

千葉大学大学院 自然科学研究科

修士論文

気体－液体間の屈折率空白域を埋める
シリカエアロゲルの新製法の研究開発

2006年3月提出

理化学専攻

基礎物理学講座

田端 誠

概要

シリカエアロゲルはチェレンコフ輻射体として広く高エネルギー物理学実験に用いられている。チェレンコフ発光の有無は入射荷電粒子の速度と媒質の屈折率で決まるため、輻射体としてのエアロゲルの屈折率は、検出または識別する粒子とその運動量に応じて選択される。

従来、バルク状のエアロゲルとしては屈折率 1.005~1.08 の範囲で製作可能であった。現在、我々の研究グループでは、高エネルギー加速器研究機構で行われているBelle実験で用いている粒子識別装置のアップグレードに際し、エアロゲルの屈折率、透明度、形状などの最適化に取り組み、屈折率 1.05 付近で高い透明度を得られる製法を標準化しつつある。同時に我々は、従来不可能であった高屈折率および低屈折率のエアロゲルの製法開発に取り組んだ。本論文は、その新しい 2 つの製法を報告するものである。これらは、高屈折率のものを製作する際にゲル化が進行しないという問題、低屈折率のものを製作する際に収縮が避けられないという困難をそれぞれ原理的に解決する。現在のところ最大屈折率 1.265、最小密度 0.0088g/cm^3 (屈折率にして 1.0022) までのエアロゲルの試作に成功しており、製作可能な屈折率域をさらに広げられると思われる。液体と気体の間の任意の屈折率をもつエアロゲルを製作できることになり、原子核実験や γ 線検出器、宇宙塵捕集器への応用など、その用途が大きく広がることが期待される。

これまで高エネルギー実験に用いるシリカエアロゲルに関して多くの学位論文が発表され、その光学特性や、光検出器のプロトタイプにインストールしての性能評価が論じられてきたが、本論文はシリカエアロゲルの製作方法に焦点を当てたものである。

目次

1. 緒論	1
1.1. シリカエアロゲル	1
1.2. シリカエアロゲルの用途	2
1.2.1. チェレンコフカウンターの輻射体	2
1.2.2. 宇宙塵捕集材	3
1.3. 従来のシリカエアロゲル開発状況	4
1.4. 新製法への糸口	5
2. 方法	6
2.1. シリカエアロゲルの製法	6
2.1.1. 標準製法	6
2.1.1.1. 製作工程	7
2.1.1.2. 溶媒	11
2.1.1.3. 多層構造	11
2.1.2. ピンホール乾燥法	13
2.1.3. フレーム構造法	15
2.2. シリカエアロゲルの品質評価	18
2.2.1. 屈折率の測定	18
2.2.2. 透明度の測定	19
3. 結果と考察	21
3.1. ピンホール乾燥法による高屈折率シリカエアロゲルの試作	21
3.1.1. 試作概要	21
3.1.2. 屈折率と透過長	23
3.1.3. 収縮とアルコゲルの外観	25
3.1.3.1. 収縮の一様性	25

3.1.3.2. 疎水化とクラック	26
3.1.4. 屈折率と密度	28
3.1.5. 収縮率と屈折率	29
3.2. フレーム構造法による低屈折率シリカエアロゲルの試作	31
4. 結論	33
4.1. 本研究開発のまとめ	33
4.2. 応用と今後の展望	34
参考文献	35
謝辞	36

図表目次

図 1	シリカエアロゲルの構造.....	1
図 2	チェレンコフ輻射.....	2
図 3	疎水化反応.....	7
図 4	メニスカス.....	8
図 5	物質の相図.....	9
図 6	エタノールオートクレーブ.....	10
図 7	二酸化炭素オートクレーブ.....	11
図 8	多層一体型エアロゲル.....	12
図 9	ピンホール乾燥の概念図.....	13
図 10	ピンホール容器と収縮アルコゲル.....	14
図 11	超臨界乾燥による収縮.....	15
図 12	ガラスケースと2層構造.....	16
図 13	フレーム構造法.....	17
図 14	フレーム構造のアルコゲル.....	17
図 15	ブラウンホーファー法.....	18
図 16	分光光度計.....	19
図 17	分光光度計の暗箱内のエアロゲル配置.....	20
図 18	ピンホール乾燥法により製作したエアロゲルの屈折率と透過長の関係.....	23
図 19	ピンホール乾燥法によるエアロゲル.....	24
図 20	アルコゲルの非一様収縮.....	25
図 21	小片に砕いた収縮エアロゲル.....	26
図 22	液体エタノールによる収縮アルコゲルの分解.....	27
図 23	ピンホール乾燥法によるエアロゲルの密度と屈折率の関係.....	28
図 24	長さの収縮度合いと屈折率の関係.....	30
図 25	フレーム構造法による低屈折率エアロゲル.....	32
図 26	2層構造の低屈折率エアロゲル.....	32
表 1	物質の臨界点.....	9
表 2	収縮させたエアロゲルの密度一様性.....	26

1. 緒論

本章ではシリカエアロゲルについて、その特徴と用途、従来の開発状況を概観する。それらを踏まえ、本論文で報告する新しい製法の導入について述べる。

1.1. シリカエアロゲル

一般にエアロゲル(エアロジェル)とは、ゲル状の物質を乾燥することで作られる多孔性の固体であり、その体積の大部分が空気で占められている。そのうち、シリカ(SiO_2)を主成分とするものはシリカエアロゲルと呼ばれ、固体としては極めて低屈折率、低密度であるとともに無色透明である。エアロゲルとしてはこの他にもカーボンエアロゲルなどがある。

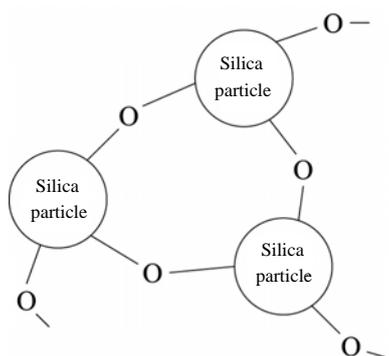


図 1 シリカエアロゲルの構造

シリカが 3 次元ネットワークを形成し、内部に多量の空気を含む。

シリカ粒子で構成されるシリカエアロゲルは、次のような特異な構造をしていると考えられている。まず、 SiO_2 分子が直径 1nm程度の無孔性粒子を形成し、その密度は通常のガラスと同程度の $\sim 2\text{g/cm}^3$ である。これらの粒子が互いに鎖状に結合して絡み合い、2~50nm程度の多孔構造を形成する(図 1)。この構造によりシリカエアロゲルは内部に多量の空気を含み、密度(かさ密度)が標準製法の範囲では $0.02\sim 0.32\text{ g/cm}^3$ となる。

シリカエアロゲルはまず、分散媒として空気ではなくアルコールを含んだ状態で製作され、これをシリカアルコールと呼ぶ。アルコールは原料薬品を調合するときに用いる溶媒である。この内部のアルコールを超臨界乾燥という方法で抽出した段階でシリカエアロゲルとなる。

シリカエアロゲルの屈折率 n と密度 ρ の関係は、(1)式で表される。

$$n = 1 + \alpha \rho \quad (\alpha \sim 0.25) \quad (1)$$

係数 α は物質の組成で決まり、シリカエアロゲルはガラスと同じくおよそ 0.25 である。しかし実際

の製作では、シリカ組成に対して疎水化を施すので幾分大きな値になる。これらの屈折率と密度、さらに透明度が、シリカエアロゲルを科学的な目的で使用する際の重要な物理量である。

以降、単に「エアロゲル」と表記した場合、「シリカエアロゲル」を指すものとする。アルコゲルについても同様である。

1.2. シリカエアロゲルの用途

1.2.1. チェレンコフカウンターの輻射体

シリカエアロゲルは以前から、高エネルギー素粒子実験でチェレンコフカウンターの輻射体として広く用いられている。荷電粒子が屈折率 n の物質をその物質中での光速 c/n よりも速い速度 $\beta (=v/c)$ で通過すると、チェレンコフ光が放射される。このチェレンコフ光を光検出器で電気信号に変換して読み出す装置がチェレンコフカウンターである。同じ運動量でも質量の大きな粒子は速度 β が小さく、 $\beta < 1/n$ 以下では、チェレンコフ光は放射されない。輻射体の屈折率を選択し、チェレンコフ光が放射されるかどうかで粒子の種類を識別するチェレンコフカウンターを閾値型と呼ぶ。

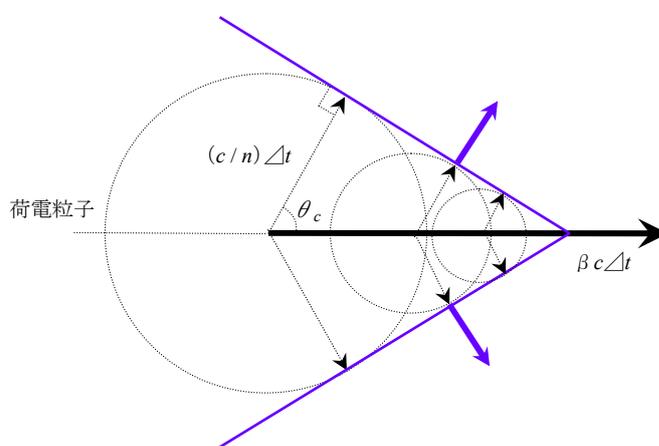


図 2 チェレンコフ輻射

チェレンコフ光は粒子の進行方向に対して

$$\cos \theta_c = 1/n\beta$$

の向きに放射される。 n は媒質の屈折率、 $\beta = v/c$ は粒子の速度。

チェレンコフ光は粒子の進行方向に対し、 $\theta_c = \arccos(1/n\beta)$ の角度に円錐状に放射される(図 2)。チェレンコフ角 θ_c の前後一定幅 $\pm \delta\theta$ に放射されたチェレンコフ光のみが光検出器に集められるように設計されたチェレンコフカウンターは分離型と呼ばれる。

近年はチェレンコフ光 1 個、1 個を捕らえてチェレンコフ角を求める方法もとられている。運動量を決めると、チェレンコフ光は粒子の種類ごとに異なる一定角度に放射されるので、光検出器上に粒子の種類に応じた半径のリングを形成する。このようにチェレンコフ角 θ_c の違いで粒子を識別するチェレンコフカウンターをリングイメージ型と呼ぶ。

チェレンコフカウンターの輻射体としては、液体の水(屈折率 1.33)や気体の二酸化炭素¹⁾などが用いられるが、気体と液体の屈折率の間には空白域がある。それを埋める有用な物質がシリカエアロゲルである²⁾。シリカエアロゲルは、気体と液体の中間の屈折率をもつ透明な物質であるとともに、取り扱いやすい固体であり、圧縮気体のような危険性もないため輻射体に適している。

例として、高エネルギー加速器研究機構(KEK)で 1999 年から行われている Belle 実験における粒子識別装置であるエアロゲルチェレンコフカウンター(Aerogel Cherenkov Counter : ACC)が挙げられる。Belle ACC は、屈折率 1.01~1.03 程度のエアロゲルを輻射体とし、1~3.5 GeV/c の運動量領域で π 中間子と K 中間子を識別する閾値型チェレンコフカウンターである [1]。

