

ナノ断熱材の概要と開発，実用化動向

(国研) 産業技術総合研究所 材料・化学領域 ナノ材料研究部門

依 田 智

1. はじめに

断熱材といえば，住宅建材や保温材など比較的大きなサイズのものを思い浮かべるかもしれない。しかし，熱マネジメントの重要性がさまざまな分野で認識されるにつれ，電子機器や自動車などの分野で，小さなサイズで高性能な断熱材が求められるようになってきた。

これらの用途では，薄いこと（＝高性能であること），柔軟性や成形性があること，そして発塵性が少ないことが重要であり，従来の断熱材とは異なる特性が必要である。本稿では，これらのニーズに応えることが期待される「ナノ断熱材」について，その概要，開発動向，現状，そして問題点を解説する。

2. 多孔質体の熱伝導率

一般的な断熱材には，繊維が絡み合った構造や，発泡構造に空気を含む多孔質体が使われる。性能の評価には，材料全体を均質とみなした場合の熱伝導率が用いられる。図1に，多孔質体の熱伝導率の構成要素を示す。

多孔質体の熱伝導率 λ は以下のように表される。

$$\lambda = \lambda_{s,cond} + \lambda_{g,conv} + \lambda_{g,cond} + \lambda_{rad} \quad \cdots \cdots (1)$$

ここで， $\lambda_{s,cond}$ は①固体部分の伝導伝熱， $\lambda_{g,conv}$ は②気体部分の対流伝熱， $\lambda_{g,cond}$ は③気体部分の伝導伝熱， λ_{rad} は④放射伝熱である。②は3mm

以下の空隙の場合は無視できるとされる¹⁾。

多孔質体のかさ密度が①③④に及ぼす影響の概念図を図2に示す。①固体部分の伝導伝熱は，多孔質体のかさ密度が低下するとともに低下する。一方③気体部分の伝導伝熱はかさ密度の低下とともに増大する。④は気孔のサイズが大きな場合，すなわち極端にかさ密度が低い場合に顕著になる。これらの影響を重ね合わせると，図2のように特定のかさ密度で熱伝導率が極小値をとることになる^{2), 3)}。

実際に断熱材に使われる固体の室温での熱伝導率はガラスで $1.5\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，ポリマーでは熱伝導率は $0.1\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上であるのに対し，内包される気体である空気の熱伝導率は $0.026\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であるから，熱伝導率が極小値をとるのはかなり低いかさ密度のときになる。

