エアロゲルの作製と特性

忠 永 清 治*

1. はじめに

エアロゲルは、通常のゲルの骨格の隙間に含まれる溶媒を空気に置き換えることによって得られる物質であり、非常に気孔率が大きく極めて密度の小さな（通常 0.1 g/cm^3 以下）多孔質体である^{1)~6)}。細孔の大きさが数 nm~100 nm 程度であるために、代表的な例であるシリカの場合、透明または半透明であるという特徴をもち、熱伝導率、音響インピーダンス、屈折率などの点で他の材料では得られない性質を持っている。その構造のモデル図を図 1 に示す³⁾。シリカエアロゲルの場合、数 nm のシリカ粒子がお互いに結合した構造を有しており、その粒子の作る鎖状構造の隙間、つまり細孔に空気が存在する。

エアロゲルの作製は、1931 年に Kislar によって最初に報告された²⁾。Kislar は水ガラスから作製したシリカ (SiO_2) ゲル中の水を揮発性の有機溶媒でゆっくりと置換し、さらにこの溶媒を除去することによってシリカエアロゲルが作製できることを報告した。1960 年代後半になり、Teichner がシリコンアルコキシドから合成する方法を開発し、それ以来、研究が広がった。

これまでに、シリカ系に関しては非常に多くの研究がなされ、作製法、特性、構造に関して多くの知見が得られており、とくに宇宙物理での利用、透明断熱材への実用化に向けた研究が行われている。また、日本を含めいくつかの国では、実際に商品として生産されている^{7), 8)}。

最近では、シリカ系以外のエアロゲルが多く作製されるようになり、触媒の担体、電気化学素子用材料など、さらに多方面での応用が期待されている。特に、カーボンエアロゲルは新規な多孔質カーボンとして、様々な分野で注目を集めている。

本稿ではエアロゲルの作製法および特徴について紹介し、最近の研究動向について紹介する。

2. エアロゲルの作製法

2.1 シリカ系エアロゲル

最も一般的なシリカ系を例に作製法を述べる。シリカ系エアロゲルの場合、まず、ゾル-ゲル法^{4), 5)}によって溶媒

図 1 エアロゲルの微細構造のモデル図³⁾

を含むシリカゲル（ウェットゲル、あるいは alcogel と呼ばれる）を作製する。

具体的には、シリコンアルコキシド ($\text{Si}(\text{OR})_4$) をアルコールを溶媒として、塩基性触媒の存在下で加水分解・重縮合反応させることによってウェットゲルを得る。この場合、シリコンアルコキシドはまず加水分解され、形成された $\text{Si}-\text{OH}$ 基どうしが重縮合することによってオリゴマーを形成する。この加水分解・重縮合過程は、次のように表現することができる。

ただし、これらの式はあくまでも反応の概略を示すものであり、実際の反応機構は非常に複雑である⁴⁾。

この重縮合によって生成するオリゴマーは数 nm 程度の微粒子を形成する。この微粒子どうしがさらに結合していくことによって、ゲルの骨格を形成し、流動性を失ってゲル状態となる。このとき、粒子間、あるいは粒子の繋がっ

* Tadanaga, Kiyoharu
大阪府立大学大学院
堺市中区学園町 1-1 (〒599-8531)
2007.10.12 受理

(a) 常圧乾燥

(b) 超臨界乾燥

図2 常圧乾燥および超臨界乾燥のモデル図⁶⁾ 図3 超臨界乾燥の概念図¹⁾

たゲル骨格間に数十 nm オーダーの細孔を形成し、その細孔は溶媒および加水分解で使われなかった水で満たされている状態である。

通常のゾル-ゲル法では、このウェットゲルをそのまま空气中で乾燥させ溶媒をゲル内から除去するが、その場合には、通常、図2(a)に示すように、ゲルの細孔内に毛管力が生じ、乾燥が進行するにつれてゲルは収縮する⁶⁾。乾燥ゲル（キセログエルと呼ばれる）の体積はウェットゲルの10%以下となり、粉々に割れてしまう。

