

研究報告

超臨界流体を溶媒にした形状転写材料の合成

若山博昭

Nanoporous Materials Synthesized Using Supercritical Fluids

Hiroaki Wakayama

要 旨

臨界温度，臨界圧力を超えた状態の超臨界流体は，高拡散性・低粘性であり，温度・圧力の変化により溶解度を大きく変化させることができる。これらの特徴を利用することで原材料を溶解させ，鑄型の微細な細孔内にまで原材料を供給することができると思われる。

超臨界流体の反応溶媒としての利用は，従来の方法では実現困難な材料の合成・加工プロセスとしてだけでなく，環境への負荷を大幅に低減した新規プロセスとしても期待される。

本稿では，当所で開発した超臨界流体を溶媒に

利用した新規多孔体合成法（Nanoscale Casting; NC法）について報告する。超臨界流体に原料前駆体を溶解させ，鑄型となる活性炭に接触させた後に，焼成等により鑄型活性炭を除去することで，活性炭のnmオーダの微細な構造からcmオーダのマクロ形状までも転写した多孔体を合成することができた。本法は，シリカ等のセラミック多孔体のみならず，Pt等の金属多孔体の合成にも応用できる。超臨界流体は，nmオーダの微細な空間での反応溶媒として好適であることが確かめられた。

キーワード 超臨界流体，拡散，粘性，溶解度，鑄型，多孔体，活性炭

Abstract

Supercritical fluids have high diffusivity, low viscosity and controllable solubility. They are not condensed in the liquid phase. Thus, they are expected to overcome the limitation of diffusivity and mass transfer of conventional solvents and can carry effective amounts of substances into fine spaces.

We demonstrated a novel method to synthesize porous materials using supercritical fluids, called the Nanoscale Casting (NC) process. The

precursors of the metals or metal oxides are dissolved in supercritical fluids and are attached to activated carbon templates. After removal of the activated carbon templates, nanoporous metals or metal oxides replicating the morphology of the activated carbon over a wide range from nanometers to centimeters can be produced. Supercritical fluids are shown to be effective solvents for chemical reactions (e.g., sol-gel) in nanospaces.

Keywords Supercritical fluid, Diffusivity, Velocity, Solubility, Template, Porous material, Activated carbon

1. はじめに

Replication (転写, 複製) は, DNAの複製からセラミック・プラスチック・金属の成型まで, 生物学, 化学のみならず工業的にも大変重要なプロセスである。これらのプロセスにおいては鑄型が用いられる。鑄型を用いた合成法は, 近年多孔体の合成法として注目されており, 酸化物^{1,3)}, 炭素^{4,5)}, 金属^{6,7)}など

の多孔体が合成されている。鑄型を用いた合成法において重要なことは, 鑄型の表面や凹部を含む微細な空隙にも原材料を輸送しコートすることである。液相を用いる場合には, 表面張力・濡れ性や高い粘性のために, 鑄型の細かい部分にまで原材料が侵入できないため, 鑄型のnmオーダの微細な構造を転写することは困難である。また, 気相を用いるCVD法では, 原材料は揮発性のものに限定され, 密度が

低いために効率が著しく低下する。

臨界温度、臨界圧力を超えた状態の超臨界流体は、高拡散性、低粘性であり、温度・圧力の変化により溶解度を大きく変化させることができる。これらの特徴を利用することで原材料を溶解させ、鑄型の微細な細孔内にまで原材料を供給することができる。特にCO₂は、臨界温度(31.1°C)が低いために扱いやすく、安価で、不燃性で、無毒であるために、経済的で、環境にやさしいプロセスの溶媒となることが期待される。

本稿では、当所で開発した超臨界流体⁸⁻¹⁰⁾を溶媒に利用した新規多孔体合成法¹¹⁾(Nanoscale Casting; NC法)について報告する。超臨界流体に原料前駆体を溶解させ、鑄型となる活性炭に接触させた後に、焼成等により鑄型活性炭を除去することで、活性炭のnmオーダの微細な構造からcmオーダのマクロ形状までも転写した多孔体を合成することができた。本法は、シリカ等のセラミック多孔体¹²⁻¹⁵⁾のみならず、Pt等の金属多孔体¹⁶⁾の合成にも適応できることが確かめられている。

