エアロゲルの開発と応用

千葉大学 大学院理学研究院 田端誠 makoto@hepburn.s.chiba-u.ac.jp

2020年(令和2年)2月12日

1 はじめに

エアロゲル。透明で、軽く、パサパサしたもの。指に まとわりつく。一般に「シリカ」エアロゲルを指して単 にエアロゲルと呼ぶ。「エアロゲル」自体は物質名では ない。化学で習う「ゲル」と同じように物質の様態を表 す用語である。ゲルは分散質と液体分散媒から成り、粘 性が高く,流動性を失った分散系を指す。流動性を保っ ていれば「ゾル」である。「ゲル」はドイツ語読み、英 語読みでは「ジェル」とのことだ。したがって「エアロ ジェル」ともいう。分散媒を気体、通常は空気(エア) に置換したゲルが「エアロゲル」と呼ばれる。固体様で はあるが厳密には固体ではない(非結晶質)。ガラスが正 統な固体とは見なされないのと事情は同じである。ガラ スの主成分はシリカ (SiO₂) である。エアロゲルで最も なじみ深いのが、シリカが分散質となった「シリカエア ロゲル」であるといえる。裏を返せば、エアロゲルはシ リカに限らないことを意味する。シリカに次いでイメー ジしやすいのはカーボンエアロゲルだろうか。比較的近 年見出されたエアロゲルである。ほかにもアルミナエア ロゲルなどがある。著者はもっぱらシリカエアロゲルの 研究に情熱を注いできたので、本稿でもエアロゲルとい えばシリカエアロゲルを指す。「シリカエアロゲル」と 材質を特定すれば、物質名とみなしても問題なかろう。 これが単に「エアロゲル」と略されるので、結局、物質 名のように感じる。さらに「ゲル」と短縮されることも 多いが,英語でも「aerogel」で一単語であり,著者はな るべく「エアロ」と「ゲル」を切り離さない。

それはシリカゲルに空気を入れたら作れるのだろう か。事は単純ではない。作るのはかなり厄介な仕事であ る。原材料はすべて液体だ。ゾル-ゲル法により湿潤ゲ ルを合成し,超臨界乾燥法で分散質の占める体積を保っ たまま溶媒を抽出する。化学である。実際,世界中の化 学者,物質科学者がエアロゲルの研究に熱い。論文もさ まざまなジャーナルで毎週のように発表される。その多 くは断熱材としての応用を目指している。エアロゲル はそのままでも優秀な断熱材だ。ただし,一般に非常に 脆い上に製造コストがかさむという欠点がある。分散質 ネットワークを化学的に修飾することにより強度を増し たり,熱伝導率を向上させたりする研究が盛んだ。コス トのかかる超臨界乾燥法に替えて,常圧乾燥法なる新技 術を駆使する研究者もいる。著者の開発の方向性はその ような経済性の追求には至っていない。キーワードは屈 折率と透明度,加えてモノリシックである。もっと高屈 折率に,そして低屈折率に。さらに透明に。できる限り 大きなエアロゲルを。



図 1: 屈折率 1.03 のエアロゲル。(上)背景が透過して 無色に見える。(下)同一のエアロゲルが散乱された青 い光により色づいて見える(オンライン版参照)。

エアロゲルは自然界で生成されることのない人工物で ある。その創製者は S.S. Kistler。1931 年に Nature 誌 に報告された [1]。最初に作られたのはシリカのエアロ ゲルだが,ほかにもさまざまな材質のエアロゲルの生成 が可能であるとの記述がある。また既にかなり広範囲の 屈折率を実現していたことに驚かされる。以来,上述の ように活発な研究開発が継続されており,古くて新しい 材料,今ではナノテク素材である。とはいえ,すぐに実 用性を見出されたわけではなく,チェレンコフ輻射体と しての応用は 1970 年代まで待たなければならない [2]。

図1の上の写真をご覧いただきたい。典型的と思わ れる屈折率1.03のエアロゲルである。タイルの面積は 15 cm × 15 cm,厚みは2 cm で大型の部類に入る。可 視光に対する透明度も最高クラスで,無色に見える。図 1の下の写真のように,黒い紙に載せればレイリー散乱 により波長の短い青色光が目に映る。青空の色である。 エアロゲルを通して白色の蛍光灯を透かし見れば,散乱 されずに透過した波長の長い赤い光により色づく。夕焼 けの色である。エアロゲルは地球大気のミニチュアだ。 メソポーラス材料であるエアロゲル中の光の伝播を支配 するのは,ナノスケールのシリカと空隙(ポア)による 微細構造パターンである。