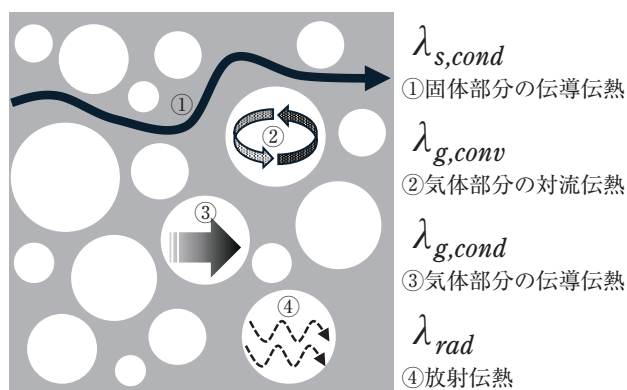


図1 多孔質体の熱伝導率の構成要素（概念図）

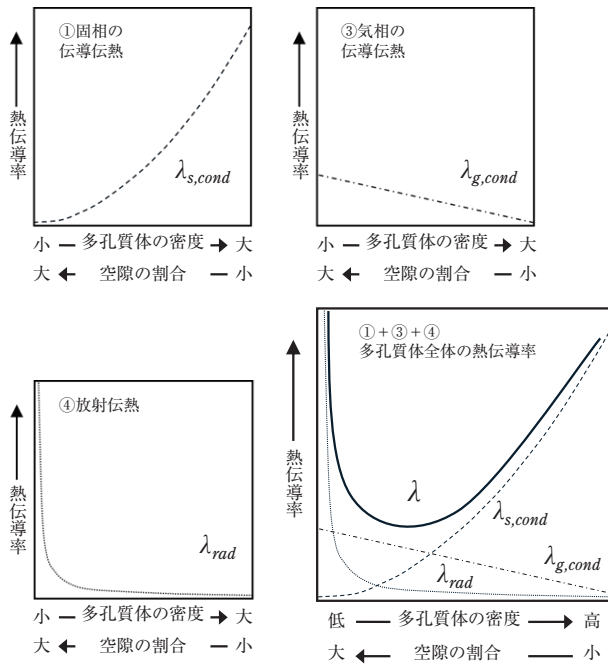


図2 多孔質体の熱伝導率の密度依存性（概念図）

3. クヌッセン (Knudsen) 効果とナノ断熱材 (NIM)

気体部分の伝導伝熱は気体分子の相互衝突によるエネルギーの伝達で起こるが、小さな空隙内では相互衝突より気体分子の空隙の壁への衝突の割合が増え、熱の伝達が減少する。この現象は気体のクヌッセン (Knudsen) 数と関連しており、クヌッセン効果とよばれる⁴⁾。クヌッセン数 K_n は式 (2) で表される。

$$K_n = \frac{\Lambda}{L} = \frac{k_b T}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 P L} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 Λ は気体の平均自由行程、 L は代表長さ（気体の流れた距離）、 k_b はボルツマン定数、 T は温度、 σ は分子の直径、 P は気体の全圧である。 K_n が小さい領域では気体分子相互の衝突が支配的で、 K_n が1に近づく、すなわち代表長さと平均自由行程に近い条件でクヌッセン効果が大きくなる。気体の平均自由行程に匹敵する小さな空隙の割合が多い材料では、より大きな空隙の材料と比較して③による伝熱が減少し、全体として熱伝導率が小さくなることが期待できる。なお、式 (2) からわかるように、クヌッセン効果の起こる空隙の大きさは温度に依存する。

ナノ断熱材 (Nano Insulation Materials, NIM⁵⁾) は、内部に封じ込められた気体のクヌッセン効果が起こるような、微細な空隙のみを集積した構造を持つ仮想的なバルク材料、として定義できる。

NIM内での熱伝達の説明には、後述のシリカエアロゲルに対して提案された解析モデル^{2), 6)} が用いられ、クヌッセン効果を含めた空隙の大きさの影響が推算されている^{2), 3)}。室温での発泡ポリスチレンの熱伝導率に及ぼす発泡径の影響を推算した場合では、発泡径が1000nmの場合の極小値は同温度の空気 (0.026W/(m・K)) とほぼ同じであるのに対し、100nmの場合は極小値が0.01W/(m・K) 台前半となり、クヌッセン効果による熱伝導率の低下が予測されている²⁾。同様の計算はシリカを想定した場合についても行われ、やはり0.01 W/(m・K) 台前半の推算値が得られている³⁾。

4. ナノ断熱材 (NIM) の特徴

NIMの利点は、一般的な断熱材より低い熱伝導率が期待できること、断熱性能がその構造に依存し、構造が破壊されない限り断熱効果が持続することである。断熱効果を真空や熱伝導率の低い気体（フッ素化合物など）に依存することがないため、構造は自在にでき、効果は永続的である。真空や気体に依存する断熱材では薄い構造や曲面の作成は難しいが、NIMであれば形状の自由度は高く、厚みに応じた断熱性を持たせることができる。材質によっては柔軟性や成形性を持たせることも期待できる。また、空隙が可視光の波長より十分小さいため光散乱が少なく、透明な材質であれば、光透過性を持つことも期待できる。

一方で、実用サイズのNIMの作成には高い技術的ハードルが伴う。100nm以下の構造や空隙のみを均質に集積し、低いかさ密度を維持したまま実用的な材料のサイズとすることは非常に難しい。大きな空隙を含んだり、空隙の大きさの分布が広がったりするなど、不均質性を含む材料となってしまうことが多い。