2. 超臨界流体利用技術

現在までに行われている超臨界流体を利用した無機材料合成の研究例としては、ゲルの乾燥溶媒としての利用¹⁷⁾・超臨界流体からの析出による微粒子製造¹⁸⁾などがある。

ゾル-ゲル法により作製された酸化物ゲルは空孔率が高く、細孔構造が発達している。しかし、ゲル骨格が構造的に弱く、通常の湿潤ゲルからの乾燥では、ゲル内部に気液界面が生じて、毛細管力が働くために、収縮やクラックが発生する。これに対し、ゲル中の含まれる溶媒を超臨界状態にして(あるいは超臨界流体に置換して)、減圧することにより常に均一相での乾燥が可能となる。これにより、表面積、細孔容量が大きく、低密度のエアロゲルを得ることができる。

原材料を超臨界流体に溶解して、これをノズルを通して急激に膨張させることで、微粒子・微細繊維・薄膜を形成させる研究が盛んに行われている。これは、RESS (Rapid Expansion of Supercritical fluid Solutions) 法と呼ばれており、超臨界流体の溶解度の圧力依存性が非常に大きいために、少しの圧力変化で高い過飽和度を作り出すことができることを利用している。過飽和度が急激に変化しながらノズルから噴出する際に、噴出速度・ノズル形状を調節することで、粒径や形状を変化させることができる。超臨界水とシリカを用いて、比較的粒径のそろった0.1

~1 μ m程度の微粒子が得られている。

RESS法では、超臨界流体に原材料そのものが溶解しなければならないので、作製できる材料組成が限られていた。この問題を解決するために、原材料の前駆体を超臨界流体に溶解させ反応析出させることで、微粒子・薄膜等を作製する方法が開発されている^{19, 20)}。

3. 超臨界流体を溶媒にした形状転写材料の合成

3.1 実験方法

Fig. 1に示した装置を用いて、前駆体をエントレーナ(助溶剤)とともに耐圧容器の底部に入れた。上部に固定したバスケットに鑄型となる活性炭*を入れ、活性炭と前駆体およびエントレーナが直接接しないように配置した。二酸化炭素を冷却ユニットを通して液化し、送液ポンプにより加圧して、余熱ヒータで臨界温度(31°C)以上に加熱し、耐圧容器に導入した。加熱は、外部ヒータにより行った。実験条件は、シリカ(前駆体; tetraethylorthosilicate, 120°C, 26MPa, 2h), チタニア(前駆体; titanium isopropoxide, 150°C, 32MPa, 2h, エントレーナ; isopropanol), アルミナ(前駆体; aluminum acetylacetonate, 150°C, 30MPa, 24h, エントレーナ; acetone)である。

所定の温度・圧力を保持した後に、酸化物でコートした試料を取り出し、焼成または低温酸素プラズマ処理により、活性炭を除去した。焼成条件は、600°C, 6時間, 空気流量8L/min.とした。プラズマ処理は、出力500Wで酸素流量160mL/min.とした。

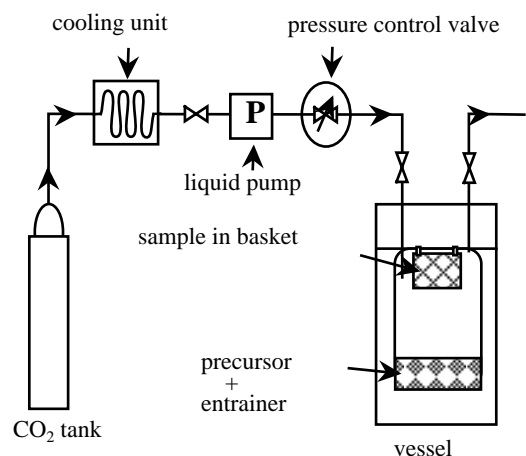


Fig. 1 Diagram of the apparatus for the treatment in supercritical fluids.