2 チェレンコフ輻射体として

2.1 エアロゲルの有用性

荷電粒子が屈折率 nの媒質中を速度 β で運動すると き, β > 1/n を満たす場合に, 粒子の進行方向に対し $\tau \cos \theta_{\rm C} = 1/(\beta n)$ を満たす角度(チェレンコフ角)に チェレンコフ光が輻射される。チェレンコフ発光が生じ るための粒子の運動量 p には閾値があることになり、質 量をmとして $p_{t} = m/\sqrt{(n^{2}-1)}$ と表される。図2に 例として, π中間子, K中間子, および陽子の閾値運動 量を示す。粒子の運動量が既知のとき、適切な屈折率の 物質をチェレンコフ輻射体として用いれば、チェレンコ フ発光の有無を調べることにより粒子の種類の特定が可 能となる。これが閾値型のチェレンコフ検出器による粒 子識別の原理である。たとえば、光検出器を有限の厚さ の輻射体から離して設置すれば、チェレンコフ光のリン グ像を得ることができる(図3)。このようなチェレン コフ角を測定できるような検出器をリングイメージング 型と呼び、粒子の速度を測定することができる。この場 合も, 粒子の運動量と輻射体の屈折率が既知であれば質 量を計算でき、粒子識別が可能である。

エアロゲルがチェレンコフ輻射体として魅力的な最大 の理由は,幅広い範囲から望みの屈折率を選べるという ことであろう。例えば図1の屈折率1.03にしても,気



図 2: 輻射体の屈折率に応じた,チェレンコフ輻射の閾 値運動量。荷電 π,K 中間子,および陽子について。



図 3: チェレンコフリングイメージングの概念図。

体や凝縮体(液体・固体)では得られない独特の値であ る。チェレンコフ検出器による荷電粒子の速度測定,お よび粒子識別では、対象とする粒子の質量や運動量に応 じて,輻射体の屈折率を適切に選択することが重要であ る。ところがたとえば、純物質の圧縮気体で屈折率1.001 前後,液体の水では1.333と、一般に固定された値しか 得られない。しかも、気体と凝縮体の間には屈折率の大 きな隔たりがある。そこで、エアロゲルの1.03 などは 痒いところに手が届く値だ。それだけではなく後述する ように、エアロゲルはその製造過程で屈折率を変えられ る。これは、エアロゲルがシリカ(固体)と空気(気体) の割合を任意に決定できる混合物のように振る舞うとい う描像で解釈できる(もちろん混合物ではない)。ただ し、その構造スケールは数十ナノメートル以下であるの で(図4),光電子増倍管などの光検出器の感度領域に 対応する可視光の波長(数百ナノメートル)では,エア ロゲルは一様な物質にみえる。利用可能な屈折率の範囲 は製法の研究開発により徐々に広げられ,現在は1.003 から 1.26 までをカバーする。気体と凝縮体の間の屈折



図 4: エアロゲルの微細構造の走査電子顕微鏡画像。白 い部分がシリカ粒子の三次元ネットワーク,黒い部分が ポアである。

率の空白域をほぼ満たしたといえよう。物理実験のデザ インに応じて,チェレンコフ検出器の屈折率を自由に選 べる。

透明度はこの十数年で大幅に改善され、現在も向上 を目指した研究が進行中であるが、気体の透明度には なかなか及ばない。もっとも透明なエアロゲルが得られ る屈折率 (~1.03) では、波長 400 nm における散乱長が 10 cm 弱である。一般の液体・固体の場合,透明度が気 体には及ばないにしても,屈折率が高いため発光量が大 きいという利点がある。数センチメートル程度の厚さで は、チェレンコフ発光量はシンチレーション光の1/100 ともいわれ、エアロゲルの透明度を向上させる努力に加 え,光検出器の性能や集光ジオメトリの最適化,反射材 (正反射・乱反射など)の適切な選択など、検出器の全 体設計が重要になる。また、エアロゲルは人工物である ので、大きな体積を準備するには労力を要する。それで も固体様タイル状に成型できることは利点の一つで、気 体や液体の輻射体のように物質量のかさむ厚い容器は不 要である。

2.2 屈折率の高低の区分

前述のように、高エネルギー物理分野でもっともなじ みのあるエアロゲルの屈折率は 1.03 であろうか。閾値 型チェレンコフ検出器であれば、たとえば運動量範囲が およそ 1-2 GeV/c のπ中間子と K 中間子を識別でき る。実際、先代 Belle 測定器の前方エンドキャップ部では 1.03 のエアロゲルが用いられた [3]。一方、同測定器の バレル部向けに 1.01 前後のエアロゲルが開発され、「低 屈折率」と表現された [4]。現行の Belle II 実験用に、リ ングイメージング型検出器を実現するために 1.05 前後 の高透明度化の研究がなされ、「高屈折率」エアロゲル の開発と呼ばれた [5]。これらから、1.03 前後は「中間



図 5: エアロゲルの屈折率の高低の区分(著者提案)。

屈折率」と呼べよう。従来, チェレンコフ輻射体として は, 1.005 未満, および 1.10 を超える屈折率は製作困難 といわれた。現在,下は 1.003,上は 1.26 まで製作可能 である [6]。そこで, 1.005 を境として低い側を「超低屈 折率」, 1.10 以上を「超高屈折率」と呼ぼう。図 5 に著 者の提案する屈折率の高低の修飾語の区分を示す。なお, エアロゲルの屈折率(正しくはn-1)と密度 ρ は,ほ ぼ比例関係にある。

