種々の乾燥法を用いたシリカエアロゲルの作製

王　嘉墨 *・林　一成 *・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

Preparation of Silica Aerogel by Different Kinds of Drying Methods

Kaboku Oh*, Kazunari Hayashi*, Naruhito Katagiri**, Nobuyasu Adachi*, Toshitaka Ota*

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

**Technology Department 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 study, we tried to prepare aerogel by other drying, that is, by a solvent-exchange treatment and then a heat-drying at ambient pressure, and by a freeze-drying with an antifreeze protein. Some samples had many macropores like the aerogel prepared by the supercritical drying.

Keywords: Silica, Aerogel, Porosity, Supercritical-Drying, Solvent- Exchange, Heat-drying, Freeze-Drying, Microstructure

1　緒言

エアロゲルは、ウェットゲル中に含まれる液体を、一般的には超臨界乾燥により、ほとんど収縮させることなく気体に置換した多孔質材料で、嵩密度は 0.03 ～ 0.3 g/cm^3、気孔率は 86 ～ 98%、比表面積は大きいものでは 1000 m^2/g を超えるものも存在する。エアロゲルの構造は、数 nm の一次粒子が数個集まってクラスター粒子(二次粒子)をつくり、それらが凝集することなく連結し、三次元的に網目状骨格を形成している。詳細については、既報 [1] を参照されたい。エアロゲルは、1931 年に S. S. Kistler により最初に報告され [2]、そ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うように容易に種類の異なる溶媒に置換することができ、ゲル構造は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も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、そのゲル構造は破壊に至る。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。その後、研究が進み、シリカエアロゲルを中心に種々の金属酸化物のエアロゲル [3-9]、有機－無機複合エアロゲル [10, 11] の研究が進められ、著者らもまた、シリカエアロゲル中に機能性ナノ粒子（フェライト、チタン酸バリウム、カーボン及び金）を分散複合させ、主成分が空気の超軽量機能性材料の創製を行った [12-14]。しかし、工業的に行うためには、超臨界乾燥法はノウハウの塊で、より簡便な乾燥法の開発が望まれ、現在、常圧乾燥法や凍結乾燥法によるエアロゲル相当材料の作製が、精力的に研究されている [15-22]。

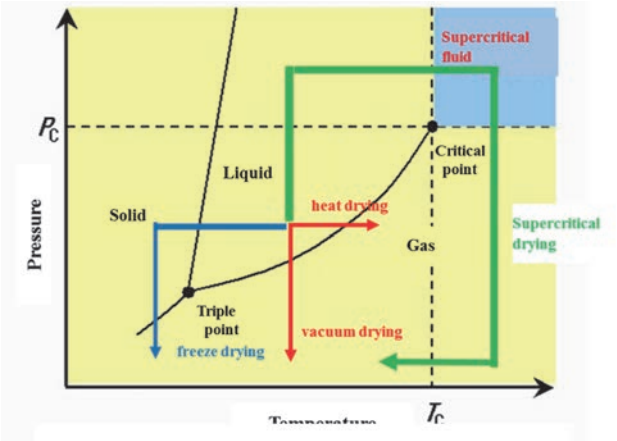

Fig.1　Different kinds of drying methods in phase diagram.

図 1 は、上記 3 種類の乾燥法の特徴を表したものである。超臨界乾燥法では、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構造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。これに対し、常圧加熱乾燥法、真空乾燥法では、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構造が破壊に至る。また凍結乾燥法では、昇華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、これによりゲル構造が破壊される。本研究では、これらの問題点を解決するため、表面張力の低い溶媒を用いた常圧加熱乾燥法および凍結乾燥時に氷の結晶成長を抑える方法を検討した。

2. 超臨界乾燥法によるシリカエアロゲルの作製 [23)]

シリカエアロゲルは超臨界乾燥プロセスにより確実に作製できるが、複雑な処理が必要でノウハウの塊であった。そこでは、オルトケイ酸テトラメチル（TMOS, $Si(OCH_3)_4$）のアンモニア水による加水分解により調製した直径約 20㎜、厚さ約 5㎜のウェットゲルを用いて行った。はじめに、ウェットゲル中の水をエタノールで数回繰り返し置換処理した。次に、このエタノールを超臨界二酸化炭素により置換処理した。内部のエタノールは長時間処理しても 1 回の処理では完全に置換されず、図 2（a）のように収縮やひび割れが生じた。また、2、3 回の繰り返し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、収縮やひび割れが生じやすかった。最終的に確立した方法は、40℃、9MPa において処理時間 6 時間で、超臨界二酸化炭素を更新しながら 5 回繰り返し置換を行うものある。これにより、当該の大きさのウェットゲル試料においては、エタノールが超臨界二酸化炭素に完全に置換され、図 2（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。

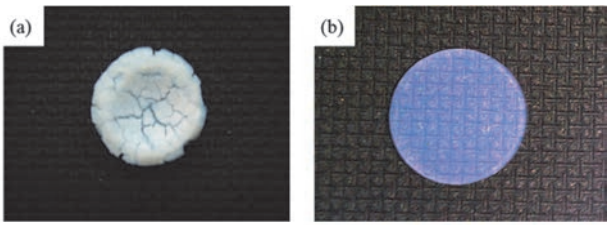

Fig.2　Appearance of silica aerogel prepared by supercritical-drying: (a) one treatment and (b) five treatments.

