

# 「超臨界乾燥カーボンエアロゲルの合成

## とバイオFC触媒への応用」

(株) 豊田中央研究所

若山 博昭

### 1.超臨界乾燥とは、原理

### 2.実験例 エアロゲル、半導体

### 3.カーボングルの合成とバイオFC触媒への応用

## 1.超臨界乾燥とは、原理

### ナノマテリアルの製造

- ナノサイズの構造(微粒子・多孔体・薄膜など)の構築、半導体材料の集積
- バルク体では発現しない機能や特性(量子効果・界面増大など)

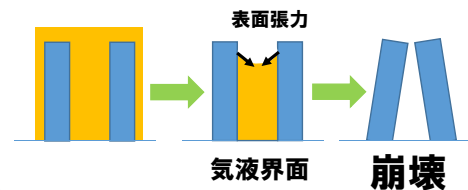
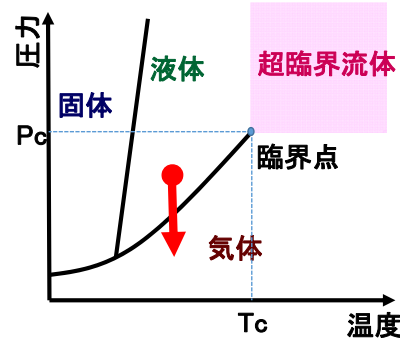
- 構造が微細になるほど、強度低下
- 粒子間・構造間の相互作用増大 } 容易に凝集・変形

⇒製造・加工には特殊な技術が必要

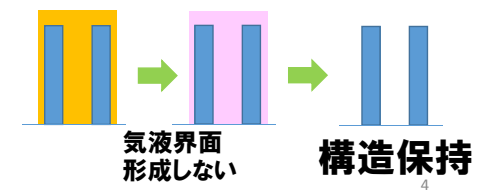
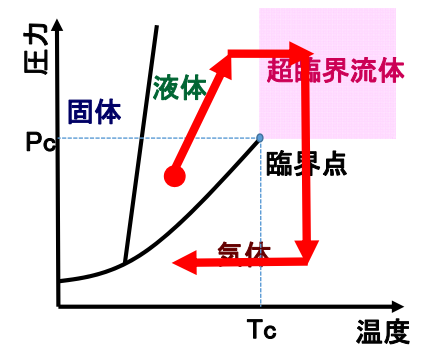
**超臨界流体**:気液界面なし⇒表面張力・界面張力の制約無し  
 多孔体からの溶媒除去・ナノ構造の乾燥に好適

## 湿潤状態からのナノ構造の乾燥

### 通常の乾燥



### 超臨界乾燥



# 超臨界乾燥で利用している超臨界流体の性質

非凝集性	気液界面形成しない。微細構造の隙間で表面張力なし。微細構造を破壊することなく乾燥できる。
低粘性 高拡散性 高浸透性	気体に近い性質を有しているため、液体や多孔体中での物質移動が速く、かつ、微細な隙間まで浸透できる。このため、液体溶媒に比べて処理時間が短縮できる。