ここで,エアロゲルに触れたことのない読者にその感 触をイメージして頂きたい。中間屈折率を挟んで,高・ 低屈折率のエアロゲルは透明な発泡スチロールの質感で ある。手に持つと異様に軽くパサパサしている。素手で 触れるとエアロゲルのポアに吸い寄せられようにベタつ きを感じる。完全な脆性物質で,ひとたび割れれば修復 はできない。超低屈折率のエアロゲルは「凍った煙」と も称される。透明度を高くできない領域なので白く見え る。著者は「わた菓子」のイメージをもっている。それ くらい脆弱である。超高屈折率では,密度が最大で二桁 も高いので,プラスチックやガラスの質感に近づく。実 際,1.15 くらいの屈折率になると,爪で小突くとカンカ ンと鳴る。落とせばパリンと割れる。

3 エアロゲルの製法

エアロゲルの製法には、われわれの呼ぶところの「標 準製法 [7]」と「ピンホール乾燥法 [6]」がある。標準製 法は KEK で代々受け継がれ [8],現在でも千葉大学で開 発を継続している(標準と冠されていても、世界的に数 ある製法のバリエーションの一つにすぎない)。中間屈 折率から高・低屈折率にわたって広くエアロゲルを製作 できる。超低屈折率も標準製法の応用により製作でき, 本質的には標準製法で超低屈折率から高屈折率までをカ バーできると考えてよい。ピンホール乾燥法は千葉大学 において開発された独自の製法であり, 超高屈折率を生 成できるだけでなく、高屈折率領域の高透明度化を可能 とする [9]。下に詳述するが、ピンホール乾燥法は標準製 法を基盤とした拡張製法であり,標準製法にとって代わ るものではない。当時のパナソニック電工(松下電工) 社における化学的知見にもとづく、われわれと同社との 共同研究が両製法の基礎にある。

3.1 標準製法

標準製法によるエアロゲルの製作には約一ヵ月を要し, 次の6つの工程から成る[7]。

- 1. ゾル-ゲル法による湿潤ゲル合成
- 2. 熟成
- 3. 前洗浄
- 4. 疎水化表面処理
- 5. 後洗浄
- 6. 超臨界乾燥法による溶媒抽出

疎水化処理はオプションであり,親水性のエアロゲル を得る場合は不要である。その場合は洗浄工程に前・後 の区別はなくなる。正確には疎水化しないからといって 完全な親水性になるとは限らず,用いる超臨界乾燥法の 種類によっては少なからぬ疎水性を示すことがある。

主反応であるシリカ前駆体と水の縮重合でシリカ粒子 が生成され、それらのクラスター構造体が分散媒中で三 次元ネットワークを形成する。分散溶媒として主にアル コールを、触媒としてアンモニア水を用いる。ビーカー A にシリカ前駆体と溶媒(の半量)を量りとる(A 液)。 ビーカー B には蒸留水と 28%アンモニア水,および溶 媒(の半量)を量りとる(B液)。B液をA液に注ぎ,30 秒撹拌したのち, 鋳型(通常, ポリスチレン製) に注い で蓋をする。これが 2-3 分でゲル化するように、適切な アンモニア水の量を予め決定しておく。エアロゲルの屈 折率はシリカ前駆体と溶媒の体積比で概ね決まるが, 蒸 留水やアンモニア水の量,および溶媒として用いる薬品 の種類にも依存する(熟成と超臨界乾燥過程における湿 潤ゲルの若干の収縮も屈折率に影響する)。シリカ前駆 体としてはポリメトキシシロキサン、製品としてはメチ ルシリケート 51 (51 重量パーセントがシリカ分で、テ トラメトキシシランの平均四量体である部分縮重合物) を用いることにより、湿潤ゲルの合成過程を簡略化して いるのがわれわれの標準製法の特徴である [4]。溶媒は メタノールを中間屈折率における基本として、高屈折率 側ではジメチルホルムアミド (DMF) を混合することで 高い透明度が得られる [5]。低屈折率側ではエタノール を単独で用いる [4]。近年, DMF があらゆる屈折率領域 で透明度の向上に有効であることがわかりつつある。高 い透明度を追求するために、このように分散希釈溶媒を 使い分けることもわれわれの製法を特徴づける [7]。

固化した湿潤ゲルは鋳型に蓋をしたまま,乾燥防止の ために密閉ステンレス缶に収納し,30°C前後で一週間 程度熟成させる。前洗浄では,ゾル-ゲル反応の残留物 をエタノールで希釈する。密閉ステンレス缶をエタノー ルで満たし,蓋を外した鋳型ごと湿潤ゲルを数日浸けて おく。温度を35°C程度に上げることもある。熟成と前



