

超臨界乾燥法で作製したシリカ多孔体

山田義和 丹羽智子 田中正洋*

Preparation Technique of Silica Aerogels with Supercritical Drying Method

Yoshikazu YAMADA, Tomoko NIWA and Masahiro TANAKA

セラミック多孔体の高度利用や用途拡大を図るため、ゾル-ゲル法で調製した湿潤ゲルの乾燥過程で超臨界乾燥法を導入し、ミクロポアあるいはメソポア領域のシリカ多孔体の開発を試みた。

出発原料として、アルコキシドにテトラエチルオルソシリケート、溶媒にエタノールを用い、これに酸性領域で作用する触媒を添加して加水分解及び縮重合反応を行った結果、いずれも良好な湿潤ゲルが得られた。ただし、触媒の種類によって、ゲル化及び剥離時間に大きな相違が見られたが、その中で、フッ化水素酸を用いることによって、ゲル化及び剥離時間の短縮化に著しい効果が認められた。

湿潤ゲルの乾燥にオートクレープ法及び CO_2 抽出法の二つの方法で超臨界乾燥を行った結果、いずれも歪のない超低密度のセラミック多孔体の製造に有効な方法であることが判った。この場合、湿潤ゲル調製に選定した触媒の種類によって多孔体の性状に差異が見られたが、中でもフッ化水素酸を触媒としたものは、収縮率、かさ密度共に小さく透光性に優れたものを得ることができた。また、超臨界乾燥で得られた多孔体の収縮率やかさ密度は、湿潤ゲル調製の際のpH値、エタノール/アルコキシド及び純水/アルコキシド比率によって変化した。特に、かさ密度の小さい多孔体を作製するには、ゲル調製時のpH値を低くし、水分及び溶媒の比率を高めれば効果が大きいことが判明した。

1. 緒 言

セラミック多孔体は、従来、断熱材や軽量建材、吸着・濾過材、排ガス浄化用の触媒担体等様々な産業分野で実用化されてきた。これらの多孔材料は、いずれもミクロンからミリオーダーの孔径を有するマクロポア多孔体に属するが、最近では、低熱伝導性透明断熱材、高性能防音材、気体分離用フィルター、光触媒担体等新たなる用途のために、孔径を一層小さく制御したメソポア又はミクロポア多孔体が注目されている。¹⁾

このような現況において、当該地区のシリカ資源の高度利用や用途拡大を図り、多孔材料としての新しい需要に対処するため、ナノオーダーレベルに細孔設計されたシリカ多孔体の製法並びに評価技術の確立が求められている。

本研究は、シリコンアルコキシドを基に湿潤ゲルを調製し、ゾルのゲル化過程で細孔構造を制御する条件を探ると共に、湿潤ゲルの乾燥において超臨界乾燥法を検討した。

湿潤ゲルの従来の乾燥方法²⁾では、ゲル体の気液界面に働く毛細管応力のため収縮やクラックの発生を防止することは困難であった。このため、我が国でこれまでに食品、医薬、石油化学工業等の分野で普遍的に利用されてきた超臨界流体による溶媒抽出技術³⁾に着目し、湿潤ゲルの乾燥に応用して歪のない均質な超軽量多孔体の作製を目指した。

2. 実験方法

2.1 シリカ湿潤ゲルの調製

図1にシリカ多孔体製造フローチャートを示す。

出発原料としては、アルコキシドにテトラエチルオルソシリケート（和光純薬工業製、試薬特級）、溶媒としてのアルコールにエタノール（Nacalai Tesque製、試薬特級）、加水分解反応用として純水（導電率 $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下）、また、触媒には、酸性領域で作用するものとして、フッ化水素酸（橋本化成製、試薬特級、含有量47%）及び塩酸並びに硝酸（Nacalai Tesque製、試薬特級）、アルカリ領域で作用するものとしてアンモニア水（Nacalai Tesque製、試薬特級）を選定、更に、pHが非常に高い範囲（pH12以上）では、アンモニア水でpH調整は難しいため、水酸化ナトリウム（Nacalai Tesque製、試薬特級）を併用した。

