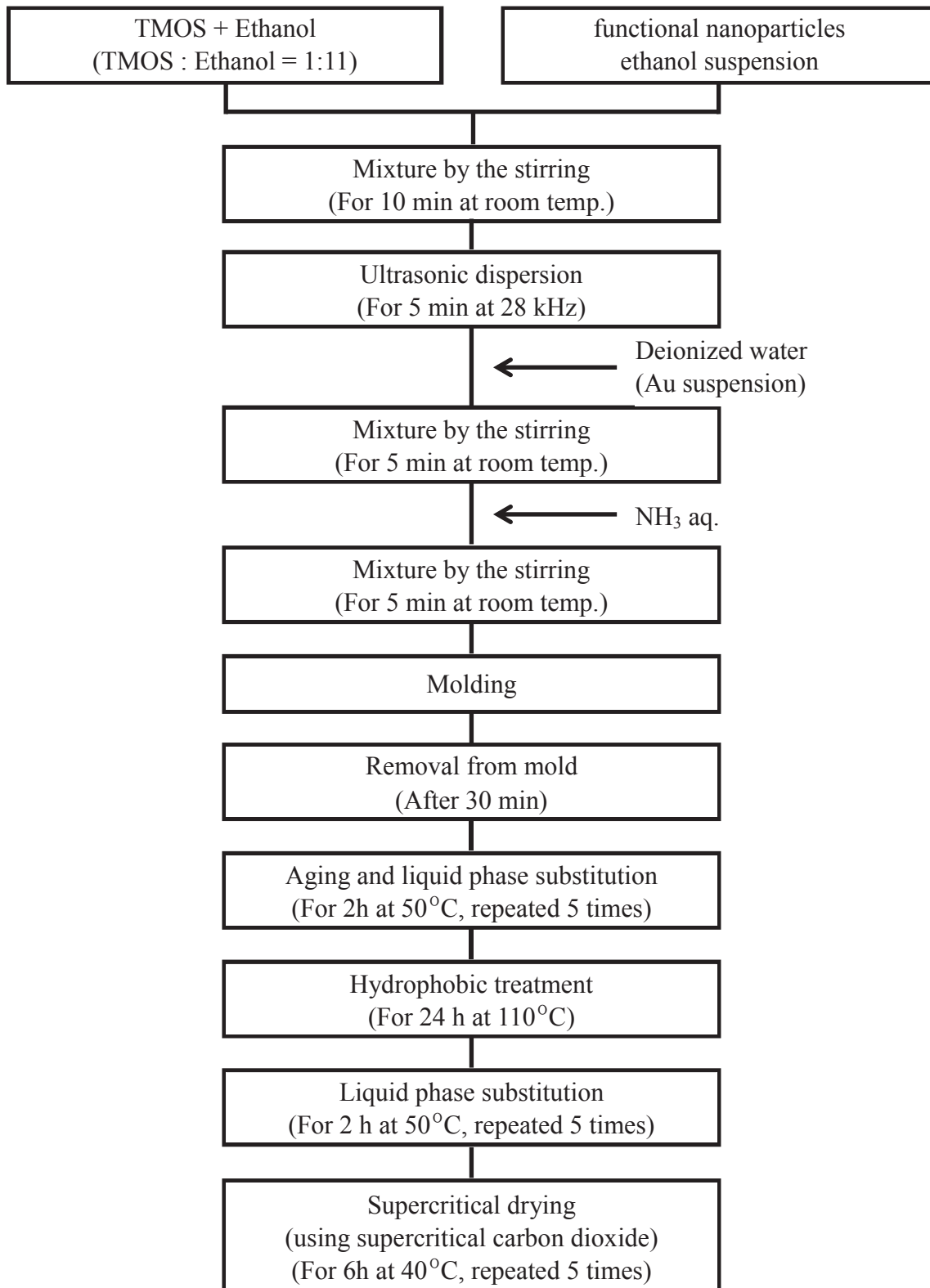


Fig. 3-6 Preparation process of the functional nanoparticles dispersion silica aerogels.

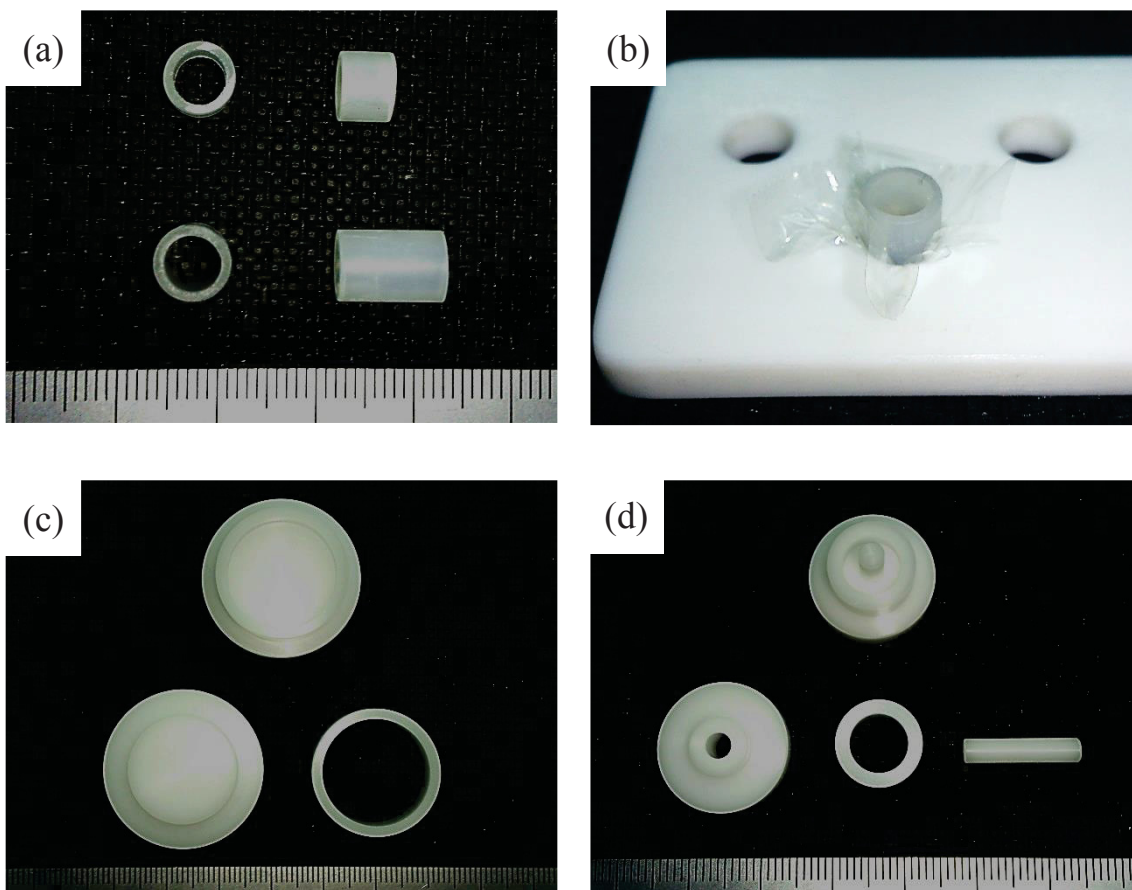


Fig. 3-7 Resin molds used for preparation of the silica aerogel and functional nanoparticles dispersion silica aerogels.

3.2.3 評価方法

3.2.3.1 磁化測定

磁化測定は、振動試料型磁力計 (VSM, Toei Ind. Co., Ltd., VSM-5) を用いて行った。VSM の測定原理は、均一磁場中に設置された試料を加振器によって一定の周波数と振幅で振動させる。試料の磁化によって生じる磁束の時間変化を両側のサーチコイルに生じる誘導起電力として検出する。誘導起電力は微弱なため加振器から参照信号を取り込んだロックインアンプで読み取る。磁化の絶対値は、飽和磁化の値が既知のニッケル標準試料を用いて比例配分し、磁化に換算した。

測定は $\phi 5 \times 5$ mm の試料を用い、Fig. 3-8 に示す測定用ホルダに入れ、ホルダ一内で試料が動かないように隙間に脱脂綿を充填し、印可磁界 ± 10 kOe の範囲で行った。

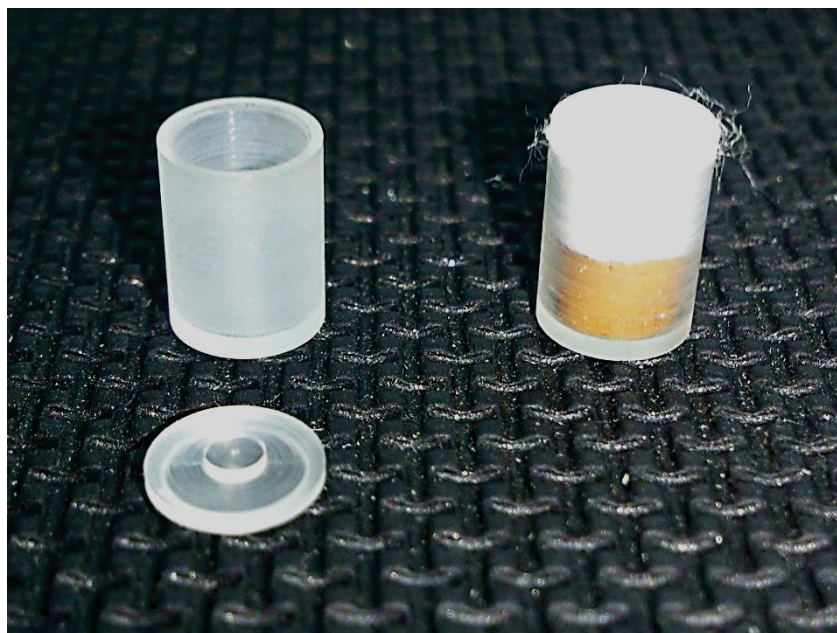


Fig. 3-8 Manufacture of VSM measurement samples.

3.2.3.2 透磁率測定

透磁率測定は、トロイダル形状の試料に巻線を施し、その両端のインダクタンス値から透磁率を計算するインダクタンス法を用いて行った。測定は、内径 3.5 mm、外径 8 mm、厚さ 3 mm のトロイダル形状の試料を用い 16454A 磁性材料テスト・フィクスチャーを取り付けた RF マテリアル/インピーダンス・アナライザにより、周波数 10 MHz~1 GHz の範囲で行った。

3.3 結果及び考察

3.3.1 エアロゲルとしての特性評価

3.3.1.1 嵩密度、気孔率、比表面積及び細孔径分布

Fig. 3-9～11 及び Table 3-2 は、フェライト、BaTiO₃、カーボン及び Au ナノ粒子分散シリカエアロゲルの嵩密度、気孔率及び比表面積を示す。フェライト及び BaTiO₃ ナノ粒子分散シリカエアロゲルは、密度（フェライト 5.3 g/cm³、BaTiO₃ 6.02 g/cm³）がシリカ（2.2 g/cm³）よりも大きいため嵩密度は、添加量の増加にともなって大きくなった。一方、カーボンナノ粒子分散シリカエアロゲルは、密度がシリカと同じであるため嵩密度は、添加量を増加させても変化しなかった。Au ナノ粒子分散シリカエアロゲルでは、Au ナノ粒子分散液を 10 mL 添加した場合、ゲル化は 1 日経過しても生じず、5 mL 添加でゲル化が生じた。Au ナノ粒子分散シリカエアロゲルは収縮が認められたが、嵩密度はシリカエアロゲルと同じであった。気孔率に関しては、すべての機能性ナノ粒子分散シリカエアロゲルにおいて添加量を増加させても変化はなく 94～95%であった。

比表面積について、フェライト、BaTiO₃ 及びカーボンナノ粒子分散シリカエアロゲルでは、機能性ナノ粒子の添加量の増加にともなって数値に大小はあったがいずれも減少し、最大添加量における比表面積は、x = 0.1 のフェライトで約 350 m²/g、x = 0.5 で約 400 m²/g、BaTiO₃ で約 400 m²/g、カーボンで約 600 m²/g であった。一方、Au ナノ粒子分散シリカエアロゲルは、他の機能性ナノ粒子分散と異なり、Au ナノ粒子の添加によって比表面積はシリカエアロゲルよりも大きくなり 890 m²/g であった。この原因については、不明である。

Fig. 3-12 はマクロポア領域、Fig. 3-13 はメソポア領域における各機能性ナノ粒子分散シリカエアロゲルの細孔径分布を示す。マクロポア領域では、すべての機能性ナノ粒子分散シリカエアロゲル、さらに機能性ナノ粒子の添加量にかかわらずシリカエアロゲルと同様に正規分布に近い細孔径分布を示し、そのメディアン径は約 2 μm とシリカエアロゲルと大きな差はみられなかった。一方、メソポア領域では、機能性ナノ粒子の添加量の増加によってフェライト、BaTiO₃ 及びカーボンナノ粒子分散シリカエアロゲルの細孔のメディアン径は 20～30

nm へシフトし、細孔容積も全体的に減少した。これが、比表面積の低下に影響したと推定された。一方、Au ナノ粒子分散シリカエアロゲルでは、他の機能性ナノ粒子分散と異なり、細孔のメディアン径は 12 nm とシリカエアロゲルとほぼ同じであったが、7 nm 及び 9 nm にも細孔容積の増加を示すピークが見られたように全体的に細孔容積がシリカエアロゲルに比べ大きかった。これが、比表面積の増大に影響したと推定された。

Table 3-2 Some properties of the silica aerogel and functional nanoparticles dispersion silica aerogels

		Silica aerogel	Ferrite (x=0.1)	Ferrite (x=0.5)
maximum addition	(vol%)	5.7	0.8	0.8
Bulk density	(g/cm ³)	0.126	0.169	0.156
Porosity	(%)	94.3	94.7	95.2
Shrinkage	(%)	10.4	0.0	2.0
Specific surface area	(m ² /g)	710	340	389
		BaTiO ₃	Carbon	Au
maximum addition	(vol%)	0.8	3.0	1.8 × 10 ⁻⁶
Bulk density	(g/cm ³)	0.171	0.148	0.126
Porosity	(%)	95.9	93.3	94
Shrinkage	(%)	4.5	10.8	23.5
Specific surface area	(m ² /g)	396	558	890

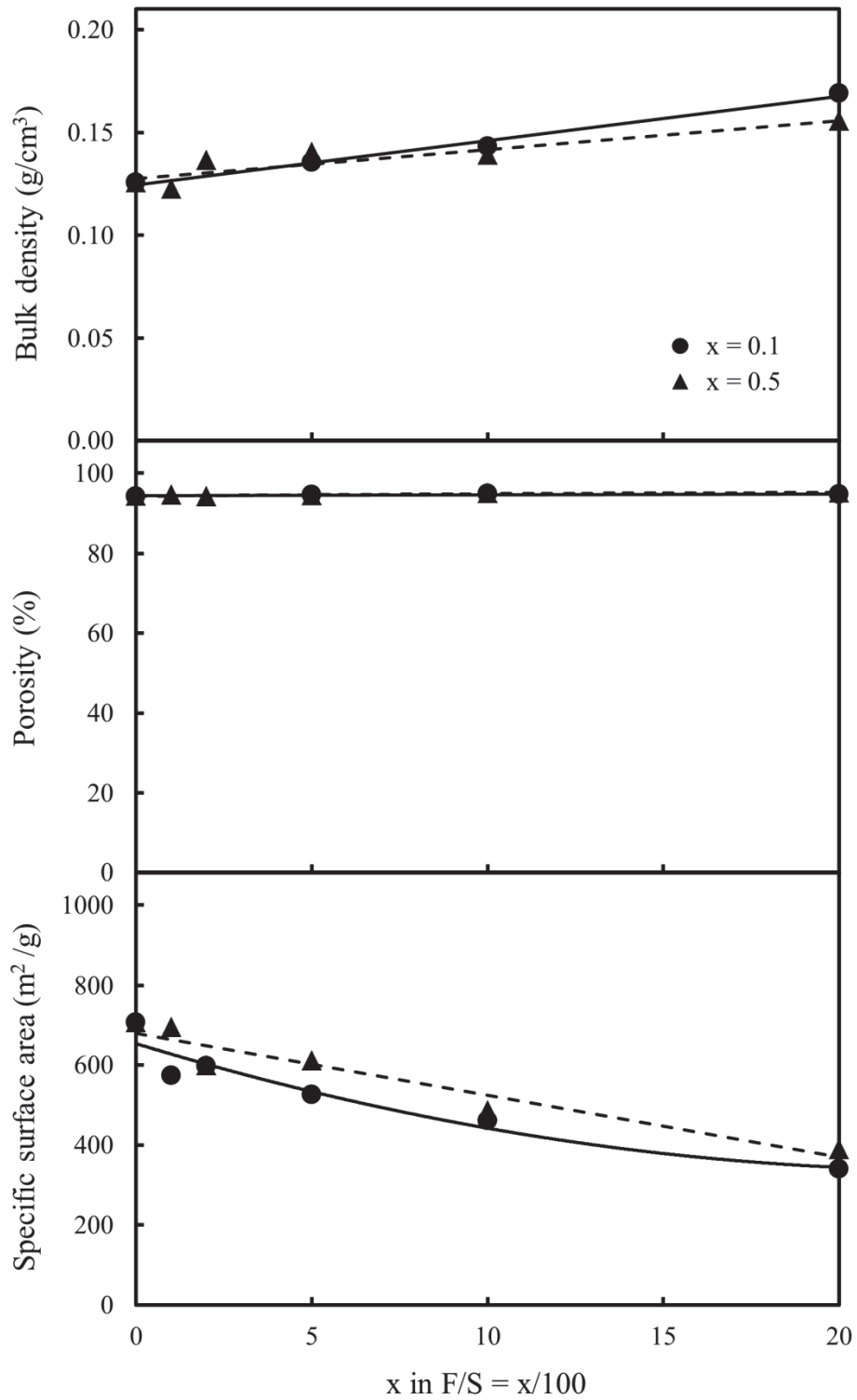


Fig. 3-9 Changes in the bulk density, porosity, and specific surface area of the ferrite nanoparticles dispersion silica aerogels by the addition amount of ferrite.

