

超臨界乾燥したセラミック多孔体の加熱特性

山田義和 丹羽智子 安井克幸*

Heating Characteristics of Porous Ceramics Prepared
by Supercritical Drying Method

Yoshikazu YAMADA, Tomoko NIWA and Katsuyuki YASUI

セラミック多孔体の新規用途開発を目指して、超臨界乾燥法を導入してナノオーダーレベルに細孔を制御したシリカ及び粘土多孔体を製造し、加熱処理によってそれらの特性変化を調べた。

シリカ多孔体の場合、加熱による重量及び体積変化は、オートクレーブ法、CO₂抽出法いずれも温度の上昇にともない減少傾向にあった。体積変化については、CO₂抽出法で特異な挙動が見られ、体積減少率は低温領域においてオートクレーブ法よりも小さかったが、700℃を境に急激な増加に転じた。これは、かさ密度及び収縮率についても類似の関係を示した。

透光度は、加熱温度の上昇にともなうことが判った。しかし、CO₂抽出法は、この場合も600℃を頂点として下降に転じており、試料の収縮及び高密度化が原因と思われる。

シリカ湿潤ゲルのエージングは超臨界乾燥及び熱処理に対して有効で、おおよそ一週間経過したものが収縮率等の変化が最も少なくなった。しかし、加温等による過度のエージングは逆効果であった。

一方、粘土多孔体については、アルミナゾル架橋粘土の場合、加熱温度に対する層間距離の変化は、PVA添加の有無によって明瞭な相違が見られた。PVA無添加の場合、500℃までの加熱において最大でも十数%の縮小に留まったのに対して、PVAを1%添加した場合には、加熱温度と共に直線的に縮小する傾向が認められ、500℃では乾燥試料に比べて35~44%小さくなった。

1. 緒 言

セラミック多孔体は、従来、様々な産業分野で利用され、これまでに断熱材や軽量建材、水質濾過材、ガス吸着材等広く実用化されてきたが、近年は、マイクロポアあるいはメソポア領域に細孔制御した多孔体が、新たな用途開発として注目を浴びている。これらは、固体酸触媒¹⁾、光機能性材料²⁾、有機-無機複合体³⁾等への応用化が有力視され、また、地球環境分野への応用例としては、NO_x除去触媒⁴⁾、CO₂分離膜⁵⁾、排ガス浄化触媒担体⁶⁾、環境ホルモン等の有害物質の吸着・分解⁷⁾、廃水浄化システムへの応用⁸⁾等で、このほか、照明用ファイバー⁹⁾や透明断熱材¹⁰⁾等省エネルギー効果を目指した材料への利用が提案されている。

このような現況において、シリカや粘土質資源を活かした付加価値の高いセラミック多孔体を開発し、環境素材や機能材料等への応用化を図ることは極めて有意義であり、新分野への活路を見出すことも可能である。

本研究は、こうした観点から、新しいセラミック多孔体の製造及びその評価方法の確立を目指して、平成8年度より3ヶ年計画で実施している。平成8年度は、シリコンアルコキシドを出発原料とし、ゾルーゲル反応過程で添加する触媒を選択してゲル化及び剥離時間を制御、良好な湿潤ゲルを作成したのち超臨界乾燥を行って、歪のない超低密度

の透光性を有するシリカ多孔体¹¹⁾を開発した。

平成9年度は、粘土質原料にスメクタイト族モンモリロナイトを取り上げ、粘土層間に含まれる交換可能な陽イオンをインターカレーション手法によりアルミナゾル等架橋剤と反応させ、架橋剤の種類及び添加量と層間距離の関係を調べて、目的の孔径を有する粘土層間化合物の合成を行うと共に、粘土層間化合物の乾燥手段として超臨界乾燥法を試み、かさ密度が小さく細孔容積の大きな粘土系多孔体¹²⁾の開発を行った。

本年度は、シリカ及び粘土系多孔体の熱処理による特性の変化を中心に研究すると共に、シリカ多孔体による透明断熱材への応用、また、粘土多孔体は、薄膜の形成による気体分離材や悪臭物質の吸着効果について検討した。

2. 実験方法

2.1 シリカ多孔体

2.1.1 湿潤ゲルの調製

図1にシリカ多孔体の製造フローチャートを示す。

平成8年度の研究では、シリカ湿潤ゲルの調製に当たり、出発原料及び触媒の選定、pH及び熟成条件の設定、アルコキシド:アルコール:純水比率の決定等の面から包括的な研究を行った結果、出発原料としては、金属アルコキシド