湿潤ゲルの調製は、テトラエチルオルソシリケート（以下 TEOS と表記）1mol に対して、エタノールを1~10mol の割合でポリプロピレン製容器（口径32.0mm、底内径29.5mm、内容量50ml）に量り取り、これに純水4~20mol と触媒を添加して所定のpH値に調整、室温にて十分に攪拌混合し加水分解及び縮重合反応によってシリカゾル粒子を生長させた。攪拌終了後、シリカゾル溶液は、ポリプロピレン製容器に入れたまま蓋で覆って密閉し、静置してゲル化を図った。

* 現工業技術センター

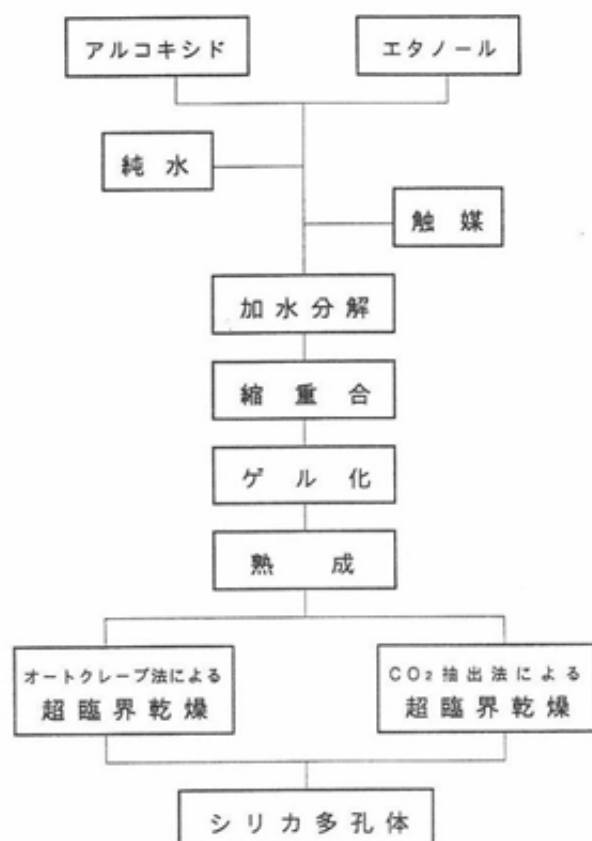


図1 シリカ多孔体製造フローチャート

湿潤ゲルの熟成温度は、室温（25～30℃）、恒温槽内（20±0.5℃）及び温浴上（55±5℃）の3段階に設定した。熟成を終え容器から剥離した湿潤ゲルは、エタノール中に浸漬して、触媒として加えた酸、アルカリを溶出させた。一定時間後新しいエタノールと交換して十分に洗浄を行い、pH値がほぼ中性を示すまでこれを数回繰り返した。

