

カーボンニュートラルに資する断熱材に関する調査研究

曾我部 雄二* 新木 翔太* 行武 栄太郎**

1. はじめに

昨今、カーボンニュートラルの実現に向けた省エネ対策として、断熱材が注目されている。産業における最終エネルギー消費量のうち、熱需要は74%を占めるため¹⁾、断熱材を活用した損失の少ない熱利用がCO₂排出量の削減につながるからである。当センターは、次世代断熱材として期待されるエアロゲルに着目して、調査研究を実施した。

図1にエアロゲルの構造の一例を示す。当該材料は、数十nmオーダーの細孔径と骨格太さを有する多孔質構造で構成されている。このような構造は、細孔内部の気体や骨格を介した熱伝導が小さいため、優れた断熱性を発現する。その反面、構造を支える骨格の細さが機械的強度を低下させ、もろく壊れやすいという欠点がある。また作製工程において、多孔質構造が崩壊しないよう、数日間掛けて溶媒交換・乾燥工程を実施する必要がある、生産性を悪化させる要因になっている。

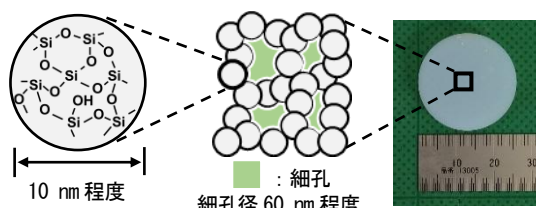


図1 エアロゲルの構造の一例

2. 目的

図1に示したエアロゲルの構造は、シロキサン結合(Si-O-Si)で構成された粒子が、互いに連結した構造をとり、もろく壊れやすい。

本研究では、多孔質構造を改質して機械的強度を向上させ、溶媒交換・乾燥工程で発生する毛細管力に対する耐性を高めることで、当該工程を短縮して生産性の向上を図ることを目的とした。また、多孔質構造の改質手法として、有機官能基の導入を検討し、Si原子上の置換基の種類や架橋構造の変化が機械的強度等へ与える影響を調査した。

3. 研究内容

3.1 出発原料

図2にエアロゲルの試作に使用した各種アルコキシシランを示す。TPM、TV、TPAは有機官能基として、メタクリル基、スチリル基、アクリル基を有し、炭素-炭素結合の有機架橋を形成可能な原料である。一方、MTMSはメチル基を有し、有機架橋構造に寄与しない原料である。総量に対して10mol%又は20mol%のTPM、TV又はTPAをMTMSと混合した溶液を出発原料とした。

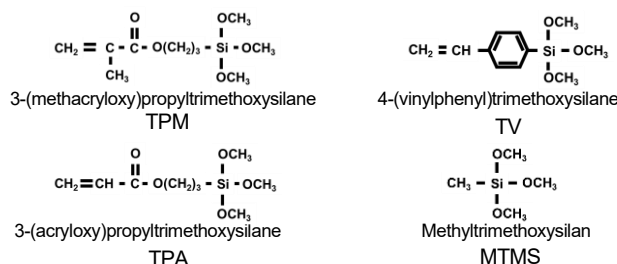


図2 出発原料

3.2 ゾル-ゲル反応による多孔質構造形成

図3に本研究で多孔質構造の形成に利用したゾル-ゲル反応プロセスを示す。出発原料に水(溶媒)および触媒(酸又は塩基)を加えると、加水分解および脱水縮合反応が進行する。これにより、原料がコロイド粒子を形成し懸濁した液体(ゾル)が生成する。更に反応が進行すると、粒子同士が結合して溶媒を含んだ網目構造を有する固体(湿潤ゲル)を形成する。ここで、湿潤ゲルを乾燥させて溶媒を除去すると、粒子同士が連結した網目構造が残り、多孔質体を作製することができる。