にテトラエチルオルソシリケート、アルコールにエタノール、触媒にフッ化水素酸が有効であるとの知見を得た。pH及び熟成条件の変化により、ゲル化時間との関係を調べた結果、全般にpH値が低い程ゲル化時間が早まる傾向にあることが判った。また、温浴上における熟成については、室温におけるよりもゲル化時間を促進する効果が認められた。一方、アルコキシド、アルコール、純水の比率を変化させた場合もゲル化及び剥離時間に大きく影響を与え、最適条件を把握するため種々の検討を行った。

以上の結果を踏まえ、本研究では、出発原料として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）、エタノール（Nacalai Tesque製、試薬特級）を選定、テトラエチルオルソシリケート：エタノール：純水=1:5:4（mol比率）で混合し、触媒としてフッ化水素酸（橋本化成製、試薬特級、含有量47%）を用いてpH2付近でゾルゲル反応を進行させた。反応終了後は室温にて一定期間静置し、必要に応じて、温浴上（ $55 \pm 5^\circ\text{C}$ ）でエージングを1～2日施して湿潤ゲルを調製した。熟成を終えた湿潤ゲルは、添加した触媒の影響を取り除くため、新しいエタノール中に浸漬、洗浄を繰り返したのち超臨界乾燥を行った。

2.1.2 超臨界乾燥

超臨界乾燥は、オートクレーブ法及び CO_2 抽出法の二つの方法で行い比較した。

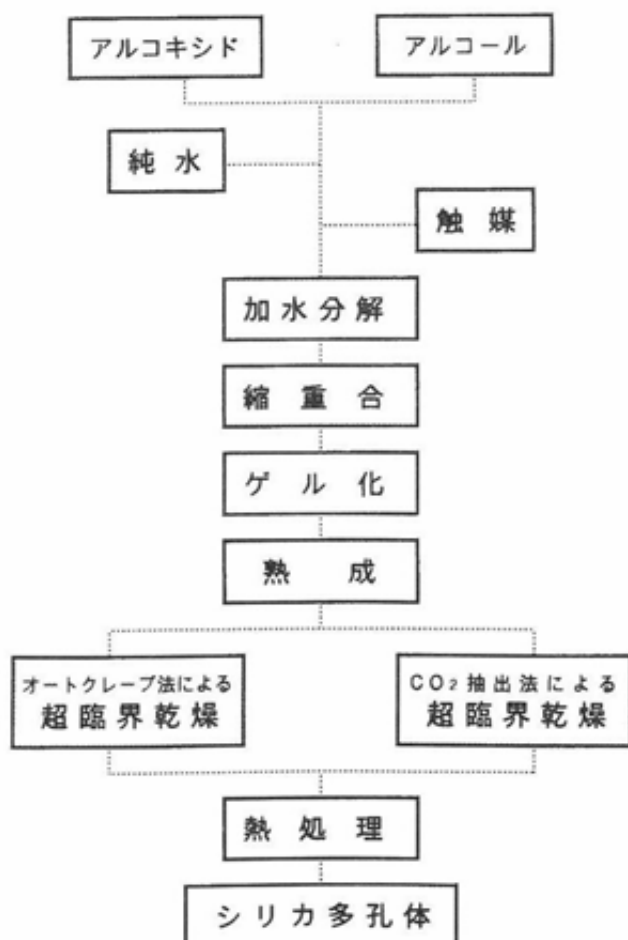


図1 シリカ多孔体の製造フローチャート

オートクレーブ法は、ナックオートクレーブ製 NAC-5型（内容積10ℓ、最大圧力29.4MPa、最高温度300℃）を使用した。操作手順は、初めに試料をステンレス製容器に入れ、充分量のエタノールで満たした後、反応装置内に残存する O_2 を N_2 で置換、 N_2 雰囲気の状態に密閉し初期圧力を4.9MPaに設定した。その後加熱を開始し、所定の温度及び圧力（ $265 \pm 5^\circ\text{C}$ 、 $16.5 \pm 0.3\text{MPa}$ ）に達するまで継続した。エタノールを溶媒とした場合、臨界点は、温度が243℃、圧力が6.38MPaであるから、この条件設定では、十分に超臨界領域に達していると考えられる。

超臨界状態で約12時間維持した後、温度は一定のまま、圧力を徐々に解放して溶媒を抽出し乾燥を行った。続いて N_2 でフラッシングを10～30分施して溶媒を完全に除去したのち常温まで降温した。

一方、 CO_2 抽出法は、AKICO製 VE-03型（容量330ml、最大圧力34.3MPa、最高温度120℃）を使用した。操作手順は、試料をテフロン製容器に移し入れ、過剰のエタノールとともに容器ごと装置の抽出セルに装填、次に、液化炭酸ガスポンプにより冷却した CO_2 を抽出セル内に供給し、セルの昇圧に引き続いて加熱を開始した。約2時間でセルの内部温度及び圧力を定常（ $75.0 \pm 3.0^\circ\text{C}$ 、 $16.0 \pm 0.5\text{MPa}$ ）とした。