得られたシリカエアロゲルの嵩密度は約 0.125 g/cm^3、気孔率は約 94%、比表面積は約 710 m^2/g であった。細孔径分布測定より、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。また、図 3（a）～（d）に示すように SEM 観察より、シリカエアロゲルは 50 nm 程度の粒子からなり、三次元的に網目状骨格を形成し、粒子が鎖状に気孔を取り囲んでいるような微構造を示した。その気孔径は約 1μm と推定された。図 3（e）及び（f）の TEM 観察からは、シリカエアロゲルは 2 ～ 3nm のナノ粒子からなり、SEM 観察に比べてスケールは小さいが、同様な三次元網目状骨格を形成し、一次粒子のシリカナノ粒子によって取り囲まれた気孔径は、約 10 ～ 20nm であることが分かった。これらの気孔径は、細孔径分布測定による両メディアン径とほぼ一致した。すなわち、一次粒子（TEM 像のスケール）による網目状骨格構造中のメソポアと、二次粒子（SEM 像のスケール）による網目状骨格構造中のマクロポアは、フラクタルな関係を持っていると考えられた。この超臨界乾燥法による結果を、以下に述べる常圧乾燥法あるいは凍結乾燥法により作製した結果と比較検討した。

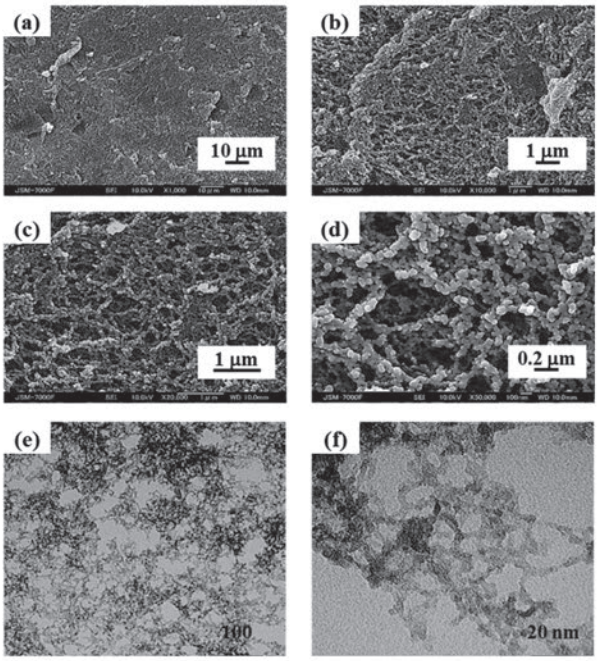

Fig.3　Microstructure of silica aerogel prepared by supercritical-drying: (a) to (d) SEM images and (e) and (f) TEM images.

3. 常圧加熱乾燥法によるシリカエアロゲルの作製

常圧乾燥法によるシリカエアロゲルの作製においては、$Si(OC_2H_5)_4$（TEOS）や $Si(OCH_3)_4$（TMOS）の加水分解によりウェットゲルを作製し、その中に含まれる溶媒をトルエンなどの表面張力の小さな溶媒により置換するとともに、シリカナノ粒子表面を疎水化処理することにより、凝集収縮なしに乾燥させることが報告されている [15-19)]。これにより、超臨界乾燥法により作製されたシリカエアロゲルとほぼ同様の嵩密度 0.1g/cm^3 以下、気孔率 90% 程度、比表面積が 1000m^2/g に近い試料が作製されている。本研究では、A.V. Rao らの報告 [15)] を参考に、溶媒置換による常圧加熱乾燥法によるシリカエアロゲルの作製を検討した。

3. 1. 実験方法

出発原料として、和光純薬工業製試薬の TEOS、HCl、C_2H_5OH(EtOH)、アンモニア水、トルエン、$(CH_3)_3SiCl$（TMCS）を使用した。

シリカウェットゲルの作製は、試験管中で、TEOS：H_2O：EtOH：HCl ＝ 1：1：3.9：7.8×10^{-4} を調合・混合し、5 分間の超音波処理後、60℃にて 1.5 時間保持、室温まで冷却し、さらに H_2O：NH_4OH＝2.5：5.7×10^{-3} を加え、5 分間の超音波処理後、60℃にて 1 ～ 3h 保持することにより行った。次に、試験管下部に生成したシリカウェットゲルを、エタノールに 1 回又は複数回繰り返し浸漬して水分を置換・除去した後、さらにトルエンで 1 回又は複数回繰り返し溶媒置換した。ここで、表面には -OH また $-OCH_3$ が存在していると考えられ、5% TMCS を加えることによって、(1) 式のように、シリカナノ粒子表面の OH 基を除去、疎水化処理を行った。

SiO_2 | -OH ＋ $(CH_3)_3SiCl \rightarrow$ SiO_2 | -O-Si $(CH_3)_3$ ＋ HCl　(1)

最後に、トルエンで洗浄し、24 時間、放置乾燥後、300℃にて 24 時間、加熱乾燥を行った。

得られた試料について、目視および FE-SEM（JEOL, JSM-7000F）および TEM（JEOL, JEM-2100）による微構造観察、熱分析装置（Shimadzu, DTG-60H）による残存水分量の測定および窒素ガス吸着法による比表面積測定等を行った。

3. 2. 結果及び考察

はじめに、エタノール、トルエン、TMCS の交換回数を次のように変化させて、ウェットゲルの変化を観察した。

試料 1 及び 2：EtOH 2 回、トルエン 2 回、TMCS 2 回、トルエン 1 回

試料 3：EtOH 2 回、トルエン 2 回、TMCS 1 回、トルエン 1 回

試料 4 及び 5：EtOH 2 回、トルエン 1 回、TMCS 1 回、トルエン 1 回

試料 6 及び 7：EtOH 1 回、トルエン 1 回、TMCS 1 回、トルエン 1 回

その結果、図 4 に示すように、試料 1 ～ 3 は形が崩れずに、そのまま維持された。試料 4 及び 5 は、やや収縮し、クラックが入った。試料 6 及び 7 は形が崩れて、構造を保てなかった。これは、水やエタノールが十分置換されていなかったためと考えられた。