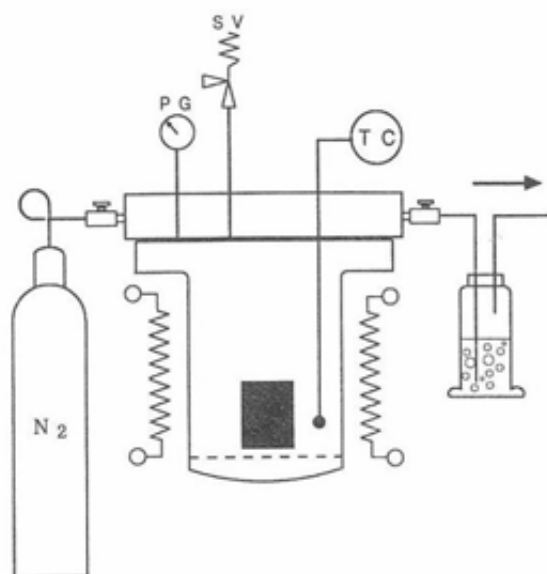


図2 オートクレーブ法装置模式図

2.2 湿潤ゲルの超臨界乾燥

2.2.1 オートクレーブ法

図2にオートクレーブ法装置模式図、図3にオートクレーブ法における超臨界乾燥温度及び圧力操作条件を示す。

熟成を完了し、エタノール置換した湿潤ゲルは、ポリプロピレン製容器から取り出した後、各々ステンレス製小型容器（SUS 304、内容量220ml）に移し入れ、更に一回り大きいステンレス製容器（SUS 316、内容量3.2ℓ）にまとめて、試料が充分覆われる量のエタノールで満たした。これを最高温度300℃、最大圧力29.4MPa、内容積10ℓのオートクレーブ（ナックオートクレーブ製、NAC-5型）に装填し、エタノールを媒質とする超臨界乾燥を行った。

超臨界乾燥手順は、オートクレーブ本体を密閉後、本体から外部へ通じる高圧バルブにN₂ポンペを接続し、圧力容器内部に純N₂を導入、そのまま30分以上フローさせて内部に残存するO₂を十分にN₂と置換した。次に、純N₂で初期圧力を4.9MPaに設定後、ニクロム線ヒーターで加熱を開始し昇温した。加熱温度は、圧力容器内部のほぼ中央近傍に挿入された熱電対（K：ニッケル-クロム合金線）によって検知し、制御はPID方式のサイリスタ電力調整器により行った。昇温開始から所要時間4時間で容器内部の温度を265±5℃とし、そのままの状態約12時間保持した。この時内部圧力は、16.5±0.3MPaを指示しており、この状態は、エタノールの超臨界条件（臨界温度243℃、臨界圧力6.38MPa）を充分維持していると考えられる。

次に、超臨界状態のまま圧力容器内部の温度を265±5℃に保持しつつ高圧バルブを徐々に開放し、約5時間かけて圧力を大気圧まで下げると共に溶媒としてのエタノールを抽出、湿潤ゲルの乾燥を行った。抽出した溶媒は洗浄瓶により捕集し、N₂は大気中へ開放した。乾燥終了後、直ちに純N₂で10～30分間フラッシングを行って残存する溶媒を完全に除去し、その後加熱ヒーターを停止した。

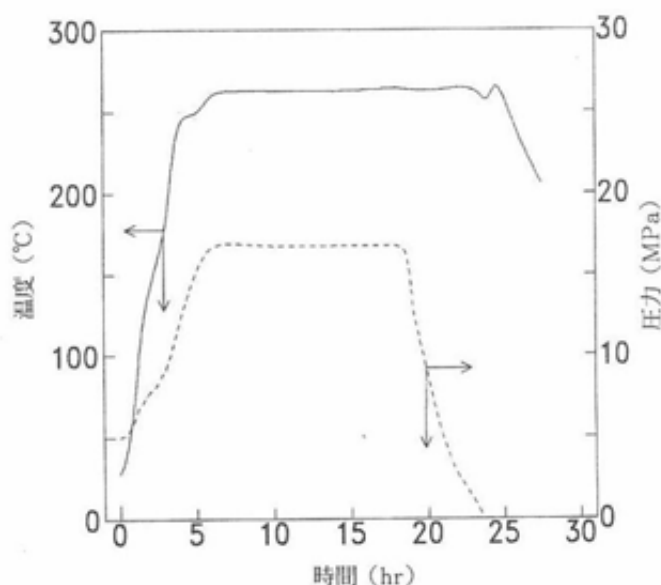


図3 オートクレーブ法における温度・圧力操作条件

2.2.2 CO₂抽出法

2.1で調製した湿潤ゲルの内、フッ化水素酸を触媒としたものについて、CO₂抽出法による超臨界乾燥を行った。

超臨界乾燥手順は、熟成を終えた試料をテフロン製容器（内径35mm、高さ60mm、容量60ml）に移し入れ、過剰のエタノールで満たした後、テフロン製容器ごと超臨界乾燥装置（AKICO製、VE-03型、最高温度120℃、最大圧力34.3MPa）の抽出セル（SUS 316製、内容積330ml）に装填した。セル密閉後、液化炭酸ガスポンプを開き、臨界温度（31.0℃）以下に冷却したCO₂を供給、圧力調整弁を調節してポンプにてセル内の加圧を行い、2時間かけて15.7±0.3MPaまで昇圧した。所定の圧力到達後に加熱を開始し、2時間でセルの内部温度を73.0±2.0℃の定常とした。なお、抽出セルの温度制御は、外部ヒーターの加熱部温度を検知して行ったが、セル内では、エタノール-CO₂系の超臨界状態は充分維持できているものと考えられる。