5. ナノ断熱材の実例

NIMの実例として、シリカエアロゲル、バイオナノファイバー系エアロゲル、ナノ発泡ポリマーを概説する。

5.1 シリカエアロゲル

“エアロゲル (Aerogel)” は、きわめて低密度の多孔質体の総称であり、シリカ (SiO_2) のエアロゲルはその代表例として知られる。シリカエアロゲルは他の材料と比較して低密度かつ微細で均質な多孔構造を作りやすいという特徴があり、NIMとしての開発が進められてきた。信頼性のある測定法で実測された材料の中では最も低い熱伝導率 ($0.012\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ～) を持つことで知られる。シリカエアロゲルのモノリスは高い光透過性を持つことから、窓用の断熱材として検討されてきたが、力学的な強度不足と高コストのため実用化に至っていない。なお有機シリカ系材料での開発は継続されている⁷⁾。

一方、他の材料と複合化した形で、あるいは充填・混練用の粉末、ビーズとして、光透過性は犠牲にしつつ高性能断熱材としての実用化が進められた。熱伝導率は $0.010\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 台後半以上でモノリスよりは大きい、量産プロセスの構築により汎用断熱材に対する競争力を獲得してビジネスとして確立した。2021年度のエアロゲル全体の市場規模は3億ドルと想定されており、シリカエアロゲル系はその95%を占める⁸⁾。米国系のAspen Aerogels, Inc. やCabot Corporationが代表的なサプライヤーであるが、近年IBIHなど中国系の企業の存在感が高まっている。

主力となっているのが、不織布にシリカエアロゲルの粉末を複合化させた“ブランケット”とよばれる製品群である。主に石油・ガスの業界でコールドパイプラインの保温用に普及している。また最近耐熱性の素材でパッキングしたものが電気自動車 (EV) バッテリーのセル間の断熱材、過熱した場合の延焼防止材として注目されており、急速に需要が高まっている。2025年までにEVバッテリーがエアロゲル市場の半分以上になるという

予測もある⁸⁾。複合材はその他、建材や各種保冷剤、アパレル、電子機器などの分野でも採用例が増えている。

5.2 バイオナノファイバー系エアロゲル

シリカエアロゲルは、シリカ骨格に柔軟性がなく、かつ低密度であることから極めて脆く、ハンドリングに難があった。この欠点を解決するため、ポリマーやカーボンなどの有機物を骨格としたエアロゲルの検討がされてきたが、低密度体の作成が困難で光透過性に乏しい、という点から、断熱材の用途としては発展していなかった。近年、自然由来のバイオポリマーやナノファイバーから製造されたエアロゲルの研究例が増加している。これらのエアロゲルは柔軟性、成形性があり、シリカと比べてハンドリング性に優れる。また、高い光透過性を持つものが多く、透明断熱材としての展開が期待できる。生分解性や環境適合性に優れるなどの利点も多い。製造には超臨界乾燥など、シリカエアロゲルと同様のプロセスが適用できる。現在アカデミアを中心に精力的に研究が進められている状況にある⁹⁾。

一例として我々が行ったキトサンエアロゲルの例を紹介する^{10~12)}。キトサンはエビ、カニや昆虫類の外皮から得られる成分として知られ、国内では漁業廃棄物として安価に入手可能である。キトサンの構造はセルロース類似であるが、アミノ基があるために酸に可溶で、一般的な溶媒に不要なセルロースと比べて、構造やプロセスの設計上有利な点が多い。

ベニズワイガニ由来のキトサン粉末を酢酸水溶液に溶解し、ホルムアルデヒドでゲル化したのち、溶媒置換を行って超臨界乾燥によりキトサンエアロゲルを作成した。試料の外観を図3に、SEM写真を図4に示す。試料は折り曲げ可能な柔軟性と光透過性を併せ持ち、直径5～10nmのキトサンナノファイバー/ナノ粒子の中間的な構造から構成されていた¹⁰⁾。定常法で測定した熱伝導率は $0.016\text{--}0.017\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ でシリカエアロゲルとほぼ同等のものが得られた¹¹⁾。シリカの場合と異なり、溶媒置換や CO_2 の超臨界乾燥が微細構造の形成に