次に、処理時間について検討した。Rao は、EtOH、トルエン、TMCS をそれぞれ 4 回、毎回 6 時間浸漬していた[15]。しかし、本実験においては、この処理時間では収縮が大きく、ひび割れが生じ、細かく崩壊した。そこで、各処理時間を倍の 12 時間とした。その結果、いくらか収縮したが、図 5 に示すように超臨界乾燥法により作製したシリカエアロゲル（図 2(b)）と同様に半透明で、試験管の形も綺麗に保ったシリカエアロゲルが作製できた。図 6 は、両試料の光透過率を示す。超臨界乾燥による試料に比べて、透過率はいくらか低かったが、可視光領域で 50 ～ 80％の透過率を示した。嵩密度は超臨界乾燥の 0.126g/cm^3 に比べて 0.43 ～ 0.51g/cm^3 と大きかったが、比表面積は 840m^2/g と同様の値を示した。

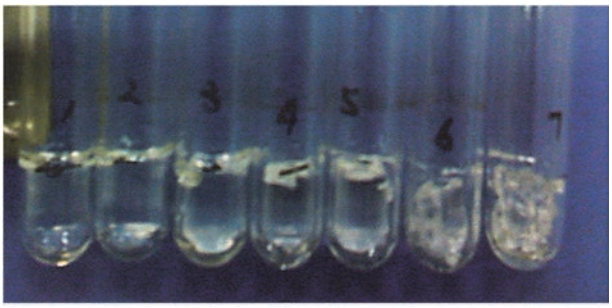

Fig.4　Appearance of silica wet gel prepared by different kinds of solvent exchange treatments.



Fig.5　Appearance of silica aerogel prepared by solvent exchange treatment and by heat-drying at ambient pressure.

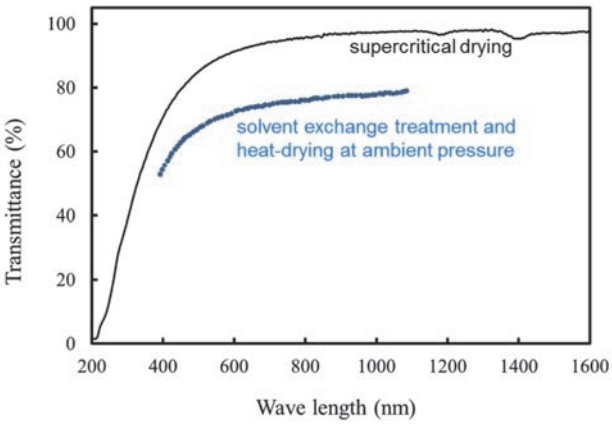

Fig.6　Transmittance of silica aerogel.

SEM 及び TEM 観察の結果を図 7 および図 8 に示す。SEM 観察による微構造は、シリカ二次粒子による網目状骨格構造がいくらか密にはなっていたが、図 3 に示した超臨界乾燥法によるシリカエアロゲルと類似していた。しかし、TEM 観察の結果から明らかなように、シリカ二次粒子中の網目状骨格構造は、一次粒子であるシリカナノ粒子の凝集が起き、つぶれていることが分かっ

た。以上により、嵩密度が大きくなったと考えられるが、SEM 観察によるマクロポア領域での多孔性は保たれ、比表面積の値はほぼ同様だったと考えられる。したがって、さらに表面張力の小さな溶媒や別の疎水化処理剤などを使うことにより、超臨界乾燥法によるシリカエアロゲルに近いものが得られる可能性はあると考えられる。

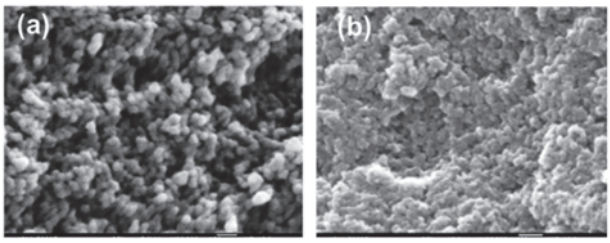

Fig.7　SEM images of silica aerogel prepared by solvent exchange treatment and heat-drying at ambient pressure.

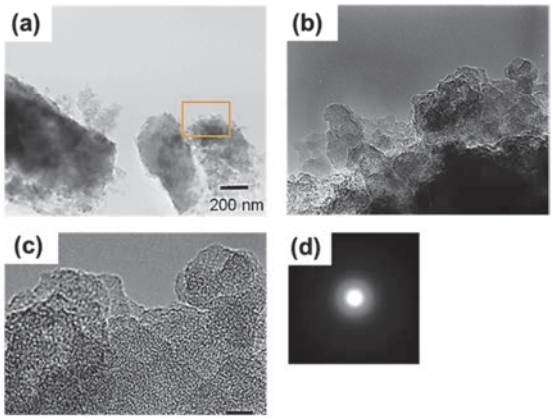

Fig.8　TEM images of silica aerogel prepared by solvent exchange treatment and heat-drying at ambient pressure.