図 6: 超臨界を示す相図。超臨界乾燥では矢印に沿って 圧力容器の内部温度・圧力を制御する。



図 7: 超臨界エタノール乾燥装置。圧力容器容積 31 L。

洗浄に要する期間と温度は,目指す屈折率や合成に用い た分散溶媒の種類に依存するが,一般に低屈折率のもの ほど湿潤ゲルの収縮を避けるために時間をかける。

疎水化試薬としてわれわれは、ヘキサメチルジシラザ ンを用いる [10]。これを体積比 10%になるよう前洗浄エ タノール(疎水化試薬の希釈材としても利用する)に混 合する。ただし、この疎水化剤は鋳型のポリスチレンを 侵食するので、予め湿潤ゲルを鋳型から外し、ステンレ スのパンチングメタルケースに移しておく。この際、湿 潤ゲルが数分を超えて空気に晒されると容易にひび割 れるので、鋳型外しはエタノール中で行う。歩留まりを 左右する工程でもある。湿潤ゲル表面の親水性の水酸基 (-OH)が、トリメチルシロキシ基 [-OSi(CH₃)₃] に置換 されることで疎水性を獲得できる。湿潤ゲルはオープン なポアを有するので、最表面のみならず内部まで薬剤が 浸透し、すべての内表面が疎水化される。疎水化剤を添加して数分経つと、湿潤ゲルから疎水化反応で生成した アンモニアが気泡としてみえはじめ、30-35°Cで数日 静置する。その後、疎水化液エタノールはアンモニアで ほぼ飽和しているため、後洗浄として湿潤ゲルを三回新 しいエタノールに浸けなおす。

図 8: 超臨界炭酸乾燥装置。圧力容器容積 7.6 L。

湿潤ゲルの三次元ゲル構造を保ったまま、分散溶媒を 抽出するための正統な方法が超臨界乾燥法である。湿 潤ゲルを自然乾燥すると、三次元ゲル構造の間隙の液相 溶媒が気相に転移する際、表面張力がゲル構造を内側に 潰すようにはたらく。これを避けるために,液相と気相 の境界の存在しない、高温高圧の超臨界流体相下で溶媒 を抽出する(図 6)。湿潤ゲルの分散溶媒に用いるアル コール類をそのまま超臨界流体とするのが伝統的な高温 超臨界乾燥であるが、不燃性で臨界温度が低い二酸化炭 素を用いた低温超臨界乾燥法も一般によく利用される。 後者の場合、圧力容器内でアルコール溶媒を液化炭酸 に置換する。臨界温度と圧力は、エタノールにおいては 241 °C, 6.1 MPa, 二酸化炭素では 31 °C, 7.4 MPa で ある。千葉大学の粒子線物理学研究室で運用しているエ タノール用,および二酸化炭素用の超臨界乾燥装置をそ れぞれ図7と図8に示す。ポンプレスのエタノール用の 方が圧力容器の内容積が大きく,大面積のエアロゲルを 製造できる。ただし、超高屈折率の製作には向かない。 図9は、

圧力容器内部の温度・

圧力の履歴である。二酸 化炭素用はポンプで液化炭酸を圧力容器に輸送する。あ らゆる屈折率に対応できるが、エタノールから二酸化炭 素への置換を伴うため、体積の大きな湿潤ゲルほどひび



図 9: 超臨界エタノール乾燥における圧力容器の内部温 度・圧力の履歴(千葉大学における実施例)。



図 10: 超臨界炭酸乾燥における圧力容器の内部温度・圧 力の制御(設計履歴。参考文献 [11] より改変)。

割れが生じやすく,歩留まりに影響する。これは超臨界 相からの減圧過程に時間をかけることで改善されること が見出されている(図 10)[11]。

3.2 ピンホール乾燥法

ピンホール乾燥法では、標準製法の6工程に「ピン ホール乾燥工程」を加えた全7工程となる。

- 1. ゾル-ゲル法による湿潤ゲル合成
- 2. 熟成
- 3. ピンホール乾燥
- 4. 前洗浄
- 5. 疎水化表面処理
- 6. 後洗浄
- 7. 超臨界乾燥法による溶媒抽出

2の熟成と4の前洗浄の間にピンホール乾燥工程が挿 入される。熟成後の湿潤ゲルを鋳型から外して半密閉 容器(ピンホール容器)に封入する(図 11)。ピンホー ル容器はステンレスの「ふるい」を本体とし、天面をガ ラス板、底面をアルミ板でカバーしたものである。ガラ ス版とアルミ板には直径2mm前後の穴(ピンホール) を複数設けてあるため「半密閉」容器である。封入した 湿潤ゲルから非常にゆっくりと分散溶媒が揮発し、ピン ホールから出ていくことにより,減少した溶媒の体積分 だけ湿潤ゲルが収縮する。ピンホールのシーリングを開 閉してその数を逐次変化させることで、収縮速度を制御 できる。これにより、ひび割れを生じさせることなく湿 潤ゲルを相似形に保ちながら、シリカ成分を高密度化、 すなわち高屈折率化できる。このときシリカ成分はほと んど揮発しない(シリカ骨格の重量は変化しない)と考 える。収縮速度は室温や分散溶媒の種類にも依存する。 もとの湿潤ゲルの(ピンホール乾燥なしでエアロゲルに 仕上げた場合の) 密度が既知であれば、湿潤ゲルの長さ (体積)をモニタすることで、仕上がりのエアロゲル密 度を推定できる。このとき、ピンホール乾燥終了後の湿 潤ゲルは膨張や、さらなる収縮をしない。ピンホール容 器の天面をガラスにしているのは, 収縮具合とひび割れ の有無を確認するためである。実際にはガラス板越しの 長さ測定は大きな誤差を伴うので、湿潤ゲルの重量を管 理しながら仕上がり密度を決定する。