影響することが判明している¹²⁾。耐久性の向上や強度の向上、作成プロセスでの構造形成制御や製造の効率化などが課題である。

5.3 ナノ発泡ポリマー（ナノセルラー）

発泡ポリマーの発泡径は一般に数十 μm 程度であるが、もしかさ密度をそのままに発泡径を数十nmにできれば、高い断熱性能と光透過性を両立した、ハンドリング性の高い材料となることが期待できる。量産化に至ればさまざまな窓の断熱性能の向上による冷暖房効率の向上に寄与でき、社会にドラスティックな変化をもたらす材料として期待される。このようなポリマーはナノセルラー（Nanocellular）とよばれ、世界各地の研究グループで検討が進められている¹³⁾。ナノセルラーのほとんどは、高压の CO_2 等による物理発泡で作成されている。一般的な発泡ポリマーに比べて気泡密度を桁違いに高くすることが必要であり、ポリマーへのガスの高い溶解度と、高い過飽和度の状態を作り出すことが必要である。我々はこの状態を得るため、超高压（100MPa）および超高速減

圧（100MPa/0.1sec）を実現できる CO_2 バッチ発泡装置を開発し、これを利用して純PMMAでナノセルラーを作成した^{14), 15)}。最適化されたものは発泡セル密度が 2.0×10^{15} 個/ cm^3 で平均 $30.5\text{nm} \pm 10.4\text{nm}$ の気泡を含み、光透過性を有していた¹⁵⁾。図5に我々で作成したナノセルラーの例を示す。

また、発泡の微細化に大きな影響がある“核材”についての検討も行った。核材には一般に無機微粒子などが使われ、表面が発泡核の起点となって気泡密度の増大に貢献するとされている。しかし正確なメカニズムが不明で、化学種の選択や添加量に方法論がなく、経験的に使われているのが実情である。我々はポリマーと核材を含む発泡系についてのシミュレーションを行い、相互作用と減圧速度が構造に影響を及ぼすこと¹⁶⁾や、核材の表面修飾をまばらに行うことで微細発泡に好影響を及ぼすこと¹⁷⁾などを明らかにしている。

ナノセルラーはまだ実用化には遠い状況にある。小さなサイズのものは作成されているが、全体を均一なナノ発泡構造としたままサイズアップすることが難しい。また、発泡系を小さくしようとするとかさ密度が大きくなる、というトレードオフの関係にある¹³⁾。窓用の断熱材としてはおよそ90%以上の空隙率で、100nm以下の発泡径を持つことが必要になるが、これは未だ作られていない。引き続き地道な基礎研究とチャレンジが必要である。

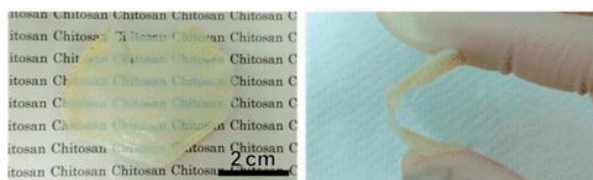


図3 キトサンエアロゲルの光透過性と柔軟性
(Adapted with permission from ref. 10.
Copyright (2015) American Chemical Society)

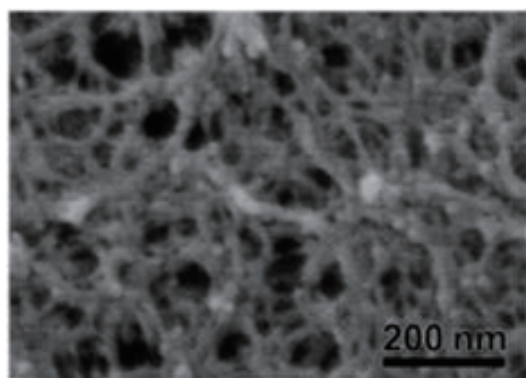


図4 キトサンエアロゲルの微細構造
(Adapted with permission from ref. 10.
Copyright (2015) American Chemical Society)

