

究極の多孔質材料 － シリカエアロゲル －

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研究センター
〒 507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

^{**}リンナイ株式会社 開発本部
〒 480-0133 愛知県丹羽郡大口町替地 3-1

Ultimate Porous Material － silica aerogel －

Naruhito Katagiri,^{*,**} Nobuyasu Adachi,^{*} Toshitaka Ota^{*}

^{*}Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology
10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu, 507-0071, JAPAN

^{**}Technology Development Center, Rinnai Corporation
3-1 Kaechi, Oguchi-cho, Niwa-gun, Aichi, 480-0133, JAPAN

Abstract

Aerogel is an ultra-porous material derived from a gel, in which the liquid component of the gel has been replaced with air. Usually, it is prepared by a supercritical drying using carbon dioxide. In this review, we introduce how to make silica aerogel as the most typical aerogel.

Key-words

Silica Aerogel, Sol-Gel, Supercritical drying, Porous Material

1. はじめに

エアロゲルは、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した多孔質体と定義される。エアロゲルの歴史は、意外にも古く、1931年にスタンフォード大学の S. S. Kistler の報告¹⁾が最初であった。彼は、その報告の中で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は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、気液界面における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セットし、溶媒の臨界点以上の温度、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収縮をさせることなくウェットゲルを乾燥することに成功した。また彼は、同時にシリカエアロゲル以外にアルミナ、酸化スズ、酸化タングステン、ゼラチン、寒天、セルロー

スなど無機系、有機系のエアロゲルの作製も行った。

その後、1960年代後半に S. J. Teichner らによる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の開発²⁾によって作製時間が大幅に短縮した。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³⁾、1980年代の初めに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⁴⁾。1980年代では、オイルショックの影響を受け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た⁵⁾。それと同時に安全な製造プロセスの開発も進められ、出発原料であるシリコンアルコキシドは、これまでのオルトケイ酸テトラメチルから毒性のないオルトケイ酸テトラエチルへ転換され⁶⁾、超臨界乾燥に用いる媒体は、引火性のアルコールから安全な二酸化炭素へ転換された⁷⁾。また、これまでの無機エアロゲルの作製技術の利用により、レゾルシノール-ホルムアルデヒド (RF) エアロゲルやメラミン-ホルムアルデヒドエアロゲルといった有機エアロゲルが開発された^{8),9)}。さらに RF エアロゲルの熱分解によるカーボンエアロゲルも 1980年

代末に開発された⁹⁾。

1990年代では、シリカエアロゲルを中心にそれ以外の金属酸化物のエアロゲル、有機無機複合エアロゲルの研究が進められ、また、エアロゲルの疎水化処理によるスプリングバックを利用した超臨界乾燥を用いない作製方法¹⁰⁾ (定義的には、エアロゲルではない) や急速超臨界乾燥による作製技術の検討¹¹⁾ が始まった。そして、NASAは、宇宙船用の断熱材や宇宙塵捕集材といった特殊な用途にシリカエアロゲルを用いた。

2000年代に入るとエアロゲル研究は、これまでの勢いを失い始めたが、これをターニングポイントにエアロゲルの構造や特性に関する基礎研究、シリカ以外の新規エアロゲルの開発、カーボンエアロゲルに関する研究、常圧乾燥によるエアロゲル相当材料の開発等、現在も積極的に研究が行われている。

本稿では、エアロゲルの中で最も代表的であるシリカエアロゲルについて、田尻及び依田らの報告^{12), 13)} を参考にして、その作製方法や特性を当研究室で改良した結果をもとに解説する。

2. シリカエアロゲルの作製方法

シリコンアルコキシドを出発原料としシリカエアロゲルに至るまでを大別するとゲル化プロセス、液相置換と熟成プロセス、疎水化プロセス、超臨界乾燥プロセスといった4つのプロセスから構成される。

プロセス1 シリコンアルコキシドの加水分解・重縮合によるシリカウエットゲルの作製

一般的に用いられるシリコンアルコキシドは、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。我々は、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 を用いた実験を行った。まず TMOS をエタノールで希釈した。この希釈率を低く設定すると短時間でゲル化が生じ、得られるエアロゲルの密度も高くなった。反対に希釈率を高く設定すると得られるエアロゲルの密度は低くなったが、ゲル化に長時間を要し作業効率が悪くなった。これらを考慮し、希釈率は、TMOS : エタノールのモル比で 1 : 11 に設定した。次に TMOS / エタノール混合溶液に加水分解に必要な水とアンモニア触媒を添加した。その結果、一般的に言われる以下のような反応が生じた¹⁴⁾。TMOS は、加水分解によって (2-1) 式に示されるように $\text{Si}(\text{OH})_4$ を生成した。