ピンホール乾燥法は,従前製作が不可能であった超高 屈折率を可能とする。標準製法では、1.10を超える屈折 率では透明度が実用不十分なほど低下し、1.14程度で完 全に白濁,それ以上では湿潤ゲルの合成そのものが難し くなる。シリカ密度を大きくするために分散溶媒の量を 減らすと、溶媒による希釈効果が得られず、ゾル-ゲル 反応によるシリカ粒子ネットワークの形成が進まないの である。高シリカ密度の湿潤ゲルの直接合成を目指す代 わりに、問題なく合成できる屈折率(1.11か、それ以下) の湿潤ゲルを「部分乾燥・収縮」させることにより、高 シリカ密度を得る、というアプローチがピンホール乾燥 法である。乾燥した分は収縮してしまうので、残った部 分は依然として湿潤ゲルである。ピンホール乾燥工程後 はもとの製造工程に戻り, 前洗浄以降は標準製法と同様 で、超臨界乾燥することでエアロゲルを得る。ピンホー ル乾燥法は、超臨界乾燥法の代替ではない。

高屈折率化に加えてもう一つ, ピンホール乾燥法には 高透明度化という利点がある。収縮というマクロな変化 は,ナノスケールのシリカ構造に変化を与えると考えら れる。定性的な見方ではあるが,ピンホール乾燥により ナノスケールにおけるシリカ粒子とポアの再配置(配置 間隔の変化)が起こり,可視光に対する透明度が元のエ アロゲルより(高密度化しているにもかかわらず)向上



図 11: ピンホール乾燥容器。(上)ピンホール乾燥開始。 (下)ピンホール乾燥終了(収縮後)。ピンホールのシー リングテープの位置が変わっている。

するのである。例えば 1.05 や 1.06 は標準製法で問題な く製作できる屈折率であるが, 1.06 は 1.05 に対して透 明度で劣る。そこで, 1.05 をピンホール乾燥し, 1.06 を 製作すると透明度は 1.05 を上回る [9]。

手でハンドリングして、ふるいのメッシュに載せる必 要があるため,最初に合成する湿潤ゲルとしてはある程 度の強度がある高屈折率に限られる。また、ひび割れや 反りを抑制するために非常に長い時間(典型的には目標 屈折率に応じて一ヵ月から半年程度)ピンホール乾燥工 程を維持しなければならず、非常に手間のかかる製法で はある。また,湿潤ゲル合成の薬品配合比と,収縮度合 いの制御という二段階を踏んでいるため、屈折率のばら つきは標準製法に比べて大きい。しかし、収縮度合いと 仕上がり屈折率の相関データを試作のたびに蓄積するこ とで,屈折率決定精度やひび割れの歩留まりは確実に向 上の途にある。また、一枚のタイルにおいては中央に比 べて端の方の屈折率が高くなる傾向があるが [9], これ は端から中央に向かって逐次的に収縮するためである。 この傾向は収縮をさらにゆっくりと進めることで緩和さ れること、またピンホール容器のデザインにも依存する ことがわかっており、かなり改善されている。収縮させ



図 12: 最小偏角法による屈折率測定システムの模式図。 通常,エアロゲルの頂角 α = 90°とみなす。

て仕上げることに加えて,個々の湿潤ゲルをピンホール 容器に封入してモニタしなければならないため,必ずし も大面積化や量産に適しているとはいえない。それでも 1.10以上は長らく求められていた屈折率領域であり,5 章に示すように実用化が進んでいる。

4 エアロゲルの光学特性

4.1 屈折率

屈折率は、波長 405 nm の青紫のレーザー光をエア ロゲルの角に入射させ、最小偏角法により測定できる。 ターンテーブルに載せた四角いエアロゲルの角(頂角 α)に側面からレーザーを入射させ、屈折したレーザー 光のスポットを約2m離れたスクリーン上に投影する (図 12)。ターンテーブルを回転させながらスポットの 最小変位 $d_{\rm m}$ を読み取ることで最小偏角 $\delta_{\rm m}$ を算出し, $n = \sin[(\alpha + \delta_m)/2][1/\sin(\alpha/2)]$ により屈折率を決定す る。屈折率が大きいエアロゲルほどレーザースポットの 広がりやすく、決定精度が低下する。たとえば、1.05の サンプルであれば、測定誤差は 0.0001 の桁につく。同 ーバッチのサンプルであれば、タイルごとの屈折率のば らつきは測定誤差と同程度であるが、バッチが異なると (特に製作時の室温の違いにより) ばらつきは 0.001 の 桁にも影響しうる。波長 400 nm 付近で量子効率が高い 光検出器を利用することが多いので、近い波長のレー ザーを用いているが,必要に応じて,緑(543.5 nm)や 赤(633 nm)のレーザーで測定してもよい。三つの波 長の測定データを外挿することで、チェレンコフ発光量 の多い、より短波長における屈折率(あるいは色分散) を推定することもできる。