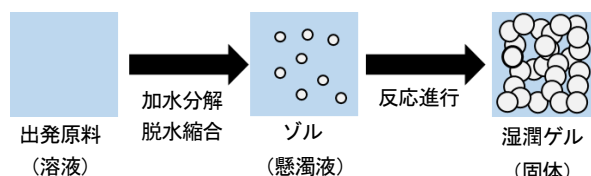


図3 ゾル-ゲル反応プロセス

3.2.1 非水溶性原料の溶媒の検討

出発原料のTPM等は水に溶けにくいので、原料溶解のために有機溶媒を添加する必要がある。本研究では、水と近い蒸気圧を持つ1-プロパノール(NPA)の添加を検討した。反応プロセスは、他機関の先行研究²⁾を基に尿素の熱分解で発生するアンモニアを利用した酸-塩基2段階反応を用いた。

図4に反応プロセスの概要を示す。窒素雰囲気下で出発原料約5gを5分間混合後、界面活性剤F-127 1.0gおよび尿素0.67gを溶解させた5mM酢酸溶液8ml(水/NPA混合溶媒)に加えて、15分間加水分解した。その後、ゲル成形容器にゾルを移し、60℃96時間加熱してpHを塩基性に変化させ、脱水縮合反応を促進し湿潤ゲルを形成させた。次に、毛細管力による多孔質構造の破壊を抑制するため、徐々に表面張力の低い有機溶媒に浸漬(メタノール浸漬: 60℃8時間以上×5回、2-プロパノール浸漬: 60℃8時間以上×3回、ヘキサン浸漬: 30℃8時間以上×3回の順)し、湿潤ゲル内部の溶媒を交換した。最後に、湿潤ゲルを半密封容器に入れて30℃48時間常圧乾燥し、試作品を作製した。

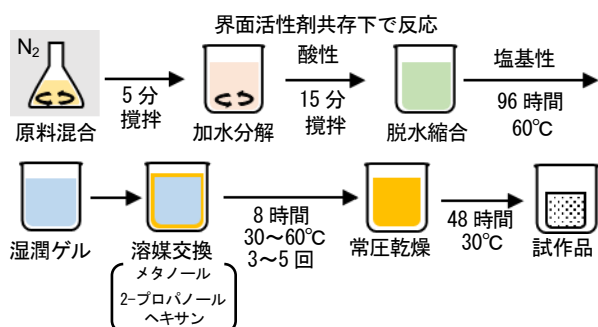


図4 尿素を用いた酸-塩基2段階反応プロセス

表1に各試作品の名称と試作条件を示す。比較試料として、先行研究²⁾の作製手順でポリメチルシルセスキオキサン (PMSQ) を作製し、同様の手順で溶媒を水/NPA混合溶媒として、有機官能基の配合量を変えた試作品を作製した。

表1 溶媒検討実験の試作品一覧

	10-TPM -UR	20-TPM -UR	PMSQ -UR	PMSQ
TPM / mol%	10	20	-	-
MTMS / mol%	90	80	100	100
溶媒	水/NPA	水/NPA	水/NPA	水

3.2.2 非水溶性原料の溶媒の検討結果

図5にFE-EPMAを用いた各試作品の二次電子像に示す。水のみを用いたPMSQは、骨格太さ30nm程度の微細構造を形成した。一方、水/NPA混合溶媒を用いた試作品10-TPM-UR、20-TPM-UR、PMSQ-URはいずれも骨格太さ10μm程度の粗大構造を形成した。また、細孔径10μm以上の孔が多数確認された。