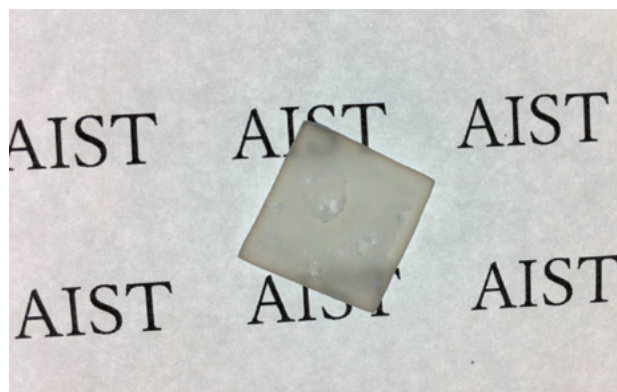


図5 PMMAナノセルラーの例（産総研作成）

6. ナノ断熱材の性能評価の問題

さまざまなポテンシャルが期待されるナノ断熱材であるが、その熱伝導率の評価が難しく、アカデミアを含めて性能の疑わしい材料や内容に疑問のある研究発表が数多く存在している状態にある。筆者もかなり以前よりさまざまな機会で注意喚起を行ってきた¹⁸⁾。同様の問題は他国でも多く、同分野の研究者と危機感を共有していた。最近スイス連邦材料試験研究所 (EMPA) の Malfait 博士により、豊富な論文データの分析に基づく檄文が発表されている³⁾。筆者もその内容と主張には全面的に賛同しており、ここで誌面を割いて紹介することをお許しいただきたい。

空气中で使用される断熱材の熱伝導率は本稿の 3. で述べたとおり、熱伝達モデルを用いて推算でき、いくつかの材料でその妥当性は実証されている。ナノ多孔質体の大気中、室温の空気の熱伝導率は、100nm 程度の空隙を想定した場合 $0.01\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 程度が極小と見積もられる。これを下回ることを理論づける熱伝達メカニズムは未だ提案されていない。また、このレベルの熱伝導率を正確に測定することは、定常法、非定常法ともに、実験的な困難を伴う。特に非定常法は、熱拡散率の算出について理論的かつ実験的な裏付けが重要である。

Malfait は、論文で報告されたエアロゲル系 NIM の熱伝導率データについて定常法、非定常法に分けて前述のモデル計算と比較している。大気圧中で $0.01\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ を下回るようなデータはほとんど非定常法、特にホットディスク法の場合に集中しており、測定 of 妥当性が疑われる。このような状況となっている背景として、ナノ断熱材の研究者が熱伝達や熱伝導率測定の知識に乏しく、市販装置の仕様の範囲外で測定を行っていたり、熱接触抵抗の影響（試料表面の不均一性や測定プローブ等の試料への当て方）を軽視していたりすること、また論文の査読や技術の評価を行う側にもそのような知識が不足していることをあげている。NIM の熱伝導率測定については我々もシリカエアロゲル複合材を対象

として、定常法、非定常法での測定上を検証している¹⁹⁾。定常法であっても、試料全体の熱抵抗に対し相対的に接触面の影響が大きくなるような薄い材料については界面の影響を受けやすく、実際の値より小さな熱伝導率が測定されるなどの問題がある。我々の検討では、 $0.015\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ のシリカエアロゲル複合材でおおよそ 5mm 厚以下の試料に影響が見られた。

7. おわりに

本稿では、ナノサイズの空隙からなるナノ断熱材 (NIM) について、その概要、理論、および実例としてのシリカエアロゲル複合体、バイオポリマーエアロゲル、ナノ発泡体を紹介した。またその熱伝導率評価における問題を紹介した。

筆者は国立研究所で断熱材に関するさまざまな技術相談等を受ける立場にある。非真空の高性能断熱材は、前提として低密度でなければならない (2. で議論) ということすら、ユーザーに認識されていないのが現実である。クヌッセン効果を過剰に期待してか、明らかに密度の高い、固相成分の多い中空粒子やフィルム、シート、塗装などで高い断熱効果があると謳う研究や製品が未だにある。そのいかがわしさを見破れず受け入れるユーザーがいる限り、真つ当な研究者、技術者、メーカーが報われない悪循環が続くことになる。今後もさまざまな機会を使って、国内への正しい知識の普及に努めていきたいと考えている。