なお、最近、Su らは、表面張力の小さな t- ブチルアルコールにより溶媒置換し、さらに凍結乾燥法を併用することで、エアロゲルの作製を報告しており[21]、次に、凍結乾燥法による検討を行った。ただし、本研究では、有機溶媒を用いないで、ウェットゲルを構成する水を溶媒としたままで、凍結乾燥法に工夫を施すことによるエアロゲルの作製を試みた。

4．凍結乾燥法によるシリカエアロゲルの作製

氷は 0 ～ -14℃の温度帯で大きく結晶成長することが知られている[24]。そこで、本実験では、ウェットゲルを凍結乾燥する際、氷結晶が成長しやすい温度帯を素早く避けるために、液体窒素（-196℃）を用いて急冷を行うことを考えた。また、医療分野や食品分野の研究では、凍結保存時の氷の結晶成長を抑制するため、トレハロースなどの糖類や不凍タンパク質（Antifreeze protein, AFP）等の添加が検討されている[25-27]。セラミックスの分野においても、最近、ゲル化凍結法によるセラミックス多孔体の作製において、AFP の添加が検討されている。福島らは、セラミックス粉末スラリーにゲル化剤を加え、これを凍結することにより、内部の水を霜柱状に凍らせ、凍結乾燥して氷を取り除き、焼成することにより、マイクロメートルサイズの細孔を有する高気孔率セラミックス多孔体を製造している[28]。そこで、本実験では、液体窒素による急速冷凍と AFP 添加を組み合わせ、ウェットゲル中のマイクロサイズおよびナノサイズ空間に存在する水の凍結による氷の結晶成長の抑制に利用できるかを検討した。

AFP は、「南極の海ではなぜ魚が凍らないで生きているか？」と Davies らが研究を進めた結果、南極で生息する魚の血液中から発見された[29]。水は凍結時、はじめに、微細な氷の結晶核を生成する。氷の結晶核は、六角板状で、周りの結晶核と合体し、再結晶を繰り返して成長する。その際、底面に比べ柱面における結晶成長速度が著しく大きいため、氷の結晶核は a 軸方向に二次元的に成長する。ここに AFP が存在すると、凍結当初の微細な結晶核の柱面に、AFP の親水性の部分が吸着し、結晶が六角板の柱面方向に成長するのを妨げる。吸着していない反対側の AFP の部分は疎水性であり、柱面を疎水性のタンパク質で覆うことになり面方向への結晶成長をストップさせる。そのため、柱面に比べ成長速度の遅い c 軸方向（底面方向）に成長していくが、成長してできた柱面に対してさらに AFP が吸着するので、氷の結晶は六角錘を重ね合わせたバイピラミッド型に収束し、通常成長した氷の結晶に比べとても小さく抑えることができる[25, 30, 31]。したがって、AFP の存在により氷の結晶成長が抑えられるので、南極の海でも生きている魚が存在する。さらに、魚だけでなく、寒冷地で生息する菌類や植物、昆虫からも AFP が発見され[32]、河原らは AFP の抽出に成功した[33]。また、ニチレイにより、魚由来の AFP が商品化・販売され、食品や医療の分野で応用研究が行われている。冷凍食品では冷凍時、氷の結晶成長や体積膨脹により食品の細胞組織が破壊され、解凍時の品質の低下が問題となる。例えば、肉を冷凍後、解凍する際に出てくるドリップはこの影響である。これに対し、AFP を添加することで、氷結晶の粗大化を抑制し、細胞組織の破壊を防ぐことができる。

4．1．実験方法

AFP は、関西大学河原教授提供による菌由来のものと、ニチレイ製の魚由来のものを用いた。ウェットゲルは、本実験では、シリカ源として TMOS を用い、超臨界乾燥の実験と同様の方法で作製した。すなわち、TMOS：エタノール＝ 1：12（モル比）を混合・攪拌後、蒸留水、または AFP：蒸留水＝ 1：10 の溶液を添加し、攪拌および超音波分散処理を行った。次に、触媒としてアンモニアを 0.015 モル添加・攪拌後、プラスチック型（半径 10mm、高さ 5 mm）に注入して、ゲル化するまで静置した。

凍結は、ウェットゲルを冷蔵庫の冷凍室（-20C°）あるいは液体窒素浴（-196C°）中にて行った。その後、凍結乾燥機（EYELA FDU-2200）に入れ、減圧して氷を昇華させることによって乾燥を行った。凍結乾燥機のマニュアルに従った試料設置位置の温度は、約 30℃であったが、より低温における乾燥のために、凍結乾燥機最下部のトラップの位置（-80C）にても凍結乾燥を行った。

4．2．結果及び考察

はじめに、AFP による氷結晶の成長抑制効果について、紫色に着色したグレープジュースを冷凍室及び液体窒素浴中で凍結させることにより確認した。図 9 に示すように、AFP 無添加の場合は、グレープジュース中の水だけが初めに凍って大きく成長し、グレープジュース成分が濃縮されて色の濃い部分が現れた（a）。一方、AFP 添加の場合は、グレープジュースの濃縮は少なく、シャーベット状に均一に凍結され、ほぼ一様な色を呈した（b）。液体窒素浴中で凍結した場合は、比較的瞬時に凍結が進行すると考えられたが、AFP 無添加の場合は、いくらか濃い部分も見られた（c）。一方、AFP 添加の場合は、一様な色に凍結した（d）。冷凍庫で凍結した場合は、凍結は瞬時ではなく、表面あるいは冷凍室と接した底面から徐々に進行すると考えられる。氷の結晶成長速度は、冷凍室の－ 20℃においては比較的速いと考えられ、大きな氷結晶の塊に成長したと考えられる。この時、AFP が存在すると、氷結晶の成長が抑制されるため、微結晶が多数生成してシャーベット状になったと考えられる。液体窒素浴中では、比較的瞬時に氷の結晶核が生成し、低温のため成長速度も遅いので、生成した氷の結晶核がそのまま微細な氷結晶として存在したと考えられる。ただし、試料表面に比べ、内部の冷却が遅いため、内部では氷結晶が少し大きく成長したと考えられる。そして、この時に AFP が存在すると、氷結晶の成長を抑えると考えられる。

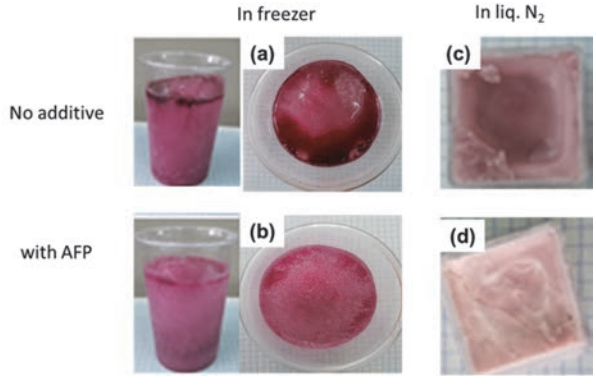

Fig.9　Appearance of frozen grape juice: (a) & (b) without adding AFP and (c) & (d) with AFP.