1.2.2. 宇宙塵捕集材

透明で、固体としては異様に密度が低いという特徴を利用して、シリカエアロゲルは宇宙塵の捕集材としても用いられている[2]。宇宙塵とは、太陽系内小天体や星間塵を起源とするメテオロイド、および地球周回軌道周辺の人工的なスペースデブリを指し、ともに固体微粒子である。実際に、エアロゲルで構成された捕集器を国際宇宙ステーションに搭載し、地球周回軌道上の宇宙塵の採取が行われている。最近ではアメリカ航空宇宙局(NASA)の探査機が彗星のテイルダストの採取に成功している。

典型的な大きさが 100 ~ 数十 μm で、速度 10 km/s を超える地球周回軌道上の宇宙塵を非破壊捕集する材料としては、スポンジのような低密度構造をもち、真空中でも安定な固体であるエアロゲルが大変適している。さらに、透明であるので捕獲した微粒子の確認も容易である。

メテオロイドの捕集・分析やスペースダストの地球周回軌道上での分布を調査することにより、

¹⁾ 気体は加圧・減圧することにより、屈折率を変えることができる。例えば二酸化炭素の場合、20atmで屈折率 1.009、0.00002atmで屈折率 1.000000009 である。

²⁾ 現在製作可能なシリカエアロゲルが、気体と液体の屈折率の間の空白域を完全に埋めているわけではない。空白域を完全に埋めることを目指した取り組みを本論文で報告する。

太陽系の起源と進化に関する研究、および今後も増加すると考えられる宇宙機への宇宙塵衝突に対する安全性の評価への貢献が期待されている。特にメテオロイドの鉱物学的情報を得るためには、捕獲時に衝突による熱変性を受けないようにできるだけ低密度のエアロゲルが必要であり、 0.01g/cm^3 を下回る密度のものが望まれている。

1.3. 従来のシリカエアロゲル開発状況

従来、日本における科学的用途のシリカエアロゲル製作では、Belle ACC の建設時に導入された KEK 法が標準的な製法となっている(2.1.1.1. 製作工程 参照)[3]-[5]。KEK 法は、1.01~1.03 という低屈折率で透明度の高いエアロゲルの大量生産を目的に、KEK と松下電工(株)により共同開発された(1994年)。KEK 法で製作可能な屈折率の範囲はおよそ 1.01~1.08 であり、1.02~1.03 付近で最も高い透明度が得られる。Belle ACC をアップグレードするために現在開発が行われているエアロゲル・リングイメージチェレンコフカウンター(Ring Image Cherenkov counter : RICH)用のエアロゲル製作では、薬品の調合段階に新しい溶媒が導入され、1.05 を中心とする高屈折率領域で透明度の飛躍的向上を実現している(2.1.1.2. 溶媒 参照)。

一般に、調合の段階で溶媒に比してシリカ分の濃度を大きくすれば、高い屈折率のエアロゲルを得ることができる。しかし、屈折率 1.08 付近を境に調合液が白濁してゲル化そのものが進行せず、それ以上高い屈折率のエアロゲルを得ることができない。薄膜状のエアロゲルであれば、屈折率 1.08 以上でも製作できることが知られているが、光学素子として使用できるバルク状のものに関しては、およそ 1.08 が KEK 法で製作可能な屈折率の上限である。

一方、低屈折率エアロゲルに関しては、溶媒を抽出する前のアルコゲルの段階までに限れば、1.001 程度の屈折率を目指したものでも製作が可能である。しかしながら、最終工程である超臨界乾燥処理で印加する高温により、低密度ゆえに疎なゲル構造が収縮してしまい、結果として得られる屈折率は 1.01 程度までになってしまう。この無用な収縮を軽減すべく、KEKで行われたPS E248 実験に際して考案されたのが、エアロゲルを成型する型としてガラスケースを用いる方法である[6]。エアロゲルと同じ組成の型を全工程にわたって使用することで、およそ 1.005 の屈折率をもつエアロゲルが製作可能となった³⁾。

³⁾ 屈折率 1.005 は、密度 0.02g/cm^3 に相当する。理想的な宇宙塵捕集のためには、さらに低密度のものが必要である。

1.4. 新製法への糸口

シリカエアロゲルは屈折率を調節して製作できる固体であるが、薬品を調合してからゲル化が進行するまでは液体であるので、型(ケース)を選ぶことでその形状をも様々に成型可能である⁴⁾。Belle エアロゲルRICHでは、屈折率の異なるエアロゲルを複数並べ、発生したチェレンコフ光をレンズに通したかのように光検出器上に集光させる方式が検討されている[7]。輻射体である複数層のエアロゲルを一体とすべく、同一の型に異なる屈折率の調合液を順次ゲル化させ、複数層が化学的に結合したエアロゲルブロックが開発されている(2.1.1.3. 多層構造 参照)。

多層構造をもったエアロゲルの製法はもともと、従来不可能であった低屈折率のエアロゲルを目指したものであった⁵⁾。ガラスケースが収縮を軽減させたように、上層より屈折率が高い下層と化学的に結合した上層のエアロゲルは、水平方向の収縮がほとんど抑制されることが確かめられている。仮に下面だけでなく、側面についても屈折率のより高いアルコゲルで囲むことができるならば、言い換えれば、アルコゲル製の型の内部に低屈折率アルコゲルを成型できるならば、水平方向だけでなく垂直方向に対しても収縮を回避した低屈折率エアロゲルが製作可能なはずである。これを実現するためには、アルコゲルを調合時に箱状に成型するテクニックが必要となる。

低屈折率を得るために収縮を抑制するのは逆に、ゲル化が進行しないような高屈折率のエアロゲルを製作するには、既存の製作可能な屈折率のアルコゲルを意図的に収縮させることが有効な手段であると考えられる。アルコゲル中の溶媒が揮発すればゲル体は収縮するが、自然乾燥ではゲル構造が崩壊してしまう。ゲル構造を維持したまま非常にゆっくりとアルコゲルを乾燥収縮させるために、微小な穴を開けた半密閉容器にアルコゲルを封入する方法を採れば、実用に耐える品質の高屈折率エアロゲルを製作できると思われる。

⁴⁾ 通常はポリスチレン製のケースで直方体状にし、角を用いて屈折率を測定する。製作経験のある大きさは垂直方向の厚さ 1~3cm、水平面の面積 20~250cm²である。

⁵⁾ 当研究室の河合らによる。

2. 方法

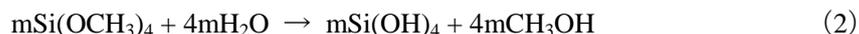
本章は2つの節から成る。第1節では、本論文の核心であるシリカエアロゲルの2つの新製法を提示する。それらは標準的な製法に新たな工程を加えることで、従来不可能であった1.08を上回る屈折率、および1.005を下回る屈折率をもつエアロゲルの製作を可能とするものである。新製法を理解するために現在の標準的な製法を整理し、その上で新たな工程について詳述する。

第2節では、製作したエアロゲルの評価法を述べる。測定する主な項目は屈折率および透明度であり、これらはエアロゲルの品質に対する最初の評価となる。

2.1. シリカエアロゲルの製法

2.1.1. 標準製法

シリカエアロゲルの主原料はテトラメキシシラン ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$) と蒸留水であり、アンモニアを触媒としてアルコール溶媒中で混合すると、加水分解して水酸化ケイ素 ($\text{Si}(\text{OH})_4$) を得る((2)式)。



同時に(3)式の縮重合反応が進行(ゾル生成)し、次第に粘度が大きくなってゲル化する。



我々がエアロゲルの標準製法としているKEK法(KEK・松下電工(株)共同開発)の第一の特徴は、テトラメキシシランが平均して3個縮合したメチルシリケート51(MS51)と呼ばれる薬品を用いることである。MS51はシリカ分(SiO_2)として51重量%相当分を含有する無色透明の液体である。このMS51を用いることにより、KEK法以前の製法に比べて調合工程が簡素化されている。

KEK法の第2の特徴は疎水化処理である。疎水化をしていないエアロゲルはOH基をもち親水性で吸湿性に富むため、空気中の水分を容易に吸収する。その結果エアロゲルは変色し、透明度が低下してしまう。そこで疎水化剤としてヘキサメチルジシラザンを使用し、アルコゲルのOH基中のHを疎水性の $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 基(トリメチルシリル基:TMS)に置換する(図3)。この疎水化処理により、エアロゲルの屈折率が若干大きくなるとともに、エアロゲルの組成が変わるため

(1)式における密度の係数 α も 0.25 より少し大きくなる。親水基の数はゲル構造に依存しているので、反応する疎水化剤の量もそれに準ずる。

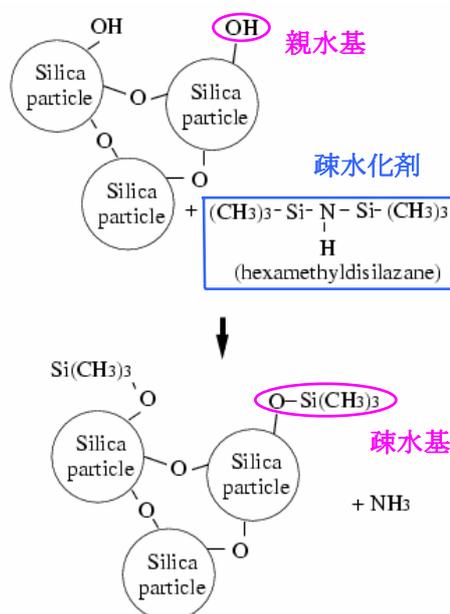


図 3 疎水化反応

疎水化剤(ヘキサメチルジシラザン)を用いて、エアロゲルの親水基を疎水基に置換する。これで吸湿による透明度の悪化を予防できる。

2.1.1.1. 製作工程

KEK 法の具体的な製作工程は以下のようになる。全工程で約 25 日間かかる。

1. 調合

予め決定した調合比に従って薬品を 2 つの容器に取り分ける。片方の容器には MS51、溶媒(半量)を量り取って A 液とし、もう片方の容器には蒸留水、溶媒(半量)、アンモニア水を量り取って B 液とする。B 液を A 液に注ぎ込み、30 秒~1 分間攪拌する。混合液を製作したい形状の型(ポリスチレン製)に流し込み、気泡をすばやく取り除く。型に蓋をしてゲル化が進行するのを待ち、表面が固まったら乾燥を防ぐために溶媒として使用した薬品を表面に静かに張る。

各薬品の調合比はエアロゲルの屈折率を決定するばかりでなく、温度などとともにゲル化速度に寄与し、エアロゲルの透明度を左右する。ゲル化が速いほどゲル構造が細かく透明なエアロゲルになることが知られているが、型での成型操作を考慮して混合から数分で固化するように触媒であるアンモニア水の量を調節する。

2. 熟成 (1 週間)