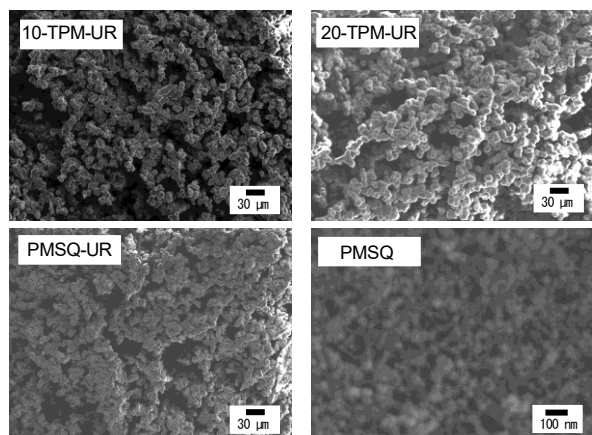


図5 溶媒検討試作品の二次電子像

表2に各試作品の細孔分布・比表面積測定結果を示す。定容法を用い、窒素による吸脱着等温線を測定後、BET法により比表面積、BJH法により全細孔容積を算出し、細孔径を解析した。なお、当該手法で測定可能な細孔分布は約2nm～200nmの範囲である。

10-TPM-UR、20-TPM-UR、PMSQ-URは二次電子像で確認された細孔径に反し、約2nmの微細な細孔径を示したが、全細孔容積は約0.002cm³/g以下であり、試作品中に約2

nmの細孔径はほぼ存在しないことを示した。一方、PMSQは細孔径は約24nm、全細孔容積は約2cm³/gを示し、高い断熱性を発現し得る微細な細孔が広く分布していることを示した。

表2 溶媒検討試作品の細孔分布・比表面積

	10-TPM -UR	20-TPM -UR	PMSQ -UR	PMSQ
比表面積 / m ² /g	0.82	0.51	1.39	506
全細孔容積 / cm ³ /g	0.0014	0.00080	0.0021	1.80
細孔径 / nm	2.10	2.10	1.87	24.3

MSQ-URとPMSQは、溶媒以外の試作条件が同一であるため、NPAの添加は多孔質構造を粗大化させる影響があることが示唆された。そこで、多孔質構造の粗大化が生じる前にゲル形成して、多孔質構造を凍結するため、強塩基触媒として、尿素の熱分解で生じる弱塩基のアンモニアではなく、強塩基であるテトラメチルアンモニウムヒドライド水溶液 (TMAOH) の適用を検討した。

3.2.3 塩基性触媒の検討

図6にTMAOHを用いた酸-塩基2段階反応プロセスの概要を示す。窒素雰囲気下で出発原料約5gを5分間混合後、界面活性剤F-127 1.0gを溶解させた5mM酢酸溶液 10ml (水/NPA混合溶媒) に加えて15分間加水分解した。その後、0.50M TMAOH 3mlを加え3分間混合して、pHを塩基性に変化させ、ゲル成形容器にゾルを移し、室温で1時間静置して湿潤ゲルを形成させた。以降の操作は、図4と同様である。

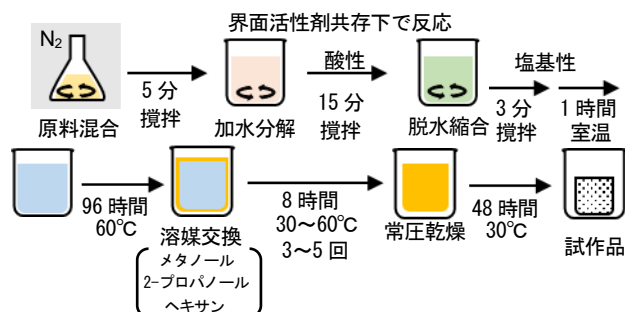


図6 TMAOHを用いた酸-塩基2段階反応プロセス

表3に各試作品の名称と試作条件を示す。水/NPA混合溶媒を用い、有機官能基の種類と配合量を変えた試作品を作製した。

表3 塩基性触媒検討実験の試作品一覧

	10-TPM -TMA	20-TPM -TMA	10-TPA -TMA	10-TV -TMA	20-TV -TMA
TPM / mol%	10	20	-	-	-
TPA / mol%	-	-	10	-	-
TV / mol%	-	-	-	10	20
MTMS / mol%	90	80	90	90	80
溶媒	水/NPA	水/NPA	水/NPA	水/NPA	水/NPA