4.2 透明度

エアロゲル中の可視光の伝播については,エアロゲル の色づき方に着目して1章で定性的に紹介した。ここで



図 13: 分光光度計で測定した, エアロゲル (屈折率 1.03, 厚さ 2 cm)の可視光透過率スペクトラム (10 nm ごと のデータ点。フィット曲線については本文参照)。

は、定量的にエアロゲルの透明度を考える。エアロゲル に可視光を入射させた場合の透過率は、エアロゲル中に おける光子の散乱と吸収の度合いで決定される。図 13 に、分光光度計で取得した波長 $\lambda = 300-800 \text{ nm}$ の可視 光透過率 T のスペクトラム(10 nm 間隔のデータ)を 示す。分光光度計の測定室内のセットアップは図 14 の とおりである。測定サンプルは図 1 に示した屈折率 1.03 で、厚さ t = 2 cm のエアロゲルである。このスペクト ラムはレイリー散乱の式 $T = A \exp(-C \cdot t/\lambda^4)$ でフィッ ティングでき、エアロゲル中の光子の伝播にはレイリー 散乱が支配的に寄与することがわかる。ここで、クラリ ティパラメータ C は 0.00416 ± 0.00005 μ m⁴/cm であっ た ($A = 0.9997 \pm 0.0016$)。

透明度を定量的かつ直感的に評価できるもう一つの 指標として,透過長 $\Lambda_{\rm T} = -t/\ln T$,すなわち入射した 光の強度が 1/e になるまでの距離,が役に立つ。通例, 波長 400 nm における透過率データと,エアロゲルの厚 さの実測値を使って計算する(実際のチェレンコフ光は エアロゲルの内部で発生するという違いはある)。先の 1.03 のサンプルの透過長は 64.2 ± 1.1 mm である。チェ レンコフ光子の発生数は荷電粒子の径路長に比例する。 散乱光は光検出器で測定されないとした場合,透過長が 64 mm であるということは、概ね 64 mm くらいまでは エアロゲルの厚さを増していくことで、検出光子数の増 加が見込める。経験的には、透過長の約2倍の厚さまで は検出光子数の著しい飽和はみられないようだ。通例, 実測はしていないが、一般にエアロゲルの吸収長は十分 に長いこと(メートル単位)が知られているので,透過 長と散乱長はほぼ同一視できる。吸収長の値は透過長の 100 倍程度と仮定すると、検出器シミュレーションによ る実験データの再現性が高いようである。



図 14: 分光光度計(日立 U-4100)による透過率測定。 測定室は大型試料の透過率測定用にカスタマイズされて いる。紙面左から右に向かってエアロゲルを透過した光 を積分球で集光し,光検出器に導く。エアロゲルによる 微小角散乱光が積分球に入射しないように,エアロゲル の下流側表面と積分球の入り口を 10 cm 離すことにし ている。

4.3 透明度の屈折率依存性

エアロゲルの透過長は屈折率に依存するといえるが, これを説明する原理が存在するわけではない。おのお のの屈折率において,現在までに試行された製法でど れくらいの透明度を獲得しうるかをプロットできるだけ である。屈折率が低いエアロゲルは,密度が小さく物質 量が少ないので透明度が高いと思われるが,必ずしもそ うではない。これは定性的には,レイリー散乱の強度が エアロゲルの微細構造のスケールや均一さ(シリカクラ スターとポアのサイズや配置)に依存するためと解釈で きる。たとえば溶媒に DMF を用いると,微細構造のス ケールが小さくなることが小角 X 線散乱法で示されて おり [7],透明度が高くなる。

図15に、屈折率に応じて達成されている(波長 400 nm における)透過長を示す。標準製法でメタノール溶媒を 用いる場合、屈折率は 1.02 から 1.14 に限られるうえ、 1.025 における透過長 40 mm をピークに低屈折率側で も高屈折率側でも透明度が急激に低下する(●)。これ をエタノール溶媒に替えると、透明度は伸び悩むものの 1.003 の超低屈折率まで製作が可能となる(□)。DMF 溶媒を導入すると、1.03 より高屈折率側で大幅に透過長 が向上する(■)。メタノール溶媒の湿潤ゲルにピンホー ル乾燥を施すと、1.10 から 1.25 までの超高屈折率領域 で 20 mm 以上の透過長を得られる(▲)。これを DMF 溶媒に替えると透過長が 35–40 mm に向上する(△)。 現在の最長透過長は、屈折率 1.03 で得られる 70 mm で ある。



図 15: 屈折率に応じて製作できるエアロゲルの透過長 (参考文献 [12] から改変)。屈折率と透過長の測定波長 はそれぞれ 405 と 400 nm である。