ゲル構造を強固にするため、蓋をした型のまま熟成させる。この工程は乾燥を防ぐため、底にエタノールを張って蒸気で満たした保存缶(密閉缶)で行う。

3. 洗浄1 (3 日間)

型の蓋を取り、保存缶をエタノールで満たしてアルコゲルを型のままエタノールに沈める。これはゲル化反応後の不要なアンモニアや水を取り除くためである。

4. 疎水化 (3 日間)

保存缶のエタノール中でアルコゲルを型から外し、パンチングメタル皿(多数の穴を開けたステンレス容器)に載せる。エタノール 9 の体積に比して 1 の疎水化剤を保存缶に注いで混ぜる。

5. 洗浄 2 (3 日間×3 回)

疎水化反応で生成されたアンモニアを除去するため、アルコゲルを新しいエタノールに沈める。疎水化後 3 日ごとに 3 回エタノールを交換する(洗浄 2-1, 2, 3)。

6. 超臨界乾燥 (2~3 日間)

アルコゲルを自然乾燥すると、溶媒が蒸発するときにアルコゲルの毛細管状の細孔中にメニスカスが生じ、その収縮方向に表面張力が働く(図 4)。さらに乾燥が進むとメニスカスがアルコゲル内部に入り込み、大きくなった表面張力でひび割れ(クラック)を起こしてしまう。

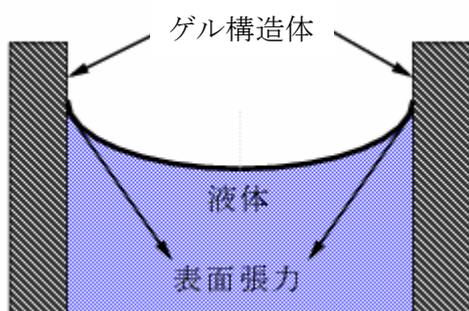


図 4 メニスカス

液面が描く曲線をメニスカスという。自然乾燥が進むとゲル構造が失われてしまう。

アルコゲルの形状と構造を保ったまま溶媒を抽出するには、超臨界乾燥を行う。図 5 に示すように、物質の温度と圧力が臨界点を超え、液相と気相の境界がなくなった状態が超臨界流体である。表 1 にいくつかの物質の臨界点データを示す。

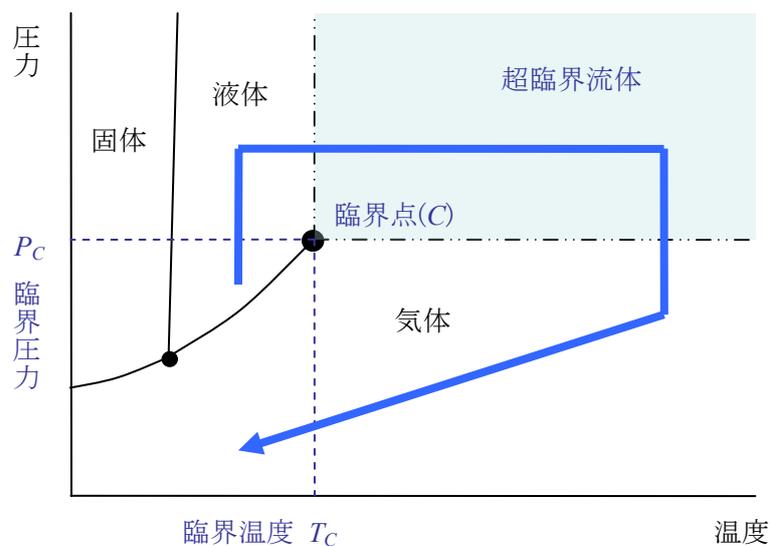


図 5 物質の相図

アルコゲルの溶媒の相を矢印の経路で変化させて超臨界乾燥を行う。

	臨界温度 [°C]	臨界圧力 [atm]	臨界密度 [g/cm ³]
エタノール	243.1	63.1	0.275
メタノール	239.43	79.9	0.272
二酸化炭素	31.1	73.0	0.46
水	374.1	218.5	0.324
アンモニア	132.4	112.0	0.234
窒素	-147.1	33.5	0.3110

表 1 物質の臨界点

シリカエアロゲル製作に関連する物質について、臨界点における温度・圧力・密度を示した。

超臨界流体は、液体のような密度でありながら気体のような粘度をもち、拡散係数は液体と気体の中間である。圧力を上げても液体にならず、メニスカスも生じない。この状態でアルコゲルから溶媒を抽出すれば unnecessary 表面張力が働かないため、形状と構造を保ってエアロゲルを得ることができる。

我々の研究室は超臨界乾燥を行う 2 種類の装置(オートクレーブ)を所有している。一方のエタノールオートクレーブ(図 6)は、溶媒であるエタノールをそのまま超臨界流体にして抽出するものであるが、表 1 から分かるように可燃性のエタノールに高温・高圧を印加する必要がある。通常は、まず溶媒を臨界温度が比較的低い二酸化炭素に置換し、その後で二酸化炭素を超臨界状態にする二酸化炭素オートクレーブ(図 7)を使用する。こうしてアルコゲル中の溶媒を抽出後、常温・常圧に戻せば空气中で安定なエアロゲルが完成する。



図 6 エタノールオートクレーブ

エタノールを超臨界流体(臨界温度 243.1℃、臨界圧力 6.31MPa)にし、アルコゲルから抽出する。現在は二酸化炭素オートクレーブを用いることがほとんどであるが、1.01 を下回る低屈折率エアロゲルを製作する場合は、エタノールの二酸化炭素への置換が容易でないためエタノールオートクレーブを用いている。内容積 30ℓ。



図 7 二酸化炭素オートクレーブ

オートクレーブ内でアルコゲル中のエタノールを液化炭酸に置換後、二酸化炭素を超臨界流体(臨界温度 31.1℃、臨界圧力 7.30MPa)にし、アルコゲルから抽出する。内容積 7.6ℓ。

2.1.1.2. 溶媒

製作するエアロゲルの屈折率に応じて、溶媒として使用する薬品を変えると高い透明度が得られることが経験的に知られている。通常およそ 1.02 の屈折率までにはエタノールを、それ以上の屈折率にはメタノールを用いる。これに加え 1.05 前後の比較的高い屈折率において高い透明度を得るために、新しい溶媒N,N-ジメチルホルムアミド(N,N-Dimethylformamide : DMF) $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ がBelle エアロゲルRICHの開発に際して導入された[8]。このDMFとメタノールを目的の屈折率に適した比で併用することで、メタノールのみを用いていた従来のものより格段に透明度の高いエアロゲルが製作できるようになっている。

2.1.1.3. 多層構造

多層構造をもったエアロゲルの概念は、極低屈折率エアロゲルの開発を目指して初めて導入されたものであるが、現在ではチェレンコフカウンターの多層型輻射体に応用されている。先に述べた Belle エアロゲル RICH では、放射されたチェレンコフ光を光検出器に集光させるため、異なる屈折率のエアロゲルブロックを複数重ねて使用する。それぞれ独立に製作したエア

ロゲルを並べてもよいが、取り扱い上の利便性と境界面が輻射体の光学的性能に与える影響を考慮し、製作の段階で複数のエアロゲルを化学的に結合させた一体型の多層構造エアロゲルが開発されている(図8)[9]。その方法の1つは次のようなものである。まず、深めの型に屈折率が高い方の調合液をゲル化させる。表面が固化したら、その上に直接、屈折率が低い方の第2の調合液を注いでゲル化させる。こうすることで2つの層は混ざることなく、境界面は自然と化学的に結合し、その後の工程は2層を一体として扱える。同様に3層以上も可能である。この方法で注意すべきことは、隣接する層の屈折率が大きく離れていると、超臨界乾燥時の収縮率の差により境界面が剥離することである。例えば、屈折率1.050と1.045の一体化では問題ないが、屈折率差がそれより大きくなるにつれて剥離傾向が強くなることがわかっている。



図 8 多層一体型エアロゲル

屈折率の異なる3つの層が化学的に結合して一体のエアロゲルブロックになっている。通常、屈折率の高い(密度の大きい)層を下層として調合する。

現在は、層構造を形成するもう1つの手段として、独立に調合して製作したアルコゲルを超臨界乾燥処理の前に接着する方法が試されている。この方法により、屈折率差の大きいエアロゲルの一体化や境界面の光学的性能の改善が期待されている。

2.1.2. ピンホール乾燥法

KEK 法の特徴は主原料として MS51 を用いることであると既に述べた。これを溶媒中で蒸留水と反応させるのであるから、MS51 は溶媒で‘薄められる’ことになる。薬品の調合時にシリカ濃度を調節することにより、仕上がりの屈折率を制御できるという点からシリカエアロゲルは有用な固体物質なのである。

調合液はその体積を維持してゲル化し、その後の工程で若干の収縮が見られるものの、完成するエアロゲルは当初の体積をほぼ保つ。MS51 の密度が 1.18g/cm^3 (@ 25°C) で、そのうち 51% のシリカ分のみの重量を考えると、その密度は 0.60g/cm^3 となって屈折率 1.15 に相当する。したがって MS51 を用いる通常の製法では、屈折率 1.15 以上のエアロゲルを望むことはできない。実際には、安定して製作できるのは屈折率 1.08 前後までである。これより大きな屈折率を目指して調合しても、溶媒の量が不足して MS51 と蒸留水が十分に混ざり合わず、調合液が白濁するだけでゲル化が進行しない。

調合の段階で 1.08 を超える高屈折率を狙うことはできないが、製作したエアロゲルを何らかの方法で収縮させ、密度を増大させることができれば高い屈折率を得られるはずである。その方法の 1 つとして、 900°C 以上で焼きなましを施すとよいことが知られている。しかしながら、この方法で熱収縮させたエアロゲルには密度むらが生じ、その透明度は著しく低下する。

上記の困難を克服し、光学的性能の低下を抑えた高屈折率エアロゲルの新しい製法が松下電工(株)により開発された⁶⁾。新製法では、ピンホールを設けた容器にアルコゲルを封入し、室温において極めてゆっくりとアルコゲル中の溶媒を揮発させることにより、アルコゲルを収縮させる。ピンホールの効果により、封入容器内は溶媒の蒸気で適度に満たされるため、クラックを生じさせることなく長期間の据え置きが可能となっている(図 9)。

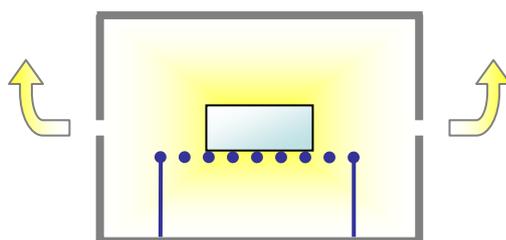


図 9 ピンホール乾燥の概念図

容器内の溶媒蒸気はピンホールを通過して外気に拡散するため、アルコゲル中の溶媒が蒸発し、アルコゲルは収縮する。しかしながら容器内は溶媒蒸気がほぼ飽和状態にあるため、収縮は穏やかに進行し、ゲル構造は保たれる。