次に、ウェットゲルを冷凍室および液体窒素浴中にて凍結を行った。図 10 に示すように、AFP 無添加試料を液体窒素浴中で凍結した場合は、大気中に取り出した際、霜がついたため白くなったが、他の試料はどれも透明で、いずれも形状は維持されたまま凍結した。

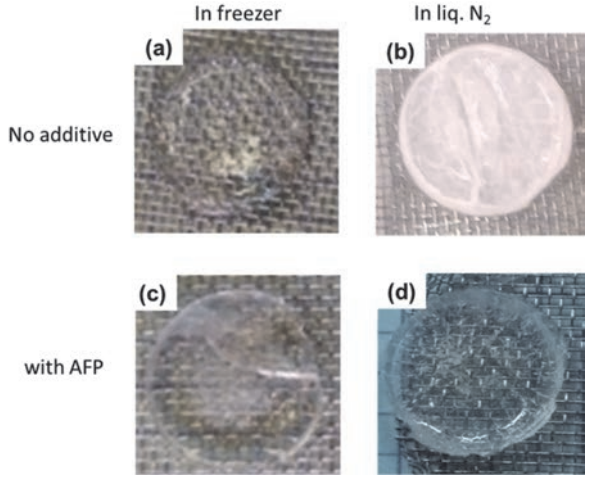

Fig.10　Appearance of frozen silica wet gel: (a) & (b) without adding AFP and (c) & (d) with AFP.

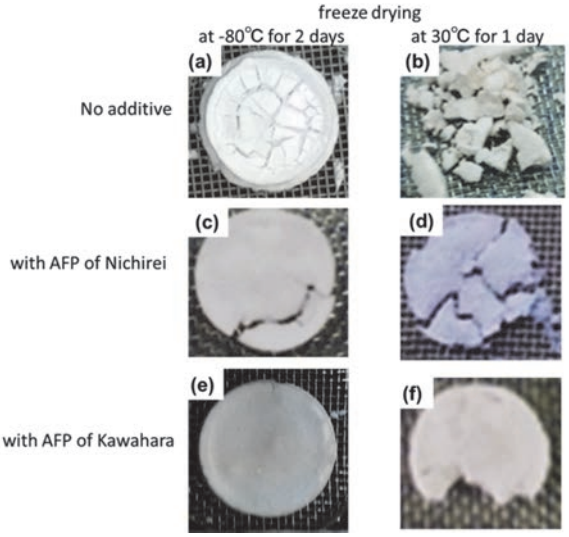

Fig.11　Appearance of silica aerogel prepared by freeze-drying: (a) & (b) without adding AFP and (c) to (f) with AFP.

これら凍結試料を真空下で通常の 30℃で凍結乾燥した場合、AFP 添加、無添加にかかわらず、いずれの試料も粉々に砕けてしまった。これは、乾燥速度が速すぎた、あるいは 30℃においては氷結晶が粒成長して粗大化したためと考えられた。そこで、凍結乾燥機の下部にある -80℃のトラップ部分に試料を置いて、2 日間、凍結乾燥を行った。その結果、冷凍室にて凍結した試料は、AFP 添加、無添加にかかわらず、30℃の凍結乾燥の場合と同様、粉々に砕けてしまったが、液体窒素浴中で凍結した試料は、図 11 に示すようにほぼ形状が維持され

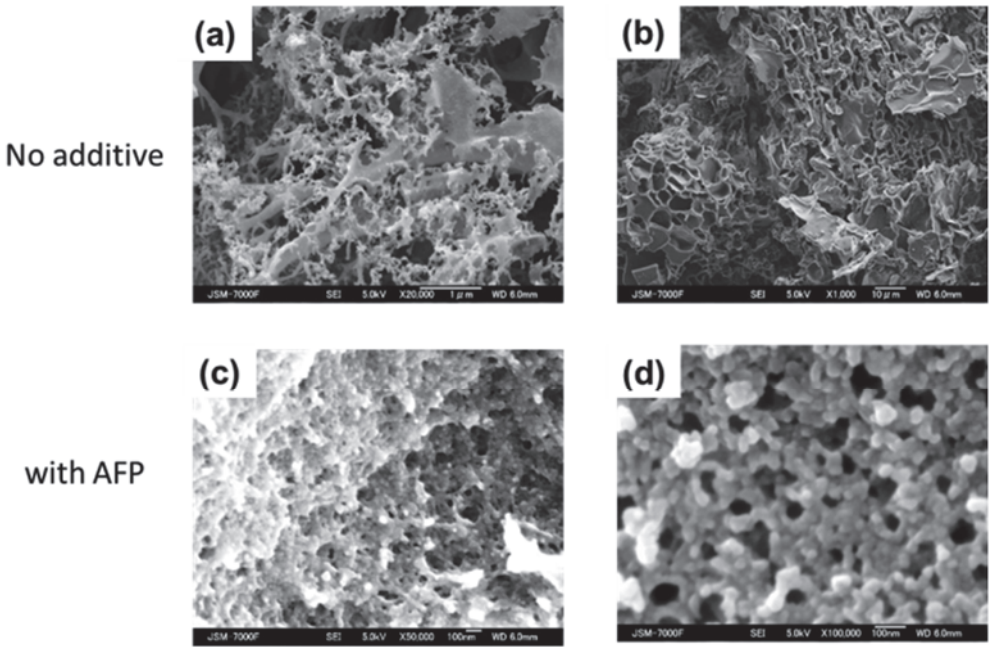

Fig.12　SEM images of silica gel freezed in freezer（-20℃）and then freeze-dried at -80℃：(a) & (b) without adding AFP and (c) & (d) with AFP.