3.2.4 塩基性触媒の検討結果

図7にFE-EPMAを用いた各試作品の二次電子像に示す。尿素を塩基性触媒とした場合と異なり、いずれも微細な多孔質構造が確認されたが、割れや反りも発生した。また、多孔質構造中に局所的な凝集が生じており、不均一な多孔質構造を形成している可能性が示唆された。

表4に各試作品の細孔分布・比表面積測定結果を示す。測定手法は表2と同様である。TVを配合した試作品は、細孔径28nm、全細孔容積約2cm³/gを示した。局所的な凝集が確認されたが、比較試料PMSQと類似した多孔質構造であることが示唆された。

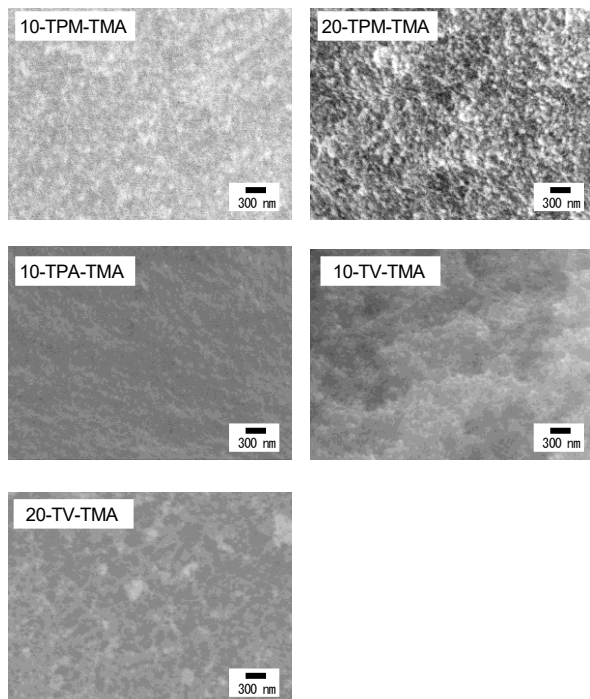


図7 塩基性触媒検討試作品の二次電子像

表4 塩基性触媒検討試作品の細孔分布・比表面積

	10-TPM -TMA	20-TPM -TMA	10-TPA -TMA	10-TV -TMA	20-TV -TMA
比表面積 / m ² /g	530	247	454	496	442
全細孔容積 / cm ³ /g	0.77	0.25	0.36	2.13	1.65
細孔径 / nm	7.17	1.87	1.87	28.0	28.0

3.3 有機架橋形成による多孔質構造強化

有機官能基を導入した試作品は割れ等の壊れやすい性質を示したため、ラジカル重合反応で有機架橋を形成し、多孔質構造を支える骨格を補強することで、機械的強度の向上を試みた。

メタクリル基やスチリル基等の炭素-炭素二重結合を有する化合物に対して、重合開始剤（ラジカル発生剤）の存在下、紫外線照射（光重合）や加熱（熱重合）を行うことで、炭素-炭素結合の伸長反応が起こり、有機架橋を形成する。他機関の先行研究³⁾では、ビニル基の伸長反応により有機架橋を形成すると、圧縮強度試験で圧縮応力が増大し、圧縮永久ひずみが減少することが報告されている。

3.3.1 光重合による有機架橋形成の検討

図8に光重合を用いた反応プロセスを示す。表3の20-TPM-TMAの原料配合に対して光開始重合開始剤1-Hydroxycyclohexyl Phenyl Ketone 0.11gを添加し、湿潤ゲル形成させた。ゲル表面に乾燥防止のため、水/NPA混合溶媒をゲル表面から液面まで3mm高さに充填し、高圧水銀ランプ（主波長365nm）で10分間の紫外線照射を実施した。