超臨界状態に到達後、ゆっくり CO_2 をフローさせて溶媒の抽出を開始、徐々にセル内のエタノール濃度を下げ乾燥を行った。 CO_2 の流速は60～80ℓ/hr、抽出時間は10～16時間とした。

2.1.3 熱処理

超臨界乾燥を完了したシリカ湿潤ゲルは、次に温度調節機能付電気炉（ADVANTEC KL-100型、Max 1200℃）を用いて、室温から900℃の範囲で熱処理を施した。

試料はアルミナ製容器（試料の形状に応じて、坩堝型や角型等できる限りぴったり収まる大きさのものを準備した）に入れ、同種の蓋で覆って目的とする温度まで加熱した。昇温速度は、低温部（～400℃）では10℃/hr、高温部では100℃/hrで行い、所定の温度到達後1～5時間保持した。

2.1.4 重量、体積、かさ密度、収縮率

測定方法は、試料の重量は、気密容器中にて放冷したものを電子化学天秤（Chyo製 UP-160型）で0.1mgの単位まで計量し、体積は、Mitutoyo製デジマチック・キャリパで直径及び高さを0.01mmまで測定して計算によって求めた。また、かさ密度は、試料重量を体積で除して算出した。

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た。

2.1.5 透光度

透光度の測定には、日本電色工業製NDT-1D型を使用した。光源は、50Wハロゲンランプを用い、下面照射によって試料を透過する光の減少率を測定し、単位厚さ当たり換算して値を求めた。

なお、重量、体積、かさ密度、収縮率及び透光度は、熱処理した同一試料を繰り返し測定に用い、低温領域から順次高温領域での測定に供した。

2.2 粘土多孔体

2.2.1 粘土層間化合物の調製

図2に粘土多孔体の製造フローチャートを示す。

平成9年度の研究では、出発原料及び架橋剤の選定、架橋剤調製における触媒濃度の影響、インターカレーションの際の架橋剤添加量と層間距離の関係、乾燥条件の設定等の面から包括的な検討を行い、その結果に基づいて、本研究では、出発原料として、高純度Naモンモリロナイト（クニミネ工業製、クニピアーF）、架橋剤には、アルミナゾル（日産化学工業製、アルミナゾル-100）及びジルコニウム n-プロポキシド（キシダ化学製、70% イソプロパノール溶液）を素に調製したジルコニアゾルを使用した。インターカレーションに際して、アルミナゾルは、使用の都度10倍に希釈したものを25ml（ Al_2O_3 換算0.266g）、ジルコニアゾルは、ジルコニウム n-プロポキシドとして5g添加した。

なお、アルミナゾルは、一部のものについてポリビニルアルコール（PVA、Nacalai Tesque製、重合度500）1%溶液と併用し、また、ジルコニアゾルでは、触媒濃度の違うもの（塩酸添加量 0.5及び2.0mol）を調製し比較した。

2.2.2 乾燥

粘土層間化合物の乾燥は、恒温乾燥法及び超臨界乾燥法の二つの方法により行い、比較した。

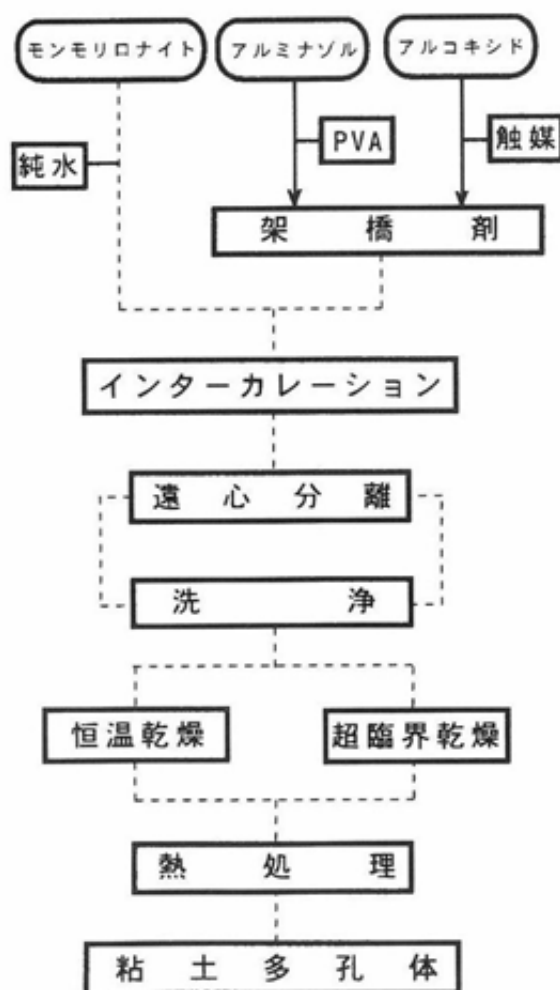


図2 粘土多孔体の製造フローチャート

恒温乾燥法は、遠心分離後エタノールで置換した試料をそのまま磁製蒸発皿に入れ、40℃に保持した送風装置付恒温乾燥器（東京理化学工業製、WFO-600ND）内に約3日間放置して行った。乾燥後の試料はメノウ乳鉢にて粉碎、微粉末にして熱処理用に供した。