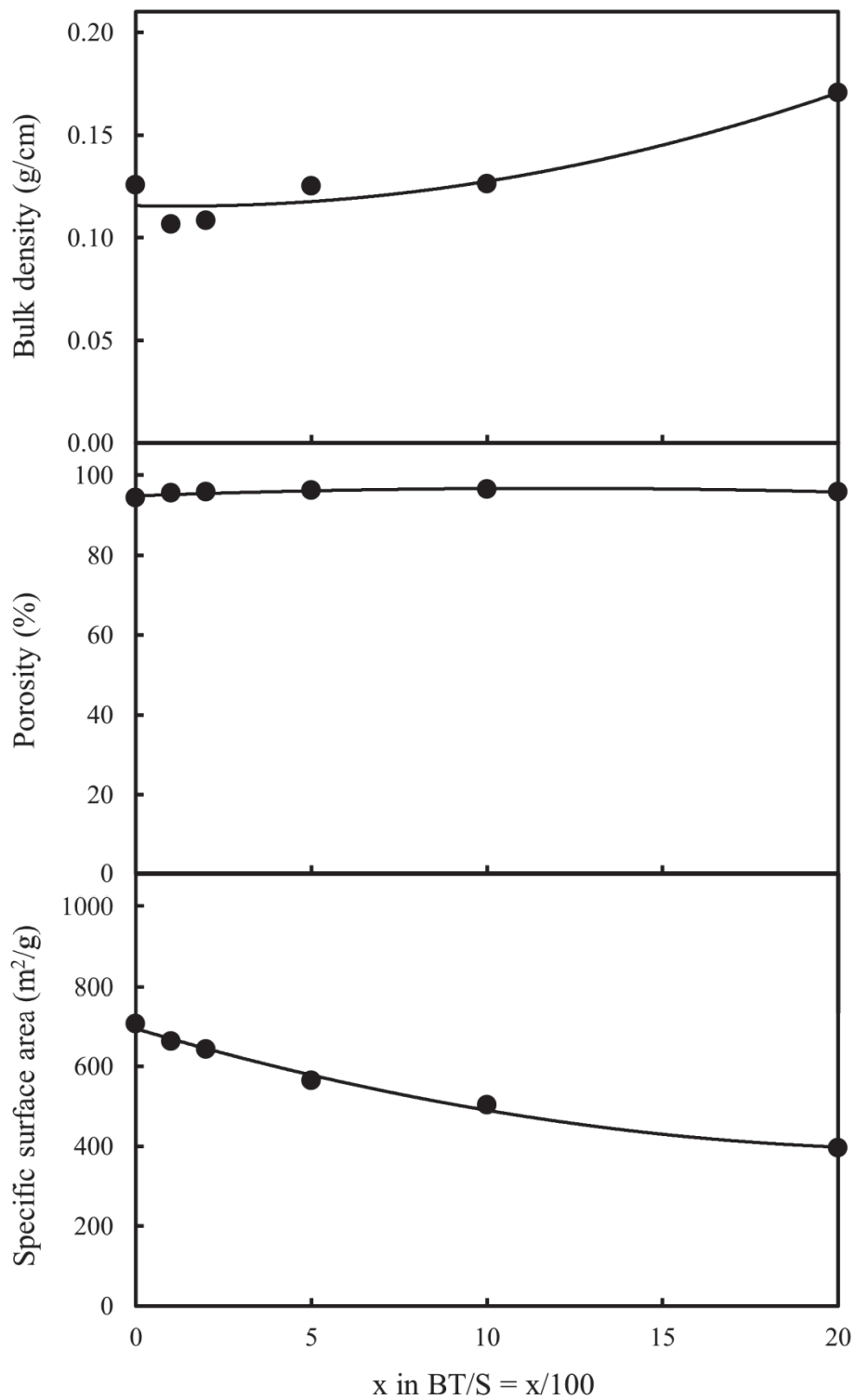


Fig. 3-10 Changes in the bulk density, porosity, and specific surface area of the BaTiO₃ nanoparticles dispersion silica aerogel by the addition amount of BaTiO₃.

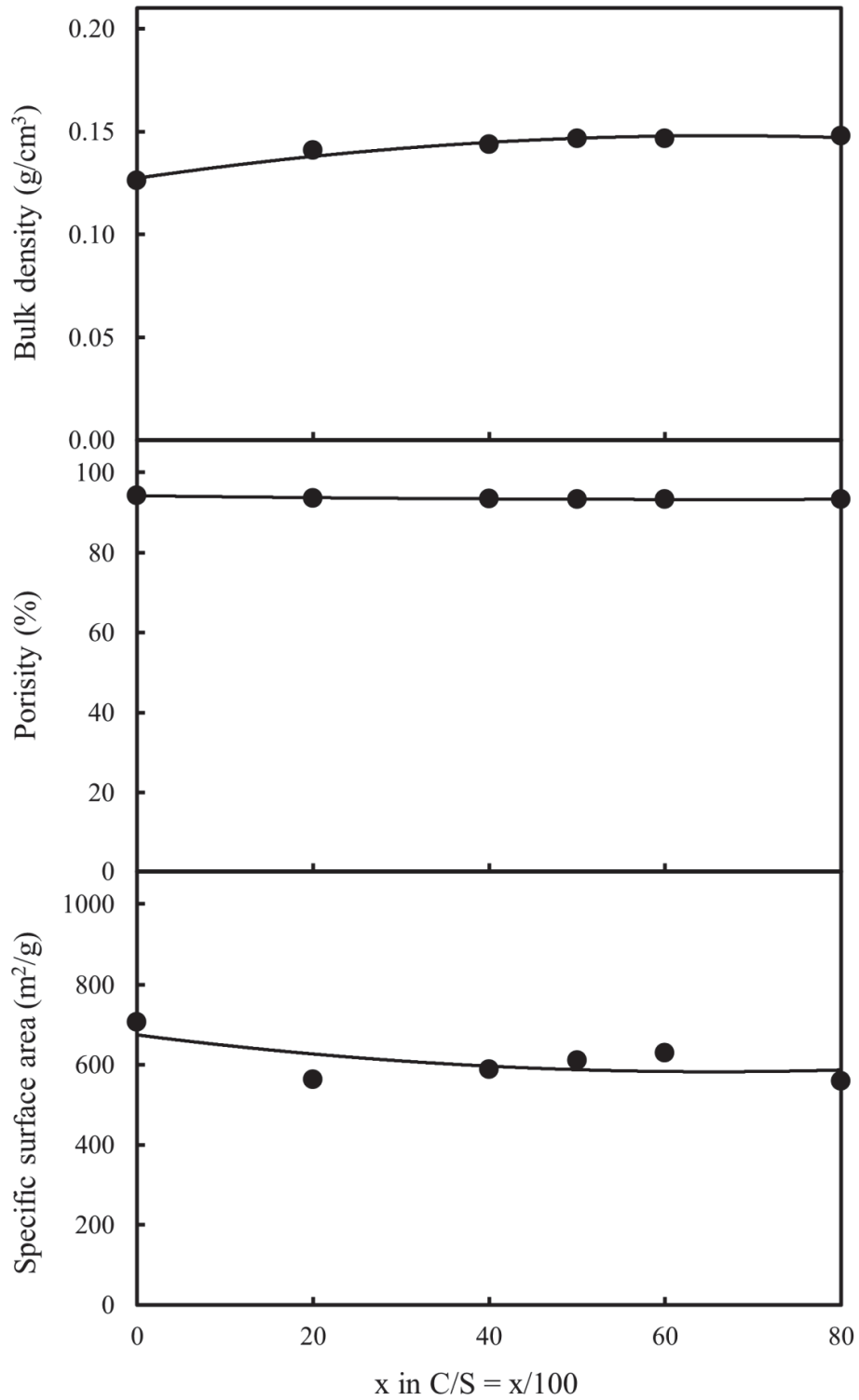


Fig. 3-11 Changes in the bulk density, porosity, and specific surface area of the carbon nanoparticles dispersion silica aerogel by the addition amount of carbon.

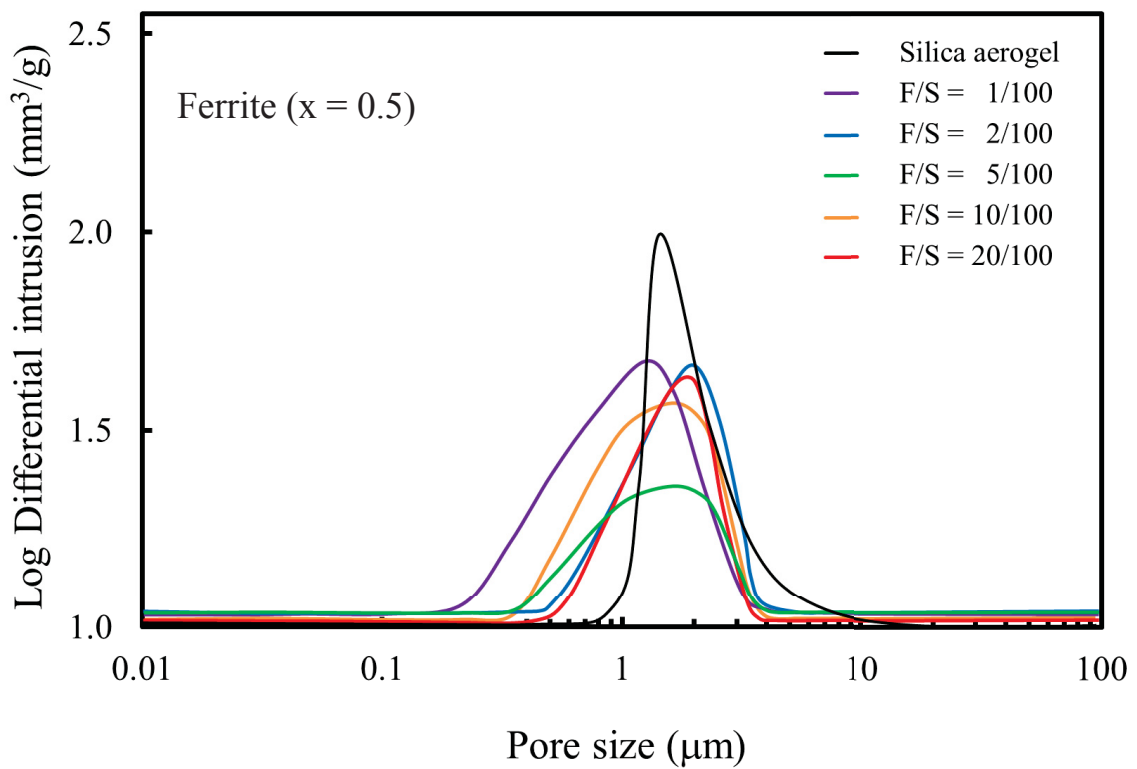
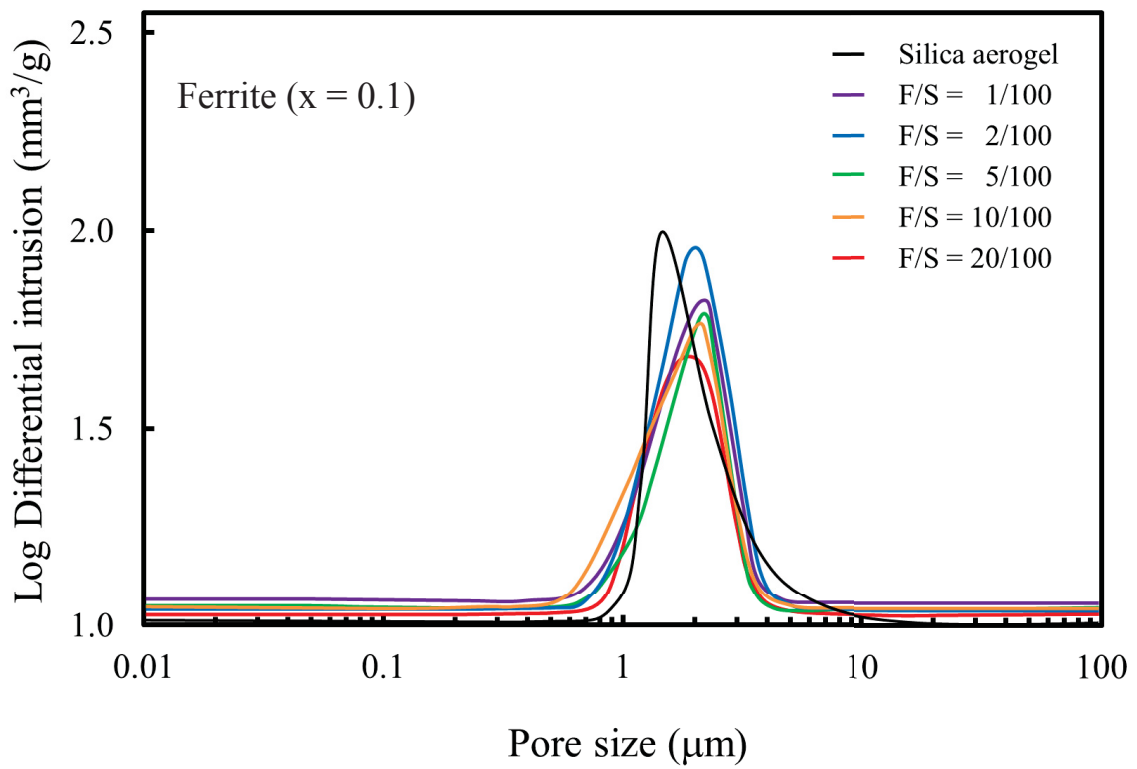


Fig. 3-12 Pore size distribution of the functional nanoparticles dispersion silica aerogels in the macropore region.

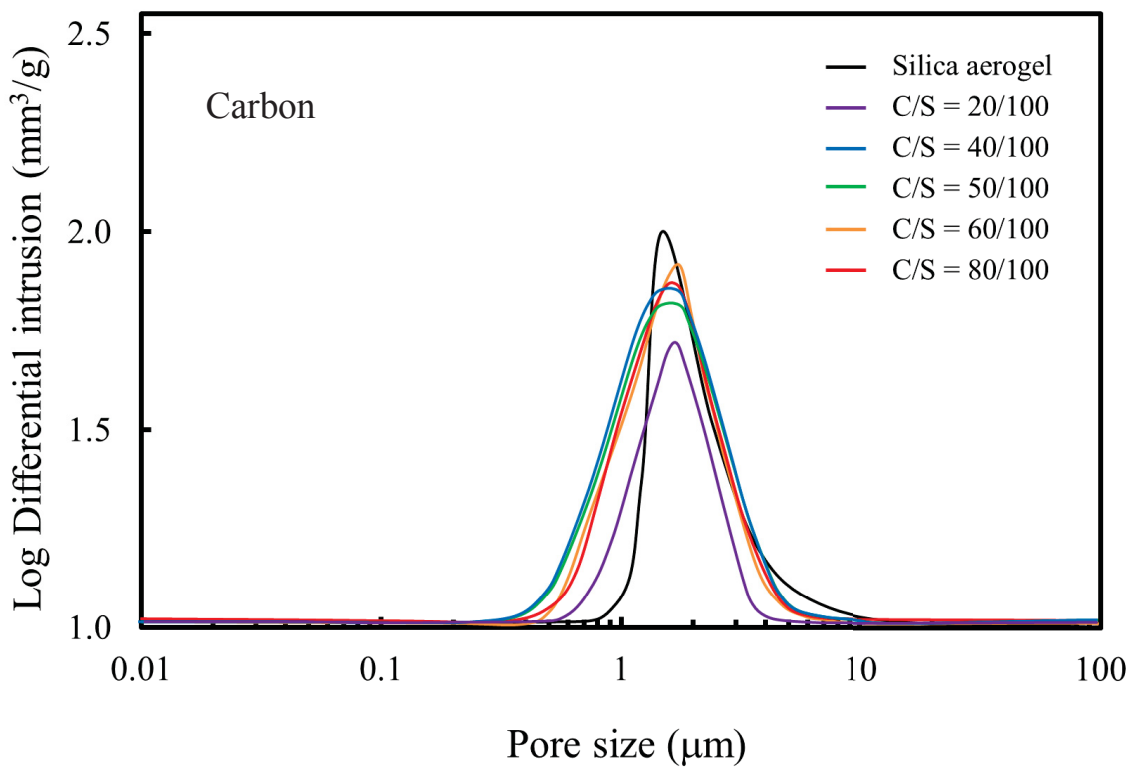
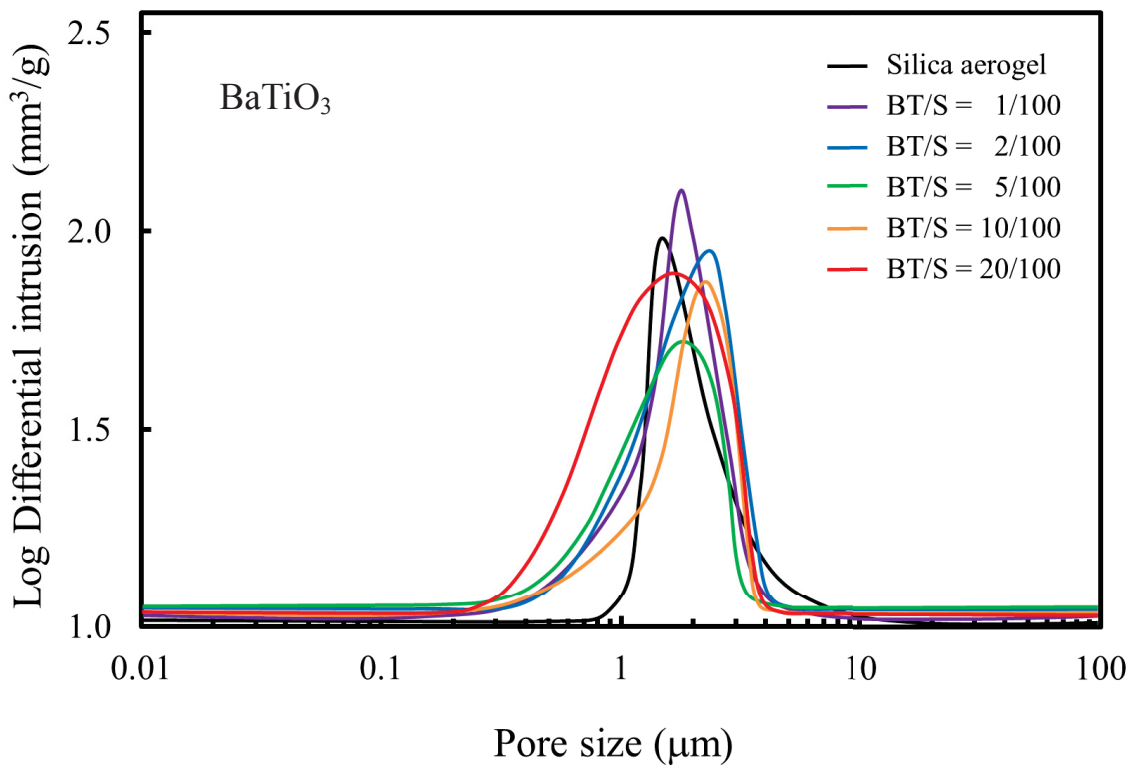


Fig. 3-12 Pore size distribution of the functional nanoparticles dispersion silica aerogels in the macropore region.