5

## 1.超臨界乾燥とは、原理

## 2.実験例 エアロゲル、半導体

## 3.カーボングエルの合成とバイオFC触媒への応用

6

## エアロゲル

ギネスブックでは、シリカエアロゲルは物質として、最良の断熱物質、最小密度の物質など15項目の記録を持つ。

- 99%以上の空隙率
- 高い光透過性(550nm、1cmで90%以上)
- 高い断熱性(通常の断熱材の3倍以上)
- 気体並みの低屈折率および低誘電率

作製法: ゼルゲル法で調製された湿潤状態の低密度多孔体からの溶媒除去

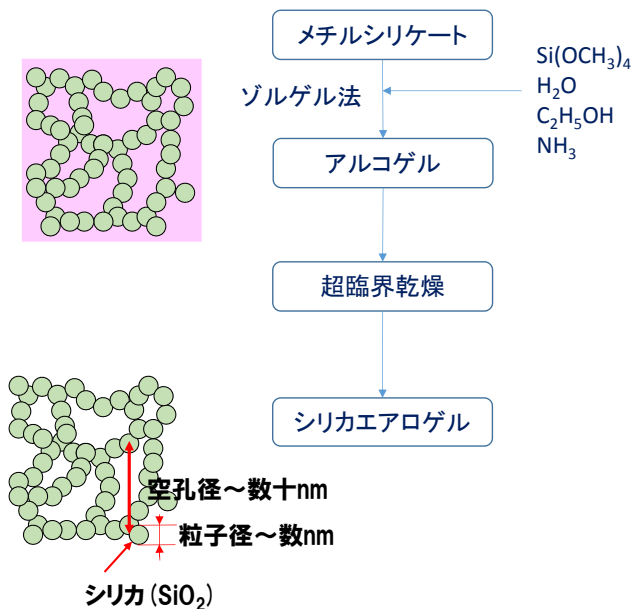
1931年 Stanford大 Kistler Nature 127 (1931) 741.

「凍った煙」



7

## エアロゲル



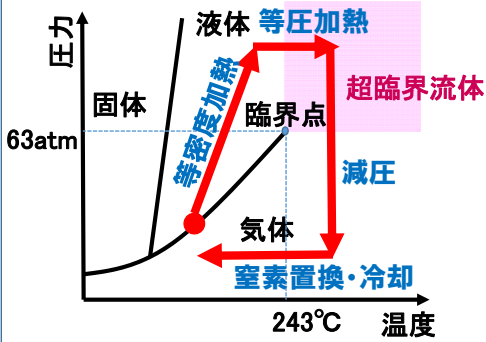
8

# エアロゲル

## 超臨界乾燥

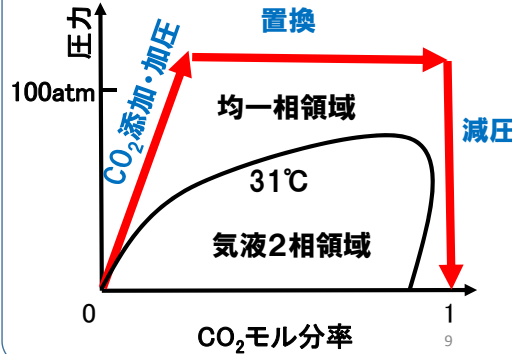
### ①オートクレーブ法

ゲル中のアルコール (EtOH:Tc=243℃) の超臨界状態まで加熱・加圧。気液界面の生成を避ける経路で乾燥。  
**高温が必要・可燃性**



### ②超臨界CO<sub>2</sub>置換法 Tc=73atm

ゲル中のアルコールCO<sub>2</sub>で置換・除去。アルコールとCO<sub>2</sub>の臨界圧力以上で操作。  
**高温が不要・不燃性**



# エアロゲル

## 応用例

- ◆ 多孔性で表面積が広いことから吸着効果が期待でき、こぼしたものの化学的吸着剤に応用できる。また、触媒への応用への可能性も秘める。増粘剤として、塗料や化粧品にも使用されている。
- ◆ エアロゲルの毛布としての市販用製造は2000年ごろに開始された。この毛布はシリカエアロゲルと繊維強化材とのハイブリッドである。ハイブリッド化により、脆いエアロゲルを丈夫かつ柔軟性のある材質に変えることができた。
- ◆ カーボンエアロゲル：導電性がある。電極利用
- ◆ アルミナエアロゲル：とくに他の金属を加えられたものは触媒として利用されている。ニッケルと組み合わせたニッケル-アルミナ・エアロゲルは、もっとも多い組み合わせである。

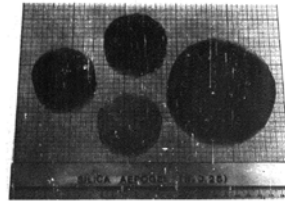
# エアロゲル

## 実用化例

### ◆ 素粒子分別用フィルター(チェレンコフカウンター媒体)

**透明・低屈折率** M. Cantin, et al., NIM 118 (1974) 177.

荷電粒子が透明な物質(輻射体)を通過するとき、その速さがその輻射体中の光の速さを超える場合に、微弱な光が放射される。



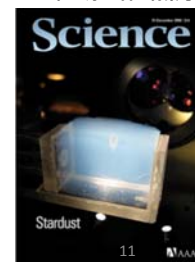
### ◆ 宇宙塵の捕集材として低密度エアロゲルの開発が進められる。

例:EuReCa (ESA) 1992-1993.