⁶⁾ 松下電工(株)によりピンホール乾燥の概念と、体積 20ml のアルコゲルを収縮させた試作結果が報告されている。我々は一回り大きな体積 80ml のアルコゲルを用いて、ピンホール乾燥に適した環境条件・手順を模索しながら試作を行った。

通常の KEK 法では、調合後のアルコゲルをエタノール蒸気中で熟成させたのち、型ごとエタノールに沈めて水やアンモニアをアルコゲル中から除去する(洗浄 1)。新製法では、この熟成と洗浄 1 の間に以下に示す新たな工程を挿入する。

- ① 熟成後のアルコゲルをエタノール中で型からはずす。
- ② アルコゲルをエタノール中で網台に載せ、微小な間隙(ピンホール)を設けた半密閉容器(ピンホール容器)にエタノールから出して網台ごと封入する(図 10)。
- ③ アルコゲルが必要な大きさまで収縮したら(2週間～2ヶ月)、ピンホール容器ごとエタノール蒸気にさらす。
- ④ ピンホール容器がエタノール蒸気で十分に満たされたら、ピンホール容器ごとエタノールに沈める。アルコゲルをピンホール容器から取り出し、洗浄 1 を行う。

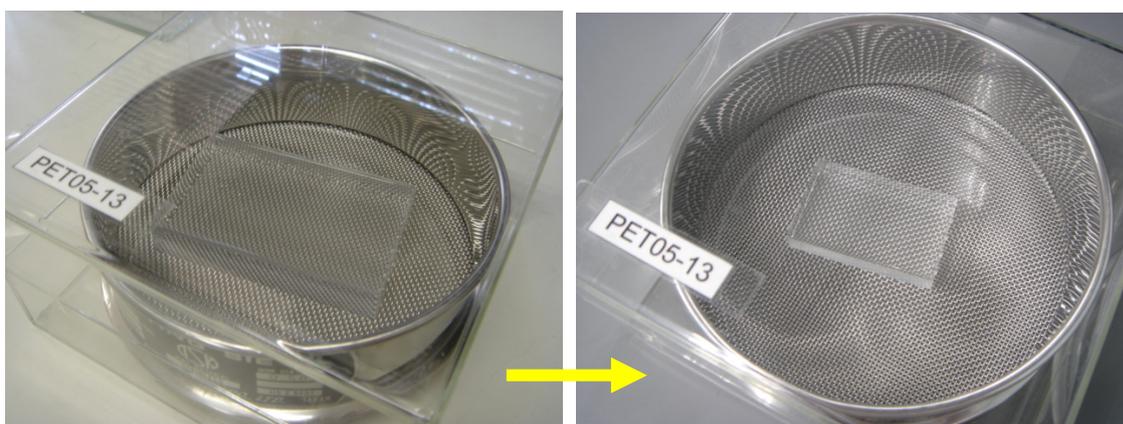


図 10 ピンホール容器と収縮アルコゲル

ピンホール容器の最新版。2 つのガラスケースを組み合わせ、側面の自然な隙間をピンホールとして利用している。アルコゲルを載せる台としては、“ふるい”を用いて、あらゆる方向から溶媒が揮発できるようにしてある。試作当初の容器に比べ、アルコゲルの変形、クラックが減っている。

大きさ 95mm×60mm×15mm のアルコゲル(左)が、およそ 3 週間後にクラックが発生することなく体積が 25%に収縮している(右)。

洗浄 1 以降は通常の KEK 法と同様である⁷⁾。本論文では上記の工程をピンホール乾燥法 (Pinhole Drying Method) と呼ぶことにする。網台と封入容器の仕様を適切に選択すれば、ア

⁷⁾ ただし、新製法では洗浄 1 の段階で既にアルコゲルは型から外されている。標準製法で型から外すのは、洗浄 1 終了後の疎水化直前である。

ルコゲルは均等に収縮し、調合時の透明度を大きく損なうことはないと期待される。

2.1.3. フレーム構造法

より低屈折率のシリカエアロゲルを製作するには、主原料である MS51 および蒸留水の、調合液に対する濃度を小さくする。実際、調合液全体に対するメチルシリケート 51 の濃度が 1% 程度の場合でも、ゆっくりとではあるがゲル化は進行する。中程度の屈折率(1.03~1.05)のエアロゲルの調合比と仕上がりの実測屈折率の関係から外挿すると、およそ 1.001 の屈折率のエアロゲルが得られるはずである。

しかしながら、通常の KEK 法で超臨界乾燥までの工程を施すと、最終的に得られるエアロゲルの屈折率は 1.01 程度までである。これは、低屈折率のアルコゲルはその低密度さゆえにシリカの構造が疎であり、超臨界乾燥時の高温で収縮が起こるためである。高屈折率エアロゲルの製作の場合とは逆に、アルコゲルの収縮は極低屈折率エアロゲル製作の障害となる。さらに、高温による収縮は、900℃以上での焼きなましと同様に密度むらと透明度の低下を引き起こすという弊害もある。

この屈折率の下限に対する打開策が、ガラスケースを利用した収縮の抑制である。エアロゲルと同じ組成であるガラス製の型を用い、さらにアルコゲル上にガラスプレートを載せて超臨界乾燥を行うと、アルコゲルとガラスの間に引力が働いて収縮が軽減する。この方法で 1.01 を下回る屈折率のエアロゲル製作が可能となる。ただし、結局は本来の収縮率の差によりガラスケースとアルコゲルが剥離してしまうので、この方法で得られる屈折率は 1.005 程度までとなっている(図 11)。



図 11 超臨界乾燥による収縮

ガラスケースとガラスプレートを用いてエタノール超臨界乾燥を施したエアロゲル。ガラスケースを使用しない場合より収縮が抑えられているが、やや小さくなってケース内で傾いている。もともとはケースと同じ大きさであった。

Belle エアロゲル RICH 開発における多層一体型のエアロゲル製作においても、隣接する層の屈折率の差、すなわち収縮率の差が大きすぎると、超臨界乾燥で層が剥離してしまうことがわかっている(2.1.1.3. 多層構造 参照)。逆に、ガラスケースと低屈折率アルコゲルの間に幾分屈折率の高い(超臨界乾燥でガラスケースから剥離しない)アルコゲルの層を挿入すれば、超臨界乾燥後もガラスケースと2つの層は剥離しないことが期待できる。これは低屈折率エアロゲルの収縮をほぼ完全に回避できることを意味する。実際にガラスケース内に上下2層の構成で製作した場合、低屈折率を目指した上層のエアロゲルは、水平方向の収縮がほとんど抑制されることが確かめられている(図 12)。



図 12 ガラスケースと2層構造

ガラスケースの底面の比較的透明な下層の上に、白く見える低屈折率の上層エアロゲルが堆積している。下層面と化学的に結合した上層も水平方向には収縮していないのがわかる。

当研究室の福嶋による(2004年)。

この2層構造による低屈折率エアロゲルの製法を発展させたものが、本論文で述べる2つめの新しい製法である。垂直方向の収縮をも防ぐために、箱状にアルコゲルを成型し、その中に低屈折率を目指したエアロゲルの調合液を注ぐ。基本的には多層一体型の成型工程と同様であるが、箱状の窪みの成形にはアルコゲルが癒着しにくいテフロンシートを用いる。図 13 に示すような極低屈折率エアロゲルの製法を、アルコゲルで枠を形成することからフレーム構造法(Frame Structure Method)と呼ぶことにする。図 14 は実際に製作したフレーム構造のアルコゲルである。

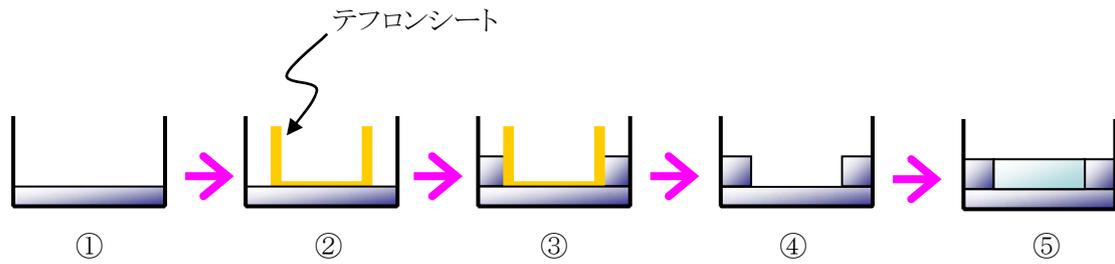


図 13 フレーム構造法

- ① 超臨界乾燥で収縮しないような屈折率のアルコゲルをガラスケースに成型し、下枠とする。
- ② 下枠がゲル化したら、箱型に加工したテフロンシートを載せる。
- ③ テフロンシートの周りに①と同様に横枠を成型する。
- ④ 横枠が適度にゲル化したら、丁寧にテフロンシートを外す。
- ⑤ 窪みに目的の低屈折率のアルコゲルを成型する。



図 14 フレーム構造のアルコゲル

ガラスケース内にフレーム構造を形成したアルコゲル。見やすくするため、背後に緑色の板を置いてある。内部に閉じ込められた低屈折率のアルコゲルは、フレームを形作るアルコゲルより透明度が低いので白く見える。

図 13 に示した工程の後、さらに上枠となるアルコゲルで蓋をしてある。

低屈折率のエアロゲルであるので溶媒にはエタノールを使用する(2.1.1.2. 溶媒 参照)。より強固なゲル構造と高い透明度をもったエアロゲルにするためには、洗浄 1 の工程をエタノールを交換しながら長く(2 週間程度)したり、熟成または洗浄 1 の工程を 30℃前後の温度に保つ

たりするとよい。さらに、この製法によるアルコゲルは現在のところ二酸化炭素による超臨界乾燥では成功しておらず⁸⁾、エタノール超臨界乾燥を用いる。

2.2. シリカエアロゲルの品質評価

2.2.1. 屈折率の測定

屈折率の測定にはレーザー・フラウンホーファー法を用いる。波長 405nmの紫色半導体レーザーが回転台上のエアロゲルの角を通過すると、スクリーン上のスポットがずれる(図 15)。スポットの変位が最小になるように回転台を回し、そのときのスポットの変位を x_{min} とする。エアロゲルとスクリーンとの距離を L とすれば⁹⁾、屈折率 n は(4)式で表される。エアロゲルの角は直角であるとしている。

$$n = \frac{\sin \frac{\theta + \pi}{2}}{\sin \frac{\pi}{2}}, \quad \theta = \tan^{-1} \frac{x_{min}}{L} \quad (4)$$