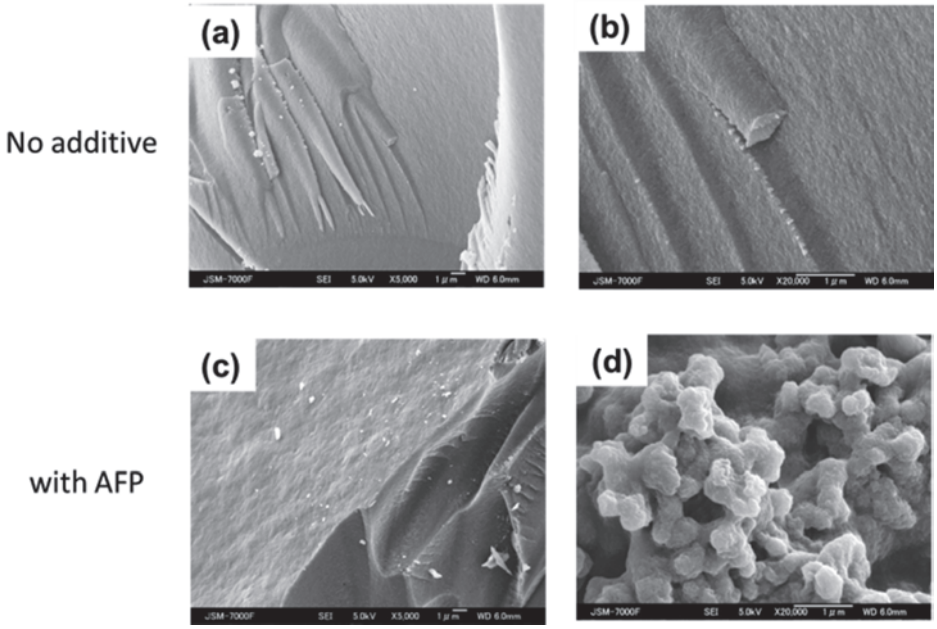

Fig.13　SEM images of silica aerogel quenched in liquid nitrogen（-196℃）and then freeze-dried at -80℃ and at 30℃ in vacuum: (a) & (b) without adding AFP and (c) & (d) with AFP.

たまま乾燥できた。ただし、AFP 無添加の場合は、表面が収縮し、多くのひびが入った（図 11(a)）。収縮率はいずれも約 20% であった。TG-DTA 分析の結果、試料中には約 20% の残存水分量が検出された。そこで、さらに、通常の 30C° にて 1 日間、凍結乾燥を行った。その結果、図 11(b) に示すように、AFP 無添加の場合は砕けてしまったが、AFP を添加した場合は、図 11(d) 及び (f) に示すように、いくらかひびは入ったが、ほぼ形を維持することができた。この処理により、収縮はさらに進行し、約 40% となった。なお、AFP の種類による違いは、以下の微構造の結果も含めて、現段階では実験数が少ないため、明らかにはできなかった。

図 12 は、冷凍室で凍結し、-80℃ で凍結乾燥したバラバラに砕けた試料の SEM による微構造観察の結果を示す。AFP 無添加の場合も添加の場合もどちらも、シリカ粒子が凝集した塊がほとんどで、図 3 のようなエアロゲルの多孔体構造は全く見られなかった。ただし、図 12(d) に示すように、AFP を添加した試料においては、

大きな塊ではなく、小さな粒子として存在している部分があった。これは、グレープジュースの場合で示したように、AFP 無添加の場合は、大きな氷結晶が成長したため、ゲル構造が完全に押しつぶされて、乾燥によりそのまま凝集固化したが、AFP 添加の場合は、氷結晶が大きく成長しなかった部分もあったため、小さな氷の周辺に集まったシリカ二次粒子が凝集して、三次粒子を形成したと考えられる。以上の結果より、-20℃における冷凍室による凍結では、AFP を添加してもゲル構造中の気孔径にくらべて氷結晶が大きく成長するため、エアロゲル化は難しいと結論された。

一方、液体窒素浴中にて凍結した試料では、エアロゲルの微構造と全く同じではないが、多孔構造が観察された。AFP 無添加の場合、冷凍室と同様なシリカ粒子の凝集部分も見られたが、図 13(a) のように超臨界乾燥シリカエアロゲルと同程度の気孔が観察された。ただし、気孔を取り囲んでいた鎖状のシリカ二次粒子は平たく押しつぶされていた。また、図 13(b) に示すように、スラリーの一方向凝固によるレンコン状の多孔体と同様の柱状に成長した氷結晶による大きな整列した 10 μm 程の穴も一部観察された。一方、AFP を添加した試料では、図 13(c) のように、超臨界乾燥の微構造に近い一様な多孔体構造が観察され、氷結晶核の成長がうまく抑えられたと考えられる。ここで、シリカ粒子は AFP 無添加試料のように押しつぶされてはいなかったが、一次元の鎖状ではなく、図 13(d) に示すように、二次元的な結合を示していた。このため、超臨界乾燥法で作製した試料に比べて乾燥時の収縮が大きかったと考えられる。ただし、比表面積は、約 750m^2/g であり、超臨界乾燥法によるエアロゲルと同等であった。これは、二次元的な結合はしているが、シリカ粒子としては同程度の大きさで存在することから、重量当たりの吸着量が同じとなったためと考えられる。