超臨界状態に到達してから約12時間後にCO₂をフローさせ溶媒の抽出を開始した。この際、CO₂供給ラインをヒーターで予熱し、80±2℃に保って抽出セル内の温度低下を防いだ。CO₂は、60ℓ/hrで約6時間流し、CO₂と共にエタノールを排出、セル内のCO₂濃度を高めると共にエタノールの濃度を徐々に減じて乾燥を行い、セル内がほとんどCO₂で置換された段階で高圧バルブを閉じ、2時間で大気圧まで減圧した。排出したエタノール及びCO₂は抽出分離バルブを通じて、エタノールはトラップで捕集、CO₂は大気中に放出した。その後加熱を停止、試料を取り出した。

2.3 シリカ多孔体の性状測定

超臨界乾燥を終了したシリカ多孔体は、クラックの有無、破損状態等を観察すると共に、形状が良好な試料については、収縮率及びかさ密度を測定した。

収縮率は、湿潤ゲル調製に使用したポリプロピレン製容器の底内径に対する試料直径の比率で表し、かさ密度は、試料重量を体積で除して算出した。

また、全自動ガス吸着装置（日本ベル製、BELSORP36型）でシリカ多孔体の比表面積、細孔径分布、細孔容積の測定を行った。測定方法は、試料50mgをサンプル管に量り取り、140℃-3hrで真空乾燥処理を施した後装置にセットし、BET多点法による吸・脱着等温線を求めた。

3. 実験結果及び考察

3.1 シリカ湿潤ゲルの調製

塩酸及び硝酸を触媒とし、pH0～2の範囲でゲル化反応を起こさせたものについては、いずれも透明な湿潤ゲル体の作製に支障はなかった。また、触媒としての塩酸及び硝酸による際だった相違は認められなかったが、pH値や原料組成比の変化により、ゲル体の完全固化及び剥離までの時間に大きな差異が見られた。結果を図4～5に示す。

図4は、塩酸触媒で、pH値を0.0～2.1まで変化させた場合のゲル化及び剥離日数の関係を示したものである。これより、ゲル化及び剥離は、pH値が高くなるほど遅れることが判り、特に、pH2以上では、それが顕著であった。