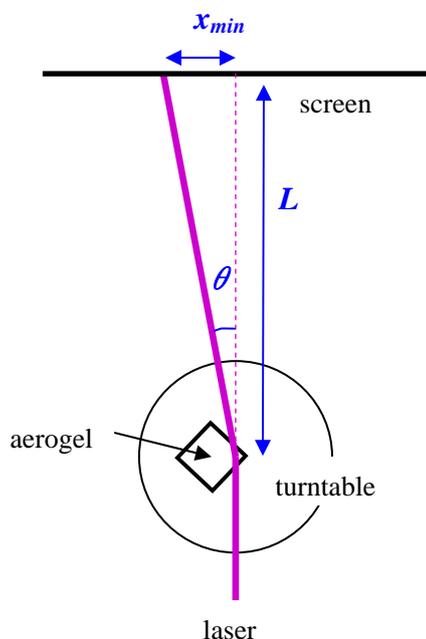


図 15 フラウンホーファー法

エアロゲルの角の状態が良好であれば、屈折率の測定誤差は±0.0003 程度である。

⁸⁾ アルコゲルがガラスケースとガラスプレートに囲まれているため、溶媒のエタノールが液化炭酸にうまく置換されないようである。もし二酸化炭素の比較的低い臨界温度で超臨界乾燥が可能となれば、そもそもの収縮の軽減が期待できるのであるが。

⁹⁾ 実際の測定では $L \sim 2$ m である。

2.2.2. 透明度の測定

エアロゲルの透明度の評価として、Belle エアロゲル RICH のエアロゲル開発で用いられている分光光度計(日立製 U-3210: 図 16)で光(波長 185~800nm)の透過率を測定する。エアロゲルごとに厚さが異なるので、波長 400nm での透過長 Λ を求めて評価している。ここで透過長 Λ は(5)式で定義する。 T はエアロゲルを通過した光の強度、 T_0 はエアロゲルを取り除いて測定した光の強度、 d はエアロゲルの厚さである。

$$\frac{T}{T_0} = \exp\left(-\frac{d}{\Lambda}\right) \quad (5)$$



図 16 分光光度計

(左) 日立製の分光光度計 U-3210 の外観。

(右) 暗箱内のエアロゲルの配置。エアロゲルを写真左側から右側に通過した光は積分球に入射し、光電子増倍管に導かれる(図 17)。

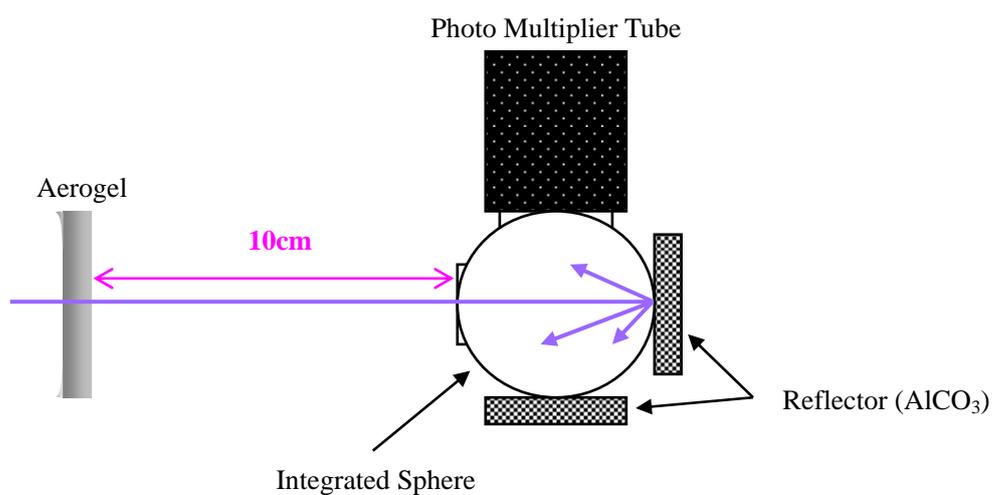


図 17 分光光度計の暗箱内のエアロゲル配置

積分球入り口とエアロゲルの距離は 10cm としている。光源はヨウ素タングステンランプ、重水素ランプである。

3. 結果と考察

第 2 章において導入されたピンホール乾燥法およびフレーム構造法に基づき、実際に高屈折率および低屈折率のシリカエアロゲルを試作した結果を本章で報告する¹⁰⁾。

3.1. ピンホール乾燥法による高屈折率シリカエアロゲルの試作

3.1.1. 試作概要

我々の研究室でエアロゲルの試作を行う際、一般に 1 回の調合で 3 つのアルコゲルを製作する。すなわち、同一の調合液を 3 つの型に注ぎ分ける。こうして調合液の体積を確保し、調合比のふらつきを軽減するとともに、同じ調合条件のサンプルを 3 つ得る。型のサイズは 95mm×60mm でポリスチレン製である。これに高さが 10mm になるまで調合液を注ぎ、アルコゲルの体積を 57ml とする。ピンホール乾燥法による試作を行う際にも同様の仕様でアルコゲルを製作した。ただし、収縮して体積が小さくなることを考慮し、調合体積をアルコゲル 1 つにつき 80ml に増量した。これにより厚さがおよそ 14mm になる。3 つのアルコゲルのうちの 1 つは、レファレンス用としてピンホール乾燥を施さずにエタノール中に保存しておいた。

試作の目的は次の 2 項目について調べることである。

- ① アルコゲルを収縮させ、1.08 以上の高い屈折率をもったエアロゲルを製作することは可能か。
- ② ピンホール乾燥法により製作したエアロゲルは、どの程度の透過長をもつのか。

本格的な試作に先立って、溶媒としてメタノールまたは DMF を用いたアルコゲルをそれぞれ製作し、簡易ピンホール容器にて予備試験を行った。その結果、DMF 溶媒を用いたものはうまく収縮しないことが判明した。DMF を用いたアルコゲルは、メタノールを用いたものと比較して乾燥に強いことが一因と思われる。以後の試作はメタノール溶媒を用いることにした。

初期屈折率 (initial ref. index) の目標をおよそ 1.03 から 1.06 として製作した。初期屈折率とは、ピンホール乾燥を施さずに通常の手順でエアロゲルを製作した場合に得られる予想屈折率である。1.03 はより高い屈折率は得にくいものの、メタノール溶媒を用いる限りで大きな透過

¹⁰⁾ 本章で報告するサンプルは製作手順の試行錯誤の過程で製作されたもので、製作条件が異なっているものも含む。第 2 章の製作手順は、試作と改善を繰り返した結果をもとに、現在採用している製作手順である。

長を得られる屈折率であること、1.06 はある程度の透過長を得られるとともに、もともと高屈折率であることが採用の理由である。

ピンホール乾燥処理したアルコゲルとレファレンスのアルコゲルは、同時に疎水化・洗浄・超臨界乾燥の各工程を行った。超臨界乾燥は、熱収縮の起こりにくい二酸化炭素オートクレーブにて行った。

3.1.2. 屈折率と透過長

図 18 にピンホール乾燥法により製作したエアロゲルの屈折率と透過長 (@ $\lambda = 400\text{nm}$) の測定結果を、同時に製作したレファレンスとともに示す。

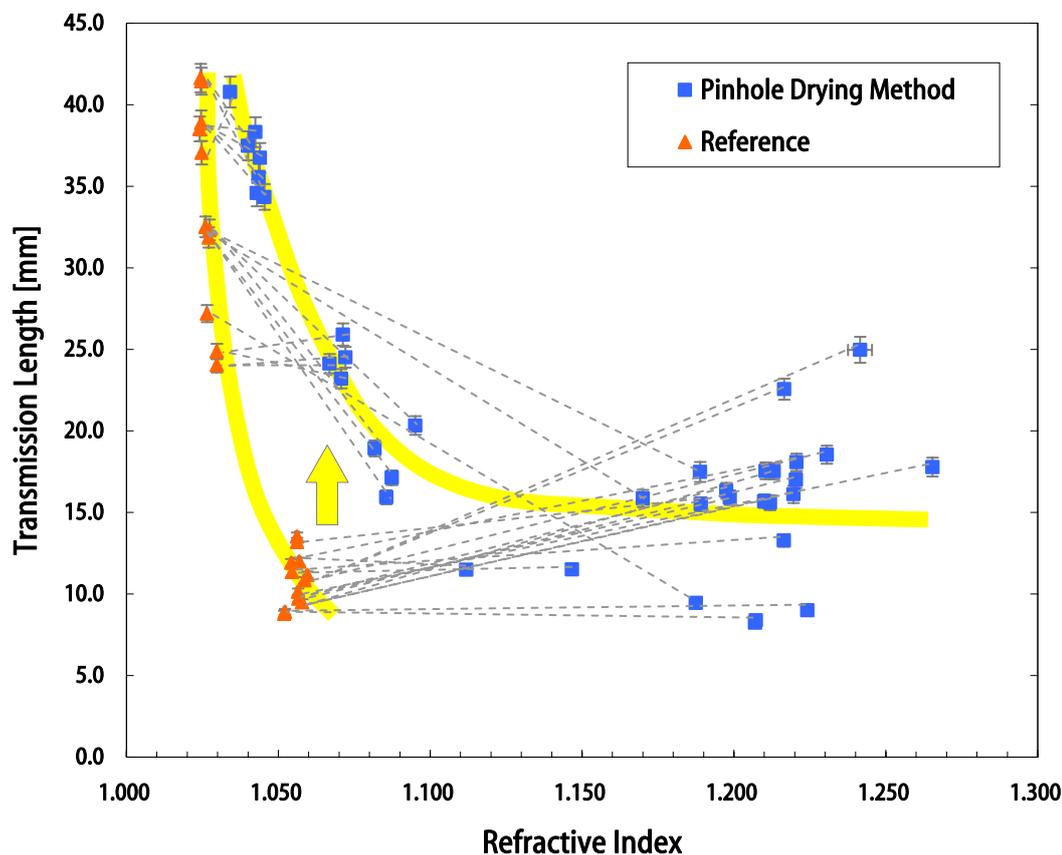


図 18 ピンホール乾燥法により製作したエアロゲルの屈折率と透過長の関係

2005年3月～10月に製作した61サンプル(うちレファレンス23サンプル)の屈折率と透過長のデータ。透過長は光源の波長400nmでの値である。

屈折率1.03付近のレファレンスは、メタノール溶媒使用としてはほぼ最大の透過長を得ている。一方、屈折率1.05付近では、最大20mm程度の透過長が期待できるが、今回の試作では実現できなかった。ただし、レファレンスは完全な標準製法ではなく、同時に調合したアルコゲルにピンホール乾燥を施している期間、通常より長くエタノール中に保管しておいたことに注意されたい。

図中の黄色の曲線はデータ点をフィットしたものではなく、およその傾向を示したものである。

収縮させなかったと仮定した場合の屈折率(初期屈折率)はレファレンスが表している、1.024~1.060である。それらを収縮させ、1.034~1.265という広い範囲の屈折率のエアロゲルを得た。図では、同時に調合したレファレンスと収縮させたエアロゲルを破線で結んである。収縮率は様々で、長さが45~85%程度になるまでピンホール乾燥を施している。

初期屈折率が1.03付近のアルコゲルは軟らかいため収縮の過程で変形や反りが起きやすく、体積変化が比較的小さい段階でピンホール乾燥を終了させた。一方、初期屈折率が1.05付近のサンプルは高屈折率を実現しているとともに、収縮前の透明度を維持している。