一方、超臨界乾燥法には、2.1.2で示したオートクレープ法と CO_2 抽出法とがあるが、粘土層間化合物のような微粉末試料の場合、容積の大きな試料の乾燥を目的としたオートクレープ法は不適当なため、ここでは CO_2 抽出法に限定して行った。装置及び操作条件等は、2.1.2に準じた。ただし、温度は $72.0 \pm 2.0^\circ\text{C}$ 及び $78.0 \pm 2.0^\circ\text{C}$ 、圧力は $16.0 \pm 0.3\text{MPa}$ 及び $24.0 \pm 0.3\text{MPa}$ の二段階に設定し比較した。

2.2.3 熱処理

乾燥した粘土層間化合物1～3gを蓋付き磁製坩堝（容量30ml）に分取し、電気炉（ADVANTEC KL-100型）を用いて熱処理を施した。熱処理温度は、120、200、350及び 500°C とし、昇温速度 $100^\circ\text{C}/\text{hr}$ で、所定の温度到達後3時間保持した。

2.2.4 層間距離の測定

熱処理による粘土層間化合物の層間距離の変化を回転対陰極形強力X線回折装置（理学電機製、Rotaflex）によって調べた。ターゲットはCu（ $\lambda = 0.154\text{nm}$ ）、フィルターはNiを使用し、測定条件は、管電圧40kV、管電流80mA、走査速度 $1^\circ/\text{min}$ で $2\theta = 2 \sim 40^\circ$ の範囲で測定を行い、回折ピークの最大位置の角度 2θ を読み取って、Braggの公式 $2d \sin \theta = n\lambda$ から、底面[001]の面間隔 d を求め、層間距離を算出した。

3. 実験結果及び考察

3.1 シリカ多孔体

3.1.1 重量、体積、かさ密度、収縮率の変化

図3～6にシリカ多孔体の 900°C までの加熱による重量、体積、かさ密度及び収縮率の変化を示す。図では、それぞれオートクレープ法と CO_2 抽出法で行ったものを比較した。

これより、重量及び体積変化については、オートクレープ法、 CO_2 抽出法いずれの方法も加熱温度の上昇にともなって減少することが判った。中でも重量変化はほぼ直線的で、減少の割合はオートクレープ法の方が大きく、 800°C における比較では、オートクレープ法が10.7%、 CO_2 抽出法が7.6%と約1.4倍の開きがあった。重量減少の原因は、超臨界乾燥で多孔体の表面又は内部に残留したアルキル基が、加熱によって徐々に分解除去されたためと考えられる。また、 CO_2 抽出法の方が減少率が小さいのは、超臨界乾燥におけるエタノール抽出量の差に基づくものと思われ、オートクレープ法が単に減圧のみによる排出であるのに対して、 CO_2 抽出法では、ガスフローにより多量の溶媒が排出される結果、残留するアルキル基が総体に少なくなったと解釈される。

一方、体積変化については、オートクレープ法と CO_2 抽出法で特異な差が見られた。減少率は、低温領域においては CO_2 抽出法の方が小さくなったが、 700°C を境に逆転し、