さて、本実験では、重要な因子である凍結試料中の氷結晶の大きさを測定する設備・手段が無く、氷結晶そのものの大きさはわからなかった。そこで、これまでに報告されている氷結晶の大きさについて調べた結果、次のようなことが分かった。食品関連の研究報告においては、AFP を添加したときの氷結晶の写真がいくつか掲載されているが、いずれも融点付近の凍結が多く、光学顕微鏡で観察された 100 μ m 程度のスケールで示される大きさである [30]。福島らによる AFP を用いたスラリーの一方向凍結による多孔体の作製においては、-20℃および -40℃で凍結が行われ、細孔のサイズが 10 ～ 300 μm で制御可能と報告されている [28]。また、凍結牛肉中の氷結晶の観察では、-15℃の緩慢冷凍では、氷結晶の大きさが 70 ～ 150 μm であるのに対し、-120℃の急速冷凍では、10 ～ 20 μm と小さいことが報告されている [34]。さらに、トレハロース水溶液中に懸濁された細胞を液体窒素で冷却したとき、細胞中には 200nm 以下の氷結晶が見いだされている [27]。AFP はトレハロースより、優れた結晶成長抑制効果が期待されるので、AFP を添加した試料を液体窒素によって凍結した場合は、さらに微小な氷結晶として凍結することが予想される。前述したように、エアロゲル中のシリカ二次粒子で囲まれたマクロポアーの大きさは約 1 μm であり、予想される氷結晶の大きさに比べて十分大きく、氷結晶の成長によってこの気孔が破壊されることはないと考えられる。一方、2 ～ 3 nm の一次粒子であるシリカナノ粒子で囲まれたメソポアーの大きさは、約 10 ～ 20 nm であり、もし、通常の凍結が起きるとすれば、一次粒子の構造は破壊されると考えられる。ただし、微小空間における凍結については通常の凍結とは異なるかもしれないこと、AFP の大きさは約 3nm で [25]、メソポアー中に存在しうることから、AFP を添加した凍結乾燥法によるメソポアーの保存は可能かもしれない。今後、このメソポアーに関しては、TEM 観察等により明らかにする必要がある。

以上の結果から、マクロポアーに関して、図 14 のように考えることができる。ウェットゲルの構造は、シリカナノ粒子（一次粒子）が凝集した二次粒子が鎖状につながって、三次元網目状骨格構造を形成し、そこにできた空間に水が存在している。これを冷凍室で凍結処理した場合、ゲル中の水は徐々に凍っていくと考えられるので、大きな氷結晶に成長し、網目状骨格構造は破壊され、乾燥によって氷を除去することにより、バラバラに崩壊したと考えられる。この時に AFP が存在するとある程度は氷の結晶成長は抑えられるが、氷の結晶成長速度が速いため、網目状骨格構造内の空間より大きく成長してしまい、無添加の場合と同様に網目状骨格構造は破壊されて、バラバラになったと考えられる。一方、液体窒素浴中で凍結した場合は、比較的瞬時に微細な氷結晶核が多数生成し、低温のため結晶成長速度は遅いと考えられるので、大きな氷結晶へとは成長せず、網目状骨格構造がギリギリ保たれたと考えられる。その後、-80℃での凍結乾燥、引き続いて 30℃で再乾燥を行ったため、特に 30℃の高温においては、セラミックスの焼結における現象と同様、氷の焼結体、多結晶体として粒成長が進行し、氷の粗大化が起こると考えられる。実際、冷凍食品中の氷結晶の再結晶化（粒成長）は時間とともに進み、その速度は低温では遅く、高温では速いことが観察されている [35]。ここに AFP が存在していると、粒成長が抑えられるが、AFP が無い場合は、粒成長による氷結晶の粗大化のため、網目状骨格構造が破壊されたと考えられる。また、本実験では、凍結した試料は、凍結乾燥機に移す際に室温になるため、表面部分は温度が上がり、氷結晶の粒成長の進行、さらには解凍による水の再凍結など、操作上の問題点も考えられる。さらに、大きな試

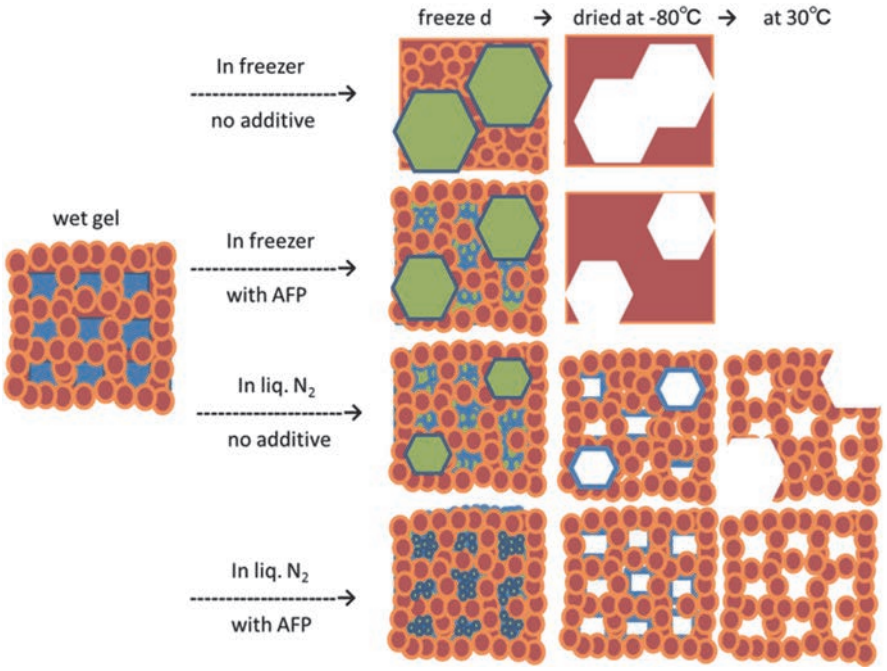

Fig.14　Changes of microstructure of silica wet gel in freeze-drying.