この $\text{Si}(\text{OH})_4$ は、非常に反応性が高く、すぐに重縮合して (2-2) 式に示すように SiO_2 粒子を生成して溶液はゾルになり、さらに反応の進行にともなって次第に流動性が失われゲルとなった。



なお、樹脂型への注入は、アンモニア触媒を添加し5分間攪拌してから行った。また、樹脂型には、離型時にシリカウエットゲルが破損するのを防止するため内面にワセリンを塗布した。エタノールによる TMOS の希釈から樹脂型からの脱型までが、プロセス1である。

プロセス2 シリカウエットゲルの液相置換と熟成

脱型後、得られたシリカウエットゲルに対しエタノールへの液相置換を行った。これによりゲル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った。図1は、エタノール中で 50°C にて2時間を1サイクルとする置換回数によるシリカウエットゲル中の残存水分量の変化を示す。5回の置換を繰り返すことによってシリカウエットゲル中の残存水分は10%以下となり、さらに置換を繰り返しても残存水分の大幅な減少はなかった。この結果から置換回数は、5回とした。

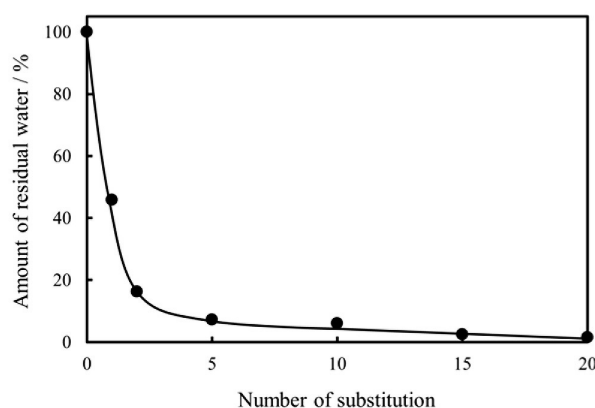
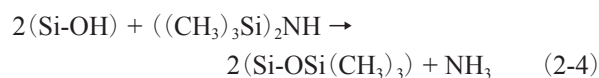


Fig. 1 Change in the amount of residual water in the wet gel with the number of substitution.

プロセス3 シリカウエットゲルの疎水化処理

シリカエアロゲルは、シリカ粒子の表面に親水性のシラノール基 ($\text{Si}-\text{OH}$) を持つため吸湿性があり空気中の水分を容易に吸着する。その結果として、透明性や断熱性といった光学的、熱的特性の低下が生じる。疎水化処理は、(2-3) 及び (2-4) の化学反応式に示されるようにシラノール基中の H を、例えば疎水性のトリメチルシリル基 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) などに置換することでこれら特性の低下を防止できる。



疎水化処理剤は、シラノール基と反応する官能基と疎水基を有するものであり、官能基としては、ハロゲン、アミノ基、イミノ基、水酸基などがあり、疎水基としては、アルキル基、フェニル基などがある。本研究では、

疎水化処理の副生成物による悪影響（例えば HCl による試験装置や治具の腐食）などを考慮し、官能基がアミノ基、疎水基がメチル基であるヘキサメチルジシラザン ($((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2\text{NH}$) を選定した。これをトルエンに溶解して 1.3mol/L 溶液とし、110℃、24 時間の条件下で還流加熱処理することにより疎水化できた。

プロセス 4 超臨界乾燥

超臨界乾燥法とは、液体から気体への移行において、図 2 に示すように超臨界状態を経由（矢印のルート）することで表面張力を発生させずに乾燥を行う方法である¹⁵⁾。超臨界媒体としては、二酸化炭素やアルコールなどがあるが、本研究では、引火性がなく臨界温度が 31.1℃ と低く安全に超臨界乾燥が行えることから二酸化炭素を用いた。