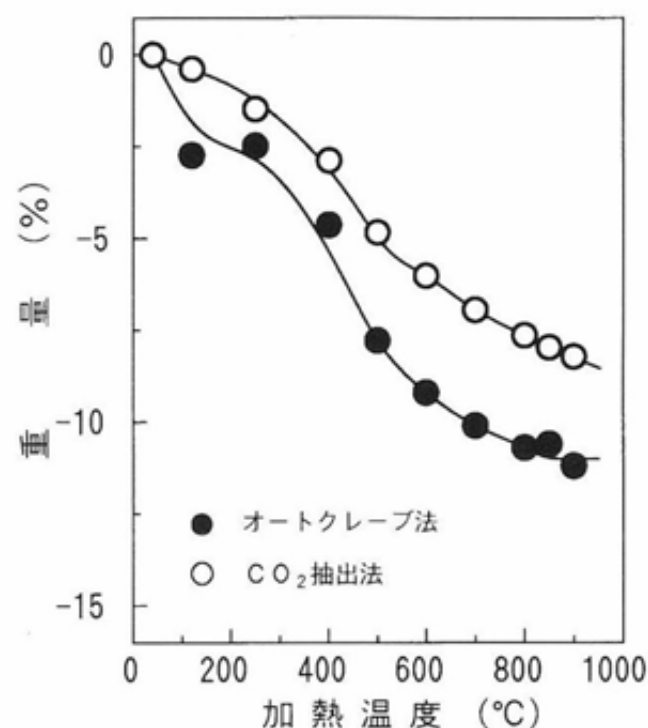


図3 加熱による重量の変化

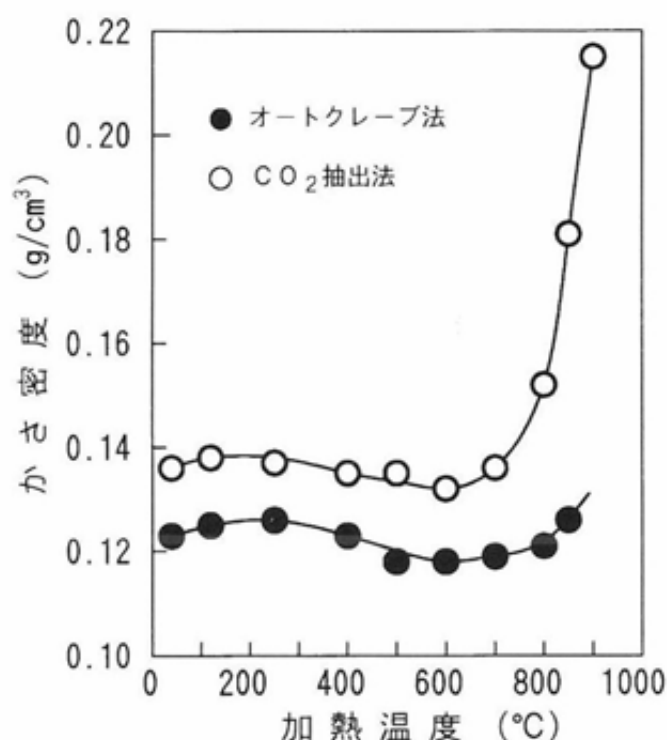


図5 加熱によるかさ密度の変化

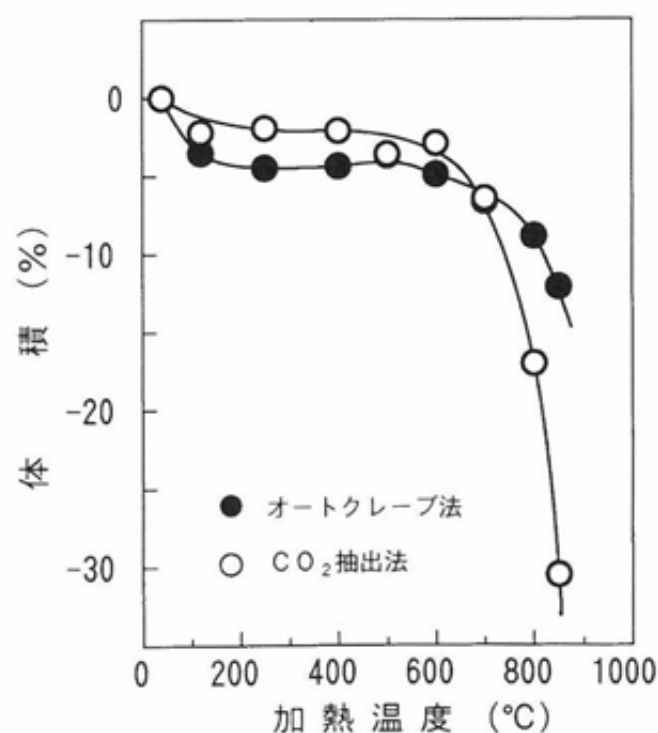


図4 加熱による体積の変化

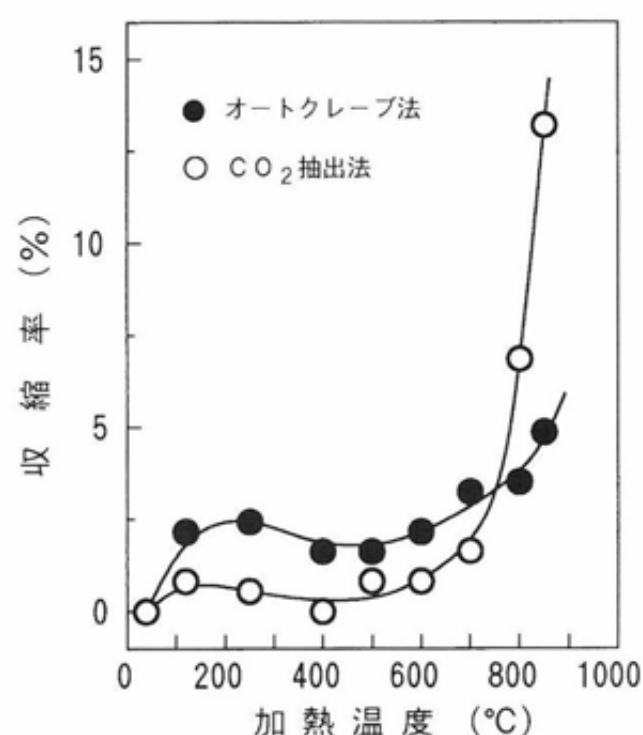


図6 加熱による収縮率の変化

以降CO₂抽出法では急激な体積の縮小を生じた。これに対して、オートクレープ法では、700℃以上で引続き体積減少は見られるものの、その割合は小さかった。

このことは、かさ密度及び収縮率の変化についても類似の傾向が見受けられた。かさ密度の場合、オートクレープ法が室温から900℃まで通じて 0.11~0.13g/cm³の範囲内で安定しているのに対して、CO₂抽出法は、700℃以下では0.13~0.14/cm³とほとんど変化がないものの、800~900℃