**軽量・高表面積・化学的安定性**



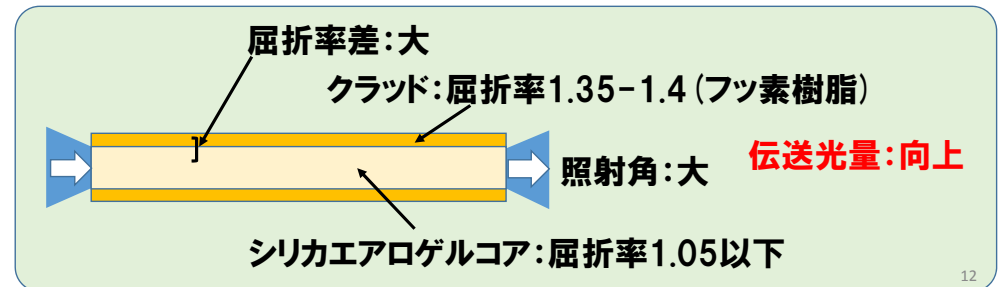
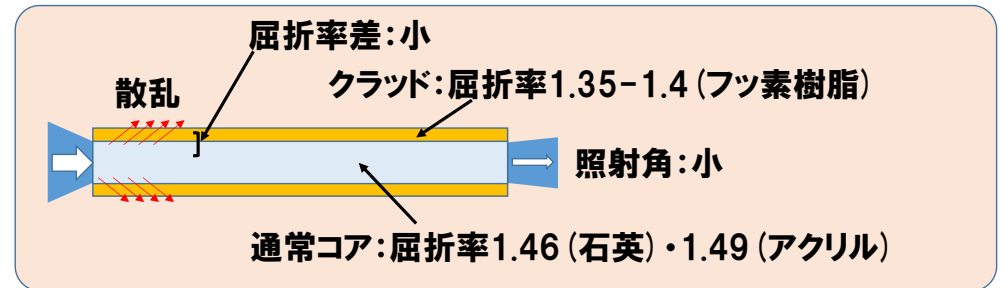
2006年12月15日の特集号



# エアロゲル

## 実用化例

### ◆ 光ファイバー:低屈折率



# エアロゲル

## 実用化例

◆ 透明断熱材: 透明・高断熱率

## エアロゲルの断熱性

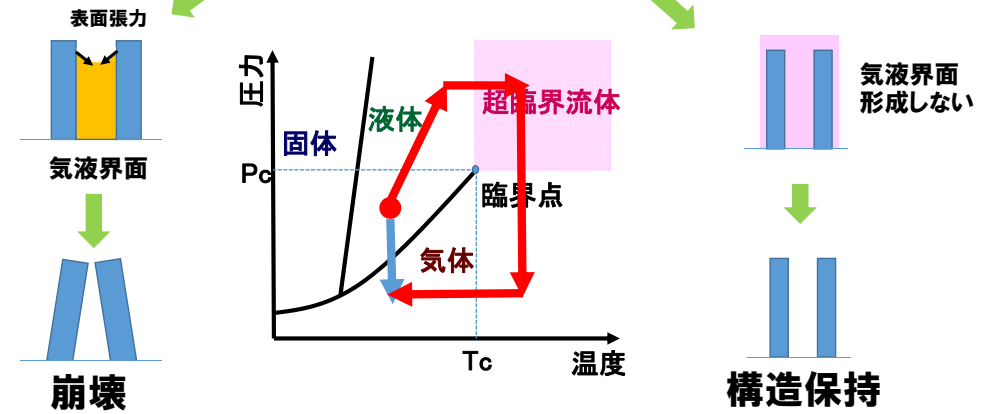
エアロゲルは熱伝導率が自立した固体の中でもっとも低い。空間中を骨格が均一に仕切っているため、エアロゲル内ではガスの対流や分子の熱運動量交換が起こらない。常温で窒素分子の平均自由行程は約70 nmなので、これより小さい空間に仕切る(=細孔を形成する)ことで真空の断熱性と同様の効果を得ることができる。魔法瓶のようなもの。