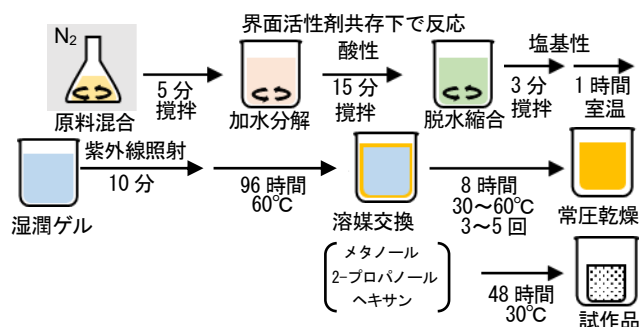


図8 光重合を用いた酸-塩基2段階反応プロセス

3.3.2 光重合による有機架橋形成の検討結果

図9に試作品の外観を示す。常圧乾燥後、紫外線照射面が細かくひび割れを生じて剥離していた。また、試作品に大きな割れが発生した。ラジカル重合反応は空気中の酸素による妨害を受けやすいため、紫外線照射面とゲル内部の重合度に差が生じたことが原因と考えられる。



図9 光重合した試作品の外観

3.3.3 熱重合による有機架橋形成の検討

ゲル全体で均一にラジカル重合反応を進行させるため、重合開始剤を溶解した溶媒にゲルを浸漬した状態で、熱重合を行うことを検討した。

図10に熱重合を用いた反応プロセスを示す。表3の20-TPM-TMAおよび20-TV-TMAの原料配合に対して、実験した。湿潤ゲル内部の溶媒を2-プロパノールに交換後、2-プロパノール 100ml に熱重合開始剤 2,2'-Azodiisobutyronitrile 0.80gを添加した溶液に、湿潤ゲルを室温で24時間浸漬した。その後、60℃で24時間加熱して熱重合を行い、有機架橋を形成した。

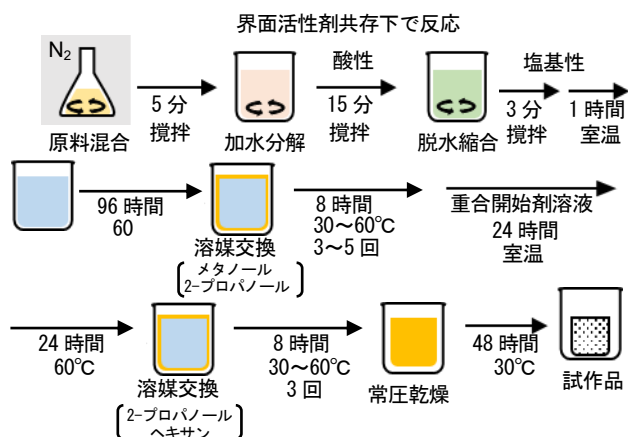


図10 熱重合を用いた酸-塩基2段階反応プロセス

3.3.4 熱重合による有機架橋形成の検討結果

図11に試作品の外観、乾燥収縮率および全気孔率を示す。乾燥収縮率は、常圧乾燥前後の直径から算出した。全気孔率は、嵩密度と真密度から以下の式(1)で算出した。

$$\text{全気孔率}(\%) = (\text{真密度} - \text{嵩密度}) / \text{真密度} \times 100 \quad (1)$$

嵩密度は円柱状に切断加工した試作品の質量を寸法から求めた体積で除して算出した。真密度は試作品にヘリウムガスが侵入できない閉細孔が存在しないと仮定し、乾式密度計（気体置換法：ヘリウムガス）で測定した。

	20-TPM-TMA		20-TV-TMA		PMSQ
熱重合	無し	有り	無し	有り	無し
乾燥収縮率 / %	46.7	35.5	31.2	27.1	18.6
全気孔率 / %	26.3	57.1	68.7	71.4	76.8
嵩密度 / g / cm ³	0.98	0.57	0.41	0.38	0.32
真密度 / g / cm ³	1.33	1.33	1.31	1.33	1.38

図11 試作品の外観、乾燥収縮率、全気孔率

20-TPM-TMAは、熱重合により乾燥収縮が抑制され、全気孔率が約2倍に増加した。一方、20-TV-TMAは、熱重合の有無で乾燥収縮率や全気孔率に大きな変化はなく、作製工程で双方とも割れが生じたが、全気孔率はPMSQに近い数値を示した。