4.4 密度と屈折率の関係

透過長を算出するためにエアロゲルの厚さを測定する が、このとき寸法と重量も測定し、エアロゲルの密度を 記録しておくと有益である。前述のように、エアロゲル の屈折率 n と密度 ρ は、近似的に $n-1 = k\rho$ という線形 関係にある [7]。パラメータ kは、屈折率の測定波長に依 存するが,疎水性のエアロゲルでは概ね 0.25-0.3 cm³/g の範囲に収まる。寸法と重量は誰でも測定できるので, 特別な機器がなくとも屈折率のおおよその値を推定で きる。また、重量をモニタすれば吸湿の有無の確認にな る。十分疎水化されたエアロゲルでは、環境中の水分な どの化学物質が, 微細構造のポア表面に化学的に結合す ることは実用上十分に防がれる(このような化学吸着は 取り除くことが困難)。一方,ポアに少量の水分などが 物理吸着(弱くトラップ)されることは避けられないが、 このような吸着はエアロゲルが完成して超臨界乾燥の圧 力容器から取り出したのちに速やかに飽和すると思われ る。エアロゲルを数十度に加熱すると、このような物理 吸着された成分が離脱するので、一時的にわずかに重量 が減少する(このとき、超臨界乾燥で残留した分散溶媒 も揮発しうる)。エアロゲルが経年変化で膨張すること はないが,わずかに収縮することは観察される。寸法測 定で収縮率がわかれば、屈折率の増分を(最小偏角法を 用いずとも)推定することもできる。

5 エアロゲルの応用例

エアロゲルのチェレンコフ検出器への応用の歴史と, 海外も含めた最近の動向については,たとえば参考文献 [13] と [14] に詳しい。また,エアロゲルは超低速ミュー オンの生成ターゲットとしての有用性も見出されており,



図 16: エアロゲルの多層化によるフォーカシングスキー ムの概念図。

実用化に向けた研究開発がなされている [15]。ここでは, 国内外における現行の,あるいは準備中の素粒子,ハド ロン,および宇宙線実験におけるエアロゲルチェレンコ フ検出器の利用例をいくつか紹介する。

5.1 Belle II ARICH 検出器

KEK の Belle II 実験に向けては、DMF 溶媒を用い て屈折率 1.045 と 1.055 の大面積エアロゲル (18 cm × 18 cm × 2 cm) が, 合わせて約 450 枚量産された [16]。 これはファインセラミックスセンターへの製作技術移転 により実現した。前方エンドキャップ部でπ中間子と Κ 中間子を識別するためのエアロゲル RICH(ARICH) 検 出器は、エアロゲルと光検出器の距離が 20 cm の近接型 の RICH 検出器である。屈折率の異なるエアロゲルを並 べて多層化することにより、チェレンコフ角測定の角度 分解能を損なうことなく検出光子数を増やす、フォーカ シング輻射体スキームが採用されている(図 16)[17]。 ARICH 検出器についての詳細は、文献 [18] を参照され たい。124 枚が 2 層で 248 枚のエアロゲルが、ウォー タージェットカッターで扇型にトリミングされたのち, 図17に示すように支持モジュールに組み込まれた。現 在 Belle II 実験は順調に物理データを取得している。

5.2 HELIX RICH 検出器

銀河宇宙線の伝播機構の理論モデルに強い制限を与え るため、米・加の研究者に加えて日本から著者が参加して 準備が進められているのが、High Energy Light Isotope eXperiment(HELIX)である。適当な半減期をもつこ とで宇宙線伝播機構に感度の高い軽元素同位体比(特に ¹⁰Be/⁹Be)を、0.2–10 GeV/n の幅広いエネルギー領域 にわたって気球搭載スペクトロメータで精密測定する。 2020/21 シーズンの NASA による南極長期フライトが 予定されている。宇宙線粒子の速度測定のために、屈折



図 17: 光検出器モジュールとの結合を待つ, Belle II ARICH 検出器のエアロゲルモジュール(と住吉先生と 著者)。

率が 1.15 のエアロゲルを輻射体とした RICH 検出器が 開発されている。エアロゲルから 50 cm の距離に光検 出器としてシリコンフォトマルチプライヤを配置する, Belle II と同じく近接型の RICH 検出器である。

HELIX 実験では二回のフライトが計画されていて,ス テージ1では1.15のエアロゲルを実装し,0.2-3 GeV/n の¹⁰Beを測定する。ステージ2では1.03前後のエアロ ゲルを追加実装し,測定エネルギーを10 GeV/nまで拡 張する。屈折率1.15,サイズ11 cm×11 cm×1 cmの エアロゲルの量産を2018年にピンホール乾燥法により 実施した [19]。総数96枚に対し,ひび割れなしの収率 は75%以上であった。厚さ1 cm に対する透過率は,波 長 400 nm において 70%以上である。50枚のエアロゲ ルを10 cm×10 cm サイズにウォータージェットカッ ターで精密にトリミングしたのち,タイルの側面にシリ コンエラストマーを塗布することによりアルミニウムホ ルダーに接着した(図18)。現在,屈折率と厚さの詳細 較正マッピングが実施されており,32枚が実装される 予定である。



図 18: アルミニウムフレームに固定された屈折率 1.15 のエアロゲル。



図 19: 台形の柱状に成型された屈折率 1.08 のエアロゲ ル(参考文献 [20] より)。厚さ 2 cm,長さ 18 cm。

5.3 閾値型検出器

J-PARC のハドロンホールでは多くの閾値型エアロゲ ル検出器が稼働している。KEK PS 時代からの旧パナソ ニック電工製のエアロゲルも未だ現役であるようだが, 徐々に千葉大学製のエアロゲルにリプレイスされつつ ある。特に,J-PARC の大強度ビームに対応するため, 1.10以上の超高屈折率のエアロゲルが,主にハードウェ アレベルでのトリガ検出器に(たとえば K 中間子と陽 子の分離のために)採用されはじめたのが近年の進展で ある。