にかけて0.15g/cm³から0.22g/cm³へ急増した。

また、収縮率は、オートクレープ法が多少の増減はあるものの、最大でも5%以内に留まるのに対して、CO₂抽出法では、700℃を超えた段階で10%以上の急激な変化が見られた。これは、CO₂抽出法が長時間にわたる溶媒抽出のため、常に安定した操作条件が得られず乾燥体に大きな歪が発生した可能性が考えられるが、詳細は今後の検討事項である。

3.1.2 透光度の変化

図7に加熱による900℃までの透光度の変化を示す。

これより、オートクレープ法、CO₂抽出法ともに加熱温度の上昇によって透光性が増すことが判った。しかし、この場合もCO₂抽出法は、600℃を頂点として下降に転じており、試料の収縮及び高密度化が原因であると見なすことが出来る。

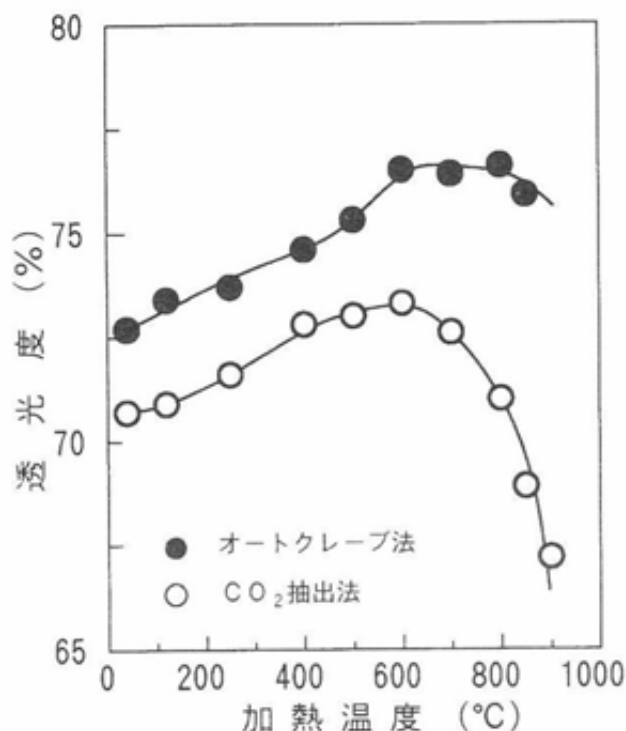


図7 加熱による透光度の変化

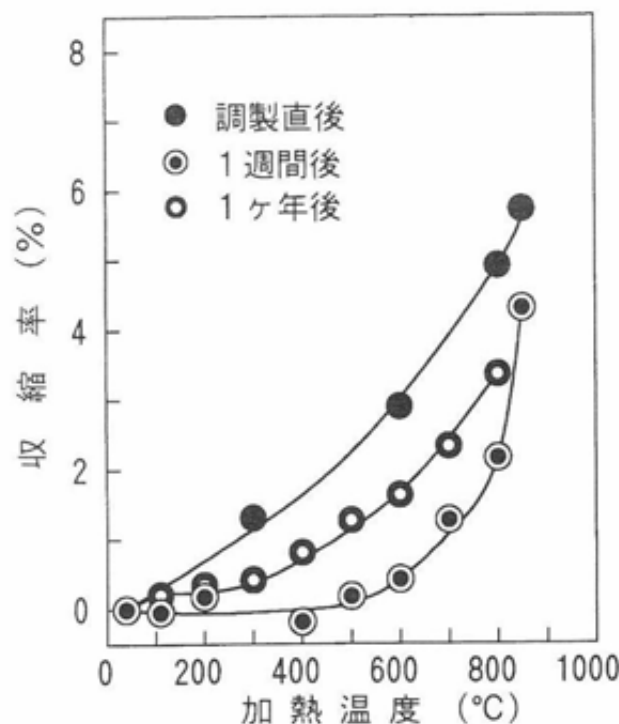


図8 加熱による収縮率の変化 (エージング試料)