そこでこのような毛管力が生じるのを防ぐために、超臨界乾燥を用いて溶媒をウェットゲルから除去する方法が用いられる。その概略を図3に示す¹⁾。

まず、ゲル内に残留している表面張力の大きい水などを取除くためにアルコールや他の溶媒にしばらく浸漬し、溶媒を完全にそのアルコールに置換する。そして、ゲルをオートクレーブに入れ、オートクレーブ中で置換した溶媒の超臨界点以上の圧力、温度条件に加熱する。臨界点以上の溶媒は超臨界流体状態になり、この場合、超臨界流体は気体と液体との区別ができない状態であるために、表面張力も毛管力も生じない。オートクレーブをゆっくり減圧して、超臨界流体をゆっくりと放出すると、毛管力が生じることなく細孔から溶媒を除去されるためにゲルの骨格のみが残り、

表1 種々の物質の臨界条件

	$T_c/^\circ\text{C}$	P_c/MPa
エタノール	243	6.3
二酸化炭素	31	7.4
水	374	22.1

温度を室温まで下げれば、エアロゲルを取り出すことができる。

種々の液体の臨界点を表1に示す。シリカエアロゲルの作製には、アルコールの超臨界条件（数 MPa、約 200～250℃）を用いて乾燥する方法がよく用いられる。さらに、二酸化炭素の超臨界流体を使う方法もよく用いられている。これはアルコールの超臨界条件では、200℃以上にまで加熱するので、超臨界乾燥をしている間にゲル骨格が発達し、若干収縮が生じるという問題があるが、二酸化炭素の超臨界乾燥の場合には、温度が低いのでシリカウェットゲルの構造がそのまま維持されるという特徴がある。ただし、二酸化炭素の超臨界乾燥には時間がかかるという問題がある。

シリカ系のエアロゲルは、骨格が親水性で大きな比表面積を有することから、大きな吸水性を示すのが特徴であるが、実際の使用を考えると吸水によって特性の劣化等が発生し、大きな欠点となることが多い。従って、疎水性のシリカ系エアロゲルの作製についても検討されている。例えば、出発原料に $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ といったメチル基が結合した3官能シリコンアルコキシドを加えることによって疎水性のエアロゲルが得られる。また、表面の $\text{Si}-\text{OH}$ 基をトリメチルシリル化処理する方法についても報告されている。

2.2 有機系エアロゲル

初期の段階においては、無機系材料のエアロゲルが主に検討されてきたが、近年、有機物のエアロゲルについても盛んに検討されるようになってきた。有機系のエアロゲルの代表例として、レゾルシノール（あるいはレゾルシン、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ ）とホルムアルデヒドを用いる方法が有名である⁹⁾。レゾルシノールとホルムアルデヒドを塩基性触媒及び水系溶媒の存在下に重合してウェットゲルを作製し、溶媒をアルコール等に置換して二酸化炭素を用いた超臨界乾燥を行うことにより、シリカ系と同様の構造を有する有機エアロゲルを作製することができる。これを高温（例えば1000℃）、不活性雰囲気下で炭化することによってカーボンエアロゲルを作製することができる¹⁰⁾。

3. エアロゲルの特性と構造

エアロゲルの形状や特性は、ゲルの作製条件や超臨界乾燥の条件に左右される。通常のシリカエアロゲルの場合、密度は 0.1 g/cm^3 （気孔率約95%）程度であるが、もっとも小さい場合、密度 3 mg/cm^3 のシリカエアロゲルが作製できたことが報告されている。この場合、気孔率は約99.8%に相当する。このような大きな気孔率であっても、その細孔のサイズが十分小さいために、透明（あるいは半透明）であることが大きな特徴となる。

エアロゲルの特徴として、熱伝導率が小さいことが挙げられる。エアロゲルは気孔率が90%以上であるが、細孔径が数 nm～100 nm 程度であるために、エアロゲル内の