標準製法で製作可能な屈折率領域であっても、目的の屈折率を直接目指して調合を行うよりも、目的より小さな屈折率のアルコゲルをピンホール乾燥法により収縮させ、目的の屈折率を得る方が高い透明度のエアロゲルを製作できる傾向が見られる。

製作したサンプルのうち、クラックが全くなく状態の良いものを図19に示す。

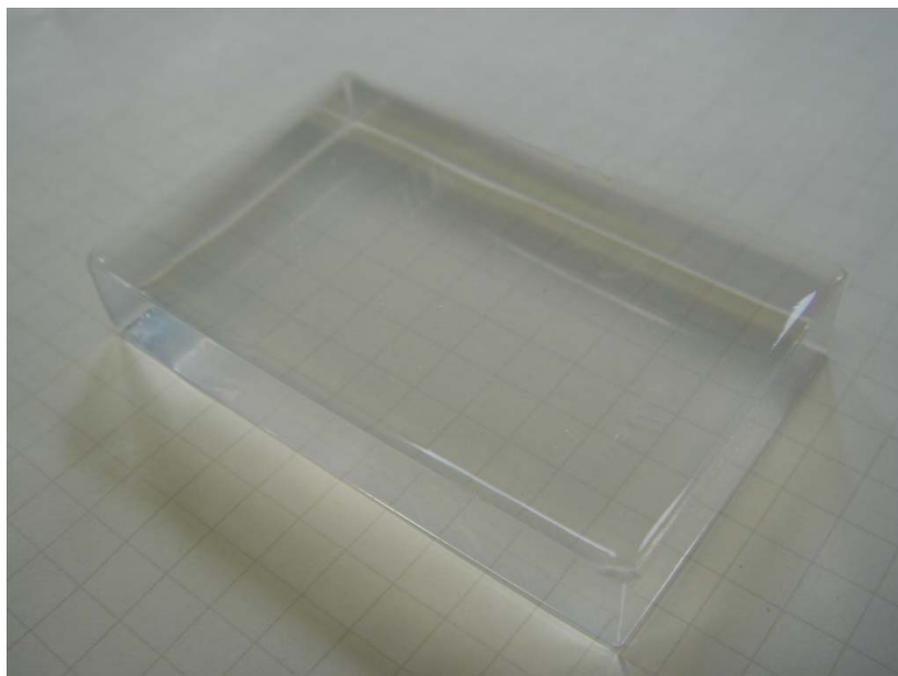


図 19 ピンホール乾燥法によるエアロゲル

初期屈折率(推定) : 1.057	大きさ : 57×36×9mm
測定屈折率 : 1.2206±0.0009	収縮 : 86ml → 18ml (21%)
透過長 : 18.1±0.5mm (@400nm)	ピンホール乾燥期間 : 3 週間

3.1.3. 収縮とアルコゲルの外観

ピンホール乾燥法が標準製法と最も異なる点は、製作途中のアルコゲルを空気中に暴露することである。通常、ゲル化後のアルコゲルは超臨界乾燥が済むまで常にエタノール中に保存し、洗浄工程でエタノールを交換する時もアルコゲルの表面が乾燥しないよう手早く作業する。さもなければアルコゲルの表面にクラックが発生し、品質低下ばかりでなくゲル体の崩壊の恐れがある。仮にクラックが視認できない程度のものであっても、超臨界乾燥時に発達することもある。ピンホール乾燥法はそもそも、クラックを生じさせることなくアルコゲルを収縮させる方法であるが、同時に常にクラック発生危険と隣り合わせの状態でもある。

3.1.3.1. 収縮の一様性

適切な条件下でピンホール乾燥を行うことにより、見かけ上、アルコゲルを変形なしで収縮させることができる。それではアルコゲルは、その体積全体が一様に収縮しているのだろうか。縁辺部だけが収縮して高密度になっている可能性も否定できない(図 20)。屈折率測定に用いるフ라운ホーファー法は、レーザー光をエアロゲルの4つの角に入射させるため、得られる屈折率は角周辺の値である。フ라운ホーファー法だけでは屈折率がエアロゲル全体にわたって一様かどうか評価できない。

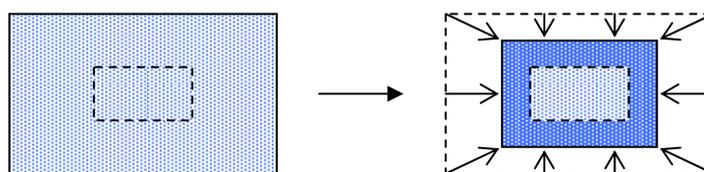


図 20 アルコゲルの非一様収縮

アルコゲルが形状を保って収縮しても、縁辺部だけが高密度になっている状態の概念図。

そこで、ピンホール乾燥法で収縮させたエアロゲルを小片に砕き(図 21)、それぞれを蒸留水に沈めて体積を測定し、密度を算出した(表 2)。



図 21 小片に砕いた収縮エアロゲル

ピンホール乾燥法で収縮させたエアロゲルを発生していたクラックに沿って割った写真。縁辺部にあたる A、B の部分と、中心部にあたる C、D の部分の密度を測定した。

		密度 [g/cm ³]	(相当する)屈折率	全形に対する小片の重量比
縁辺部	A	0.826 ±0.002	1.2064 (±0.0004)	12%
	B	0.827 ±0.002	1.2069 (±0.0004)	12%
中心部	C	0.827 ±0.002	1.2068 (±0.0006)	8%
	D	0.828 ±0.003	1.2069 (±0.0007)	6%

表 2 収縮させたエアロゲルの密度一様性

エアロゲルの縁辺部にあたる小片 A、B と、中心部にあたる C、D の密度の測定値。A~D は図 21 と対応している。屈折率は実測値ではなく、式(1)を用いて密度の値から計算したものである。

密度の測定値には危惧されたような密度むらは見られない。局所的ではなく、ほぼ一様に収縮が起こっていると考えてよいだろう。このエアロゲル試料のフラウンホーファー法で測定した屈折率は 1.2131 ± 0.0009 である。表 2 の屈折率と異なるが、これは屈折率を見積もる式(1)で密度の係数を 0.25 としたためで、実際には 0.25 からずれている(3.1.4. 屈折率と密度 参照)。精度の高い電子天秤を使用したため、フラウンホーファー法による測定よりも幾分測定(系統)誤差が小さくなっている。また、同試料全形の辺の長さ重量を測り、密度を見積もった結果は $0.793 \pm 0.021 \text{g/cm}^3$ であった。

3.1.3.2. 疎水化とクラック

ピンホール乾燥法により収縮させたアルコゲルは、標準製法で言い換えれば熟成が終わった段階に等しい。超臨界乾燥を施す前に、疎水化処理を行う必要がある。その準備として、ア

ルコゲルをエタノール中に浸ける洗浄 1 工程に移行する。ピンホール容器を開封すると、まもなくアルコゲルの乾燥が始まってクラックが発生してしまうので、すぐにエタノールに浸ける。ところが、急激な乾燥によりクラックが発生するのと同様、急激なエタノールの浸透によってもアルコゲルにクラックが発生してしまう(図 22)。収縮して高密度になったものほど顕著で、場合によってはエタノール中でアルコゲルが破裂するほどに激しい。

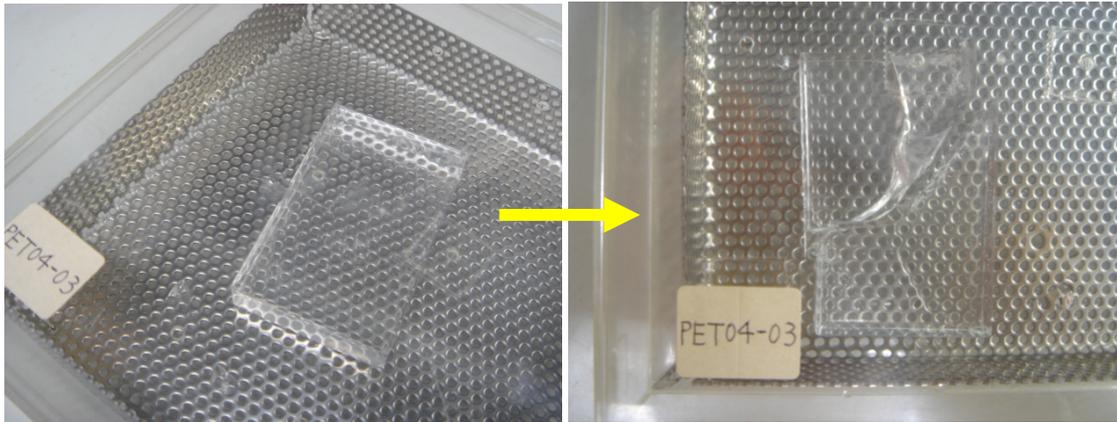


図 22 液体エタノールによる収縮アルコゲルの分解

(左) ピンホール乾燥容器内で収縮したアルコゲル。クラックはない。

(右) ピンホール容器内に少量のエタノールを注入した様子。エタノールに触れたアルコゲルは分解している。

これはピンホール乾燥法の考え方を逆利用することで容易に解決できた。すなわち、アルコゲル周囲のエタノール蒸気の濃度を徐々に高くし、最終的には液体エタノールに浸ける。アルコゲルを徐々にエタノールになじませるために、1 日の自然な気温変化を利用すると良い。日中に上昇した気温下でピンホール容器内に飽和したエタノール蒸気は、夜間の気温低下でアルコゲル表面に液体となって付着する。これを 2, 3 回繰り返せば、エタノールに浸けることができるようになる。ただし、この手順でクラックを完全に防げるわけではない。例えば 13 のサンプルのうち 1 つに新たなクラックが発生した。

さらに、洗浄 1 の次の疎水化の工程においても、アルコゲルを浸けたエタノールに疎水化剤を注入すると、多くのアルコゲルにクラックが発生してしまう。先の 13 のサンプルの例では、この疎水化工程で新たに 9 のアルコゲルにクラックが入り、クラックのないものは残り 3 となってしまった。

通常は必要分の疎水化剤全量を一度に、アルコゲルを浸けたエタノールに注入している。あらかじめ疎水化剤とエタノールを混合しておき、アルコゲルを 1 つずつ時間差で浸けるか、別々に疎水化する、または疎水化剤の濃度を抑える等の工夫が必要と思われる。

3.1.4. 屈折率と密度

第1章第1節で、シリカエアロゲルの密度と屈折率の関係は(1)式で与えられると述べた。実際、従来製作可能であった範囲で両者はよい線形関係を示すことが知られている。ピンホール乾燥法により製作したエアロゲルについて、密度と屈折率の関係を図23に表した。体積の測定には定規を用いている¹¹⁾ため、収縮して小さくなった高密度のサンプルほど測定誤差が大きくなっている。屈折率の値はフラウンホーファー法(@ $\lambda = 405\text{nm}$)によるものである。