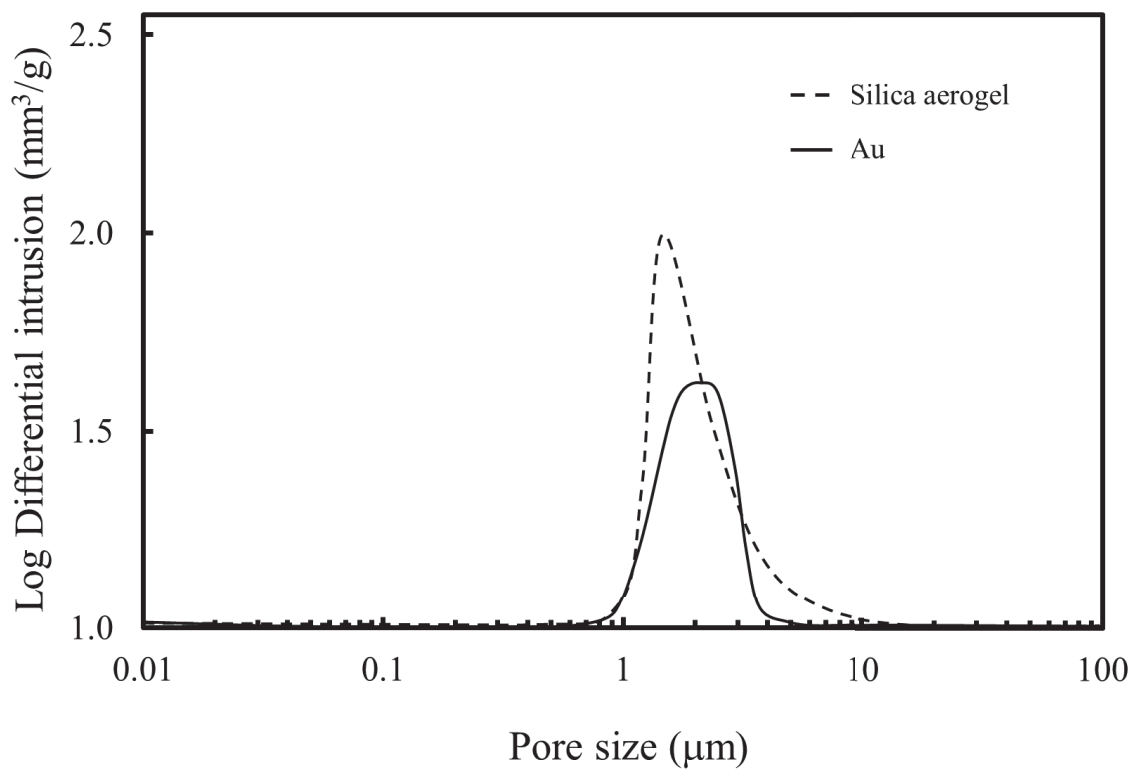


Fig. 3-12 Pore size distribution of the functional nanoparticles dispersion silica aerogels in the macropore region.

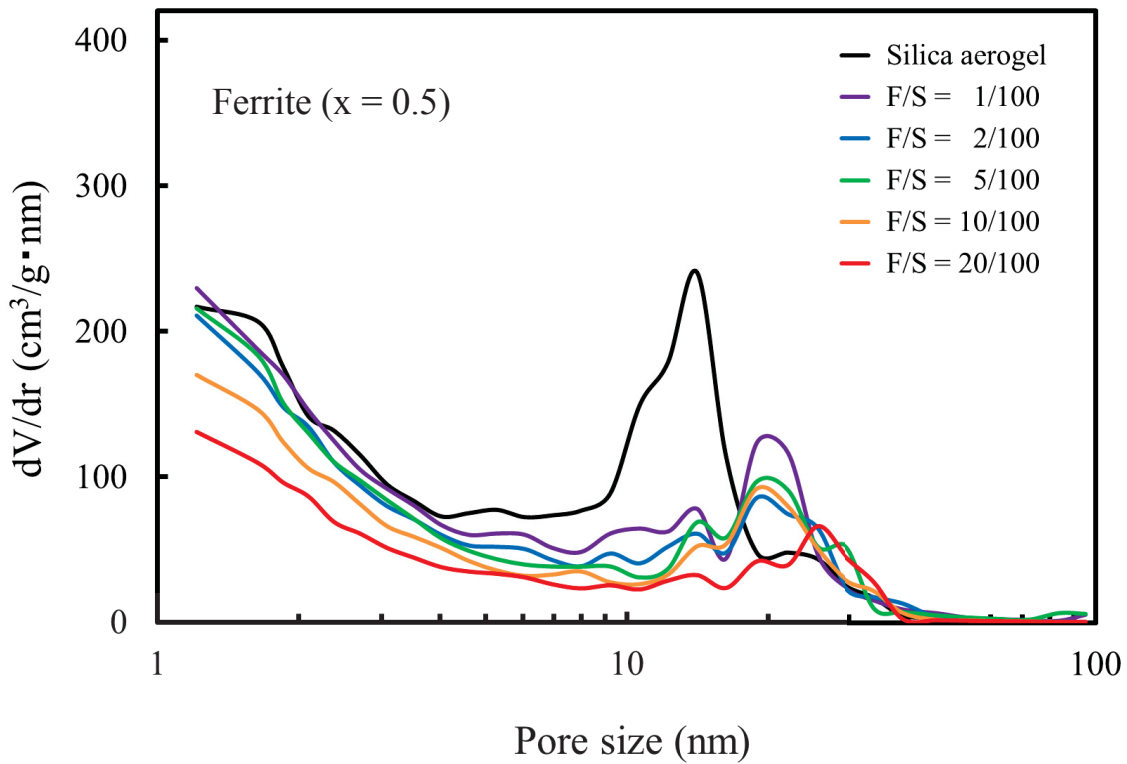
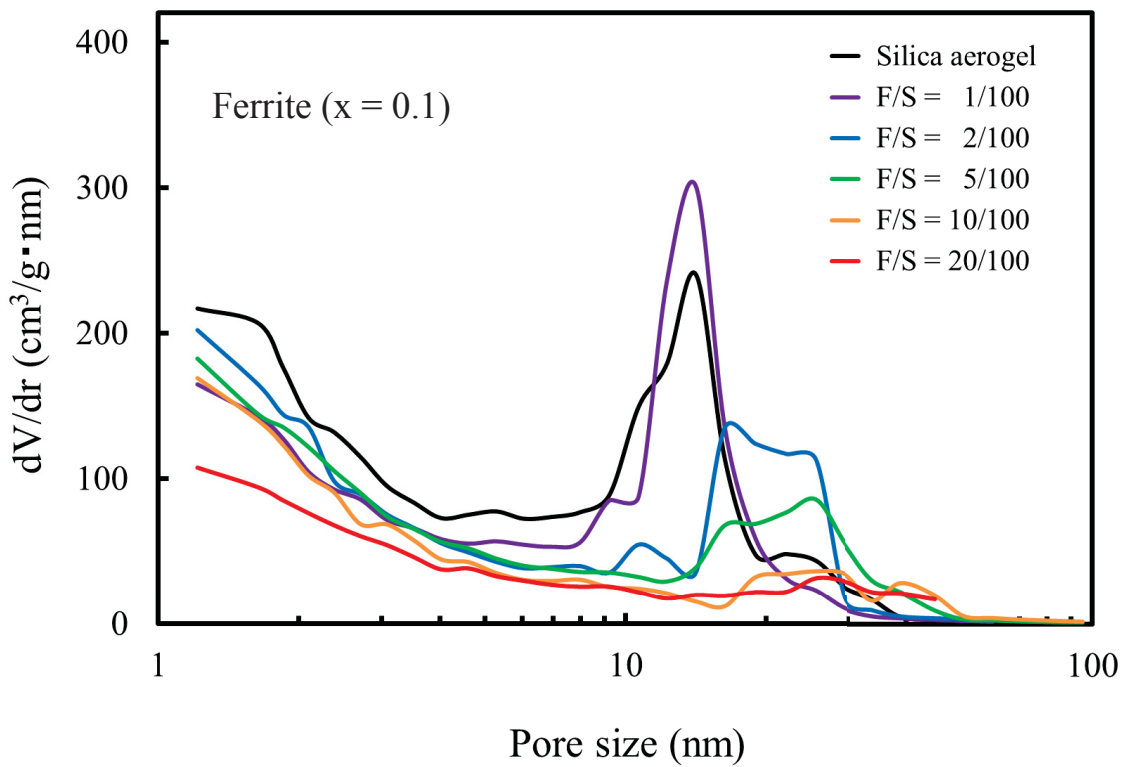


Fig. 3-13 Pore size distribution of the functional nanoparticles dispersion silica aerogels in the mesopore region.

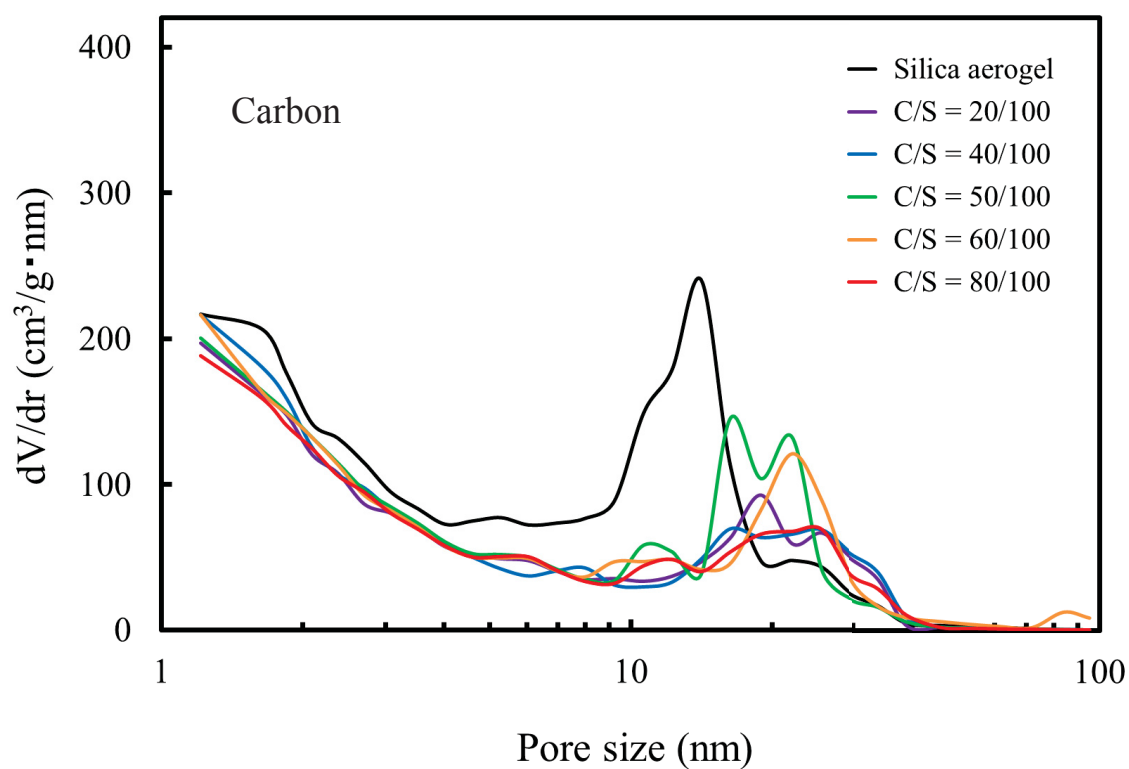
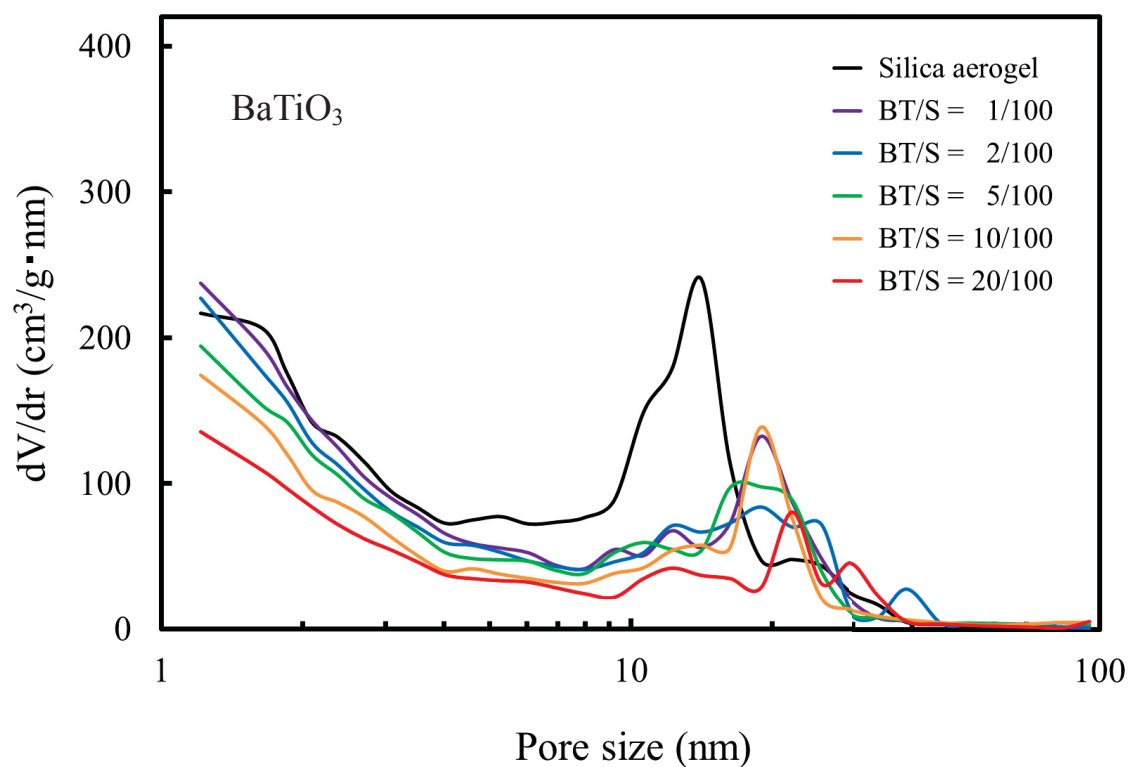


Fig. 3-13 Pore size distribution of the functional nanoparticles dispersion silica aerogels in the mesopore region.

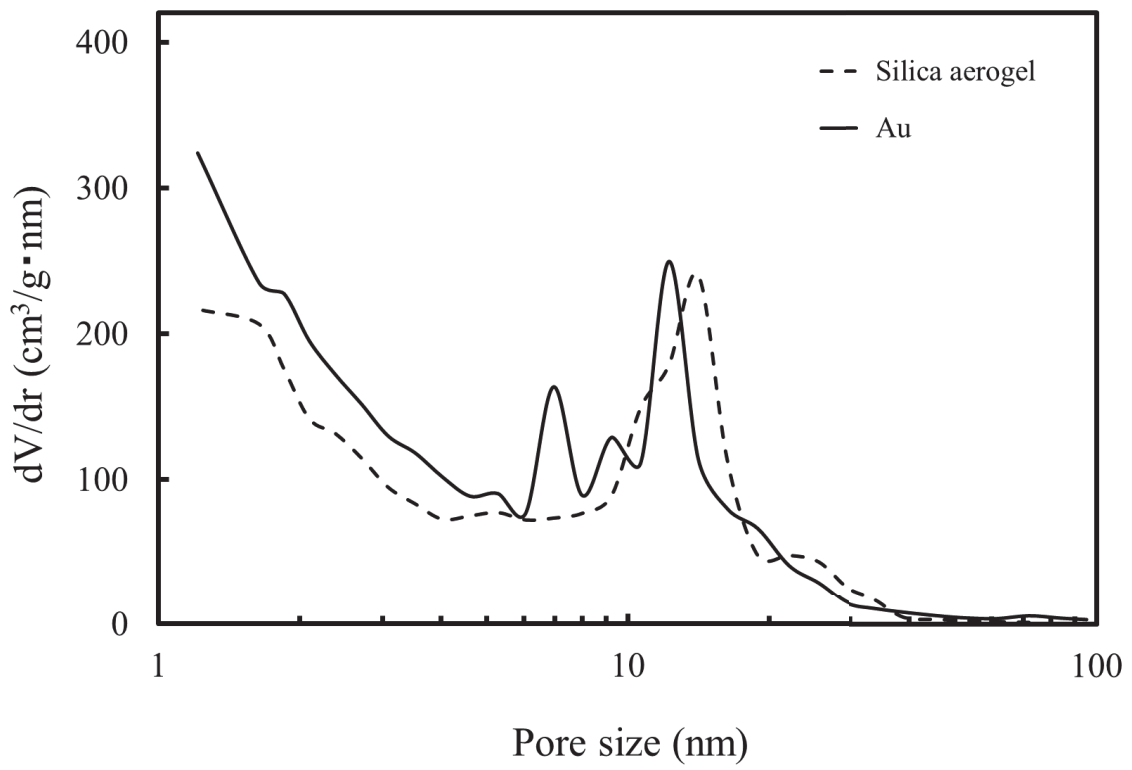


Fig. 3-13 Pore size distribution of the functional nanoparticles dispersion silica aerogels in the mesopore region.