図4 熱伝度率の温度依存性の例^{1),7)}

気体の対流による熱伝導は非常に小さくなる。また、気孔率が大きいために骨格の占める割合は小さくなり、全体として非常に小さな熱伝導性を示すことになる。図4にシリカエアロゲルの低温までの熱伝導率の測定の例を示す^{1),7)}。シリカエアロゲルは、緻密なシリカガラスよりもすべての温度域で熱伝導率が2桁以上小さく、例えば空気(約26 mW/(mK))や発泡ポリウレタンの熱伝導率(30 mW/(mK))よりもさらに小さい値であることがわかる。

この小さな熱伝導率を利用して、最近、アメリカでは、ポリエステル繊維とエアロゲルを組み合わせたシート(ブランケット)状のエアロゲルが断熱材として実際に販売されている^{8),12)}。

一方、小さな熱伝導率に加えて、エアロゲル中の音の伝播速度がかなり小さいので、音響デバイス用の材料としても注目されている。また、2枚の板ガラスの間にエアロゲルを挟みこんで窓材とすれば、透明断熱窓および防音窓として利用できると考えられる³⁾。また、バルク体だけでなく、より容易に作製できる粒状のエアロゲルを用いて半透明の断熱窓に用いることも検討されている¹³⁾。

エアロゲルは、透明でありながら屈折率が1.0に極めて近い値を有することから、素粒子物理学分野では、チェレンコフ光検出器に使用されている³⁾。また、宇宙空間における彗星からの微粒子を捕捉するための材料としても検討されている。

一方、前述のように、最近では、シリカ系以外のエアロゲルが多く作製されるようになり、触媒の担体、電気化学素子用材料など、さらに多方面での応用が期待されている。特に、カーボンエアロゲルは電子伝導性と大きな比表面積が必要とされる電気二重層キャパシタの電極材料、さらにリチウムイオン電池の負極材料、あるいは燃料電池等の貴

金属触媒担体などとして注目を集めている。

4. 超臨界乾燥を用いないエアロゲルの作製

エアロゲルは上述のように他の材料では得られない様々な特徴を有しているが、実用化に対する問題点として、この独特の構造を得るために超臨界乾燥を用いる必要があるということを挙げることができる。超臨界条件を達成するためにどうしても圧力容器が必要となり、生産コストが大きな問題点となる。そこで、1995年頃から超臨界乾燥を用いることなくエアロゲルを作製する方法が盛んに検討されている。例えば、Brinkerらのグループによって、超臨界乾燥を用いることなく、エアロゲルと同様の細孔容積を有する膜が作製できることが報告されている¹⁴⁾。この場合、通常のゾルーゲル法で一旦ウェットゲルを作製し、このゲルの細孔の表面をトリメチルクロロシランで表面修飾した後に攪拌、溶媒で希釈することによってゾルに戻し、これを用いて基板上にコーティングを行った場合に、常圧乾燥においても気孔率98.5%の膜が得られることが報告されている。つまり、細孔表面を疎水化することによって毛管力を減少させ、収縮による破壊を防ぐという設計である。

つい最近になって、京都大学の金森らのグループは、メチルトリメトキシシラン($\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCCH}_3)_3$)を出発原料として用いて、常圧下での乾燥によってエアロゲルとほぼ同じ多孔度を有する多孔体を得られることを報告している¹⁵⁾。実際には、系に界面活性剤を添加してゲル化過程を制御することによってメチルシルセスキオキサンゲルを作製し、これを常圧下で乾燥してエアロゲルを作製している。この常圧乾燥エアロゲルは、柔軟な骨格を有するメチルシルセスキオキサンから形成されていることから優れた機械的特性を示し、1軸圧縮において80%の圧縮後、負荷を除去すると元の形状まで戻るといった特徴を有している。