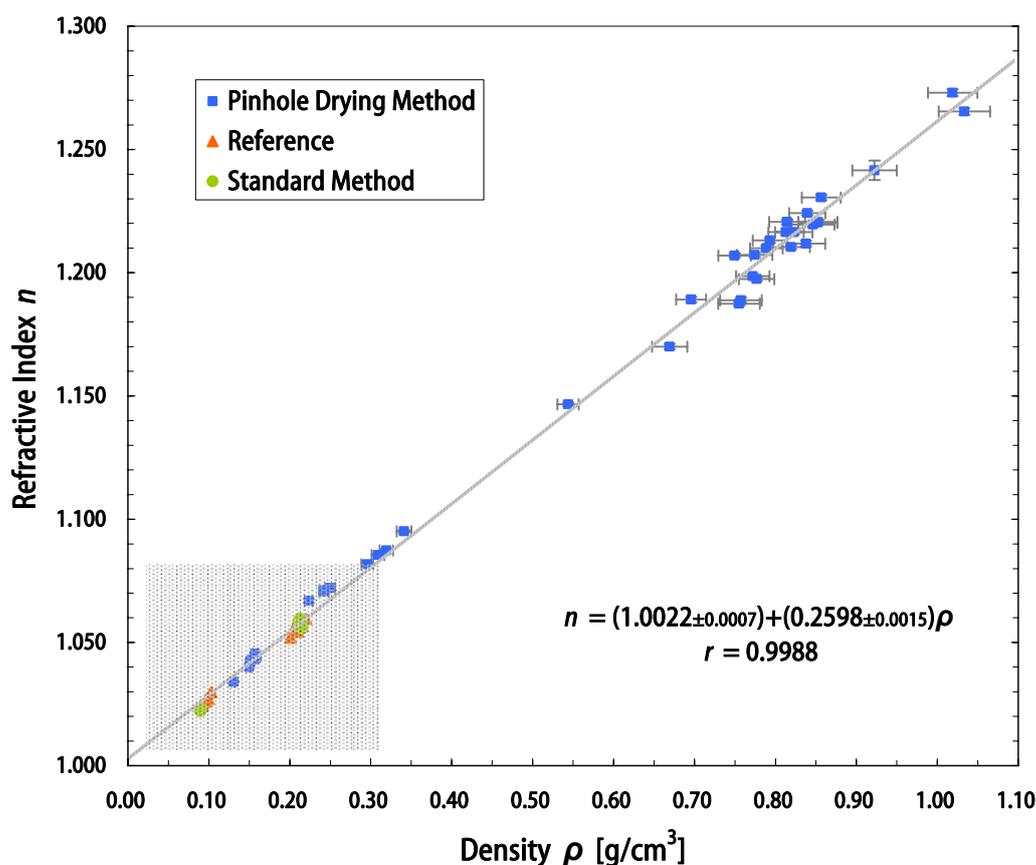


図 23 ピンホール乾燥法によるエアロゲルの密度と屈折率の関係

ピンホール乾燥法で製作したエアロゲルと、それと同時に調合した直接のレファレンス、および標準製法で製作したエアロゲルの密度と屈折率の相関図である。2005年3月～10月に製作した、図18とほぼ同一の61サンプル(うちレファレンス22サンプル)に、標準製法による13サンプルを加えた全74サンプルのデータを表している。

左下の網掛け部分は従来製作可能な屈折率範囲を示している。

¹¹⁾ エアロゲルは軟らかいため、ノギスを用いることができない。また、そもそも完全な直方体ではないエアロゲルを直方体であると近似しているため、ノギスを用いることが有効であるとは考えられない。

ピンホール乾燥を施したエアロゲルと、同時に調合した直接的なレファレンス用エアロゲル、および標準製法で製作したエアロゲルをも含めて線形フィットした結果は、

$$n = (1.0022 \pm 0.0007) + (0.2598 \pm 0.0015) \rho \quad (6)$$

である。線形相関係数 r が 0.9988 であることから、密度と屈折率の間には高度に有意な線形相関があり、定数項がほぼ 1 であることと合わせて考えて、期待された関係である(1)式によく合っていると言える。密度の係数が 0.25 よりもやや大きいのは、置換した疎水基の寄与と思われる。

図中左下の網掛け部分は、従来製作可能であった屈折率の範囲を示している。アルコゲルを収縮させて密度を大きくすることで高い屈折率を得る、というピンホール乾燥法の概念が見事に実現され、製作可能な屈折率の範囲が格段に広がったことが見て取れよう。

3.1.5. 収縮率と屈折率

ピンホール乾燥中のアルコゲルの収縮速度は、温度やピンホール容器の仕様(容積、ピンホールの数や大きさなど)に大きく依存する。今回の試作では、その収縮度合いを観察しながら 2 週間~2 ヶ月間、ピンホール乾燥を行った。

収縮したエアロゲルの屈折率が、収縮前の初期屈折率、および収縮による体積変化だけで決まるとすれば、収縮後の屈折率 n は(7)式で与えられる。

$$n - 1 = (n_0 - 1) \cdot s^{-3} \quad (7)$$

ここで n_0 は初期屈折率、 s は収縮前の各辺の長さを 1 としたときの収縮後の長さであり、収縮の度合いを表す。ピンホール乾燥中は容器の外からではあるが、 s のおよその値を知ることができる。 n_0 の値は同時に調合したレファレンスを先に超臨界乾燥することにより知ることができるが、レファレンス自身も若干収縮するので、レファレンスが表すのは見掛けの n_0 である。レファレンスの測定屈折率と収縮度合いは(7)式に従うと仮定すれば、逆に真の n_0 の値がわかる。

図 24 に、ピンホール乾燥法で試作したエアロゲルの長さの収縮度合いと測定屈折率の関係を示す。レファレンスのエアロゲルを見掛けの初期屈折率が互いに近い 2 つのグループ (1.053, 1.023) に分け、それらと同時に調合してピンホール乾燥を施したエアロゲルもグループ化して図中に示してある。各グループのレファレンスの収縮度合いと測定屈折率から真の初期屈折率を推定し、(7)式のグラフを $n_0 = 1.053$ 、および 1.023 の場合について表示した。 $s = 1$ と 2 つの曲線の交点がそれぞれ真の初期屈折率を表していることがわかる。

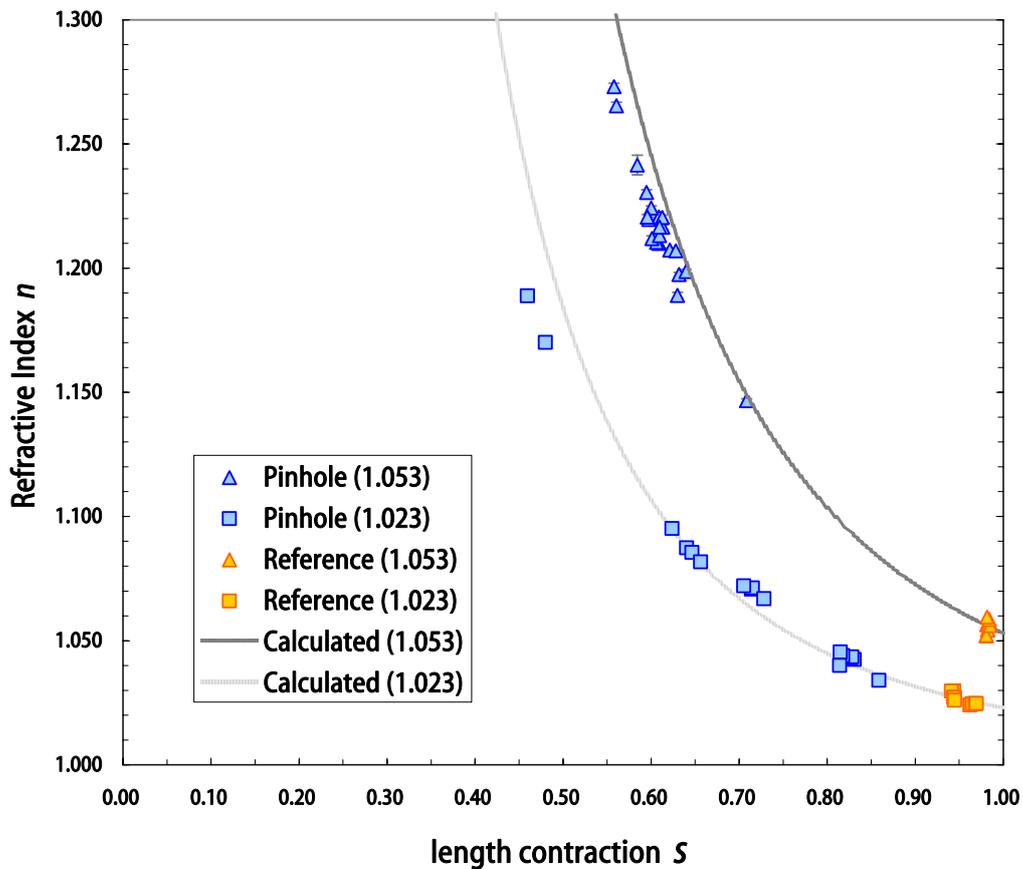


図 24 長さの収縮度合いと屈折率の関係

超臨界乾燥後のエアロゲルの最大辺の、ピンホール乾燥前の長さに対する割合 s と、フラウンホーファー法により測定した屈折率 (@ $\lambda = 405\text{nm}$) の関係を示している。

エアロゲルサンプルは図 18, 23 で使用したものの中から抜粋した。

収縮度合いと屈折率の関係は、概して(7)式の関係と一致しているように見えるが、収縮の度合いが大きい(s が小さい)場合、やや屈折率が小さく測定される傾向が見られる。その一因として、高密度エアロゲルでは疎水化工程で疎水基への置換数がレファレンスよりも減少していることが推測される。

今後、初期屈折率を揃えたエアロゲルを用いて収縮率と屈折率の関係をさらに調査し、(7)式を補正すれば、狙った高屈折率のエアロゲルを正確に製作できるようになると思われる。

3.2. フレーム構造法による低屈折率シリカエアロゲルの試作

極低屈折率のエアロゲルは透明度が低く、収縮に伴う変形があることからフ라운ホーファー法による屈折率測定がやや困難であることが多い。特にフレーム構造法で製作したエアロゲルには、そもそも屈折率を測れる角が存在しない。そのため密度を測定し、(1)式を用いて屈折率を推定する。宇宙塵捕集材としてエアロゲルを用いるのであるなら、むしろ捕集材の軟らかさの指標としての密度の方が屈折率よりも考えやすいとも言えよう。

実際の測定では、エアロゲル小片を水に沈めて得た質量変化を水の密度を用いて体積に換算した。この方法自体は精度の高い秤を用いることにより、密度を精密に測ることができる(屈折率に換算するとフ라운ホーファー法より精度が高い)。だがここで、測定中のエアロゲルは水圧により(一時的に)縮み、体積を小さく見積もることになるので注意が必要である。密度の測定値は真の値より大きくなり、これは密度が小さく圧縮されやすいエアロゲルほど顕著であろう。さらに、エアロゲルは疎水化を施してあり、測定時に水を弾いている様子が見られるものの、水のゲル構造への浸入を完全には否定できない。この場合もエアロゲルの体積を真の値より小さく見積もってしまう。