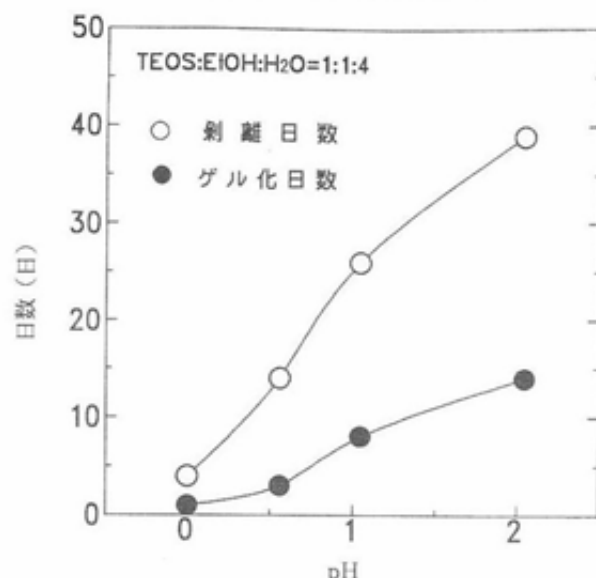


図4 pHとゲル化及び剥離日数の関係

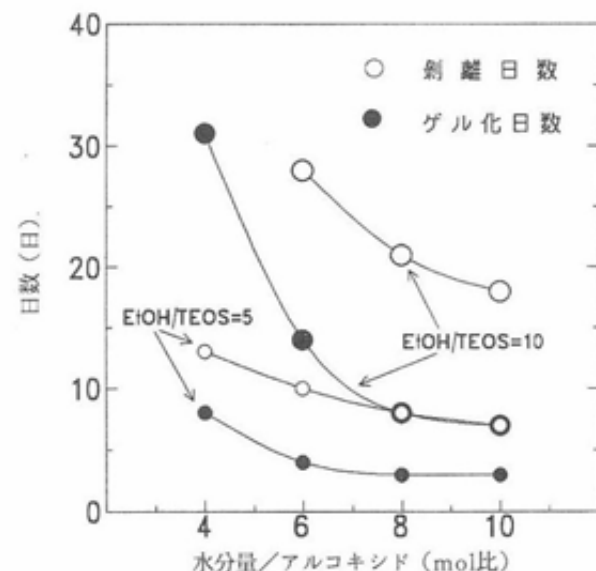


図5 水分比率とゲル化及び剥離日数の関係

図5は、硝酸触媒でpH値を0.0に固定し、TEOSに対する水分mol比率を変化させた場合のゲル化及び剥離日数の関係を示したものである。これより、水分量/アルコキシド比率が小さくなるほどゲル化及び剥離に長時間要し、更に、エタノール/アルコキシド比率を増加させた場合は、一層長引くことが判った。

これらのことは、酸性領域におけるアルコキシドの加水分解反応機構から説明される。つまり、酸性溶液中では、ヒドロニウムイオンのプロトンH⁺がTEOSのOR基（ここではR:C₂H₅）のOを攻撃する親電子機構によって起こる²⁾とされており、pH値が低くなれば必然的にH⁺の量が増加し、H⁺とOR基の反応が加速されるため、TEOSの加水分解が速やかに進行しゲル化が早まると考えられる。一方、次に示すアルコキシドの加水分解反応式から、



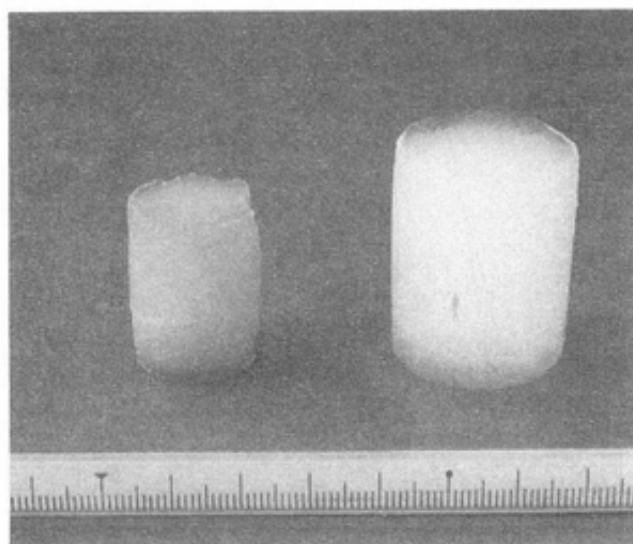
水分比率が小さい場合は、式でnが小さくH₂Oの不足を生じることから、TEOSの加水分解は最終段階まで達しない。したがって、この場合は、最終的な生成物Si(OH)₄の重合

反応よりも、その中間生成物 $\text{Si}(\text{OH})_2(\text{OR})_2$ の縮合反応が先行し、ゲル化時間の遅れが生じるとされる。また、エタノールの比率を増加させた場合は、加水分解反応で生成したROHの増量に加え、アルコールが縮重合反応の進行を一層阻害する働きをなすためと解釈される。