# 半導体 超微細パターン形成

## 現像・洗浄

## 通常の乾燥

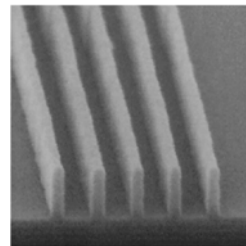
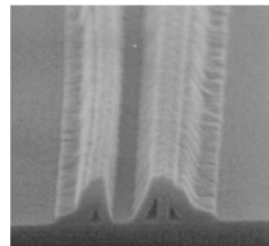
## 超臨界乾燥



# 半導体

## 通常の乾燥

## 超臨界乾燥

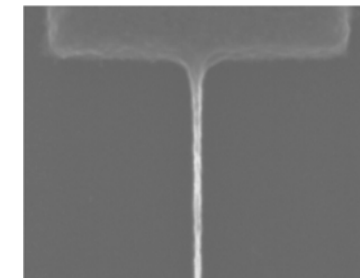
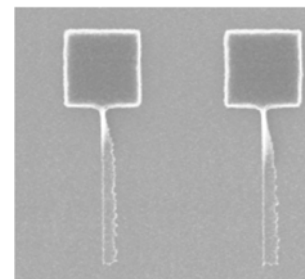


500nm

# 半導体

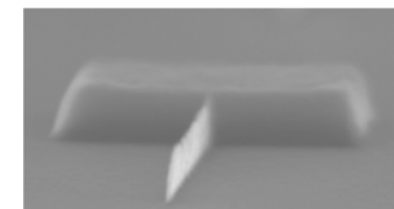
## 超臨界乾燥

## 通常の乾燥



100nm

500nm



# 1.超臨界乾燥とは、原理

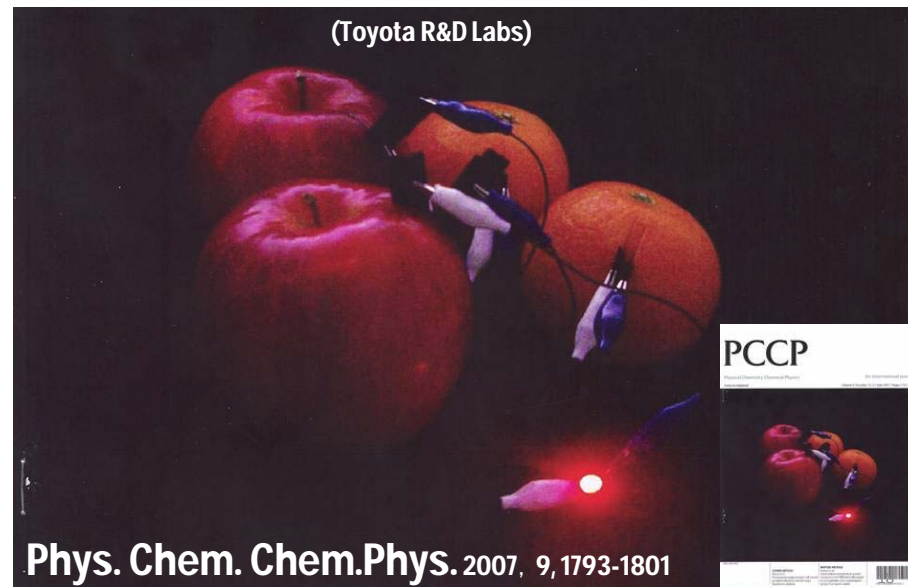
# 2.実験例 エアロゲル、半導体

# 3.カーボングルの合成とバイオFC触媒への応用



# カーボングルの合成とバイオFC触媒への応用

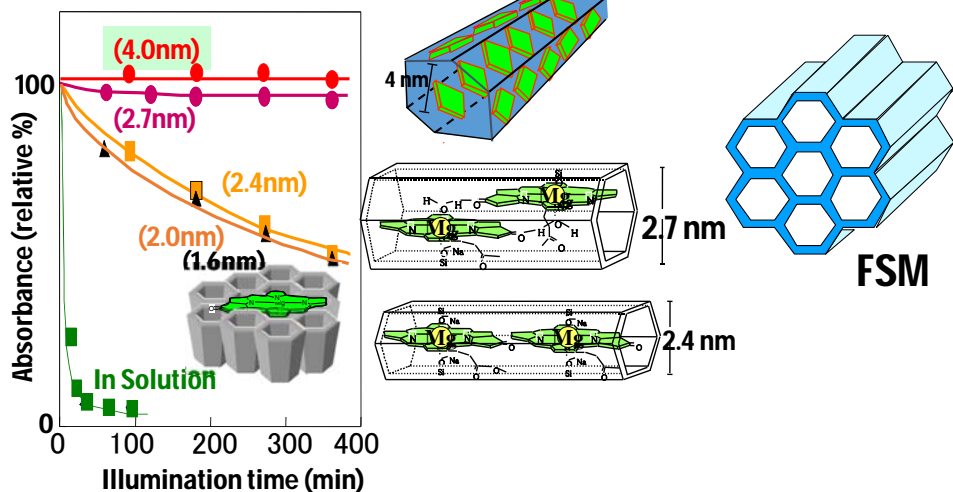