エアロゲルはこれまで、ある圧力以上において碎けてしまうということが機械的特性の大きな欠点であったが、今回報告された常圧乾燥エアロゲルはこの欠点についても同時に解決している。従って、このような非常に柔軟性に優れたエアロゲルが、しかも常圧乾燥で得られたことは今後大きな応用の発展が期待される。

5. ま と め

エアロゲルの作製法および特徴について紹介し、その応用および最近の研究動向について紹介した。エアロゲルは他の材料では得られない様々な特徴を有することから幅広い分野で研究が行われている。しかし、超臨界乾燥を用いるなどにより、生産コストの問題から、研究レベルにとどまっている場合が多く、幅広く用いられる段階には達していない。本稿でも紹介したような、超臨界乾燥ではなく、常圧の乾燥によりエアロゲルが得られる方法が実用化されれば、非常に低コストでエアロゲルが作製できることが期待されることから、大きくエアロゲルの利用が広がることが期待される。

参 考 文 献

- 1) 南 努, 忠永清治: 化学, **48**(5), 360(1993)
- 2) Kistler, S. S.: *Nature*, **127**, 741(1931)

- 3) Akimov, Yu. K. : *Instruments and Experimental Techn.*, **46**(3), 5(2003)
- 4) 作花 済夫 : 「ゾルーゲル法の科学」, アグネ承風社 (1988)
- 5) Brinker, C. J. and Scherer, G. W. : *Sol-Gel Science*, Academic Press (1990)
- 6) 林 瑛, 堀 誠 : *NEW CERAMICS*, **3**(12), 72(1989)
- 7) <http://www.mew.co.jp/aerogel/index.html>
- 8) <http://www.aerogel.com>
- 9) Pekala, P. W. : *J. Mater. Sci.*, **24**, 3221(1989)
- 10) Pekala, P. W. Alviso, C. T. Kong, F. M. and Hulsey, S. S. : *J. Non-Cryst. Solids*, **145**, 90(1992)
- 11) Scheuerpflug, P. Hauck, M. and Fricke, J. : *J. Non-Cryst. Solids*, **145**, 196(1992)
- 12) Bardy, E. R. Mollendorf, J. C. and Penderegast, D. R. : *J. Heat-Transfer*, **129**, 232(2007)
- 13) Reim, M. Korner, W. Manara, J. Korder, S. Arduini-Schuster, M. Ebert, H.-P. and Fricke, J. : *Solar Energy*, **79**, 131(2005)
- 14) Prakas, S. S. Brinker, C. J. Hurd, A. J. and Rao, S. M. : *Nature*, **374**(6521), 439(1995)
- 15) Kanamori, K. Aizawa, M. Nakanishi, K. and Haneda, T. : *Adv. Mater.*, **19**(12), 1589(2007)

会員の皆様へ

会員の意見交換のひろば

「ファウンテン・フロー」へ投稿下さい

『成形加工』誌では、会員の皆様が自由に意見を述べていただく「ファウンテン・フロー」というコーナーを設けております。

投稿を希望される方は、以下までご連絡お願いいたします。

〒105-0004 東京都港区新橋 5-20-4

ニッセイエブロー(株) 制作部『成形加工』誌事務局代行 櫛淵 均宛

TEL. (03)5733-5157 FAX. (03)5733-5167 E-mail : eblo_h1 (数字の1です) @eblo.co.jp

皆様からの原稿お待ちしております。

＜募集原稿＞

1. 原稿内容；成形加工に関する苦労話，失敗談及び新しい成形のアイデア，理想の成形機など加工に関する内容や学会の運営・行事に関する意見，学会誌に関する感想など。
2. 文章の長さ；A-4 半ページ～1 ページ程度。
3. 著者名；所属・氏名を名乗らなくても，ペンネームも可とします。
4. 査読；編集委員による査読は通させていただきます，適当でない表現は訂正をお願いすることもあります。学会誌の性格上ご容赦下さい。

「成形加工」編集委員長 大嶋正裕