圧縮試験で試作品の機械的強度を調べた。試作品を直径：高さ=1：1.5となるよう切断し、クロスヘッド速度0.5 mm/minで公称ひずみ50%に達するまで圧縮した。なお、20-TV-TMAは、作製中に割れが生じて上記寸法に満たないため、圧縮試験は実施していない。

図12に圧縮試験中の試作品の変形過程を示す。PMSQは公称ひずみ50%に達しても圧縮破壊せず、除荷すると元の形状に戻る可逆変形性を示した。一方、20-TPM-TMAは熱重合の有無に関わらず、圧縮破壊した。

図13に試作品の圧縮試験における応力ひずみ曲線を示す。PMSQは、公称ひずみ50%まで圧縮後に除荷すると、

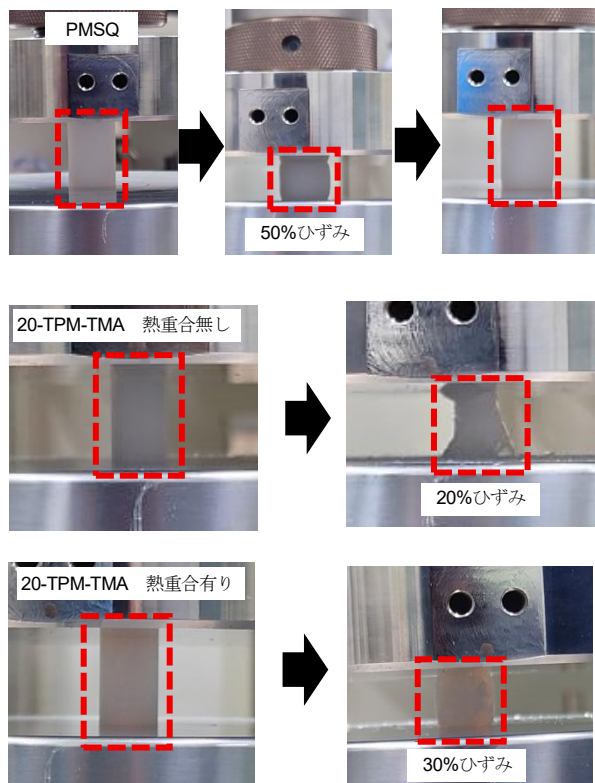


図12 試作品の圧縮による変形過程

公称ひずみ約8%まで復元することを示した。20-TPM-TMAは熱重合で有機架橋を形成した場合、公称ひずみが約20%から約30%まで増加し、靱性の向上が示唆された。