3.1.3 エージングによる特性変化

これまでの実験で使用したシリカ多孔体は、いずれも調製後の湿潤ゲルを直ちに超臨界乾燥し、続いて熱処理を施したもので、エージング (熟成) は行っていない。湿潤ゲルのエージング効果については、平成8年度の研究で検討しているが、熱処理に伴う特性変化まではなされていない。そこで、次に、湿潤ゲル調製直後のものと室温において一週間及び一ヶ月経過後のものを取り上げ、加熱による変化を調べた。一例として、エージング試料によるオートクレープ法乾燥体の加熱温度と収縮率の関係を図8に示す。

これより、エージングを行ったものは、いずれも調製直後に比べて収縮の割合が小さくなることが判った。特に、調製後一週間経過した試料は、低温領域での加熱に対する収縮率は1%以下であった。このことは、金属アルコキシドのゾル-ゲル反応機構において、アルコキシドが加水分解され続いて縮重合反応の進行に伴ってアルキル基が放出されるが、同時にゲル体の骨格構造は強化され、外部の影響を受けにくいものとなる。これが加熱等に対しても有効に働き、湿潤ゲル調製直後よりもある程度時間を経過した試料の方が、収縮率が小さくなったと説明される。ただし、縮重合反応完了後余り長期間放置した場合には、周辺のアアルコール的作用によりアルキル基の再結合化が進み、ゲル体の骨格構造が脆くなって収縮率が増加したと考えられる。

同様に、重量及び体積変化についても湿潤ゲル調製後一週間のものが一番変化が少なく、かさ密度も小さくなった。

なお、55℃温浴上でのエージングは、600℃以上の高温領域において収縮率や密度変化に異常が見られ、あまり好ましい結果は得られなかった。

3.2 粘土多孔体

図9にアルミナゾル架橋粘土多孔体の加熱温度と層間距離との関係を示す。図では、PVA添加と無添加の場合及びそれぞれの超臨界乾燥法と恒温乾燥法との比較を示した。

これより、加熱に対する層間距離の変化は、PVA添加の有無によって明瞭な相違が見られた。つまり、PVA無添加の場合、層間距離は、500℃までの加熱において最大でも十数%の縮小に留まったのに対して、PVAを1%添加した場合には、加熱温度と共に直線的に縮小する傾向が見られ、500℃では乾燥試料に比べて35~44%小さくなった。

このことは、インターカレーションに際して、粘土層間に架橋剤として挿入されたアルミナゾル及びPVAのうち、PVAのみが加熱により分解され支柱の役割を維持できなくなった説明される。この場合、アルミナゾル及びPVAは、それぞれが無秩序に粘土層間に挿入されるのではなくある規則性をもって積層したと考えられ、その中で加熱分解で減少したPVAの層厚分だけ層間距離が縮小したものと推察される。

一方、乾燥方法の相違が層間距離の変化にどのように影響するかを調べた結果、超臨界乾燥法、恒温乾燥法いずれも類似の挙動を示し、PVA添加の有無による程の明らかな差は見出せなかったが、総体的には、超臨界乾燥法の優位性が確認された。これは、インターカレーションによっ