3.3.1.2 微構造観察

Fig. 3-14 は、シリカエアロゲル及びフェライト、BaTiO₃、カーボン、Au ナノ粒子分散シリカエアロゲルの SEM 写真を示す。フェライト、BaTiO₃ 及びカーボンナノ粒子分散シリカエアロゲルはともに Fig. 3-14(b)のシリカエアロゲルと同様に 50 nm 程度の粒子から、Fig. 3-14(l)の Au ナノ粒子分散シリカエアロゲルでは 100 nm 程度の粒子からなり、いずれも三次元的に網目状の骨格構造を形成していた。網目状の骨格構造中でシリカ粒子によって取り囲まれた気孔径は、いずれも 1~2 μm と推定された。このサイズは、Fig. 3-12 に示される約 2 μm の気孔とほぼ一致していた。

Fig. 3-15 は、フェライト、BaTiO₃ 及びカーボンナノ粒子分散シリカエアロゲルの EDS 分析の結果を示す。機能性ナノ粒子は、Fe、Ti 及び C の元素マッピングから明確に検出されず SEM スケールでは機能性ナノ粒子分散シリカエアロゲル中に均一に存在するものと考えられた。

Fig. 3-16~19 は、各機能性ナノ粒子分散シリカエアロゲルの TEM 像と元素分析を示す。各機能性ナノ粒子分散シリカエアロゲルは、Fig. 3-16(a)、Fig. 3-17(a)、Fig. 3-18(b)及び Fig. 3-19 に示されるように 2~3 nm の粒子からなり、三次元的に網目状の骨格構造を形成していた。それは 1/10 のスケールであるが、Fig. 3-14 に示されるものと類似した構造であった。すなわち網目状の骨格構造は、マクロポアからメソポアまでフラクタルに保持されていた。網目状の骨格構造中でシリカナノ粒子によって取り囲まれた気孔径は約 20 nm であり、Fig. 3-13 に示される気孔径とほぼ一致していた。また、元素分析から同定された各機能性ナノ粒子の大きさは、フェライトで約 15 nm、BaTiO₃ で約 50 nm、カーボンで 20~50 nm、Au で約 5 nm であり、これらはいずれも数個が凝集してクラスターを形成しており、均一にシリカエアロゲルで固めた空気中に分散していると結論された。また、機能性ナノ粒子クラスターは、シリカナノ粒子によって取り囲まれ、そこでは網目状の骨格構造がいくらか破壊されていた。これが、シリカエアロゲルに粗密を生じさせ、メソポア領域での気孔径の増大の原因となり、比表面積の減少に至ったと考えられた。

以上、嵩密度、気孔率及び比表面積から機能性ナノ粒子分散シリカエアロゲルは、エアロゲルの特性を有し、また微構造観察からシリカエアロゲルと同じ三次元的網目状の骨格構造で、ナノ粒子が分散したコロイドの特徴を保持するものであった。

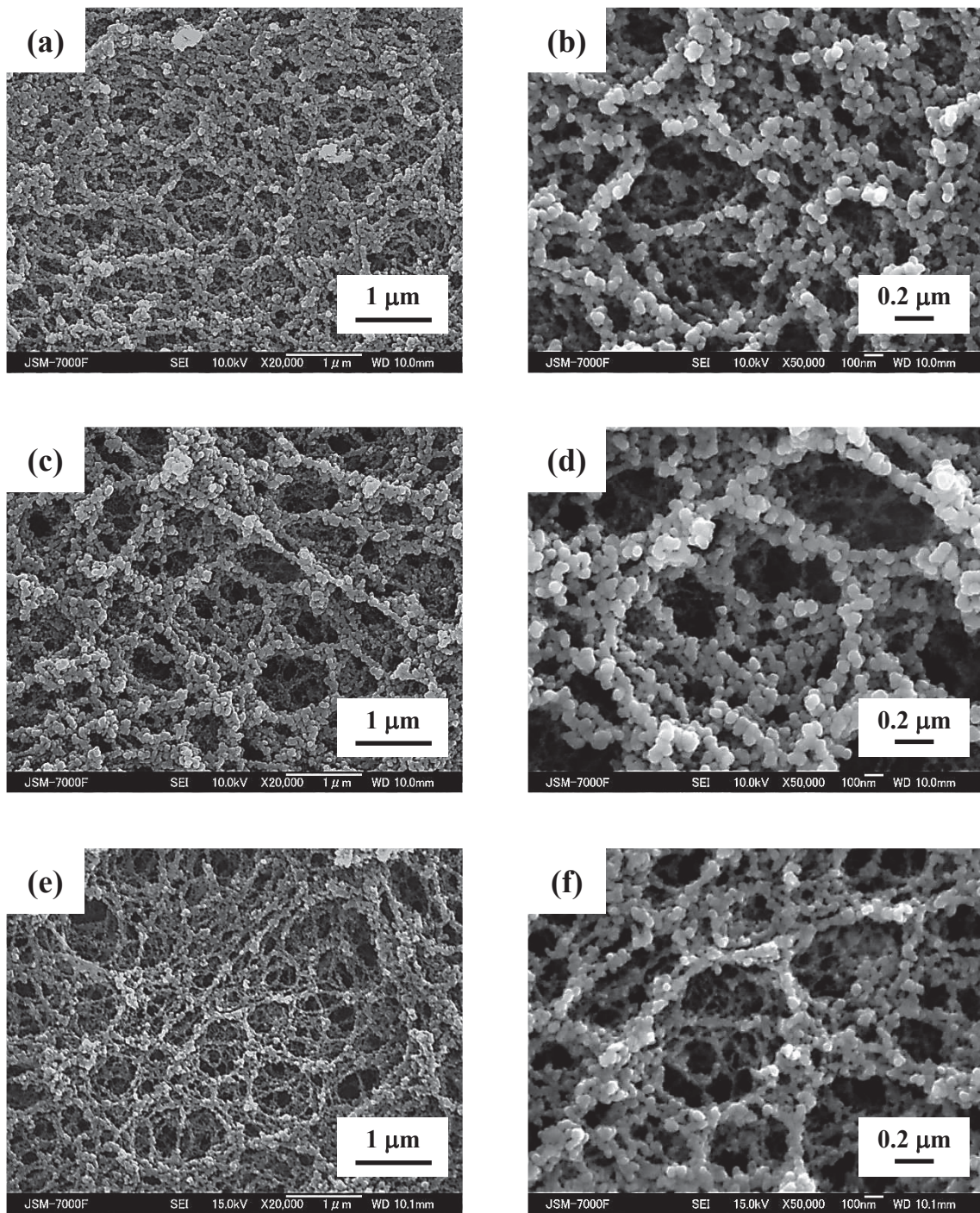


Fig. 3-14 SEM images of the functional nanoparticles dispersion silica aerogels.

(a), (b) Silica aerogel, (c), (d) Ferrite ($x = 0.1$), and (e), (f) Ferrite ($x = 0.5$)

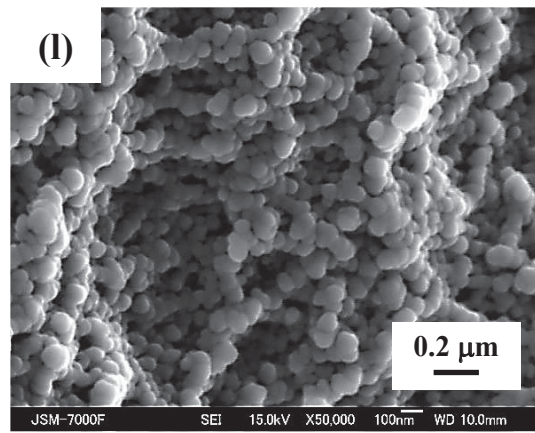
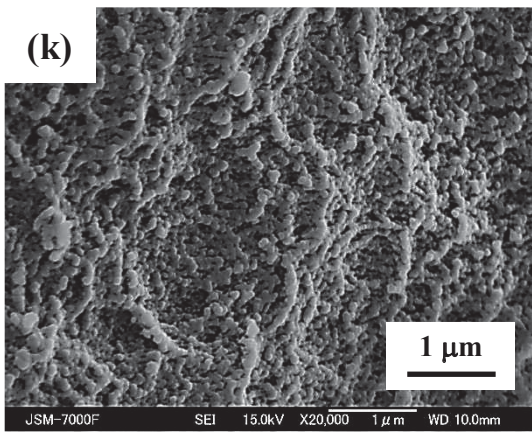
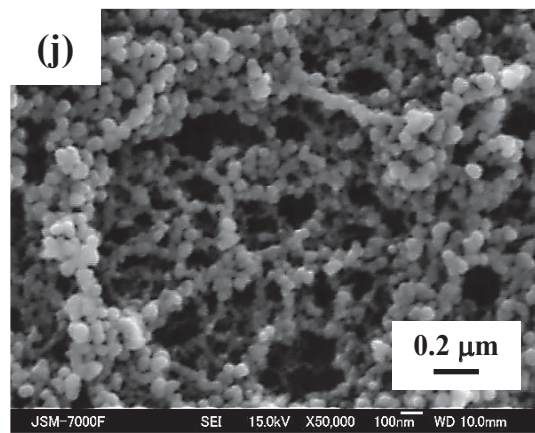
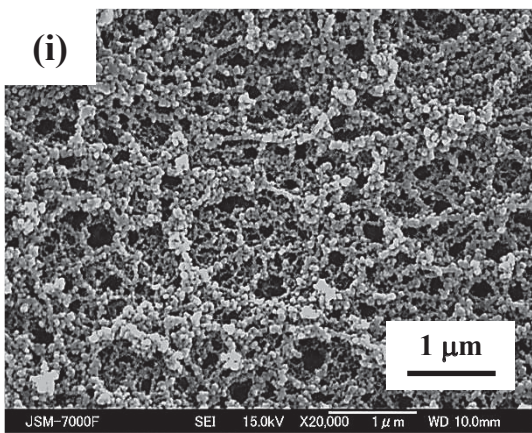
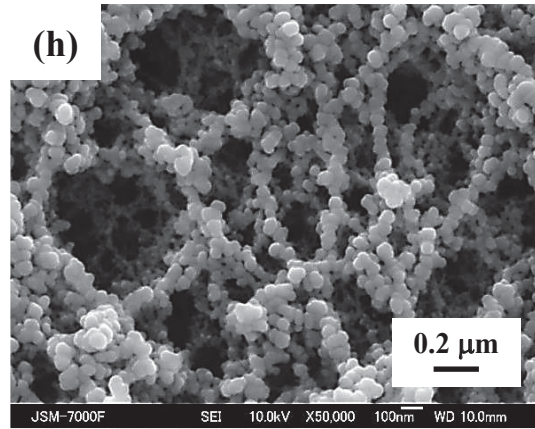
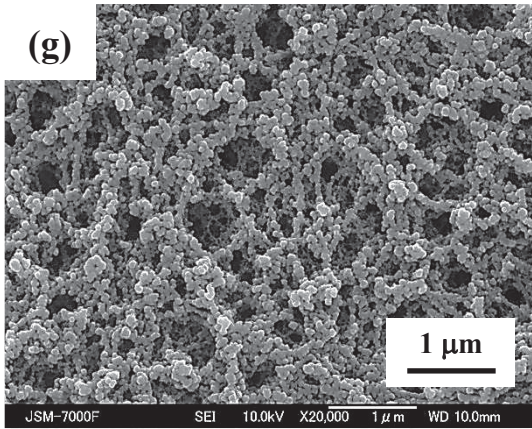


Fig. 3-14 SEM images of the functional nanoparticles dispersion silica aerogels.

(g), (h) BaTiO₃, (i), (j) Carbon, and (k), (l) Au

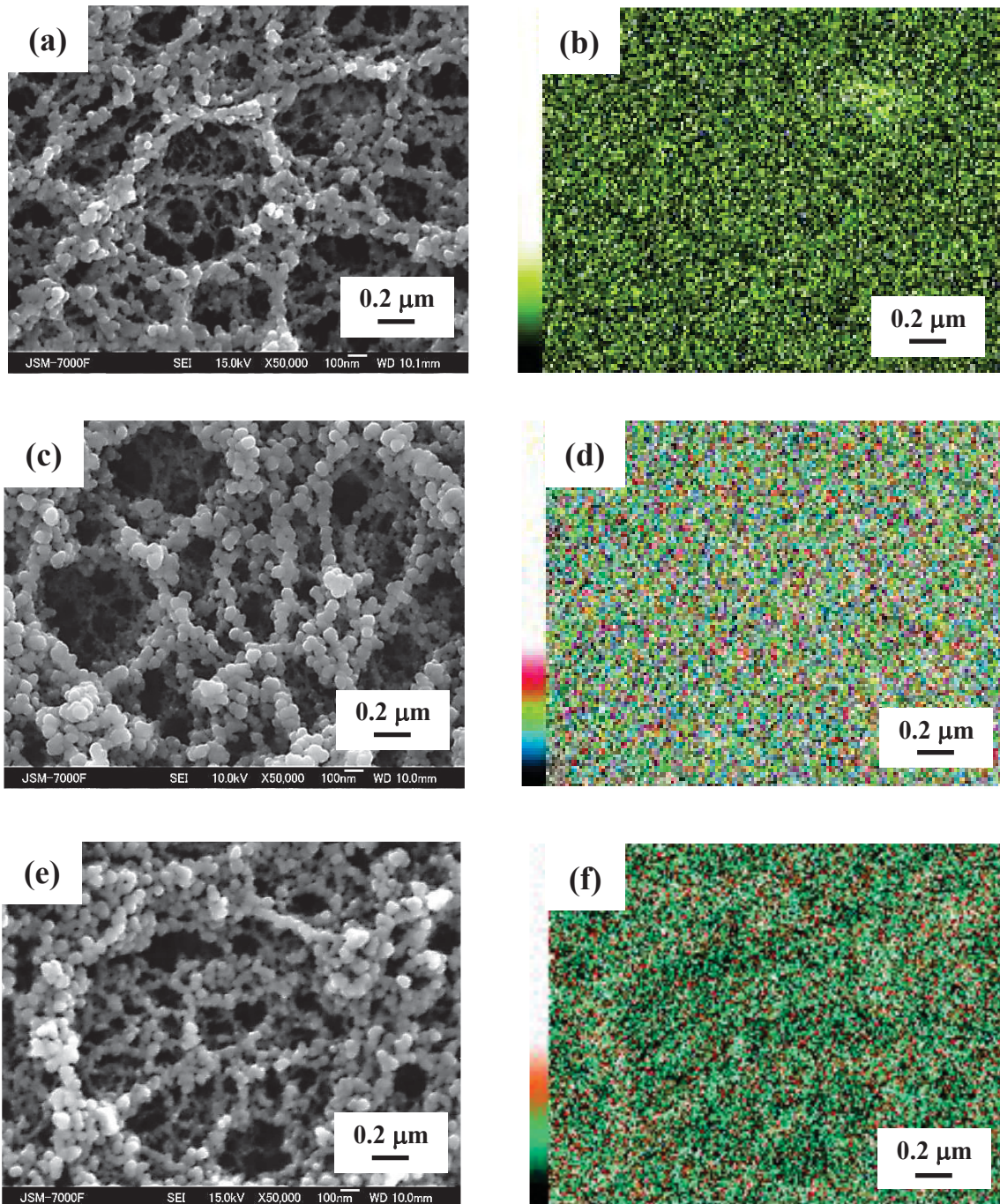


Fig. 3-15 EDS analysis of the functional nanoparticles dispersion silica aerogels.

(a) Ferrite ($x = 0.5$), (b) Fe mapping, (c) BaTiO₃, (d) Ti mapping, (e) Carbon, and (f) C mapping

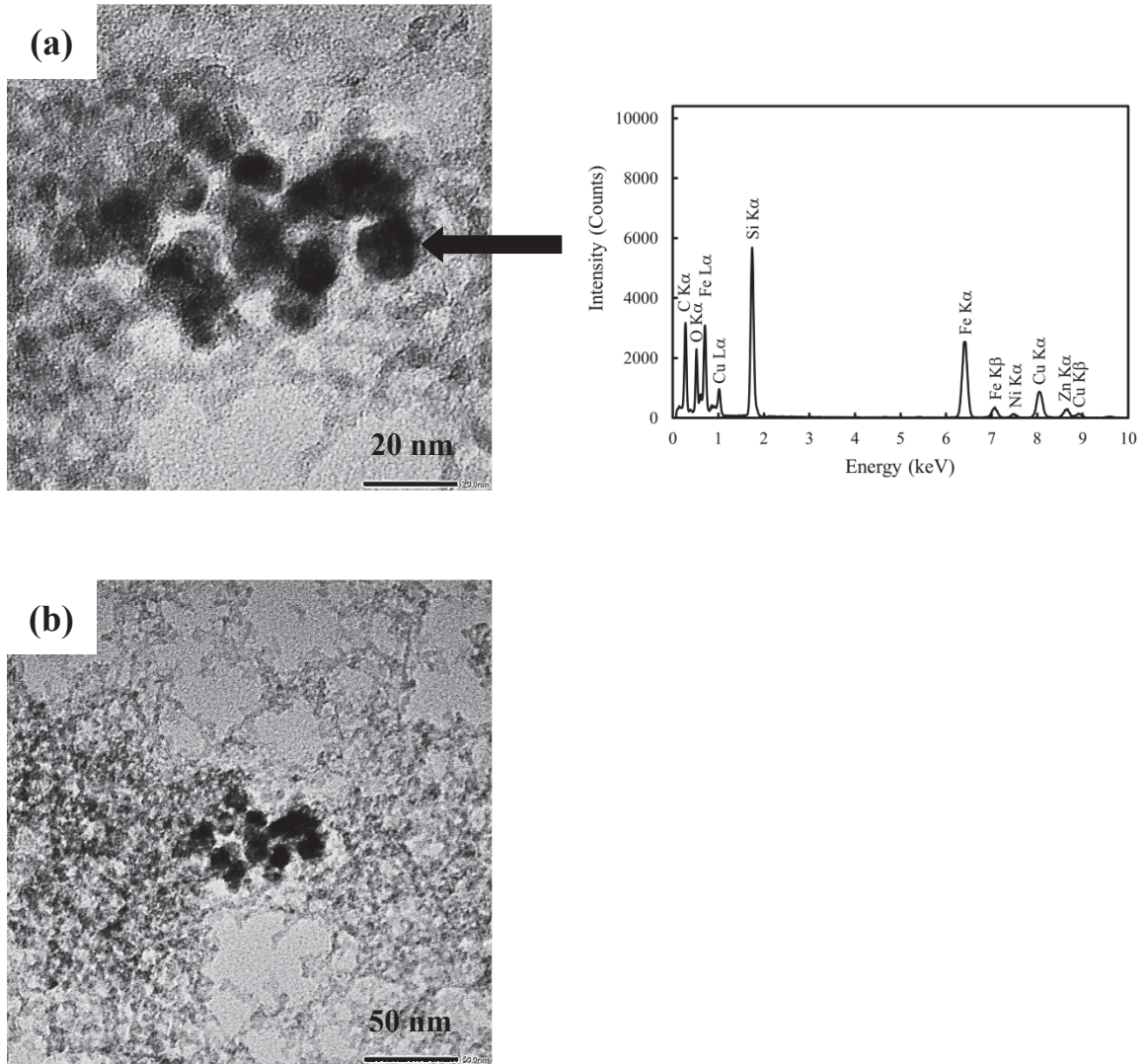


Fig. 3-16 TEM images and elemental analysis of the ferrite nanoparticles dispersion silica aerogel.

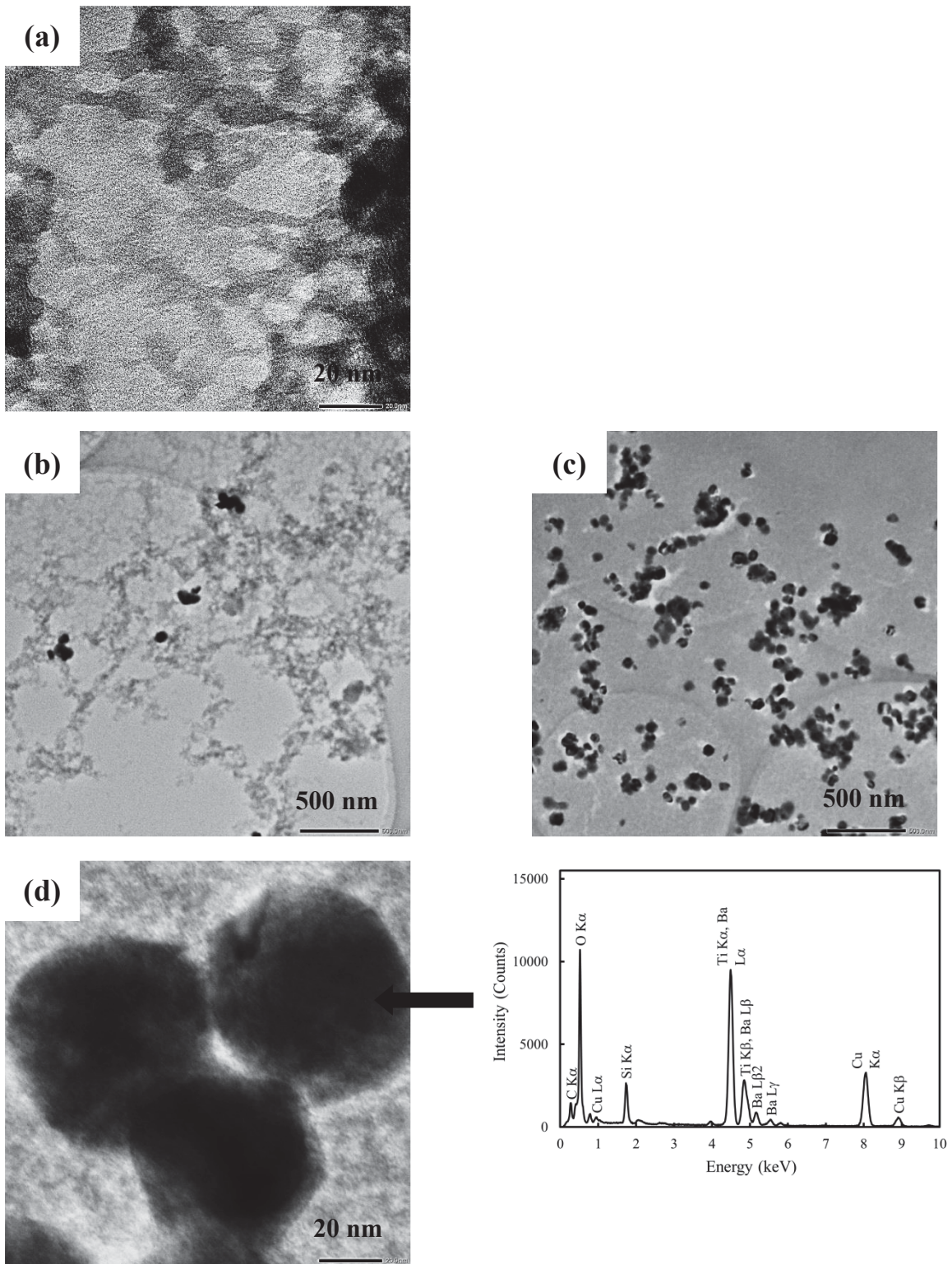


Fig. 3-17 TEM images and elemental analysis of the BaTiO₃ nanoparticles dispersion silica aerogel.