*活性炭; A-20(繊維状, 大阪ガス), M30(粉末, 大阪ガス), BW103(繊維状, 東洋紡), D7(粒状, クラレ)

3.2 超臨界流体を溶媒にした形状転写材料

3.2.1 シリカ¹²⁾

Fig. 2b, cのように、シリカ多孔体は、活性炭のマクロ形状（繊維状、布状）を忠実に転写していることがわかる。焼成により作製したシリカ多孔体繊維は、少し収縮がみられた。

以上のように、NC法により作製したシリカ多孔体は、鑄型活性炭の μm オーダー以上のマクロ形状を忠実に転写していることが確かめられた。次に、 nm オーダーの微細構造を窒素吸着により評価した。Fig. 3①に、鑄型として用いた活性炭素繊維A-20、活性炭素繊維に超臨界シリカコートした試料、その後、焼成したシリカ多孔体、プラズマ処理により作製したシリカ多孔体の窒素吸着等温線を示す。あわせて、比較のために行った液相コート（シリカ前駆体溶液中に含浸させた後、焼成）により作製したシリカ試料についての結果も併記した。活性炭素繊維A-20の等温線は、ミクロ孔 (<2nm) を持つ多孔体特有の形状をしている (Fig. 3①a)。活性炭素繊維に超臨界シリカコートすることで細孔容量は減少した (Fig. 3①b)。これは、活性炭のミクロ孔がシリカにより閉塞されたことを示唆している。超臨界コート後に焼成またはプラズマ処理することで細孔容量は増加した (Fig. 3①c, d)。Fig. 3①c, dにおける分圧0.4付近での立ち上がりは、シリカ多孔体中のメソ孔 (2~50nm) の存在を示すものであり、その立ち上がりの位置から細孔直径はBJH (Barret-Joyner-Hallender) 法を用いて、

それぞれ焼成物は3.8nm、プラズマ処理物は4.8nmと見積もられる。液相コートでは、細孔容量は大幅に減少した (Fig. 3①e)。その後、焼成により活性炭を除去して作製したシリカ試料の比表面積、細孔容量は小さな値であり、ミクロ孔やメソ孔の存在を示す等温線の立ち上がりはみられなかった (Fig. 3①f)。液相コートにおいて、表面張力や濡れ性によって、シリカ前駆体溶液の活性炭の微細な構造への浸入が妨げられ、シリカ前駆体が活性炭の細孔の入り口付近でのみ反応し、細孔の内部ではシリカは生成しなかったために、液相コートで細孔容量が大幅に減少し、焼成による活性炭除去後も細孔容量は増加しなかったと考えられる。NC法により作製したシリカ多孔体は、ミクロ孔容量が最大 $0.339\text{m}^2/\text{g}$ と非常に大きく、ミクロ-メソ2元多孔体であった。

鑄型として用いた活性炭の細孔構造において、黒鉛微結晶子の隙間が細孔に相当すると考えられている。活性炭中の黒鉛微結晶子の大きさ L_a , L_c は、X線回折パターン(10), (002) ピークの半値幅から計算できる。Fig. 4に、NC法により作製したシリカ多孔体の細孔径と活性炭の黒鉛微結晶子の大きさとの関係を示す。両者は、良い相関がみられる。活性炭の構造には、官能基や非晶質部分が含まれるために、X線回折パターンから見積もった値よりも少し大きくなると考えられる。プラズマ処理により作製したシリカ多孔体は、 600°C で焼成したものに比べて細孔径が少し大きかった。プラズマ処理において、試料の温度は 180°C 以下と低いため、活性炭除去の際にシリカの再配列があまり起こらず、活性炭の微細な形状を忠実に構造転写したものと考えられる。

以上の結果から推測した、超臨界流体を溶媒に用いた微細構造転写メカニズムをFig. 5に示す。鑄型となる活性炭の細孔構造は、ランダムに積み重なった黒鉛微結晶から形成され (Fig. 5a)、超臨界二酸化炭素に溶解したシリカ前駆体は細孔内にまで運ばれ、吸着水や表面官能基と反応してシリカを生成する (Fig. 5b)。活性炭を除去すると、活性炭中の黒鉛微結晶子の大きさに応じた細孔が出現したと推定できる (Fig. 5c)。

3.2.2 チタニア¹³⁻¹⁵⁾

Fig. 2dのように、焼成により作製したチタニア多孔体も、シリカと同様に活性炭のマクロ形状（繊維状、布状）を転写していた。

熱重量変化の測定により、超臨界流体を溶媒に、活性炭にチタニアをコートした試料は、 $400\text{--}500^\circ\text{C}$ で大きく重量減少した。これは、シリカの場合と比べて 100°C 以上も低い温度である。プラズマ処理に