## 超臨界乾燥カーボングルの酵素担体としての利用



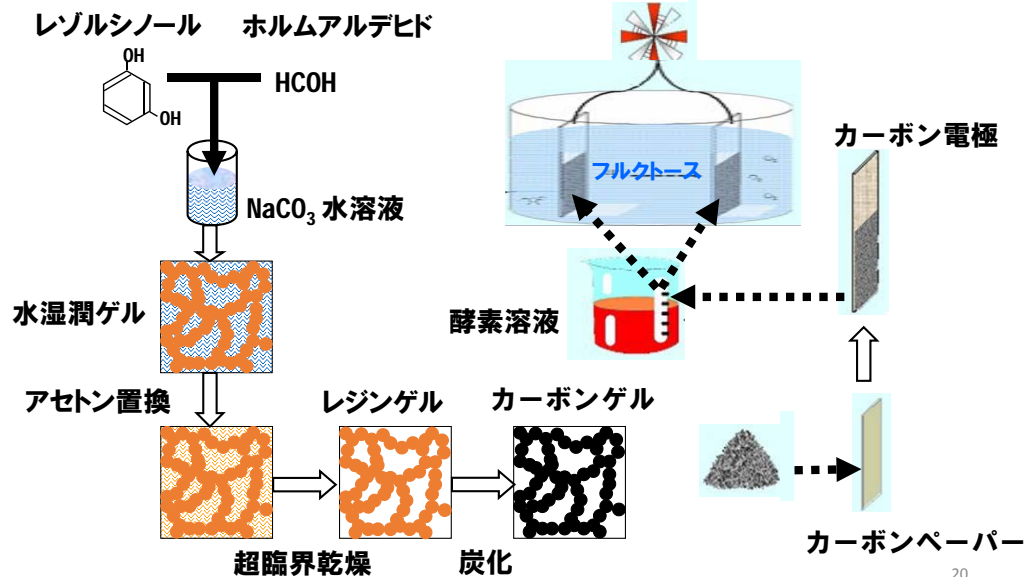
# 多孔体への酵素の担持による安定化

J.MATER. CHEM.12: 3275-3277: 2002

## クロロフィルの光安定性

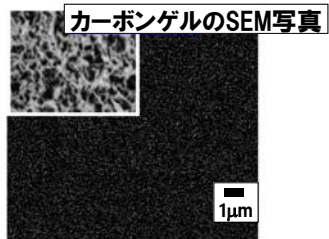


# カーボングルの調整とバイオFCセルの作製

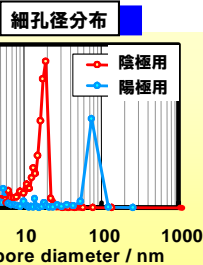




# 特定の細孔径をもつカーボンゲルへの酵素の固定化

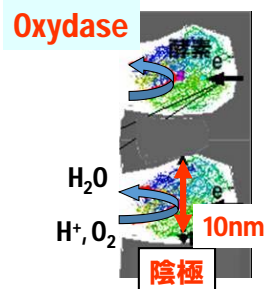


カーボンゲルの細孔径制御

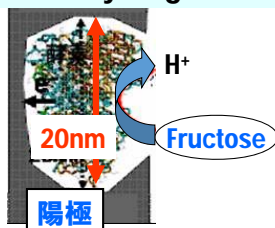


- 接触抵抗の低下
- 酵素の安定性向上