謝 辞

本稿の作成にあたり、弊所化学プロセス研究部門の竹下覚博士、小野巧博士のご協力をいただいた。

参 考 文 献

- 1) A. N. Abramenko, A. S. Kalinichenko, Y. Burtser, V. A. Kalinichenko, S. A. Tanaeva and I. P. Vasilenko, *J. Eng. Phys. Thermophysics*, **72**, pp. 369-373 (1999).
- 2) C. Forest, P. Chaumont, P. Cassagnau, B. Swoboda and P. Sonntag, *Prog. Polym. Sci.*, **41**, pp. 122-145 (2015).
- 3) W. J. Malfait, H.-P. Ebert, S. Brunner, J. Wernery, S. Galmarini, S. Zhao and G. Reichenauer, *J. Sol-Gel Sci.*

- Technol., **109**, pp. 569-579 (2024).
- 4) A. Passian, R. J. Warmack, A. Wig, R. H. Farahi, F. Meriaudeau, T. L. Ferrell and T. Thundat, *Ultramicroscopy*, **97**, pp. 401-406. (2003).
 - 5) B. P. Jelle, *Energy and Buildings*, **43**, pp. 2549-2563 (2011).
 - 6) J. Fricke, et. al, *J. Phys Colloq*, **50**, C4-C87 (1989).
 - 7) 會澤守, 川瀬昇, 中西和樹, 金森主祥, セラミックス **54**, 816-820 (2019).
 - 8) IDTechDX調査レポート エアロゲル 2021-2031年: 技術, 市場および有力企業.
 - 9) S. Zhao, W. J. Malfait, N. Guerrero-Alburquerque, M. M. Koebel and G. Nyström, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, pp. 7580-7608 (2018).
 - 10) S. Takeshita and S. Yoda, *Chem. Mater.* **27**, pp. 7569-7572 (2015).
 - 11) S. Takeshita and S. Yoda, *Ind. Eng. Chem. Res.* **57**, pp. 10421-10430 (2018).
 - 12) S. Takeshita, A. Sadeghpour, W. J. Malfait, A. Konishi, K. Otake and S. Yoda, *Biomacromolecules*, **20**, pp. 2051-2057 (2019).
 - 13) S. Costeux, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 41293 (2014).
 - 14) T. Ono, X. Wu, T. Furuya and S. Yoda, *J. Supercritical Fluids*, **149**, pp. 26-33 (2019).
 - 15) T. Ono, X. Wu, S. Horiuchi, T. Furuya and S. Yoda, *J. Supercritical Fluids*, **165**, 104963 (2020).
 - 16) H. Morita, S. Yoda, T. Ono, K. Tazumi and T. Furuya, *Polymer*, **254**, 125059 (2022).
 - 17) T. Ono, S. Yoda, D. Kageyama, Y. Saito, Y. Takebayashi, T. Tai and M. Otani, *Polym. Eng. Sci.* **63**, pp. 4019-4031 (2023).
 - 18) 依田智, 化学工学, **80**, pp. 218-222 (2016) など.
 - 19) 依田智, 竹下覚, 小野巧, 夢田亮佑, 大田英生, 熱物性, **35**, pp. 83-89 (2021).

筆者紹介



依田 智

1993年 東北大学大学院工学研究科
修士課程修了

同年 通商産業省工業技術院 物質工
学工業技術研究所入所

その後、独立行政法人化、組織改編を
経て、現在 (国研) 産業技術総合研究所 材料・化学領
域 ナノ材料研究部門 副研究部門長
博士(工学)、技術士(化学部門、総合技術監理部門)
専門は超臨界流体を利用したナノ多孔質材料の製造とその
機能性材料への展開。

【お問い合わせ先】

(国研) 産業技術総合研究所 ナノ材料研究部門

〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第5

E-mail: s-yoda@aist.go.jp