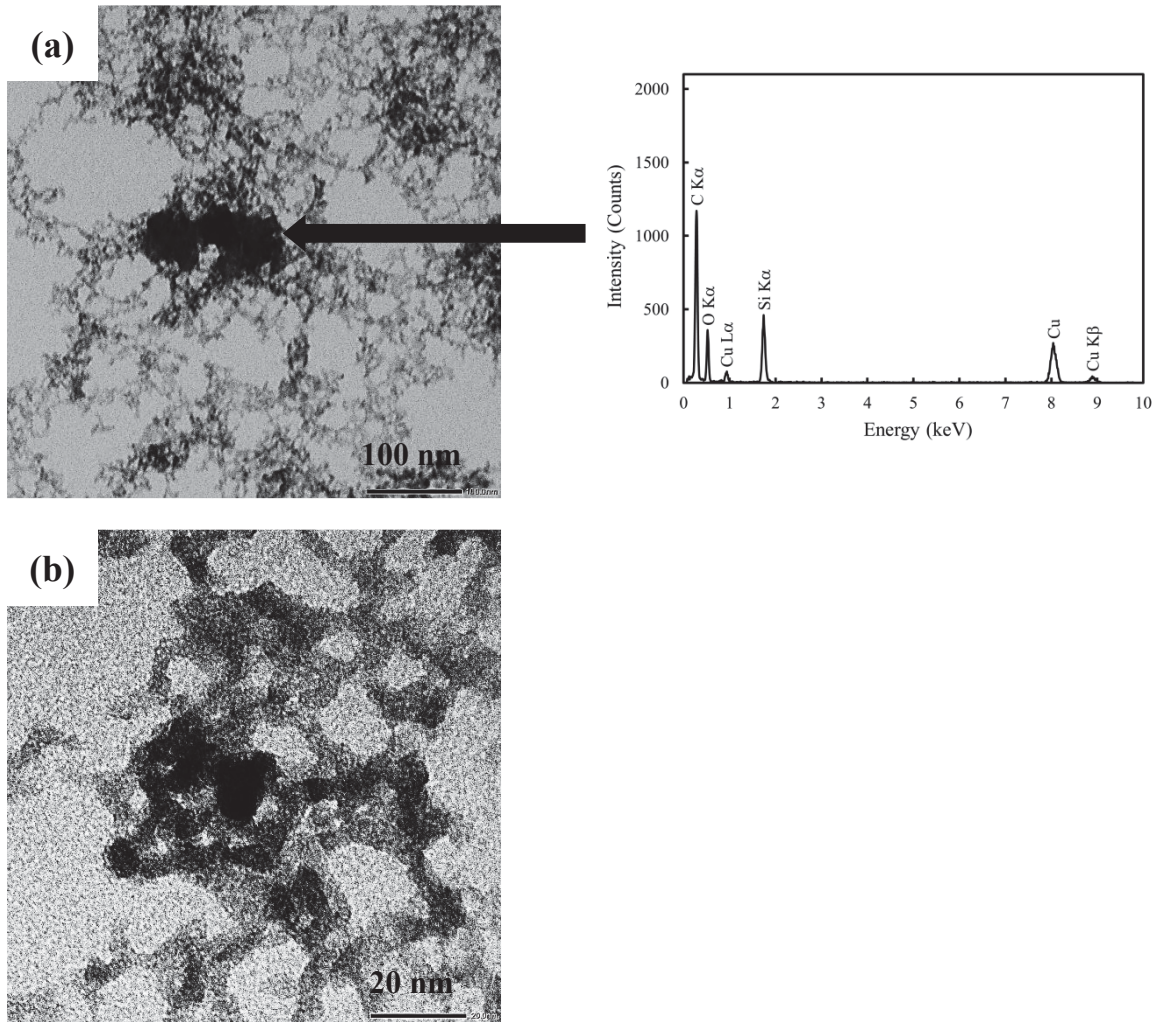


Fig. 3-18 TEM images and elemental analysis of the carbon nanoparticles dispersion silica aerogel.

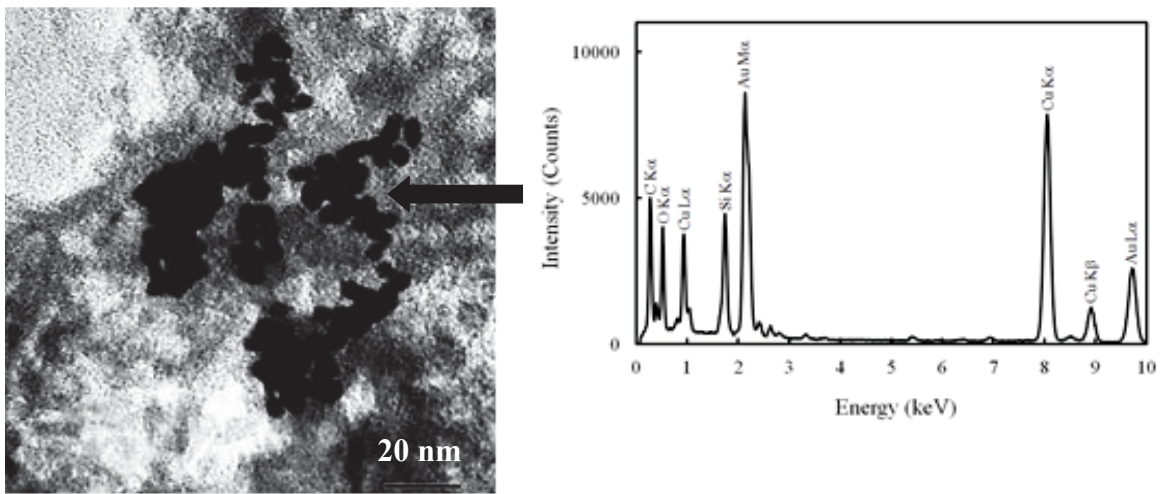
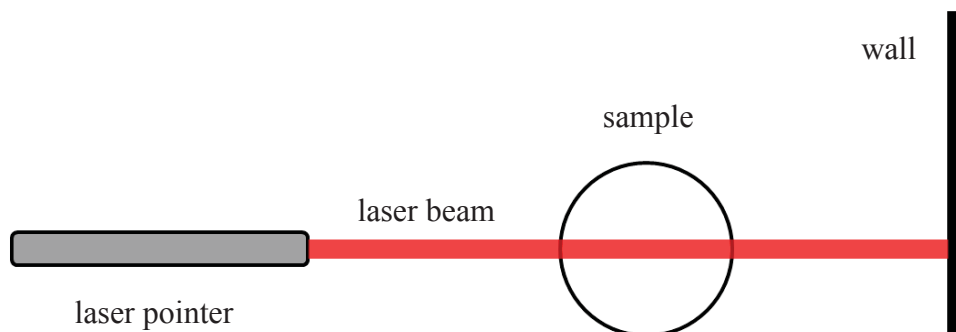
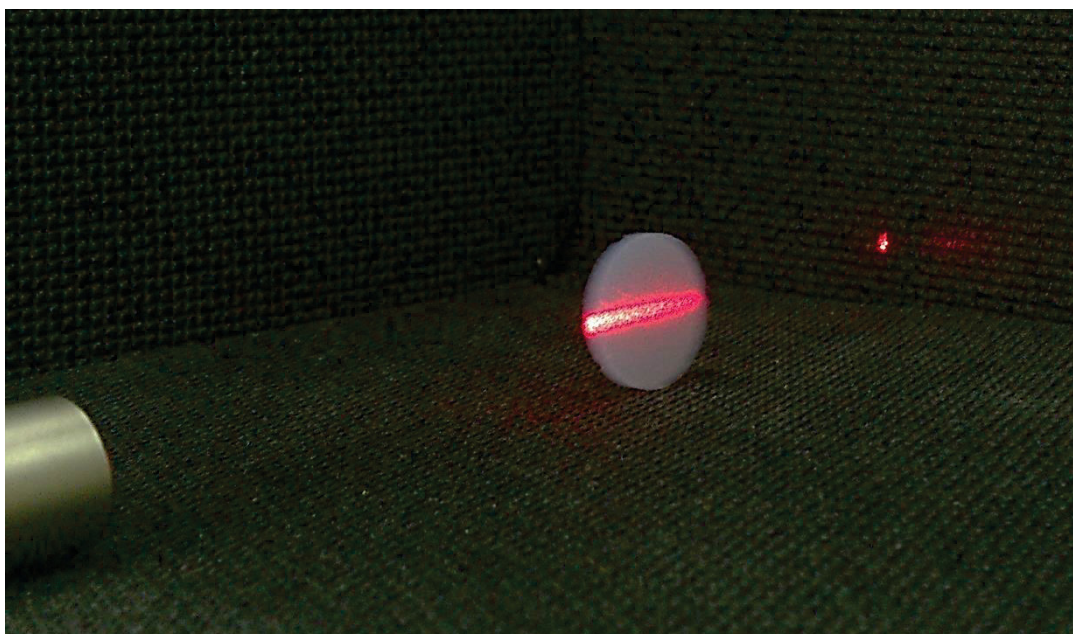


Fig. 3-19 TEM image and elemental analysis of the Au nanoparticles dispersion silica aerogel.

3.3.1.3 光学特性

Fig. 3-20 は、シリカエアロゲル及び各機能性ナノ粒子分散シリカエアロゲルの外観及びレーザー光を透過させた時の様子を示す。なお、レーザー光の透過写真は、下図のようにして撮影を行った。これより、シリカエアロゲル及び Au ナノ粒子分散シリカエアロゲルは、コロイドに特徴的なチンダル現象を示していることがわかる。BaTiO₃ の場合は、光が分散し、フェライトやカーボンを追加した場合は、少量で光の透過を阻止できることがわかった。このように機能性ナノ粒子の添加によって、シリカエアロゲルの透明性が失われた。



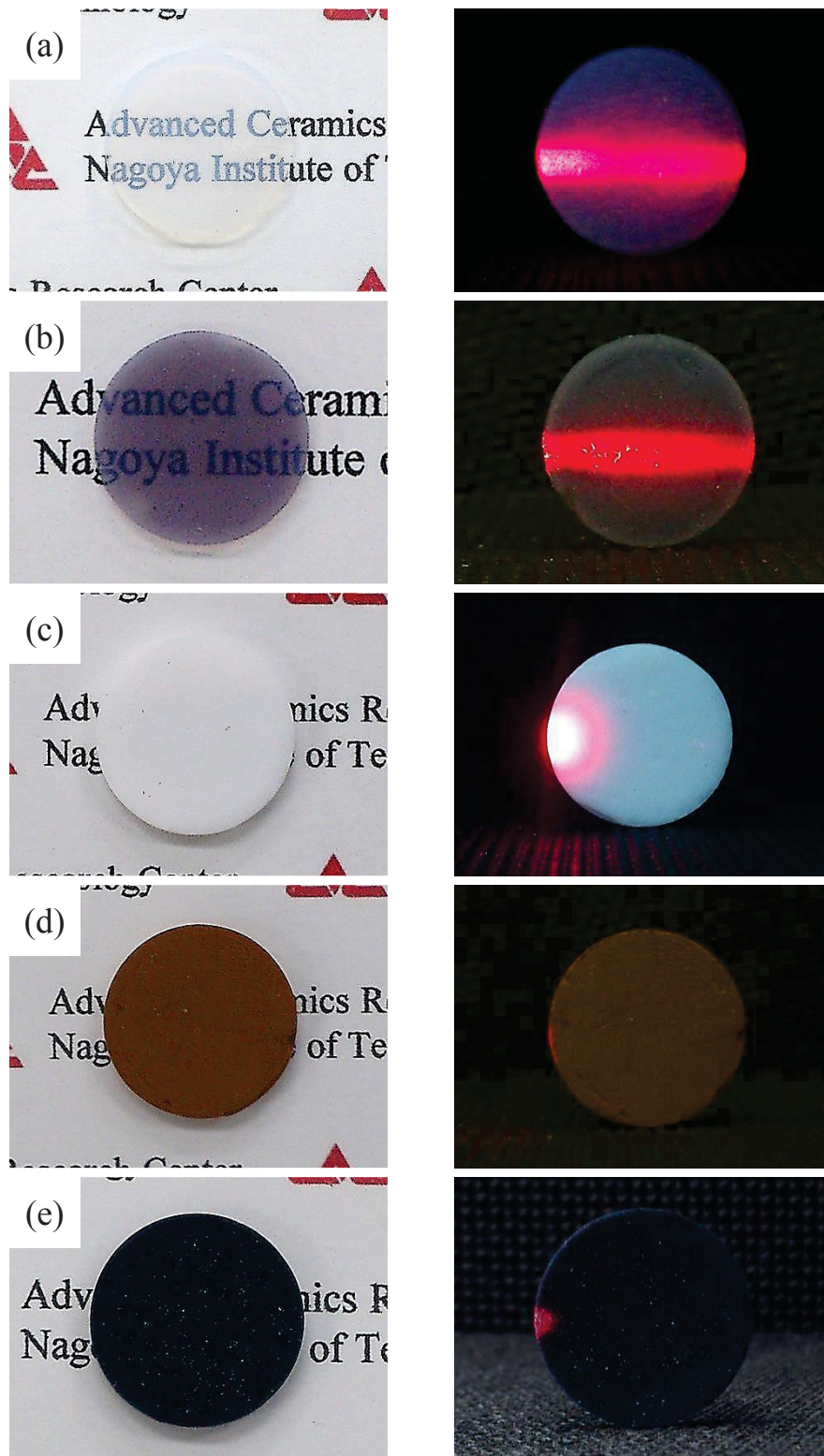


Fig. 3-20 Appearance and state of the laser beam transmission of silica aerogel and functional nanoparticles dispersion silica aerogels.

(a) silica aerogel, (b) Au, (c) BaTiO₃, (d) ferrite, and (e) carbon

Fig. 3-21 は、シリカエアロゲル及び Au ナノ粒子分散シリカエアロゲルの光透過率を示す。シリカエアロゲルは、1400 nm 付近に OH 基によるわずかな吸収⁵⁶⁾が観察されたが、赤外領域でさえ 90%以上の非常に高い光透過率を示した。近赤外領域では 90%以上の非常に高い光透過率を示した。しかし、紫外領域に近づくとも微粒子によるレイリー散乱のため光透過率は低下した⁵⁷⁾。一方、Au ナノ粒子分散シリカエアロゲル—シリカエアロゲルナノコンポジットの光透過率は、近赤外領域ではシリカエアロゲルとほとんど同じであったが、可視領域に近づくにしたがい減少した。また、530 nm 付近には、Au ナノ粒子の表面プラズモン共鳴による吸収⁶⁹⁾が観察された。この領域は、緑色光の吸収であり補色である赤紫色は、Fig. 3-20(b)の外観と非常に良く一致した。

Fig. 3-22 は、シリカエアロゲル及び Au ナノ粒子分散シリカエアロゲルの蛍光スペクトルを示す。シリカエアロゲル、Au ナノ粒子分散シリカエアロゲル共に可視領域で白色発光を示すブロードなピークが観察された⁵⁸⁾。また、Au ナノ粒子分散シリカエアロゲルでは 440 nm に Au ナノクラスターによる蛍光ピークが観察された⁷⁰⁾。

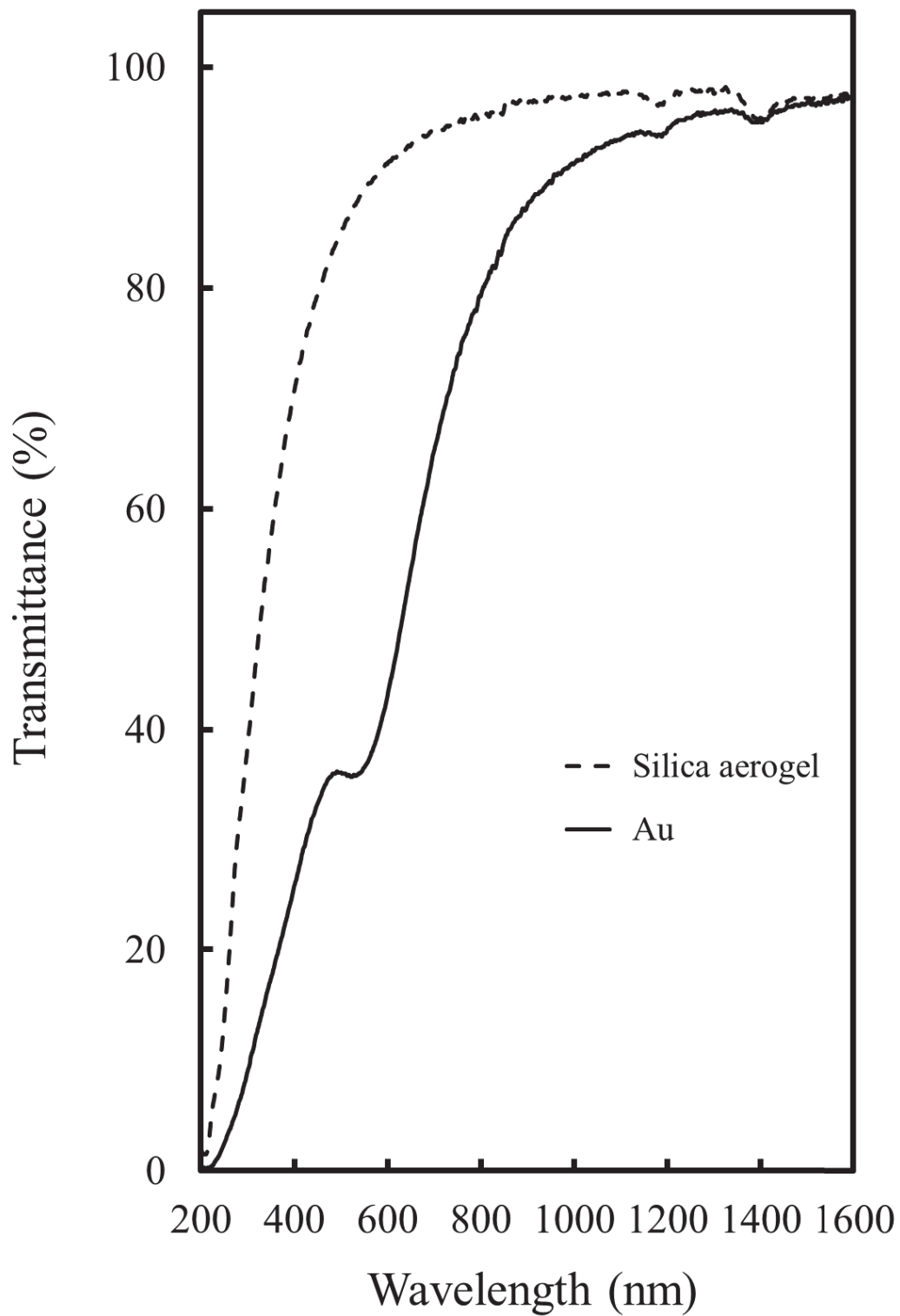


Fig. 3-21 Optical transmittance of the silica aerogel and Au nanoparticles dispersion silica aerogel.