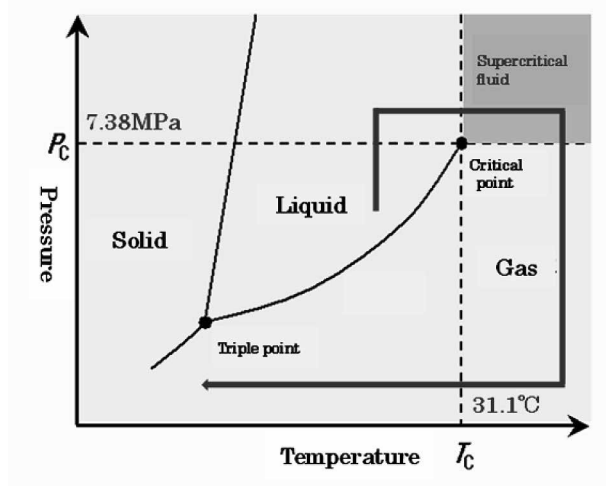


Fig. 2 Phase diagram of carbon dioxide.¹⁵⁾

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^{12), 16), 17)}を参考にして試行した。図 3 は、超臨界乾燥に用いた装置で市販の耐圧硝子工業製 TAS-06 型である。この装置に対し、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実験を行った。表 1 は、代表的な試行例で、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 1) と 2) のプロセスでは、置換を数回繰り返し行ってもシリカ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得られたサンプ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、3) のプロセスに示されるように長時間処理を行っても 1 回の置換だけでは、シリカウェットゲル内部のエタノールは、完全に置換されなかった。しかし、5 回繰り返し置換を行った 4) のプロセスでは、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、図 4 に示すような収縮やひび割れない透明なエアロゲルが得られた。

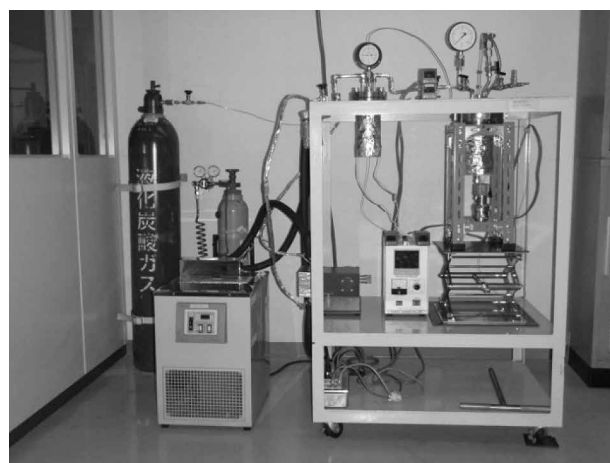


Fig. 3 Appearance of the carbon dioxide supercritical drying equipment.

Table 1 A typical supercritical drying process and the appearance after treatment

	state of CO ₂	temperature pressure	number of substitution	treatment time	after treatment
1)	liquid	room temp. 9MPa	1	3h	shrinking cracking
2)	liquid	room temp. 9MPa	5	6h	shrinking cracking
3)	supercritical	40℃ 9MPa	1	24h	shrinking cracking
4)	supercritical	40℃ 9MPa	5	6h	unchange

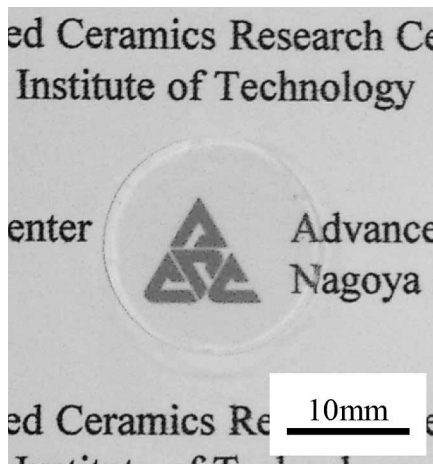


Fig. 4 Appearance of silica aerogel.

3. シリカエアロゲルの諸特性

表2に作製したシリカエアロゲルの諸物性を文献値¹⁸⁾と比較して示す。本実験で作製したシリカエアロゲルの嵩密度は 0.126g/cm^3 、気孔率は94.3%、比表面積は $710\text{m}^2/\text{g}$ で、いずれも文献値の範囲内であった。

図5は、シリカエアロゲルの細孔径分布を示す。シリカエアロゲルのマクロ気孔領域におけるメジアン径は $2\mu\text{m}$ 前後であった。一方、メソ気孔領域におけるメジアン径は 14nm であり、表2の文献値とほぼ同じであった。