この実験におけるゲル化及び剥離時間は、最も早いゲル化が1日、剥離が4日で、剥離の場合の最長は39日を要し、文献^{(4)~(7)}と比べてかなり遅い。例えば、Pautheら⁽⁴⁾は、アルコキシドにトリエトキシシランを用い、室温、触媒なしで30時間以内にゲル化を完了している。また、田尻ら⁽⁵⁾は、テトラメチルオルソシリケート (TMOS) を出発原料とし、アンモニアを触媒として20分~2時間でゲル化を終了したと報告している。一方、アルコキシドにTEOSを用いた例では、Tewariら⁽⁶⁾やMulderら⁽⁷⁾の報告があり、ゲル化時間は、溶媒の酸、塩基比率に依存して変化するものの、いずれも触媒を添加して数分~数時間で達成している。

本研究では、TEOSを出発原料とし、酸性領域で働く触媒として、塩酸及び硝酸を選定したが、神谷⁽⁸⁾によれば、ゲル化に対する反応速度の差は、pH値よりもむしろ陰イオンの影響が大きいとし、ゲル化速度促進の効力を高めるものとしてフッ化物を挙げていることから、次に触媒をフッ化水素酸に変えて実験を行った。その結果、塩酸あるいは硝酸の場合とは比較にならないほどゲル化時間の短縮化が図られ、いずれの場合も1日以内で完了した。組成によっては、原料を混合撹拌し、静置した段階で早くもゲル化が始まり、特に、pH値が2.0以下の場合には、それが顕著に見られた。概して、水分比率が高く、エタノール比率が小さいほどゲル化速度が早まる傾向が認められたが、これは塩酸及び硝酸の場合と類似の結果となった。

TEOSのアルカリ領域での反応は、いずれの組成もゲル化には至らなかった。pH値が比較的低い段階では透明又は乳白色の液状のままであり、pH値が高くなるにつれて白濁、沈殿を生じた。



左：硝酸触媒 右：フッ化水素酸触媒
写真1 オートクレープ法によるシリカ多孔体

3.2 シリカ湿潤ゲルの超臨界乾燥

超臨界乾燥で作製したシリカ多孔体は、前駆体である湿潤ゲルの調製方法、特に触媒の添加によって特性が大きく変化した。触媒に塩酸又は硝酸を用いた場合、かさ密度は $0.2 \sim 0.6 \text{ g/cm}^3$ 、収縮率は $23 \sim 37\%$ で、乾燥体には多くのクラックが認められたのに対して、フッ化水素酸では、かさ密度 $0.08 \sim 0.15 \text{ g/cm}^3$ 、収縮率 $3 \sim 12\%$ と範囲も小さく、クラック発生のほとんどない超軽量の多孔体が得られた。これは、写真1に示すように、同一条件下でありながら、双方に外観上明瞭な差異が見受けられた。この原因は、アルコキシドの加水分解及び縮重合反応速度の差がゲル骨格構造形成に与える影響のためと思われる。つまり、フッ化水素酸を触媒としたものは、縮重合反応促進効果により素早くゲル化が完成されるため、太い骨格と大きな気孔径を有するゲル体が形成され、ゲル内の溶媒の移動が容易となって、収縮やクラックの生成が抑えられたと推察される。