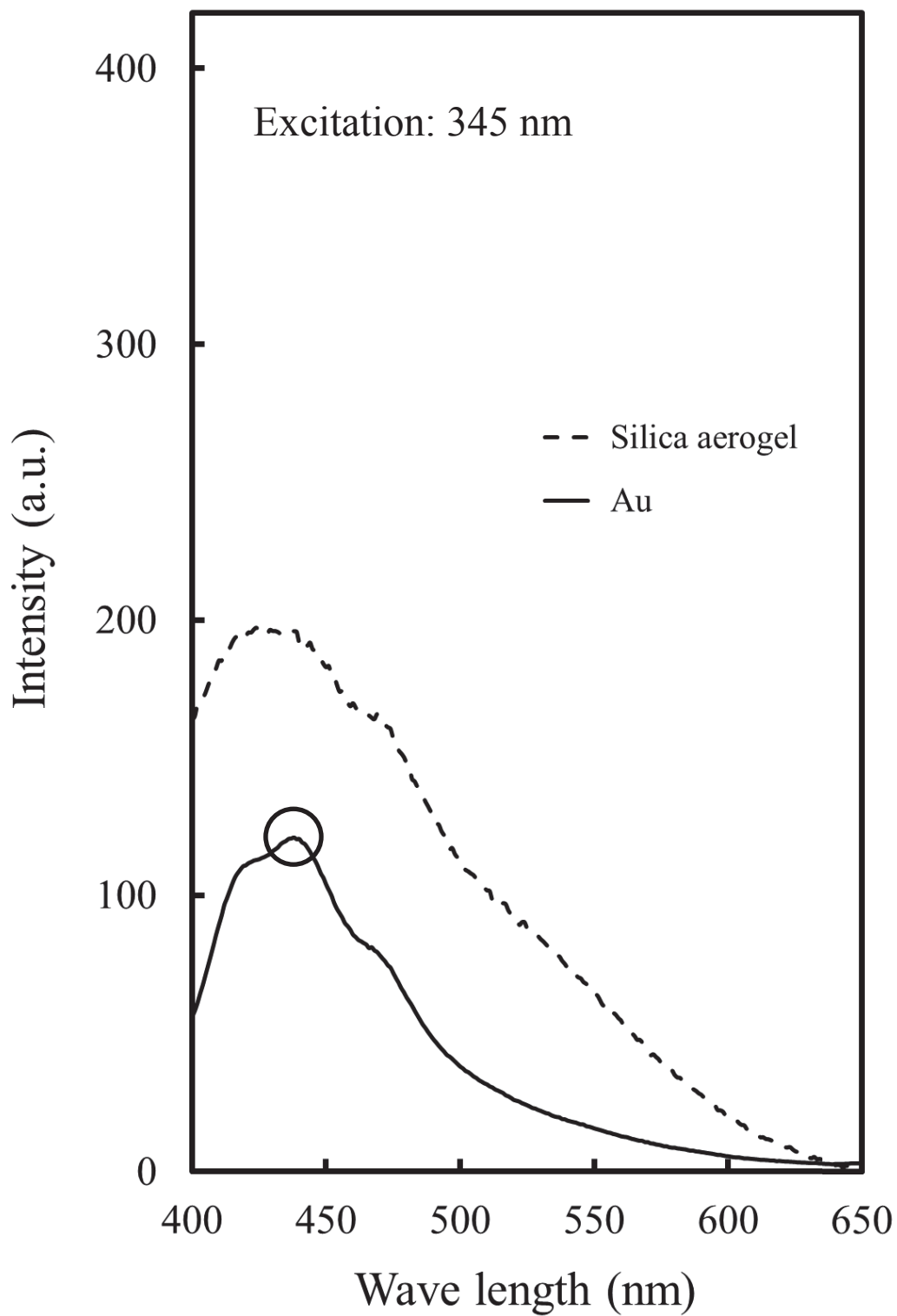


Fig. 3-22 Photoluminescence spectrum of the silica aerogel and Au nanoparticles dispersion silica aerogel.

3.3.2 フェライトナノ粒子分散シリカエアロゲルの機能性

Fig. 3-23 は、VSM により測定されたフェライトナノ粒子分散シリカエアロゲル及び合成したフェライト粉体の磁化曲線を示す。フェライトナノ粒子分散シリカエアロゲルの磁化は、 $x = 0.1$ 、 0.5 ともにフェライト含有量の増加にともなって増加した。また、 $x = 0.5$ の磁化は、複合化されたフェライト粉体の磁化が高いため、 $x = 0.1$ に比べはるかに大きくなった。

Fig. 3-24 は、フェライトナノ粒子分散シリカエアロゲル中に含まれるフェライト 1 g 当たりの飽和磁化を示す。 $x = 0.1$ 、 0.5 ともに各フェライト添加量の 1g 当たりの飽和磁化は、それぞれのフェライト粉体の値とほぼ同じとなった。

Fig. 3-25 は、フェライトナノ粒子分散シリカエアロゲルの透磁率の周波数依存性を示す。エアロゲルは大部分が空気（約 95%）で構成されているため透磁率は非常に低い値を示したが、フェライトナノ粒子の添加により透磁率は増大した。また周波数の増加にしたがい透磁率はわずかに減少した。

以上のことからフェライトの磁気特性は、フェライトナノ粒子分散シリカエアロゲル中でそのまま保持され、超軽量の磁性エアロゲルが作製できた。

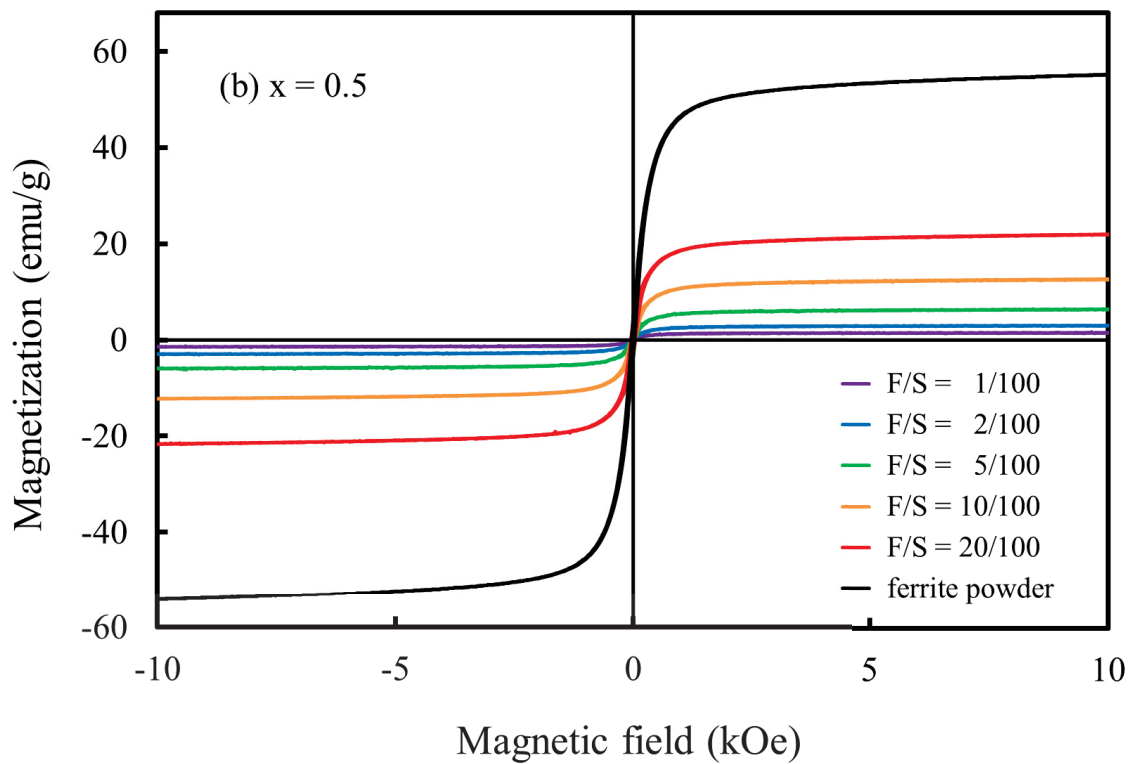
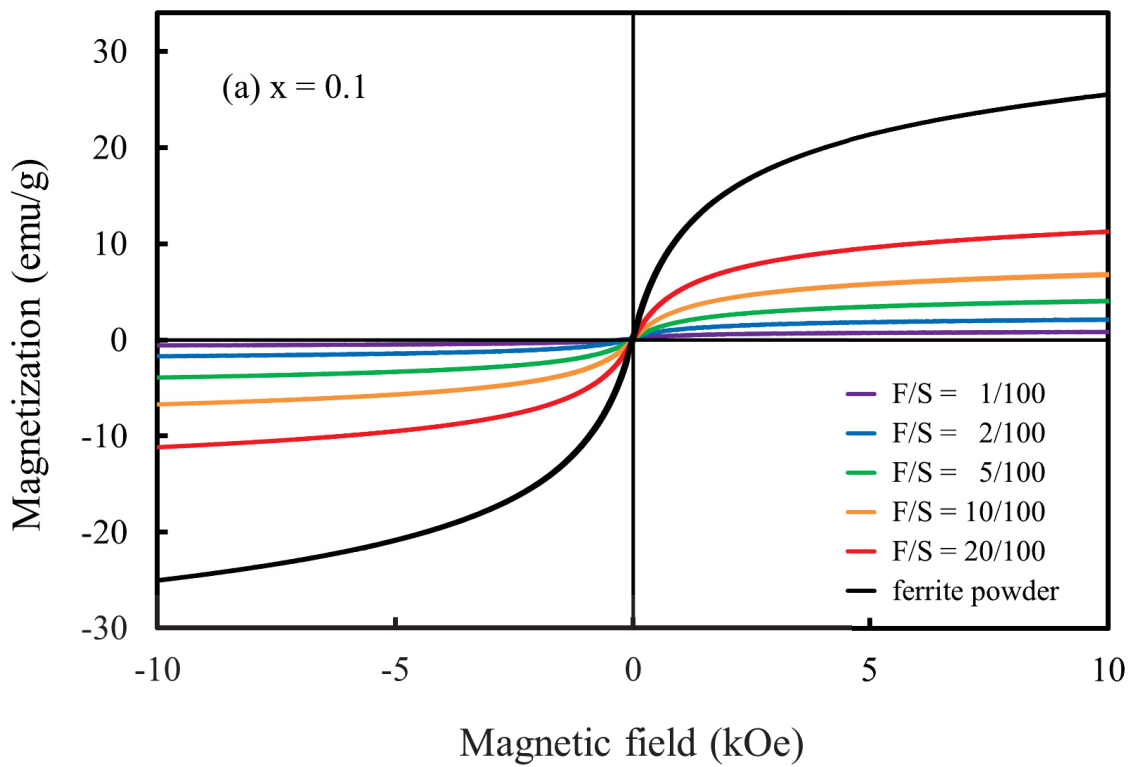


Fig. 3-23 Magnetization curves of the ferrite nanoparticles dispersion silica aerogels and ferrite powders.

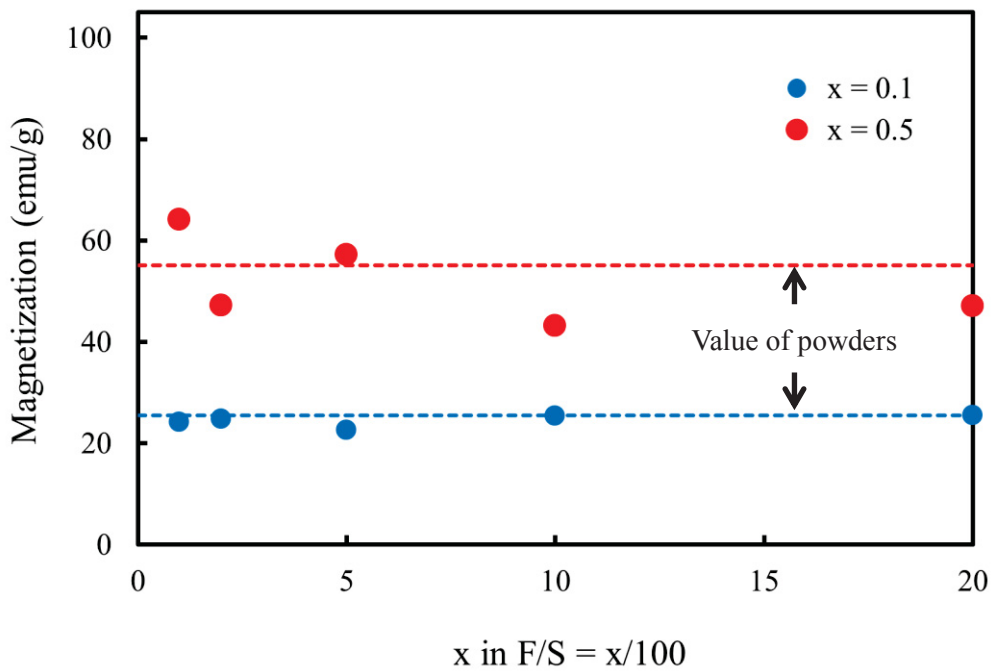


Fig. 3-24 Saturated magnetization per 1 g of ferrite included in the ferrite nanoparticles dispersion silica aerogels.

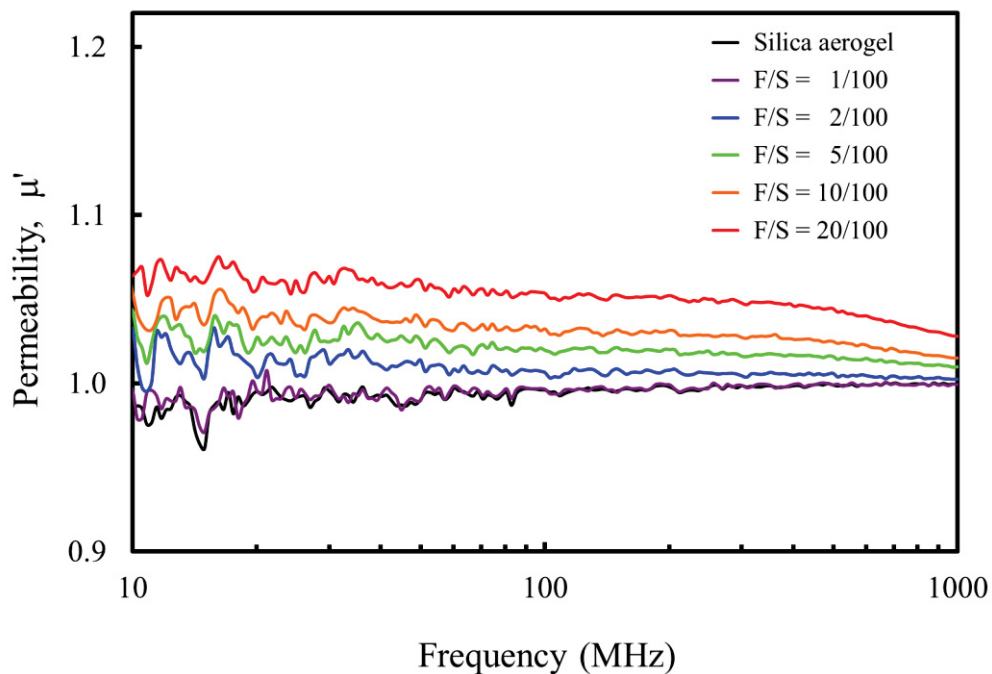


Fig. 3-25 Frequency dependence of the permeability of the ferrite nanoparticles dispersion silica aerogels.