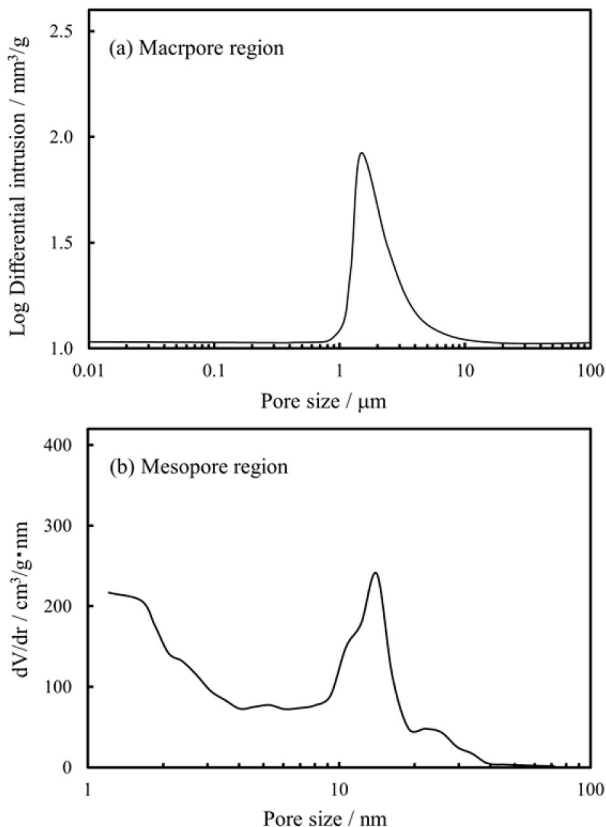


Fig. 5 Pore size distribution of silica aerogel.

図6は、シリカエアロゲルのSEM及びTEM像を示す。図6(a)のSEM像では、シリカエアロゲルは、 50nm 程度の粒子として観察され、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。そこでマクロ気孔である気泡の径をインターセプト法¹⁹⁾を用いて測定した結果、気孔径は、 $1\sim 2\mu\text{m}$ と推定された。このサイズは、図5(a)に示される約 $2\mu\text{m}$ の気孔とほとんど一致していた。また、図6(b)のTEM像では、 $2\sim 3\text{nm}$ の1次粒子が観察され、表2の文献値と一致した。そして、これら粒子は、三次元的に網目状の骨格構造を形成し、それは $1/10$ のスケールであるが、図6(a)のSEM像で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、マクロ気孔からメソ気孔までフラクタルに保持されていると考えられた。また、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 $10\sim 20\text{nm}$ であり、表2の文献値及び図5(b)に示される気孔径と非常に良く一致した。

図4に示したようにシリカエアロゲルの透明性は非常に高く、下の図柄や文字を明確に見ることができた。図7は、シリカエアロゲルの光透過率を示す。紫外領域では、微粒子によるレイリー散乱²⁰⁾のため光透過率は低くなったが、可視及び近赤外領域では、非常に高い光透過率を示した。

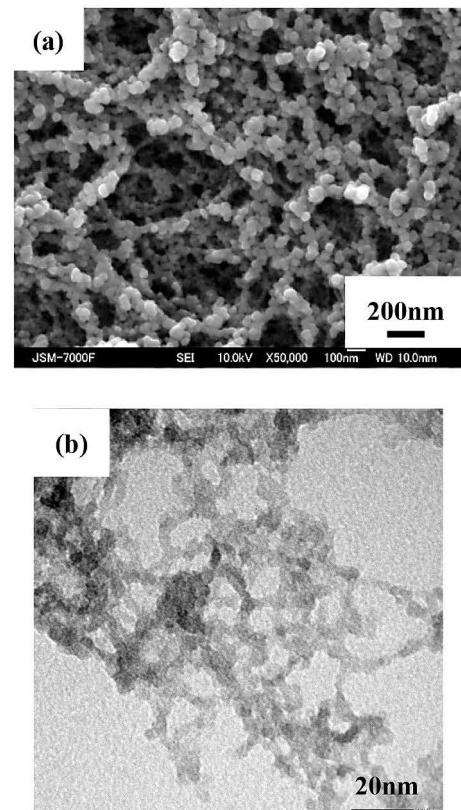
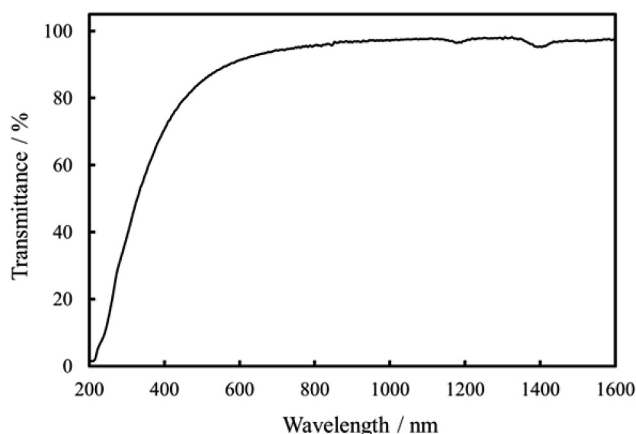