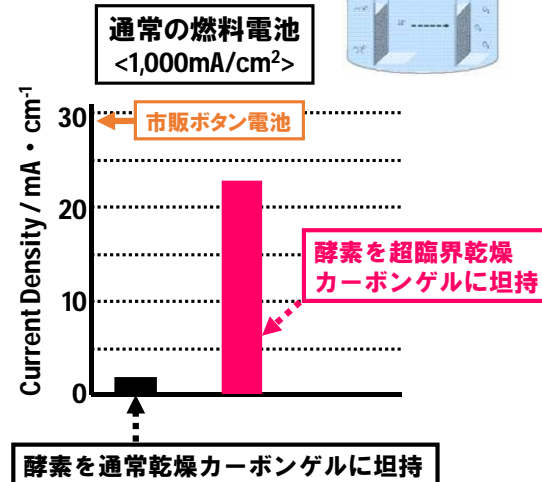
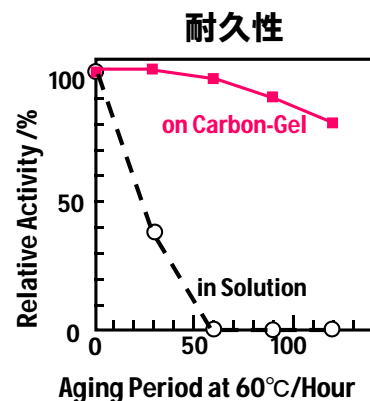
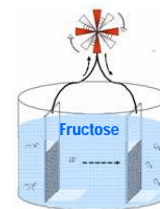
Bio-Fuel Cell



Fructose Dehydrogenase

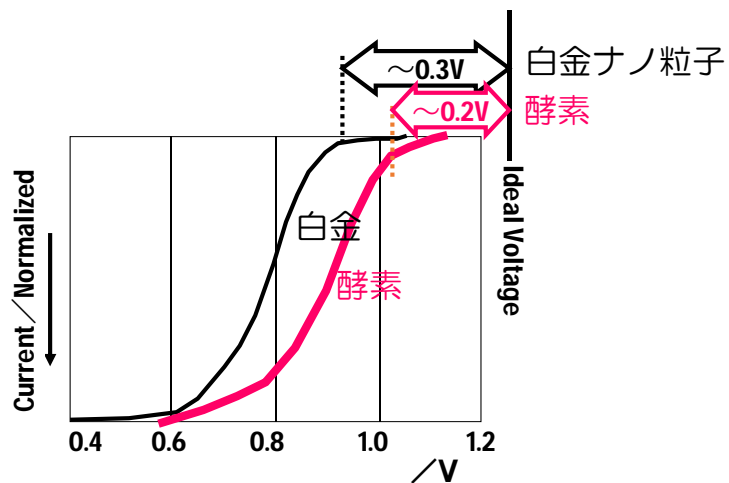


# 電極特性



# 酵素の触媒特性

酸化還元電位をCyclic Voltammetryで評価



酵素自体は白金より活性 !!!

# 結言

## 超臨界乾燥で利用している超臨界流体の性質

非凝集性	気液界面形成しない。微細構造の隙間で表面張力なし。微細構造を破壊することなく乾燥できる。
低粘性 高拡散性 高浸透性	気体に近い性質を有しているため、液体や多孔体中での物質移動が速く、かつ、微細な隙間まで浸透できる。このため、液体溶媒に比べて処理時間が短縮できる。

+ α でさらに高機能に  
例：溶解度利用 ゲル細孔内でナノ粒子合成