3.3.3 BaTiO₃ ナノ粒子分散シリカエアロゲルの機能性

Fig. 3-26 は、シリカエアロゲル及び BaTiO₃ ナノ粒子分散シリカエアロゲルの比誘電率と誘電損失の周波数依存性を示す。シリカエアロゲルの比誘電率は、空気と同様に非常に低く約 1.3 であり、周波数の増加にともなわずかに減少した。誘電損失もまた約 1×10^{-3} と低い値を示したが、周波数依存性は $\pm 1 \times 10^{-3}$ といった測定値の大きな変動のため明らかではなかった。結論として、1.3 の誘電率及びの誘電損失は、文献との比較、例えば、川上や上原によって作製された気孔率 95% のエアロゲルにおいて、1 MHz での比誘電率が 1.1 であったこと¹²⁾ や P. Brüesch らによって作製された気孔率 92% のエアロゲルにおいて、1 kHz での比誘電率が 1.25、誘電損失が 5×10^{-4} であったこと⁷¹⁾ から妥当であると考えられた。

BaTiO₃ ナノ粒子分散シリカエアロゲルの比誘電率は、10 MHz から 1 GHz における周波数依存性はなかったが、BaTiO₃ 添加量の増加にともない少しずつ増加し、BT/S = 20/100 で約 2.1 に達した。誘電損失は、シリカエアロゲルと同様、約 1×10^{-3} と低い値であり、周波数依存性は、測定値のばらつきによって明らかではなかった。しかし、これら誘電特性は、Nuzhnyy らによる報告⁵⁹⁾ (気孔率 35~40vol% のナノ多孔性人工オパールシリカの気孔の約 50vol% を BaTiO₃ で充填した試料の比誘電率と誘電損失は、周波数の増加にともなって減少し、ほとんど一定になる) との比較から妥当であると考えられた。さらに BT/S = 20/100 BaTiO₃ ナノ粒子分散シリカエアロゲルの比誘電率を多結晶チタニアの誘電率への気孔率の影響を調べるために用いられた (3.2) 式⁷²⁾により概算的に推定した。

$$\kappa' = v_1 \kappa'_1 + v_2 \kappa'_2 \quad (3.2)$$

ここで κ'_1 、 κ'_2 は各相の誘電率、そして v_1 、 v_2 は各相の体積分率である。BaTiO₃ ナノ粒子分散シリカエアロゲルにおけるそれぞれの体積分率は、空気が

95.2vol%、シリカが 4vol%、BaTiO₃が 0.8vol%、比誘電率は、空気が 1、シリカが 4、BaTiO₃が 150、これらを用いて計算した結果、BT/S = 20/100 BaTiO₃ ナノ粒子分散シリカエアロゲルの比誘電率は 2.3 となり、測定値の 2.1 と良い一致がみられた。

したがって、マトリックス中にランダムに高誘電率セラミック粒子を充填する方法でシリカエアロゲルの誘電率を増大させることができるとわかった。しかし、今回これより BaTiO₃ 添加量の大きいシリカエアロゲルを作製することが条件的にできなかったため、より大きな比誘電率を得るためには、かなり大きな誘電率を持つナノ粒子の添加が必要であるといえる。例えば、比誘電率 10 を有するシリカエアロゲルは、比誘電率 1000 のナノ粒子を添加することによって作製可能と考えられる。

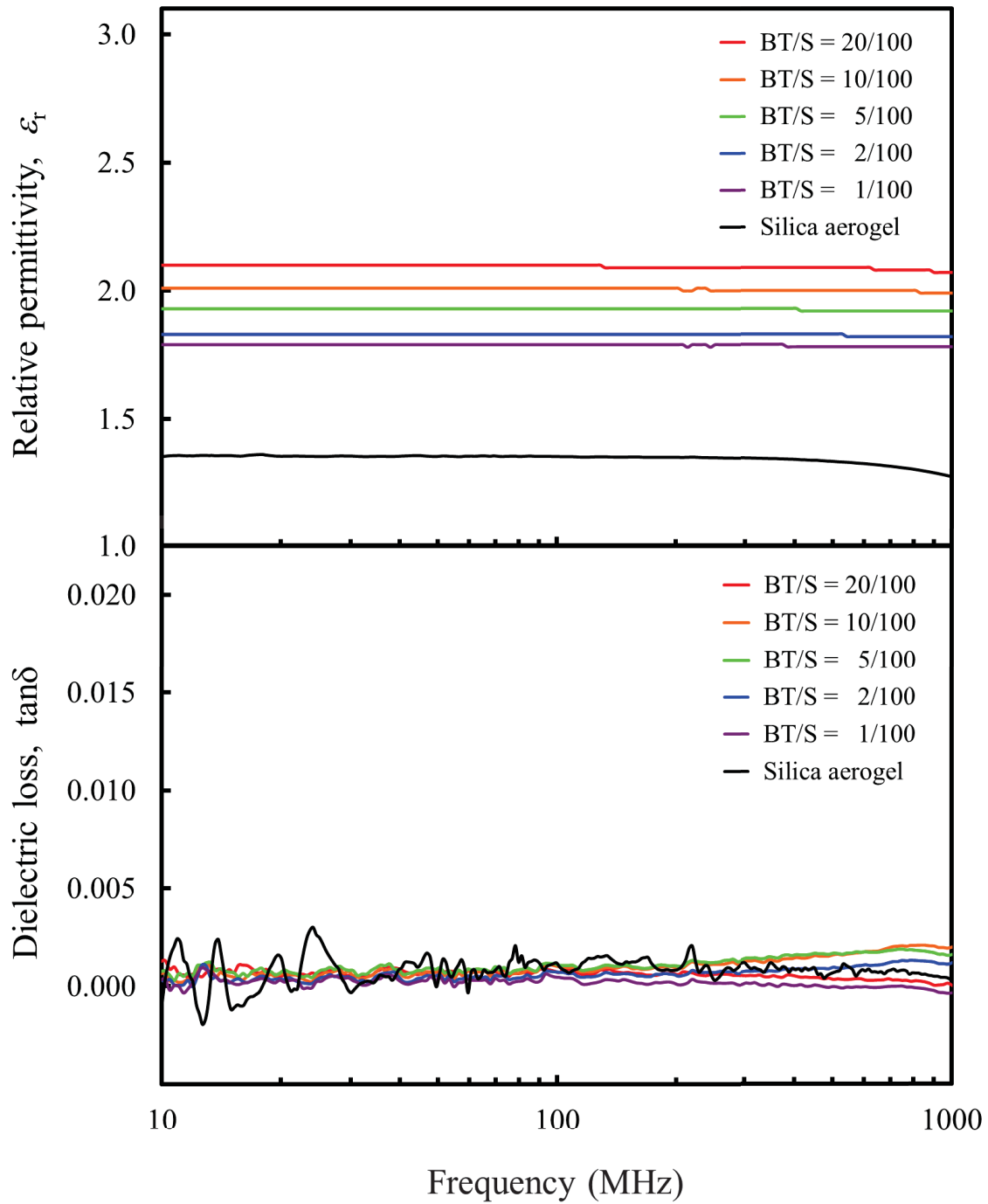


Fig. 3-26 Frequency dependence of the relative permittivity and dielectric loss of the silica aerogel and BaTiO₃ nanoparticles dispersion silica aerogels.

3.3.4 カーボンナノ粒子分散シリカエアロゲルの機能性

Fig. 3-27 に示すようにカーボンナノ粒子分散シリカエアロゲルの抵抗率は、 $10^2 \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ と比較的高い値を示し、パーコレーションのしきい値以下の領域内にあると考えられた。これは Fig. 3-18 の TEM 観察で示されるように導電性のカーボン粒子が、絶縁性のシリカ粒子によって取り囲まれ、導電性のネットワーク構造を形成できなかったからであった。したがって、空間電荷分極による高誘電率化が予想された。

Fig. 3-28 は、カーボンナノ粒子分散シリカエアロゲルの比誘電率及び誘電損失を示す。カーボンナノ粒子分散シリカエアロゲルの比誘電率及び誘電損失は、カーボン添加量の増加によって増大したが、周波数の増加によって減少した。しかし、周波数依存性はカーボン添加量によって異なり、カーボン添加量の低い $C/S = 20/100$ の場合では、周波数依存性は小さく、比誘電率は約 6、誘電損失は約 0.02 であったのに対し、カーボン添加量の高い $C/S = 80/100$ の場合では、10 MHz の比誘電率は約 10、誘電損失は約 0.4、1 GHz では比誘電率は約 6、誘電損失は約 0.05 と大きな周波数依存性を示した。このようにカーボンナノ粒子分散シリカエアロゲルは、 BaTiO_3 ナノ粒子分散シリカエアロゲルに比べ、より少ない添加量でより高い比誘電率と誘電損失をシリカエアロゲルに付与できることがわかった。

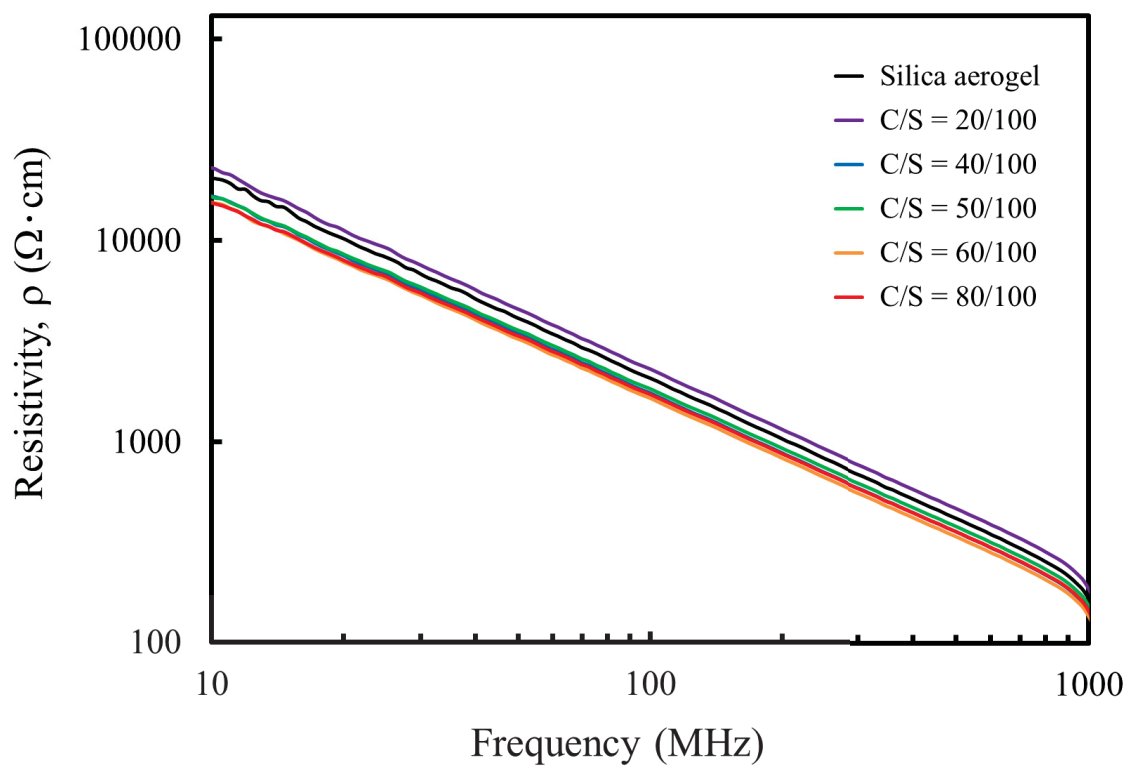


Fig. 3-27 Resistivity of the carbon nanoparticles dispersion silica aerogels.

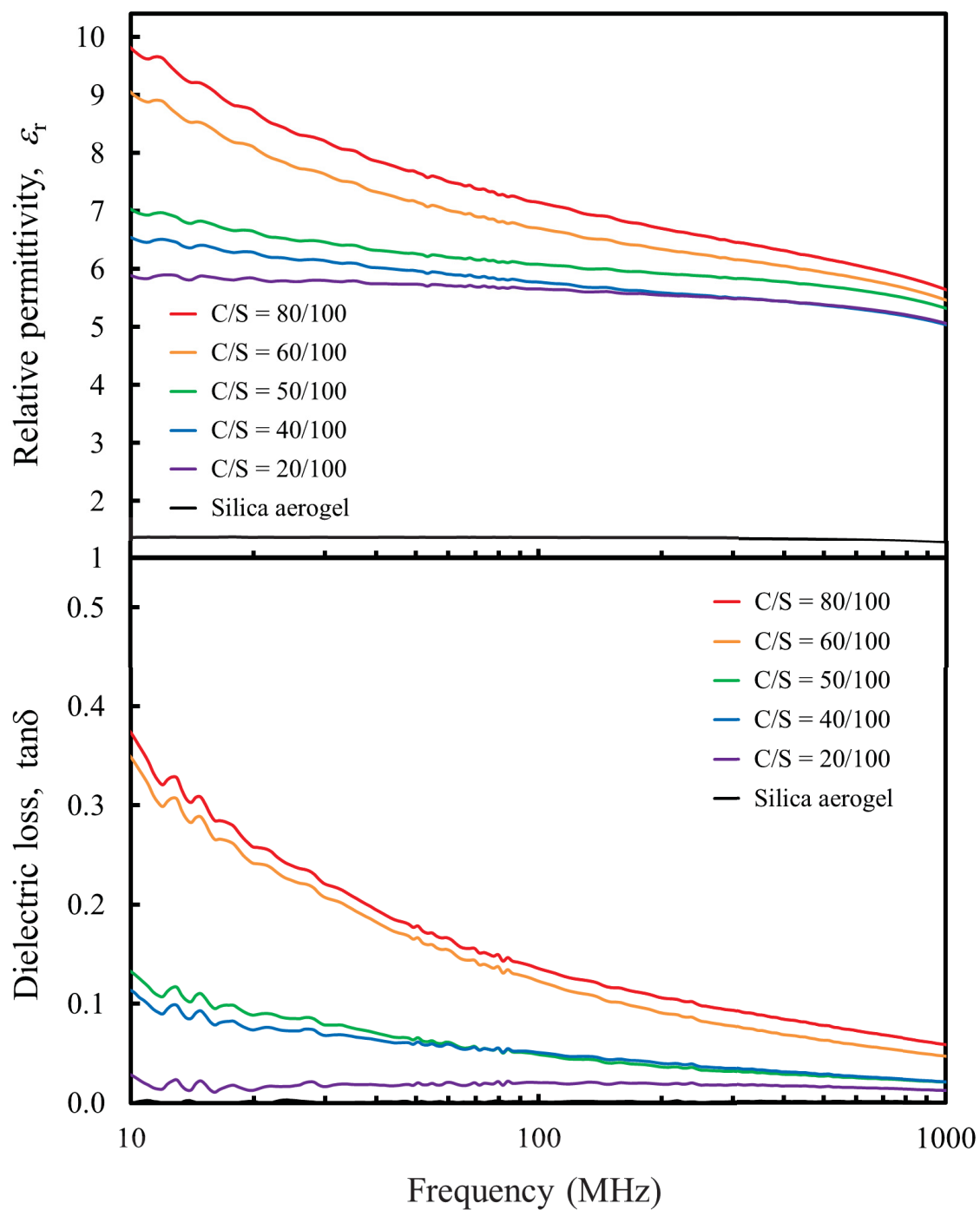


Fig. 3-28 Frequency dependence of the relative permittivity and dielectric loss of the carbon nanoparticles dispersion silica aerogels.

3.3.5 Au ナノ粒子分散シリカエアロゲルの機能性

Fig. 3-29 は、Au ナノ粒子分散シリカエアロゲルの比誘電率を示す。Au ナノ粒子分散シリカエアロゲルの比誘電率は、非常に微量の 1.8×10^{-6} vol% の添加にもかかわらず約 6 と高い値を示したが、一方で誘電損失はシリカエアロゲルと同様に約 1×10^{-3} と低い値を示した。これは、カーボンナノ粒子分散シリカエアロゲルのカーボンナノ粒子との比較から Au ナノ粒子は非常に少ない添加量とほるかに小さい粒径であったためと考えられた。

Au ナノ粒子分散シリカエアロゲルでは、カーボンナノ粒子分散シリカエアロゲルに比べ、極めて少ない添加量でカーボンと同様に空間電荷分極により、シリカエアロゲルの高誘電率化が達成できることがわかった。

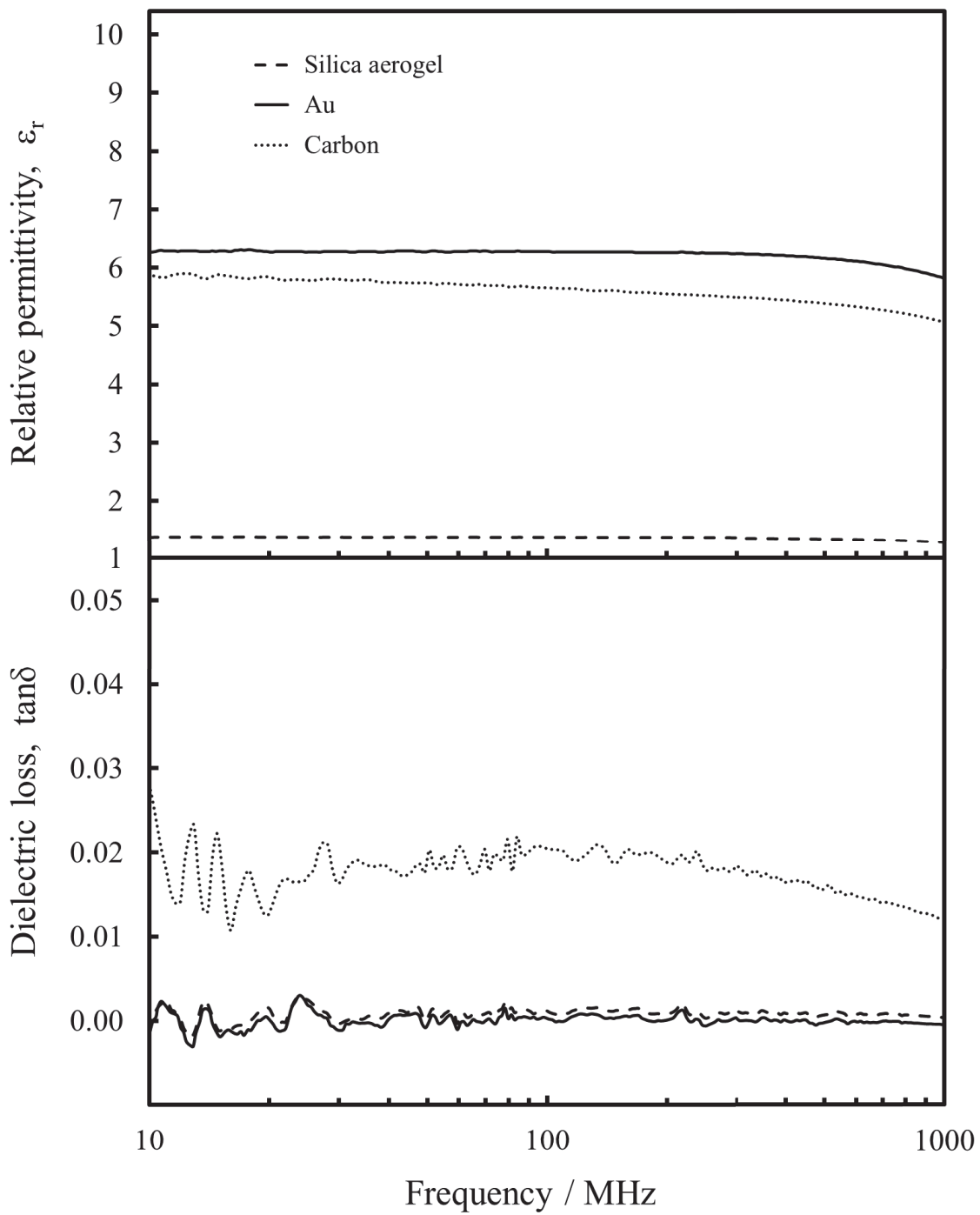


Fig. 3-29 Comparison between Au nanoparticles dispersion silica aerogel and carbon nanoparticles dispersion silica aerogel in the frequency dependence of a relative permittivity and dielectric loss.