図14に熱重合した20-TPM-TMAの二次電子像を示す。赤枠で囲われた範囲は細孔が少なく、凝集の発生が確認された。

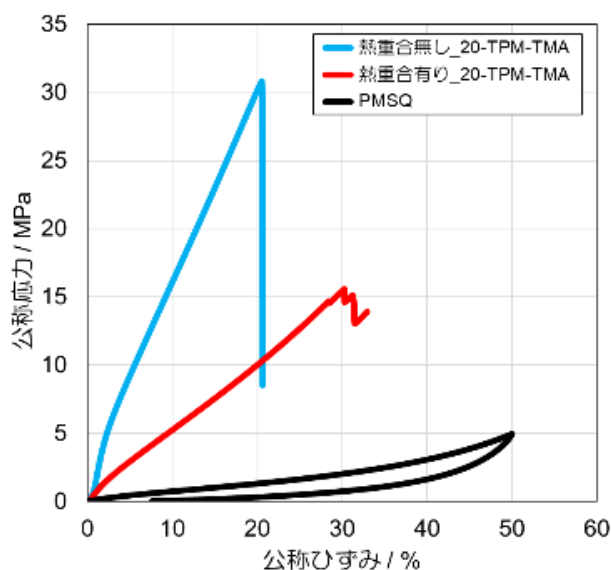


図13 試作品の圧縮試験における応力ひずみ曲線

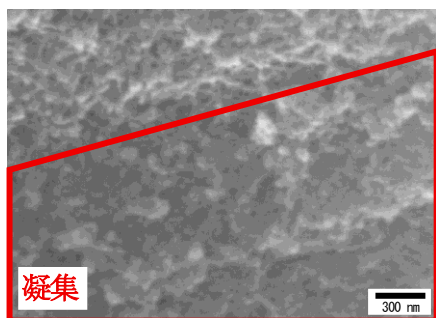


図14 熱重合した20-TPM-TMAの二次電子像

20-TPM-TMAに含まれるメタクリル基を熱重合して有機架橋を形成すると、無架橋より全気孔率や可塑性が増加する可能性が示唆された。一方、PMSQより全気孔率や機械的強度は低い傾向を示した。有機架橋による機械的強度の向上を目指すには、局所的な凝集を抑制し、均一な多孔質構造を形成する必要があると考えられる。

3.4 有機官能基を導入した試作品の生産性評価

脱水縮合反応開始からゲル化までの時間は、TPM等を配合した場合は数十分、PMSQの場合は数時間である。そのため、本研究の原料配合の場合、ゲル化・熟成時間を短縮できる可能性がある。しかし、熱重合を実施する場合、PMSQより72時間ほど作製時間が増加する。作製時間の短縮には、更なる機械的強度の向上が必要であると考えられる。

3.5 有機官能基を導入した試作品の断熱性評価

熱伝導率測定のために大型測定試料（150 mm×150 mm×10 mm）の作製を試みた。出発原料の配合比は表1のPMSQ、表3の10-TV-TMAとし、各試薬の使用量を20倍にして試作を実施した。なお、PMSQはゲル成形容器内のアンモニア濃度を均一にするため、振とうしながら60℃で5時間加熱して尿素の熱分解反応を進行させ、その後は静置して加熱を継続してゲル化させた。湿潤ゲルの溶媒交換・乾燥工程は大型ステンレス容器内で実施した。図15に大型ステンレス容器の様子を示す。



図15 大型ステンレス容器の外観

図16に試作した大型測定試料を示す。いずれも割れが発生し、10-TV-TMAは反りも生じた。そこで、10-TV-TMAは粉末化して市販フェノールフォームの枠に充填して測定試料とした。また、比較試料として、市販フェノールフォームのみの測定試料も用意した。