Fig. 6 (a) SEM and (b) TEM image of silica aerogel.

Table 2 Physical properties of silica aerogel

		This study	Literature values ¹⁸⁾
Bulk density	(g/cm ³)	0.126	0.0011 – 0.650
Porosity	(%)	94.3	70.5 – 99.95*
Specific surface area	(m ² /g)	710	500 – 950
Primary particle size	(nm)	2 – 3	2 – 3
Average mesopore size	(nm)	14	20
Average macropore size	(μm)	around 2	—

*Calculated value from bulk density

**Fig. 7** Transmittance of silica aerogel.

4. おわりに

シリカエアロゲルは、究極の多孔質材料であり、超低密度、大きな比表面積、高い光透過率、低屈折率、低熱伝導率など、その諸特性は他の材料と比べ大変特異なものである。これらの特性を断熱材、触媒担体へ応用すれば、これまでにない高いパフォーマンスを示すことは十分に期待できる。しかし、構造の脆弱性や超臨界乾燥による高い製造コストが、シリカエアロゲルの用途開発の大きな障壁になっている。現在、有機材料とのハイブリッド化によるこれら課題の克服が検討されている²¹⁾。さらに我々は、新規の用途開発に向けた機能性材料との複合化による機能性エアロゲルの創製を検討中である。

参考文献

- 1) S. S. Kistler, *Nature*, **127**, 3211, 741(1931)
- 2) G. A. Nicolaon, S. J. Teichner, *Bull. Soc. Chim. France*, **1968**, 1906(1968)
- 3) A. Linney, B. Peters, *Nucl. Instr. and Meth.*, **100**, 545(1972)
- 4) G. Poelz, R. Riethmüller, *Nucl. Instr. and Meth.*, **195**, 491(1982)

- 5) M. Rubin, C. M. Lampert, *Solar Energy Mater.*, **7**, 393(1983)
- 6) A. Hunt, A. Michael, Silica Aerogels, Micro-structured Materials Group Lawrence Berkely National Laboratory, <http://eetd.lbl.gov/ecs/aerogels/>
- 7) P. H. Tewari, A. J. Hunt, K. D. Loffus, *Mater. Lett.*, **3**, 363(1985)
- 8) R. W. Pekala, *J. Mater. Sci.*, **24**, 3221(1989)
- 9) R. W. Pekala, C. T. Alviso, F. M. Kong, S. S. Hulsey, *J. Non-Cryst. Solids*, **145**, 90(1992)
- 10) D. M. Smith, R. Deshpande, C. J. Brinker, A. J. Hurd, *Ceramic Transactions*, **31**, 71(1993)
- 11) J. F. Poco, P. R. Coronado, R. W. Pekala, L. W. Hrubesh, *MRS Proceedings*, **431**, 297(1996)
- 12) K. Tajiri, Ph. D. thesis, Nagoya Institute of Technology (2002)
- 13) S. Yoda, S. Ohshima, *J. Non-Cryst. Solids*, **248**, 224(1999)
- 14) 作花 済夫「ゾルーゲル法の科学」アグネ承風社(1998) pp8-13
- 15) 化学工学会 超臨界流体部会ホームページ <http://www2.scej.org/scfdiv/>
- 16) 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)
- 17) 生津英夫 日本電信電話株式会社 日本特許 P3492528 (2003)
- 18) Aerogel.org, <http://www.aerogel.org/>
- 19) J. C. Wurst, J. A. Nelson, *J. Am. Ceram. Soc., Discussions and Notes*, **2**, 109(1972)
- 20) 作花 済夫「ゾルーゲル法応用の展開」シーエムシー出版 (2008)pp110-111
- 21) K. Kanamori, M. Aizawa, K. Nakanishi, T. Hanada, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **48**, 172(2008)