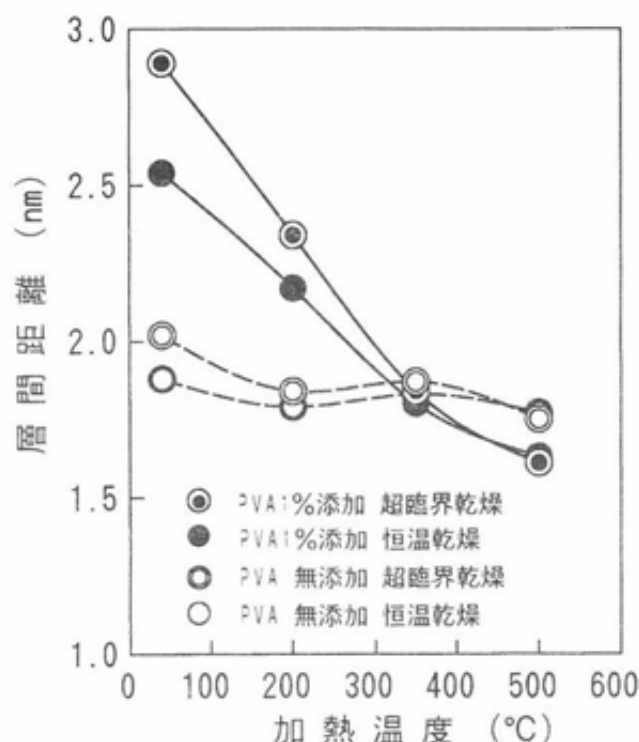


図9 加熱による層間距離の変化

て拡張した粘土層間が、乾燥過程で発生する歪のため部分的に収縮し、更に加熱による層間の縮小が生じるが、超臨界乾燥法の場合には、乾燥による歪の発生がなく層間の収縮が阻止されるため、見かけ上層間距離の拡がり恒温乾燥法よりも大きくなったと推定される。

次に、ジルコニアゾル架橋粘土多孔体について同様の実験を行った結果、アルミナゾルにPVAを添加した場合と類似した変化が見られたが、この場合、層間距離は加熱温度に対して直線的に減少せず、一旦低温領域で大きく縮小したものの、中間の温度範囲においてはほぼ一定に保たれた。このことは、架橋剤であるジルコニアゾルは金属アルコキシドから調製されたため、ジルコニアゾルと共存する末端アルキル基が、インターカレーションに際して粘土層間に一緒に取り込まれ、これが比較的低温で分解されて層間距離の縮小を生じ、残ったジルコニアが支柱として働いた結果、層間距離がほぼ一定に維持されたと見なされる。

3.3 多孔体の応用

シリカ多孔体については、加熱による諸性状の変化を検討した結果、600°Cまでの加熱に対しては著しい体積収縮やかさ密度の変化がなく、また、乾燥体に比べて透光性の向上も見られたことから、耐熱性のある透明断熱材としての応用化に有望であることが判った。

また、粘土多孔体については、加熱による層間距離の変化に基づいて細孔径を制御し、薄膜を調製して気体の分離や脱臭効果を検討した結果、特定の悪臭成分について吸着特性が認められた¹⁰⁾。

4. 結 論

セラミック多孔体の新規用途開発を目指して、超臨界乾燥法を導入してナノオーダーレベルに細孔制御したシリカ及び粘土多孔体を製造し、加熱処理によってそれらの特性変化を調べた結果、次の事項が判明した。

- (1) シリカ多孔体の重量及び体積変化については、オートクレーブ法、CO₂抽出法いずれも加熱温度の上昇にともなって減少した。体積変化については、CO₂抽出法で特異な挙動が見られ、かさ密度及び収縮率も類似の傾向を示した。
- (2) 透光度は、加熱温度の上昇にともなって増加した。しかし、CO₂抽出法は、600°Cを頂点として下降に転じた。
- (3) シリカ湿潤ゲルのエージングは超臨界乾燥及び熱処理に対して有効で、およそ一週間経過したものが収縮率等の変化が最も少なくなった。しかし、長期間放置や加温等による過度のエージングは逆効果であることが判った。
- (4) アルミナゾル架橋粘土の場合、加熱に対する層間距離の変化は、PVA添加の有無により明瞭な相違が見られた。無添加の場合、500°Cまでの加熱において最大でも十数%の縮小に留まったのに対して、PVAを1%添加した場合には、加熱温度と共に直線的に縮小する傾向が認められた。

附 記

本研究は、平成10年度先端技術共同研究推進事業として、(財)ファインセラミックスセンターとの共同研究で実施したものである。

文 献

- 1) 服部信, 山中昭司編, “多孔性セラミックスの開発・応用”, シーエムシー (1984), PP.171-186
- 2) 笹井亮, 高木克彦, ニューセラミックス, 11(4), 40-45 (1998)
- 3) 黒田一幸, 化学と工業, 50(8), 1083-85 (1997)
- 4) 田畑健, セラミックス, 32, 360-363 (1997)
- 5) 竹林忠夫, 稲田健志, セラミックス, 32, 356-359 (1997)
- 6) 梅原一彦, セラミックス, 33, 530-533 (1998)
- 7) 忽那周三, 寺山利加, 指宿亮嗣, 資源と環境, 3, 111-115 (1994)
- 8) 竹内雅編, “多孔質体の性質とその応用”, フジ・テクノシステム (1999), PP.494-520
- 9) 横山勝, 工業材料, 45, 117-121 (1997)
- 10) 田尻耕治, 化学工業, 4, 288-292 (1996)
- 11) 山田義和, 丹羽智子, 田中正洋, 愛知県瀬戸窯業技術センター報告, 26, 20-24 (1997)
- 12) 山田義和, 丹羽智子, 安井克幸, 愛知県瀬戸窯業技術センター報告, 27, 19-24 (1998)
- 13) 平成10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 (1999), PP.70-79