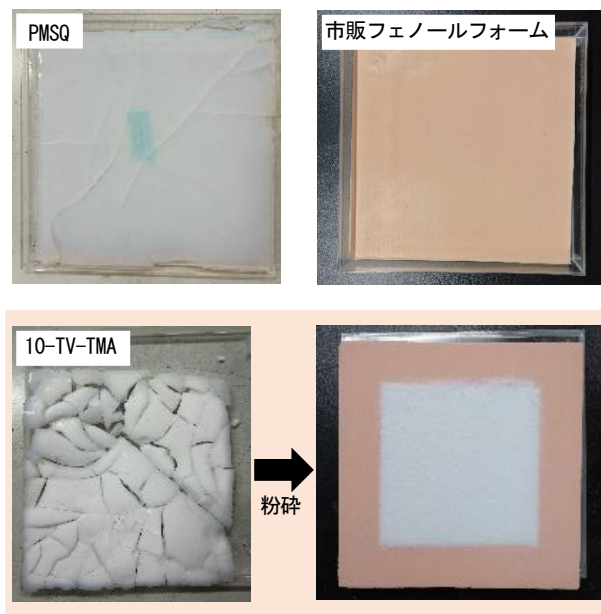


図16 熱伝導率測定試料の外観

図17に各温度における熱伝導率を示す。熱伝導率は、熱流計法（HFM法）で測定した。なお、測定試料の割れや寸法は熱伝導率測定値に影響を与える可能性がある

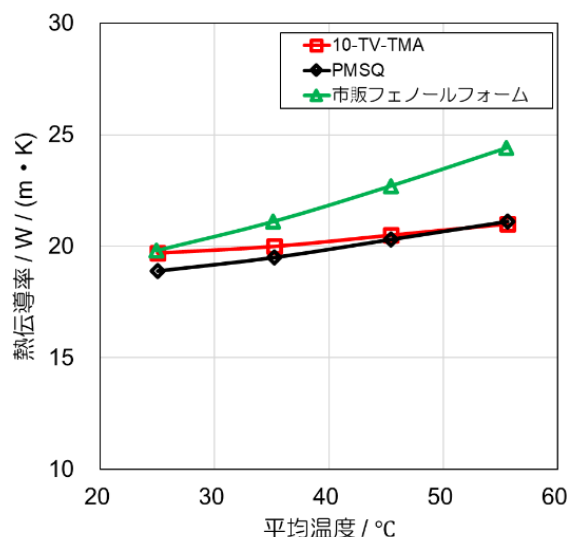


図17 平均温度と熱伝導率の関係

ため、本測定結果は参考値となる。

平均温度25℃では、PMSQが最も熱伝導率が低く断熱性が高いが、平均温度が上昇すると熱伝導率が高くなり、45℃以上では10-TV-TMAと同等の熱伝導率を示した。また、市販フェノールフォームは、温度上昇による熱伝導率の上昇率が高い傾向を示した。

細孔内部の気体による熱伝導は温度上昇とともに高くなるが、細孔径が数十nmオーダーのPMSQや10-TV-TMA

は、細孔径が μm オーダーの市販フェノールフォームより温度上昇による影響を受けにくいと考えられる。

4. まとめと今後の課題

エアロゲルの多孔質構造の改質手法として有機官能基の導入を検討し、Si原子上の置換基の種類や架橋構造の変化が機械的強度等へ与える影響を調査した結果、以下の知見を得ることができた。

- ・ゾルゲル反応による多孔質構造形成

メタクリル基等を有するアルコキシシランを出発原料とする場合、原料の溶解にNPAを添加すると、多孔質構造の粗大化が生じる。塩基触媒として強塩基のTMAOHを使用すると、これを抑制できるが局所的な凝集が生じる課題がある。

- ・有機架橋形成による多孔質構造強化

有機官能基の重合手法として、光重合と熱重合を試みた結果、光重合では酸素妨害に起因すると思われる試作品表面のひび割れが発生した。熱重合ではメタクリル基の伸長反応による有機架橋形成により一定の靱性向上が確認されたが、PMSQと同等の機械的強度は得られなかった。局所的な凝集による不均一な多孔質構造が強度低下の原因と考えられる。

- ・有機官能基の導入による生産性向上

現状では、溶媒交換・乾燥工程の短縮化を実現できる機械的強度が得られていない。また、有機架橋形成工程に伴う作製時間の長時間化も課題である。

- ・有機官能基の導入による断熱性への影響

参考値での比較となるが、本研究の試作品はPMSQと熱伝導率に大きな差は確認されなかった。しかし、試作品の大型化（150 mm×150 mm×10 mm）に際して、割れ・反りといった欠陥が発生しており、試料サイズに応じた作製方法の見直しが必要と考えられる。

本研究は令和7年度文部科学省特別電源所在県科学技術振興事業「カーボンニュートラルに資する断熱材に関する調査研究事業」の一環として実施しているものである。

5. 参考文献等

- 1) C. Philibert, Insight Series 2017-Renewable Energy for Industry From green energy to green materials and fuels, IEA, 2017
- 2) G. Hayase, K. Kugimiya, M. Ogawa, Y. Kodera, K. Kanamori, K. Nakanishi, J. Mater. Chem. A, 2, 6525-6531, 2014
- 3) T. Shimizu, K. Kanamori, A. Maeno, H. Kaji, C. M. Doherty, P. Falcaro, K. Nakanishi, Chem. Mater., 28, 6860-6868, 2016