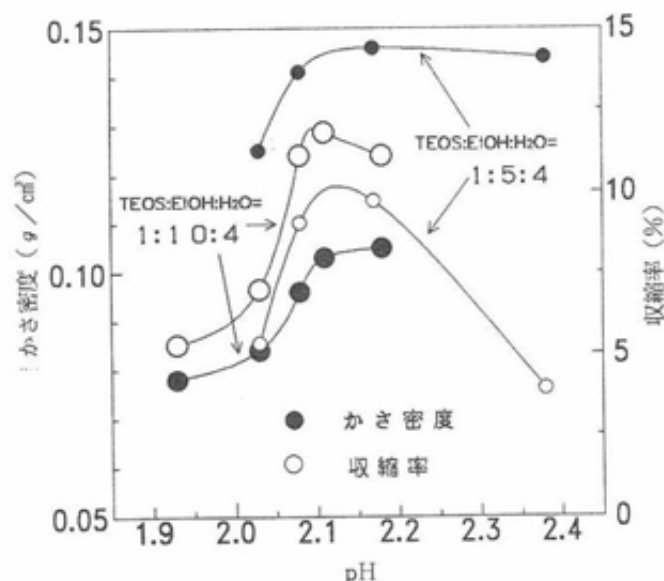


図6 pHとかさ密度及び収縮率の関係

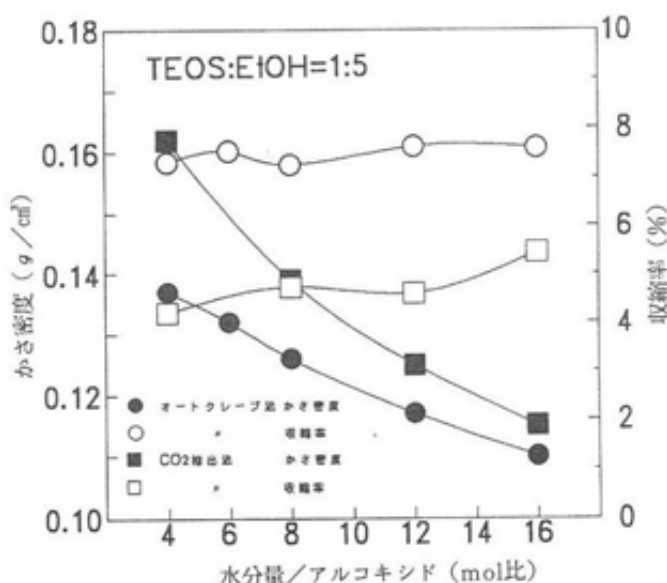


図7 水分比率とかさ密度及び収縮率の関係

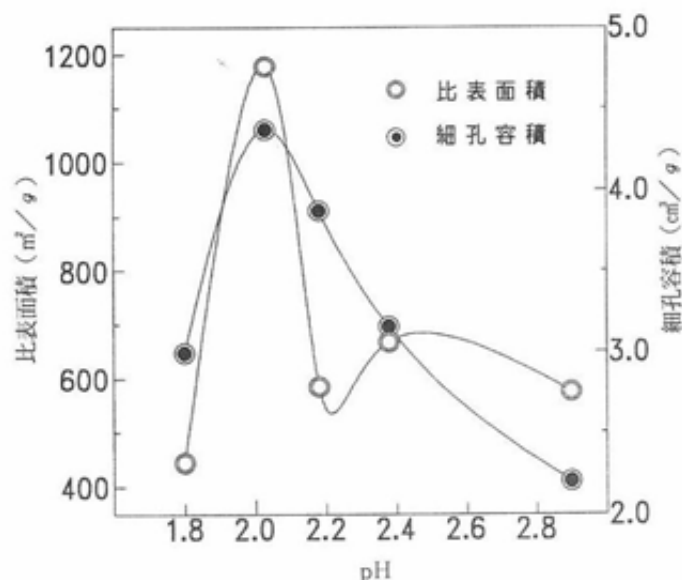


図8 pHと比表面積及び細孔容積の関係

このことは、堀⁹⁾、滝島¹⁰⁾がTMOSを出発原料とし、酸触媒に塩酸、塩基触媒にアンモニアを用いて行った実験からも同様の結果を得、塩酸を用いた場合には、いかにpH調整しても収縮と残留歪の発生は避けられないとしている。

一方、超臨界乾燥でオートクレーブ法、CO₂抽出法の二つの方法で得られたシリカ多孔体は、共に外観上の相違はほとんど見られなかったが、かさ密度及び収縮率に若干の差異が認められ、全般にかさ密度はオートクレーブ法、収縮率はCO₂抽出法が小さくなる傾向にあった。また、それらは、湿潤ゲル調製時のpH値及び水分比率に伴い変化した。結果を図6～7に示す。図6はpH値(フッ化水素酸酸性)との関係、図7はpH2.1(同)における水分比率との関係、また、図8はpH値と比表面積及び細孔容積の関係である。