3.4 結言

本章では、シリカエアロゲルを用いて固化した空気分散媒コロイド中にフェライト、 BaTiO_3 、カーボン及び Au 各種機能性ナノ粒子を分散複合化させた機能性ナノ粒子分散シリカエアロゲルの空気を含めたバルク体全体としての電磁気特性を評価した。その結果、以下のことがわかった。

- 1) シリカエアロゲルへフェライトナノ粒子を添加することにより、シリカエアロゲルへ磁気特性が付与できることがわかった。また、フェライトの磁気特性は、ナノコンポジット中でそのまま保持され、超軽量の磁性エアロゲルが作製できた。
- 2) マトリックス中にランダムに高誘電率 BaTiO_3 粒子を充填するといった方法で、シリカエアロゲルの誘電率を増大させることができるとわかった。
- 3) シリカエアロゲルにカーボンや Au の導電性ナノ粒子を複合することで空間電荷分極により、シリカエアロゲルの高誘電率化が達成できることがわかった。特に Au ナノ粒子では、カーボンナノ粒子よりも極めて少ない添加量で大きな誘電率の増大効果が得られると同時に透明性も維持された。

第 4 章 総括

本研究では、シリカエアロゲルを用いて固化した空気分散媒コロイド中にフェライト、BaTiO₃、カーボン及び Au 各種機能性ナノ粒子を分散複合化させた機能性ナノ粒子分散シリカエアロゲルを作製し、その電磁気特性を空気を含めたバルク体全体として評価することを目的に検討を行った。

本論文は、第 1 章「序論」、第 2 章「シリカエアロゲル作製方法の確立」、第 3 章「機能性ナノ粒子分散シリカエアロゲルの作製と評価」、第 4 章「総括」から構成されている。

第 1 章では、序論としてエアロゲルについて概説し、空気の固化にシリカエアロゲルを採用し、その中へ機能性を有するフェライト、BaTiO₃、カーボン及び Au のナノ粒子を分散複合化させ、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、本研究を始めるにあたって、まずシリカエアロゲルの作製方法を確立する必要があると考え、作製プロセスの最適化を行った。その結果、以下の最適条件を見出した。

- 1) TMOS 希釈率として、TMOS/エタノールのモル比を 1/11 とする。
- 2) エタノールによる置換プロセスは、50°C にて 2 時間の処理を 1 サイクルとし、エタノールを交換しながら 5 回行う。
- 3) 超臨界乾燥条件は、置換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。

これらプロセスの最適化により確立された作製方法から得られたシリカエアロゲルの特性評価を行った結果、以下のことがわかった。

- 1) 低嵩密度、高气孔率及び大比表面積などエアロゲルの特性を保持していた。
- 2) 細孔径分布より、マクロポア領域におけるメディアン径は 1.5 μm 、メソポア領域におけるメディアン径は 14 nm であった。
- 3) 微構造観察より、シリカエアロゲルは約 50 nm の二次粒子と 2~3 nm の一次粒子からなり、それらは三次元的に網目状の骨格構造を形成していた。また、一次粒子により形成される気孔は、メソポア領域のメディアン径と一致し、二次粒子により形成される気孔は、マクロポア領域のメディアン径と一致していた。
- 4) 高透明性の外観を有し、近赤外領域でさえ 90%以上の高い光透過率を示した。また、可視領域で白色発光を示すブロードな蛍光ピークが観察された。
- 5) 比誘電率は、わずかに周波数依存性があったが、空気と同様に非常に低い値であり、また誘電損失も非常に低い値であった。

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、作製及び評価を行った結果を述べた。

- 1) 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、エアロゲルとして十分な特性を有していた。
- 2) 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であった。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。
- 3) フェライトナノ粒子の分散複合化により作製されたフェライトナノ粒子分散シリカエアロゲルでは、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。

- 4) BaTiO₃ ナノ粒子分散シリカエアロゲルでは、1vol%の複合化でシリカエアロゲルの誘電率は2倍となった。
- 5) カーボン及び Au ナノ粒子分散シリカエアロゲルでは、空間電荷分極によりカーボンナノ粒子分散シリカエアロゲルでは、周波数、添加量に依存してシリカエアロゲルの誘電率は最大で10倍となった。また、Au ナノ粒子分散シリカエアロゲルでは、極微量の 1.8×10^{-6} vol% の添加にも関わらずシリカエアロゲルの誘電率は、約6と大きく増大するとともに透明性も維持されることがわかった。

第4章では、本研究によって得られた結果を要約し、本論文の結びとした。

最後にシリカエアロゲルで固めた空気分散媒コロイド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、材料作製から特性評価まで行った今回の研究を通して、主成分が空気の超軽量機能性材料の創製を可能とした。これにより、ナノ粒子の新たな用途開発における研究に大きく貢献することが期待される。

参考文献

- 1) K. Okuyama, THE MICROMERITICS, **51**, (2008) 15-23.
- 2) C. A. Morris, M. L. Anderson, R. M. Stroud, C. I. Merzbacher, D. R. Rolison, Science, **283**, (1999) 622-624.
- 3) 作花濟夫, “ゾルーゲル法の応用”, アグネ承風社, (1997) pp. 42-46.
- 4) N. Kawakami and K. Uehara, Kobe Steel Works Engineering reports, **52**, 2, 39-44 (2002).
- 5) Aerogel.org, <http://www.aerogel.org/> (accessed 2013-12-15)
- 6) K. I. Jensen, J. Non-Cryst. Solids, **145**, (1992) 237-239.
- 7) K. Duer, S. Svendsen, Solar Energy, **63**[4], (1998) 259-267.
- 8) J. M. Schultz, K. I. Jensen, F. H. Kristiansen, Solar Energ. Mater. Solar Cells, **89**, (2005) 275-285.
- 9) C. T. Wang, J. Willey, J. Non-Cryst. Solids, **225**, (1998) 173-177.
- 10) 羽鳥浩章, セラミックス, **43**[2], (2008) 96-99.
- 11) H. Yokogawa, M. Yokoyama, J. Non-Cryst. Solids, **186**, (1995) 23-29.
- 12) S. S. Kistler, Nature, **127**, 3211, (1931) 741.
- 13) G. A. Nicolaon, S. J. Teichner, Bull. Soc. Chim. France, **5**, (1968) 1906-1911.
- 14) A. Linney, B. Peters, Nucl. Instr. and Meth., **100**[3], (1972) 545-547.
- 15) G. Poelz, R. Riethmüller, Nucl. Instr. and Meth., **195**[3], (1982) 491-503.
- 16) G. von Dardel, S. A. Henning, L. O. G. Svensson, US Patent, US4327065 A.
- 17) M. Rubin, C. M. Lampert, Solar Energy Mater., **7**[4], (1983) 393-340.
- 18) A. Hunt, A. Michael, Silica Aerogels, Microstructured Materials Group Lawrence Berkeley National Laboratory, <http://eetd.lbl.gov/ecs/aerogels/>
- 19) P. H. Tewari, A. J. Hunt, K. D. Loffus, Mater. Lett., **3**[9-10], (1985) 363-367.
- 20) R. W. Pekala, J. Mater. Sci., **24**[9], (1989) 3221-3227.
- 21) R. W. Pekala, C. T. Alviso, F. M. Kong, S. S. Hulse, J. Non-Cryst. Solids, **145**[1-3], (1992) 90-98.

- 22) L. K. Campbell, B. K. Na, E. I. Ko, *Chem. Mater.*, **4**[6], (1992) 1329-1333.
- 23) D. Bianchi, T. Chafik, M. Khalfallah, S. J. Teichner, *Appl. Catal., A*, **105**[2], (1993) 223-249.
- 24) W. Dong, B. Dunn, *J. Mater. Chem.*, **8**[3], (1998) 665-670.
- 25) T. M. Tillotson, W. E. Sunderland, I. M. Thomas, L. W. Hrubesh, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1**[3], (1994) 241-249.
- 26) B. M. Novak, D. Auerbach, C. Verrier, *Chem. Mater.*, **6**[3], (1994) 282-286.
- 27) D. M. Smith, R. Deshpande, C. J. Brinker, A. J. Hurd, *Ceramic Transactions*, **31**, (1993) 71-80.
- 28) J. F. Poco, P. R. Coronado, R. W. Pekala, L. W. Hrubesh, *MRS Proceedings*, **431**, (1996) 297-302.
- 29) S. A. Steiner, US Patent, US6764667 B1.
- 30) N. Leventis, 56th International Astronautical Congress, Fukuoka, Japan, (2005) pp. 1-8.
- 31) J. L. Mohanan, I. U. Arachchige, S. L. Brock, *Science*, **307**, 5708, (2005) 397-400.
- 32) N. Leventis, N. Chandrasekaran, A. G. Sadekar, S. Mulik, C. Sotiriou-Leventis, *J. Mater. Chem.*, **20**[35], (2010) 7456-7471.
- 33) M. B. Bryning, D. E. Milkie, M. F. Islam, L. A. Hough, J. M. Kikkawa, A. G. Yodh, *Adv. Mater.*, **19**[5], (2007) 661-664.
- 34) M. A. Worsley, S. O. Kucheyev, J. H. Satcher Jr, A. V. Hamza, T. F. Baumann, *Appl. Phys. Lett.*, **94**[7], (2009) 073115/1-073115/3.
- 35) J. V. Ryan, A. D. Berry, M. L. Anderson, J. W. Long, R. M. Stroud, V. M. Cepak, V. M. Browning, D. R. Rolison and C. I. Merzbacher, *Nature*, **406**, 169-172 (2000).
- 36) C. Liu and S. Komarneni, *Journal of Porous Materials*, **1**, 75-84 (1995).
- 37) K. Kanamori, M. Aizawa, K. Nakanishi, T. Hanada, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **48**, (2008) 172-181.

- 38) 作花濟夫, “ゾルーゲル法の科学”, アグネ承風社, (1988) pp. 8-13.
- 39) T. Tuchiya, K. Nishio, Synthesis of the ceramics by a sol gel process,
<http://www.hst.titech.ac.jp/~mcb/Ceramics/hybrid/hybrid.htm>
(accessed 2010-9-17).
- 40) 化学工学会 超臨界流体部会, <http://www2.scej.org/scfdiv/>
(accessed 2014-1-13).
- 41) Y. Fukushima, R&D Review of Toyota CRDL, **35**[1], (2000) 57-65.
- 42) K. Tajiri, Ph. D. thesis, Nagoya Institute of Technology (2002).
- 43) S. Yoda, S. Ohshima, J. Non-Cryst. Solids, **248**, (1999) 224.
- 44) D. Carta, G. Mountjoy, G. Navarra, M. F. Casula, D. Loche, S. Marras, A. Corrias,
J. Phys. Chem., **111**[17], (2007) 6308-6317.
- 45) L. Danilo, C. Maria F, F. Andrea, M. Sergio, C. Anna, J. Nanosci. Nanotechnol.,
10[2], (2010) 1008-1016.
- 46) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, “Introduction to Ceramics,
Second Edition”, John Wiley & Sons, New York (1976) p. 953.
- 47) M. L. Anderson, R. M. Stroud, C. A. Morris, C. I. Merzbacher, D. R. Rolison,
Adv. Eng. Mater., **2**[8], (2002) 481-488.
- 48) J. F. Hund, M. F. Bertino, G. Zhang, C. Sotiriou-Leventis, N. Leventis, A. T.
Tokuhiko, J. Farmer, J. Phys. Chem. B, **107**, (2003) 465-469.
- 49) Y. Tai, Y. Ochi, F. Ohashi, K. Tajiri, J. Murakami, M. Date, S. Tsubota, Eur. Phys.
J. D, **34**, (2005) 125-128.
- 50) 園田健二, 横山勝, 横川弘, 椿健治, 松下電工株式会社, 日本特許
P3339393 (2002).
- 51) 生津英夫, 日本電信電話株式会社, 日本特許 P3492528 (2003).
- 52) S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., **60**, (1938)
309-319.
- 53) E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda, J. Amer. Chem. Soc., **73**, (1951)
373-380.

- 54) 島津製作所, “水銀圧入法による細孔分布測定”,
<http://www.an.shimadzu.co.jp/powder/lecture/middle/m03.html>
 (accessed 2014-8-15).
- 55) J. C. Wurst and J. A. Nelson, *J. Am. Ceram. Soc., Discussions and Notes*, **2**, (1972) 109.
- 56) D. L. Wood, E. M. Rabinovich, D. W. Johnson Jr., J. B. Macchesney, E. M. Vogel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, (1983) 693-699.
- 57) 作花濟夫ら, “ゾルゲル法応用の展開”, シーエムシー出版, (2008)
 pp. 110-111.
- 58) 左川奈津子, 財団法人新産業創造研究機構, 日本特許公開 2007-290873.
- 59) D. Nuzhnyy, P. Vanek, J. Petzelt, V. Bovtun, M. Kempa, I. Gregora, M. Savinov, R. Krupková, V. Studnicka, J. Bursík, M. I. Samoylovich, W. Schranz, *Processing and Application of Ceramics*, **4**[3], (2010) 215-223.
- 60) N. Hadik, A. Outzourhit, A. Elmansouri, A. Abouelaoualim, A. Oueriagli and E. L. Ameziane, *Active and Passive Electronic Components*, Vol. 2009, Article ID 437130, 6 pages.
- 61) M. E. Hossain, S. Y. Liu, S. O'Brien and J. Li, *Acta Mech.*, **225**, (2014) 1197-1209.
- 62) T. Hu, J. Juuti, H. Jantunen and T. Vilkmán, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, (2007) 3997-4001.
- 63) D. Nuzhnyy, J. Petzelt, V. Bovtun, M. Kempa, M. Savinov, C. Elissalde, U.-C. Chung, D. Michau, C. Estournés and M. Maglione, *Journal of Advanced Dielectrics*, **1**[3], (2011) 309-317.
- 64) U.-C. Chung, C. Elissalde, S. Mornet, M. Maglione and C. Estournés, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, (2009) 072903.
- 65) U.-C. Chung, C. Elissalde, F. Momprou, J. Majimel, S. Gomez, C. Estournés, S. Marinel, A. Klein, F. Weill, D. Michau, S. Mornet and M. Maglione, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**[3], (2010) 865-874.

- 66) R.-Z. Chen, A.-L. Cui, X.-H. Wang, Z.-L. Gui and L.-T. Li, *Mater. Lett.*, **54**, (2002) 314-317.
- 67) Y. Harada, Master thesis, The University of Mie (2007)
<http://miuse.mie-u.ac.jp/bitstream/10076/8987/1/2006T038.pdf>
(accessed 2012-2-14).
- 68) カーボンブラック協会, “カーボンブラック・煤の構造”
<http://carbonblack.biz/safety04.html>, (accessed 2014-2-25).
- 69) S. K. Ghosh, T. Pal, *Chem. Rev.*, **107**, (2007) 4797-4862.
- 70) T. Iimori, Y. Hatakeyama, K. Nishikawa, M. Kato, N. Ohta, *Chem. Phys. Lett.* **586**, (2013) 100-103.
- 71) P. Brüesch, F. Stucki, Th. Baumann, P. Kluge-Weiss, B. Brühl, L. Niemeyer, R. Strümpfer, B. Ziegler and M. Mielke, *Appl. Phys. A*, **57**, (1993) 329-337.
- 72) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, “Introduction to Ceramics, Second Edition”, John Wiley & Sons, New York (1976) pp. 947-950

研究論文リスト

- [1] “Preparation and evaluation of ferrite-silica aerogel nanocomposite.”
N. Katagiri, N. Adachi, T. Ota
Journal of the Ceramic Society of Japan, **122**[1], (2014) 29-34.
- [2] “Preparation of a magnetic aerogel from ferrite-silica nanocomposite.”
N. Katagiri, N. Adachi, T. Ota
ChemXpress, **4**[2], (2014) 221-227.
- [3] “Addition of BaTiO₃ and carbon nanoparticles to silica aerogel and its dielectric properties.”
N. Katagiri, N. Adachi, T. Ota
Journal of the Ceramic Society of Japan, *Accepted for publication (2014/09/05)*
- [4] “Preparation and evaluation of the Au nanoparticles-silica aerogel nanocomposite.”
N. Katagiri, M. Ishikawa, N. Adachi, M. Fuji, T. Ota
Journal of Asian Ceramic Societies, *in submitted*

関連論文リスト

- [1] “究極の多孔質材料 ―シリカエアロゲル― (総説)”
片桐成人、安達信泰、太田敏孝
名古屋工業大学先進セラミックスセンター年報, **2**, (2013) 13-17.
- [2] “Synthesis and Magneto-Optical Properties of $\text{Bi}_3(\text{FeGa})_5\text{O}_{12}$ on Glass Substrate
Prepared by MOD Technique.”
Naruhito Katagiri, Nobuyasu Adachi, Kazuya Yogo, Kento Watanabe,
Shoji Awata and Toshitaka Ota
Trans. Mat. Res. Soc. Japan, **38**[2], (2013) 269-272.

口頭／ポスター発表

2013年1月9-10日

第51回セラミックス基礎科学討論会（仙台）

片桐成人・安達信泰・太田敏孝

フェライト添加シリカエアロゲルの合成と評価

15th-19th April, 2013

The 11th International Conference on Ferrite (ICF11), Okinawa, Japan

Naruhito Katagiri, Nobuyasu Adachi, and Toshitaka Ota

Synthesis and Magnetic Properties of Ferrite-Silica Aerogel Nanocomposite

4th-7th August, 2013

12th International Conference on Ceramic Processing Science (ICCP-12), Portland, USA.

Naruhito Katagiri, Nobuyasu Adachi, and Toshitaka Ota

Synthesis and Evaluation of Ferrite-Silica Aerogel Nanocomposite

2013年12月7日

平成25年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会（名古屋）

片桐成人・安達信泰・太田敏孝

フェライト-シリカエアロゲルナノコンポジットの合成と評価

2014年9月9-11日

日本セラミックス協会第27回秋季シンポジウム（鹿児島）

片桐成人・石川政彦・安達信泰・太田敏孝

シリカエアロゲルへのBaTiO₃またはカーボンナノ粒子の添加とその誘電特性

謝 辞

本論文は、名古屋工業大学大学院未来材料創成工学専攻博士後期課程における研究成果をまとめたものです。

本研究を遂行並びに本論文をまとめるにあたり、終始懇切なご指導とご鞭撻を賜りました名古屋工業大学先進セラミックス研究センター 太田敏孝教授に深甚なる謝意を申し上げます。

また、本論文の審査、ならびに磁性に関する大変貴重なご教示を賜りました名古屋工業大学先進セラミックス研究センター 安達信泰准教授、本論文の審査、ならびに超臨界乾燥装置に関する大変貴重なご教示を賜りました名古屋工業大学大学院物質工学専攻 橋本忍准教授に厚く御礼申し上げます。

実験遂行にあたり、親切丁寧なご指導とご助力を賜りました名古屋工業大学先進セラミックス研究センター 藤正督教授ならびに藤研究室の皆様、教員の先生方、荒木規元技術職員、日比野寿技術職員ならびに職員の皆様、岐阜県工業技術研究所（当時岐阜県セラミックス研究所）林亜希美博士に心から御礼申し上げます。

さらに本研究に専念させていただく貴重な機会と多大なる支援を賜りましたリンナイ株式会社開発本部 取締役 常務執行役員 近藤雄二本部長 同新技術開発部 執行役員 中島忠司部長に厚く御礼申し上げます。

最後に常に私を励まし続けてくれた妻の真弓、いつも笑顔で私に元気を与えてくれた我が子 那津芽と崇敦に感謝します。

2014年

片桐 成人