しかしながら今の場合、我々はできるだけ密度を小さくすることを目指しているので、上記の測定で得られる密度の「上限値」は製作結果を表す量として一定の意味をもつと考えられる。

図 25 にフレーム構造法で製作したエアロゲルの写真を示す。密度の測定値は $0.00880 \pm 0.00008 \text{g/cm}^3$ で、(1)式を用いれば屈折率 1.0022 に相当する。内部の低密度部分の大きさは $7\text{cm} \times 7\text{cm} \times 1\text{cm}$ である。一方、図 26 は 2 層構造で製作したもので、上層の密度は $0.01227 \pm 0.00001 \text{g/cm}^3$ 、屈折率にして 1.0031 である。両者は同じ調合比を用いて製作したものであり、フレーム構造ではより低密度のエアロゲルが実現されていることがわかる。



図 25 フレーム構造法による低屈折率エアロゲル

ガラスケース内の比較的透明な部分がフレームのエアロゲルで、その内部に白く見えるのが目的の低屈折率エアロゲル。図 14 とは異なり、蓋となる上枠はない。

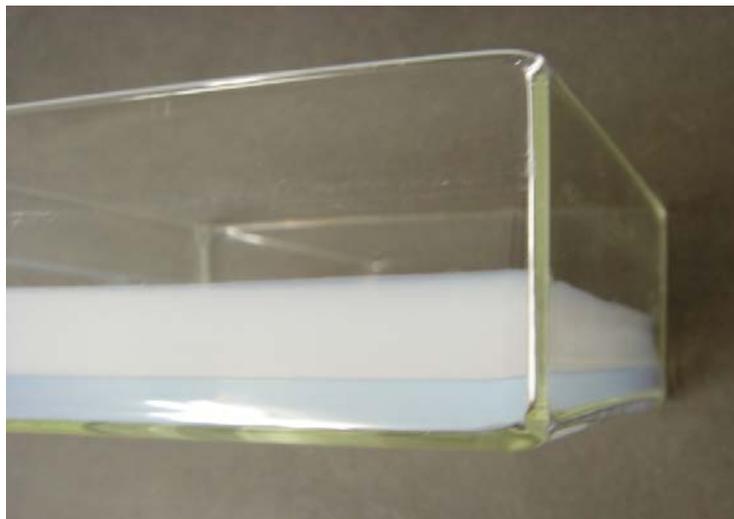


図 26 2層構造の低屈折率エアロゲル

上層が目的の低屈折率エアロゲル。下層エアロゲルの効果で水平方向には収縮していない。

4. 結論

4.1. 本研究開発のまとめ

「高屈折率シリカエアロゲル製作」

従来、屈折率が 1.08 を上回り、ある程度の透明度を有するバルク状のシリカエアロゲルの製作は困難であった。高屈折率のエアロゲルを製作するための新製法(ピンホール乾燥法)を用いて、実際に 1.08 を上回る屈折率のエアロゲルが製作可能かどうか試作を行った。ピンホール乾燥法では、ゲル体から溶媒を抽出する前の段階であるシリカアルコゲルを微小な外気孔(ピンホール)を有する半密閉容器に封入し、アルコゲルが含有する溶媒を室温でゆっくりと蒸散させることにより、その形状を保持したまま体積を収縮させて高屈折率を得る。

標準製法において屈折率 1.024~1.060 が得られるように調整されたアルコゲルにピンホール乾燥法を用いて、屈折率が 1.034~1.265 であるエアロゲルが製作され、ピンホール乾燥法により高屈折率のエアロゲルが製作可能であることが実証された。

ピンホール容器の仕様やピンホール乾燥前後のアルコゲルの取り扱い手順を改善した結果、品質のよい(変形、クラックのない)エアロゲルを得られるようになった。特に屈折率 1.20 付近では、変形およびクラックがなく、およそ 2cm の透過長(波長 $\lambda = 400\text{nm}$ において)を有するものも製作された。

試作際には、メタノールを溶媒とし、二酸化炭素による超臨界乾燥を施した。屈折率は、波長 $\lambda = 405\text{nm}$ における値である。

「低屈折率シリカエアロゲル製作」

従来、屈折率 1.005(密度 0.02 g/cm^3)を下回るシリカエアロゲルの製作は困難であった。1.005 を下回る低屈折率のエアロゲルを製作するための新製法(フレーム構造法)を提案し、試作を行った。フレーム構造法では、超臨界乾燥処理において収縮しないような強度のゲル構造(屈折率では 1.01 前後)をもったアルコゲル自身で型を作り(枠構造)、その内部に低屈折率アルコゲルを成型する。こうしてアルコゲル境界面に働く引力を利用し、超臨界乾燥における収縮を抑制することによって低屈折率(低密度)を得る。

製作されたシリカエアロゲルの最低密度(の上限値)は、 $0.00880 \pm 0.00008\text{g/cm}^3$ であった。これは屈折率 1.0022 に相当する。

試作の際には、フレーム構造のアルコゲルをガラスケースに成型し、エタノールによる超臨界乾燥時には、さらにガラスプレートをアルコゲル表面に載せた。調合に使用した溶媒はエタノールである。

4.2. 応用と今後の展望

ピンホール乾燥法とフレーム構造法の導入により、シリカエアロゲルの製作可能な屈折率範囲が大幅に拡大された。液体の代表である屈折率 1.33 の水とエアロゲルとのの間には、従来大きな屈折率の開きがあったが、本研究開発でかなりの領域を埋めることができた。同様に気体の屈折率領域に対しても少なからず近づくことができた。気体-液体間の屈折率空白域を埋めるような屈折率を有し、かつ取り扱いやすい固体として、シリカエアロゲルの役割が今後増えると期待できる。

従来、高エネルギー実験では主に屈折率 1.05 以下のエアロゲルがチェレンコフ輻射体として利用されてきたが、1.1 以上の高屈折率で品質の良いエアロゲルが製作できるようになって、より低エネルギーの原子核実験への応用は大変期待できる。

また、エアロゲルチェレンコフカウンターで γ 線検出器を構成し、核医療機器への応用も検討している。例えば、もともとピンホール乾燥法による高屈折率のエアロゲル開発は、陽電子断層撮像 (Positron Emission Tomography : PET) 装置への応用を想定して行われた[10]。現行 PET 装置のシンチレーターに替えてチェレンコフカウンターを導入し、屈折率 1.20 付近のエアロゲルを用いれば、入射 γ 線が起こすコンプトン散乱による電子ではチェレンコフ発光せず、光電効果による光電子でのみ発光する。この応答の速いチェレンコフ発光を γ 線検出に利用できれば、原理的には TOF (Time Of Flight) 計測が可能となり、効率的なデータ収集、リアルタイムでの画像再構成、被爆線量減少などを実現できる可能性がある。しかし、現在のところ技術的に困難な点もある。

さらに、より低密度(低屈折率)のエアロゲルを製作する手法も確立し、宇宙塵捕集材としての利用にも進展があると思われる。宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究本部 (JAXA/ISAS) では、地球周回軌道上の宇宙塵のダイナミックフラックスモデルを構築するために、極低密度のエアロゲルを利用した宇宙塵検出・捕集器の開発計画が検討されている。今後もさらに宇宙実験に適した密度や構造をもった捕集用エアロゲルを開発する予定である。

本研究では屈折率 1.0022~1.265 のエアロゲル製作に成功したが、これは新たな限界を示すものではない。2 つの新製法を用いて試作を継続すれば、原理的にさらに高屈折率および低屈折率のエアロゲルの製作も可能であると考えられる。現在、高屈折率エアロゲルの品質向上を目指してピンホール乾燥前後のクラック軽減のための施策や、一度は不適とされた DMF 溶媒のアルコゲルへのピンホール乾燥処理を試している。これらは順調に進んでおり、高屈折率、高透過長のエアロゲルが得られそうである。

参考文献

- [1] T. Sumiyoshi *et al.*, "Silica aerogel Cherenkov counter for the KEK B-factory experiment," *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.A*, 433 (1999) 385-391.
- [2] K. Okudaira *et al.*, "Evaluation of mineralogical alteration of micrometeoroid analog materials captured in aerogel," *Advances in Space Research*, 34 (2004) 2299-2304.
- [3] I. Adachi *et al.*, "Study of threshold Cherenkov counter based on silica aerogels with low refractive indices," *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.A*, 355 (1995) 390-398.
- [4] 大場隆人, "BELLE における低屈折率シリカエアロジェルチェレンコフカウンターの研究及び開発", 修士論文, 中央大学, 1998.
- [5] 須田龍慈, "KEK B ファクトリーのための低屈折率シリカエアロジェルチェレンコフカウンターの開発", 修士論文, 中央大学, 1995.
- [6] H. Kawai *et al.*, Proceedings of the Workshop on Hadron Physics at e^+e^- Collider, IHEP, Beijing, Oct. 1994, p. 38
- [7] T. Iijima *et al.*, "Tests of a proximity focusing RICH with aerogel as radiator," *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A*, 502 (2003) 231-235.
- [8] I. Adachi *et al.*, "Study of highly transparent silica aerogel as a RICH radiator," *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A*, 553 (2005) 146-151.
- [9] 大竹晋造, "Belle 実験における PID 検出器のアップグレードの為のエアロゲル RICH に用いる 2 層一体型エアロゲル輻射体の研究開発", 修士論文, 東邦大学, 2005.
- [10] T. Ooba *et al.*, "Proposal of Cherenkov TOFPET with silica aerogel," *IEEE Nucl. Sci. Symp. and Med. Conf.*, Conference Record, Rome, Italy, Oct. 2004.

謝辞

本研究に際し、多くの方々のご指導、ご協力を頂きました。皆様に深く感謝致します。

河合秀幸助教授には本研究を行う機会とご指導を頂きました。吉田滋助教授には学部の頃より助言とご指導を頂きました。

高エネルギー加速器研究機構の足立一郎助手、西田昌平助手には本研究はもとより、Belle ACC グループの活動でご指導を頂きました。

福嶋知一氏、倉谷厚志氏とは研究生活を共にし、有意義な議論を重ねることができました。彼らの協力なしには本研究はなしえませんでした。

間瀬圭一助手、中山博史氏、宮本寛子氏、津田倫明氏、野田剛氏、小野裕介氏、布村崇裕氏、富岡功輔氏、羽野仁志氏、高橋慧氏、放射線医学総合研究所の稲玉直子氏、千葉大学大学院を修了された大場隆人氏には研究生活において大変お世話になりました。

海野祐士氏、関貴之氏、小酒井良延氏、岩渕真也氏、中川尊氏をはじめとする Belle ACC グループの皆様には多くの助言とご協力を頂きました。

東京大学宇宙線研究所の櫻井信之助手、放射線医学総合研究所の内堀幸夫氏には学部の頃よりご指導を頂きました。

基盤化学講座・構造化学研究室の田中良忠氏、松下電工株式会社の横川弘氏、岸本広次氏にはエアロゲルの製作と評価に関する技術的な助言を頂きました。

最後に、私の学生生活を支えて下さった両親と家族、友人に心から感謝致します。