これより、かさ密度及び収縮率は、pH値が2.0までは共に小さく、それを超えると大きく増加することが判る。また、図8から比表面積及び細孔容積はpH2.0付近で極大となり、pH2.1以上で急激に減少している結果から考えると、pH2.0付近において、触媒の働きは最も効力が発揮されているといえる。このため、pH2.0付近では、アルコキシドの加水分解及び縮重合反応で最終物質Si(OH)₄の重合によるゲル化が進行し、緻密なゲル骨格と微細な気孔径を有する湿潤ゲル体が形成されるが、pH値がこれより上昇すると、反応速度の遅滞によって中間物質Si(OH)₃(OR)₁の縮合が優位となり、ゲル体表面層にアルキル基が増加、骨格構造は脆弱化し、気孔径も大きくなって、超臨界乾燥で収縮率及びかさ密度の増大を生じた解釈できる。これは、Tajiri¹¹⁾が、超臨界乾燥されたシリカ湿潤ゲルの結合状態をラマン散乱スペクトルに基づいて解析した研究で、シリカ表面層にアルキル基の存在を認めていることからうかがえる。また、このことは、本研究でファインセラミックスセンター¹²⁾が求めたDTAによる加熱変化及びpH値の変化と残留カーボンとの関係からも裏付けられる。

4. 結 論

セラミック多孔体の高度利用や用途拡大を図るため、ゾルゲル法でシリカ湿潤ゲルを調製し、乾燥過程に超臨界乾燥法を導入して試験をした結果、次の事項が判明した。(1) 出発原料として、TEOS、エタノールを用い、これに酸性領域で作用する触媒を添加して加水分解及び縮重合反応を行った結果、いずれも良好な湿潤ゲルが得られた。ゲル化及び剥離時間は、触媒の種類によって大きな相違が見られたが、その中で、フッ化水素酸を用いることによって著しい効果が認められた。(2) 湿潤ゲルの乾燥にオートクレーブ法及びCO₂抽出法の二つの方法で超臨界乾燥を行った結果、いずれも歪のない超低密度のセラミック多孔体の製造に有効なことが判った。中でもフッ化水素酸を触媒としたものは、収縮率、かさ密度共に小さく、透光性に優れたものを得ることができた。(3) 超臨界乾燥で得られた多孔体の収縮率やかさ密度は、湿潤ゲル調製の際のpH値、エタノール/アルコキシド及び純水/アルコキシド比率によって変化した。特に、かさ密度の小さい多孔体を作製するためには、湿潤ゲル調製時のpH値を低くし、水分及び溶媒の比率を高めれば効果が大きいことが判明した。

附 記

本研究は、平成8年度先端技術共同研究推進事業の一環として、(財)ファインセラミックスセンターとの共同研究で実施されたものである。

文 献

- 1) 田尻耕治, 化学工業, 4, 288-92 (1996)
- 2) 作花済夫, "ゾルゲル法の科学", アグネ承風社 (1988), pp.28-53, 154-73
- 3) 長浜邦雄, 化学工学, 52, 489-92 (1988)
- 4) M.Pauthe, F.Despetis and J.Phalippou, J.Non-Cryst. Solids., 155, 110-14 (1993)
- 5) 田尻耕治, 西尾敏幸, 五十嵐一男, 名古屋工業技術研究所報告, 44, 392-99 (1995)
- 6) Edited by J.Friche, "Springer Proceedings in Physics 6 Aerogels", Springer-Verlag(1985), pp.31-37
- 7) Edited by J.Friche, "Springer Proceedings in Physics 6 Aerogels", Springer-Verlag(1985), pp.68-75
- 8) 神谷寛一, NEW GLASS, 5, 40-50 (1987)
- 9) 堀誠, コロイドリサーチ研究論文誌, 254-92 (1993)
- 10) 滝島繁樹, "超臨界流体の溶媒特性の解明とその高度な工学的利用", 文部省 (1995), PP.187-92
- 11) K.Tajiri, K.Igarashi and T.Nishio, J.Non-Cryst. Solids., 186, 83-87 (1995)
- 12) 平成8年度研究成果報告書"超臨界乾燥法によるセラミック多孔体の開発", ファインセラミックスセンター (1997), PP.53-62