料を作製しようとすれば、液体窒素による凍結においても内部まで凍るためにはある程度時間が必要となる。その際、AFP が存在することにより、氷結晶の粗大化が阻止されると期待される。

5. まとめ

エアロゲルを超臨界乾燥法によらないで、簡便な方法で作製するため、溶媒置換による常圧加熱乾燥法および AFP を利用した凍結乾燥法を検討した。その結果、両者とも、元の外形を保ったまま乾燥できた。えられた試料の嵩密度と気孔率は、本実験条件の範囲では、まだ超臨界乾燥によって作製されたシリカエアロゲルに及ばなかったが、比表面積は同等の値を示した。また、SEM 観察の結果からは、シリカ一次粒子で三次元的に形成された網目状骨格構造内の 1 μm 程度の気孔が保持されることが確認された。両方法とも、更なる検討を行うことにより、超臨界乾燥法に匹敵するエアロゲルが作製できると期待される。

謝辞

本研究を行うにあたり、関西大学河原秀久教授および（株）ニチレイ技術戦略企画部基盤研究グループ石井寛崇様に不凍タンパク質を提供して頂いた。ここに深く謝意を表す。

参考文献

1）片桐成人 , 安達信泰 , 太田敏孝 , 名工大先進セラミックス研究センター年報 , **2** 13-17（2013）.
2）S.S. Kistler, Nature, **127** 741（1931）.
3）A.V. Rao, S.D. Bhagat, H. Hirashima, G.M. Pajonk, J. Colloid Interface Sci., **300** 279-285（2006）.
4）S.S. Kistler, J. Phys. Chem., **36** 52（1932）.
5）G.A. Nicolaon and S.J. Teichner, Bull. Soc. Chim. Fr., **1968** 1906（1968）.
6）P.H. Tewari, A.J. Hunt and K.D. Lofftus, Mater. Lett., **3** 363（1985）.
7）T. Heinrich et al., J. Non-Cryst. Solids, **145** 55（1992）.
8）A. Lecomte et al., J. Non-Cyst. Solids, **225** 120（1998）.
9）R.A. Pekala et al., J. Non-Cyst. Solids, **225** 74（1998）.
10）R.W. Pekala, J. Mater. Sci., **24** 3221（1989）.
11）R.W. Pekala et al., J. Non-Cryst. Solids, **145** 90（1992）.
12）N. Katagiri, N. Adachi, T. Ota, J. Ceram. Soc. Jpn., **122** 29-34（2014）.
13）N. Katagiri, N. Adachi, T. Ota, ChemXpress, **4** 221-227（2014）.
14）N. Katagiri, N. Adachi, T. Ota, J. Ceram. Soc. Jpn., **122** 1-7（2014）.
15）A.V. Rao, E. Nilsen, M.A. Einarsrud, J. Non-Cryst. Solids, **296** 165-171（2001）.
16）A. Tadjarodi, M. Haghverdi, V. Mohammadi, M. Rajabi, J. Nanostructures, **3** 181-189（2013）.
17）B. Xu, J.Y. Cai, N. Finn, Z. Cai, Microporous Mesoporous Mater., **148** 145-151（2011）.
18）S. Yun, H. Luo and Y. Gao, RSC Adv., **4** 4535-4542（2014）.（http://pubs.rsc.org/-/content/articlehtml/2014/ra/c3ra46911e）
19）U.K H Bangi, A.V. Rao and A P. Rao, Sci. Technol. Adv. Mater., **9** 035006（2008）.

20）G.M. Pajonk, EDP Sciences（1989）.（http://dx.doi.org/10.1051/jphyscol:1989403）
21）L.F. Su, L. Miao, S. Tanemura and G. Xu, Sci. Technol. Adv. Mater., **13** 035003（2012）.
22）A. Pons, Ll. Casas, E. Estop, E. Molins, K.D.M. Harris, M. Xu, J. Non-Cryst. Solids, **358** 461-469（2012）.
23）片桐成人 ,「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」名古屋工業大学博士論文（2014）.
24）露木英夫 , 食品加工学第 2 版―加工から保存まで―, 14-16, 共立出版
25）古川義純 , S. Zepeda, 宇田幸弘 , 中谷浩之 , 中坪俊一 , 低温科学 **71** 69-79（2013）.
26）S. Tsuda, Synthesiology, **1**（2008）.
27）白樫了 , TED Plaza（http://www.jsme.or.jp/ted/NL54/TED-Plaza_shirakashi.htm）
28）M. Fukushima et al., 特許公告番号 WO2011115145A1（2011）.
29）Davi es,P.L., C.L.Hew, Biochemistry of fish antifreeze proteins. FASEB J. **4** 2460-2468
30）古川義純 , 冷凍 , **84** 929-934（2009）.
31）化学と工業 , **69-8** 640-654（2016）.
32）R. Gupta and R. Deswal, J. Biosci., **39** 931-944（2014）.
33）Y. Matsuda, H. Kawahara, JSSI-JSSE Joint Conference-2014.
34）都甲洙 , 相良泰行 , 田畑みづほ , 工藤謙一 , 樋口俊郎 , 日本冷凍空調学会論文集 , **19** 375-380（2002）.
35）萩原知明 , 日本食品工学会誌 , **11** 169-175（2010）.