K1.1BR ビームラインでは,静止 K 中間子ビームを利 用してレプトン普遍性の破れを探索する E36 実験が実施 された。ターゲットにより生成される運動量 240 MeV/c 付近の陽電子とミューオンを識別するため、屈折率1.08 のエアロゲルを DMF 溶媒を用いて 2014 年に製作した [20]。12回対称の超伝導トロイダルスペクトロメータの 内部に設置できるように、正反射材を採用したコンパク トな閾値型検出器が設計された。エアロゲルは湿潤ゲル の合成段階で台形柱の形に成型することにより(図19), ウォータージェット加工した場合に生じる切断面での光 の散乱を低減する工夫がなされた。K1.8 ビームライン においては, H ダイバリオンを探索する E42 実験の準 備が進められている。DMF 溶媒を用いて高透明度化し た屈折率 1.04 のエアロゲルを量産したのち, π中間子 と K 中間子を識別するための閾値型検出器が開発され ている [21]。

6 今後の展望

ピンホール乾燥法による最初の超高屈折率エアロゲル を得てから 15 年が経とうとしているが,製作に長い期 間を要することもあって製法が最適化されているとは思 われない。この新しい製法のもとでの,屈折率の精密制 御,大型化,ひび割れの歩留まり改善には引き続き取り 組んでいきたい。図 15 からわかる通り,屈折率 1.025 以 上では概ね 40 mm 以上の透過長が得られている。1.025 より低屈折率側では透明度の改善の余地があり,屈折率 が低いことによる発光量の少なさを補うためにも透過長 を 40 mm に近づけたい。そのような開発を現在,運動 量 10 GeV/c 付近でのハドロン粒子識別が鍵となるハド ロン生成・散乱断面積の精密測定実験 EMPHATIC[22] に向けて行っている。EMPHATIC 実験は,加速器およ び大気ニュートリノ実験におけるニュートリノフラック ス予測に際するハドロン生成・散乱断面積の不定性を減 らすため,米国フェルミ国立加速器研究所にて日・米・ 加の研究者により段階的に進められている。このような 海外展開も含め,エアロゲルを利用することにより物理 実験のデザインの幅を広げられるよう,研究開発を継続 していきたい。

謝辞

エアロゲルの開発研究を推進する上で特に多大なご協 力を頂いた以下の方々に感謝申し上げます。河合秀幸氏 (千葉大学),足立一郎氏(KEK),西田昌平氏(KEK), 住吉孝行氏(首都大学東京),飯嶋徹氏(名古屋大学), 他 Belle II ARICH グループの諸氏,横川弘氏(パナソ ニック株式会社),矢野創氏(宇宙航空研究開発機構), 長谷川直氏(宇宙航空研究開発機構),山岸明彦氏(東 京薬科大学),畠山義清氏(群馬大学),森田剛氏(千 葉大学),西川恵子氏(千葉大学)。エアロゲルの製造 にあたり,千葉大学ベンチャービジネスラボラトリーに ご支援頂いています。また,技術的フィードバックと製 作に際するご支援をくださった,さまざまな研究機関の エアロゲルユーザーの皆様に感謝申し上げます。

参考文献

- [1] S.S. Kistler, Nature **127**, 741 (1931).
- [2] M. Cantin *et al.*, Nucl. Instrum. Methods **118**, 177 (1974).
- [3] T. Sumiyoshi *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **433**, 385 (1999).
- [4] I. Adachi *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **355**, 390 (1995).
- [5] I. Adachi *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **553**, 146 (2005).
- [6] M. Tabata *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **623**, 339 (2010).

- [7] M. Tabata *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 668, 64 (2012).
- [8] H. Kawai *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **228**, 314 (1985).
- [9] M. Tabata *et al.*, IEEE Trans. Nucl. Sci. **59**, 2506 (2012).
- [10] H. Yokogawa, M. Yokoyama, J. Non-Cryst. Solids 186, 23 (1995).
- [11] M. Tabata *et al.*, J. Supercrit. Fluids **110**, 183 (2016).
- [12] M. Tabata, H. Kawai, JPS Conf. Proc. 8, 022004 (2015).
- [13] I. Adachi, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 952, 161919 (2020).
- [14] M. Tabata, arXiv: 1902.05374 (2019).
- [15] G.A. Beer *et al.*, Prog. Theor. Exp. Phys. **2014**, 91C01 (2014).
- [16] I. Adachi *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 876, 129 (2017).
- [17] T. Iijima *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 548, 383 (2005).
- [18] 西田昌平, 高エネルギーニュース 38-2, 58 (2019).
- [19] M. Tabata *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **952**, 161879 (2020).
- [20] M. Tabata *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **795**, 206 (2015).
- [21] M.H. Kim *et al.*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **923**, 38 (2019).
- [22] T. Akaishi *et al.* (EMPHATIC Collaboration), arXiv: 1912.08841 (2019).