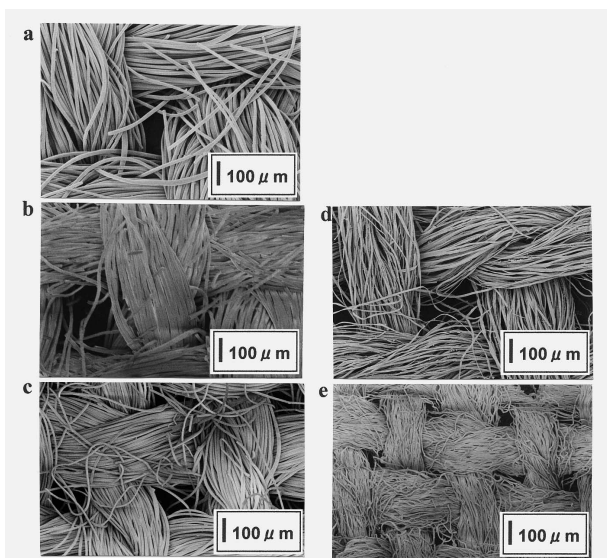


Fig. 2 Scanning electron microscopy (SEM) images of (a) BW103 activated carbon cloth, (b) silica sample treated in oxygen plasma, (c) silica sample calcined in air at 873K , (d) titania sample calcined in air at 873K and (e) alumina sample calcined in air at 873K .

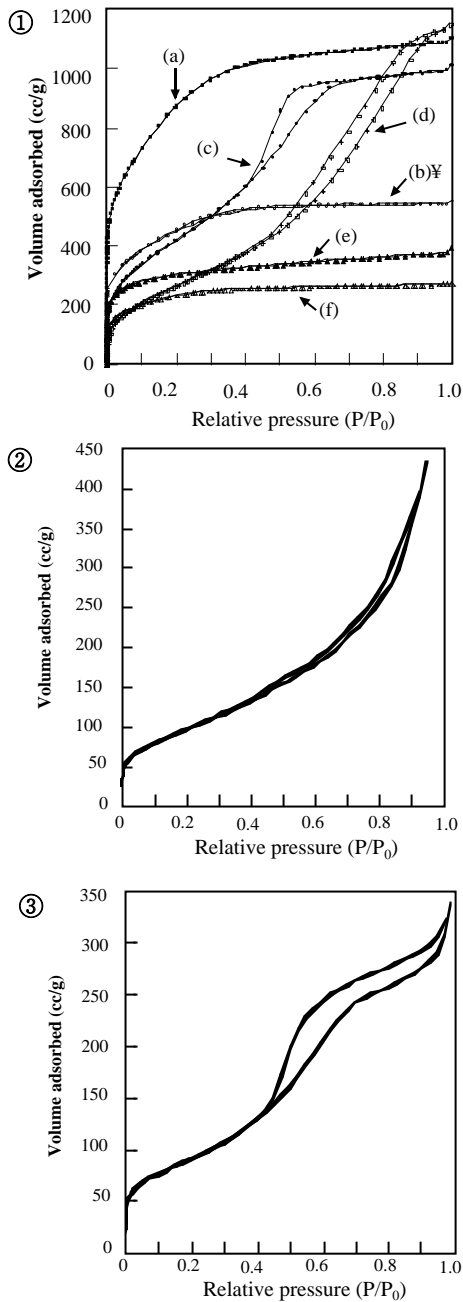


Fig. 3 ① Nitrogen adsorption-desorption isotherms for (a) A-20 activated carbon fibers, (b) A-20 coated with silica in supercritical fluids, (c) sample after removal of A-20 by calcination in air at 873 K from silica coated A-20 in supercritical fluids, (d) sample after removal of A-20 by treatment in oxygen plasma from silica coated A-20 in supercritical fluids, (e) A-20 coated with silica immersed in liquid silica precursor, tetraethylorthosilicate (TEOS) and (f) sample after removal of A-20 by calcination in air from silica coated A-20 in liquid TEOS. Nitrogen adsorption-desorption isotherms for ② titania sample treated in oxygen plasma and ③ alumina sample calcined in air at 873K.

より作製したチタニア多孔体の150–950°Cの熱重量変化は3%以下であり、試料中の活性炭はほぼ完全に除去できていることが確かめられた。

X線回折の測定結果から、NC法により作製したチタニア多孔体は、anatase型に結晶化していることがわかった。回折ピークの半値幅から計算した結晶子の大きさは、プラズマ処理物が8nm、600°C焼成物が15nmであった。600°Cでの焼成により、anatase型チタニア結晶の成長が起こり、低温処理であるプラズマ処理の場合に比べて大きな結晶になったものと考えられる。

プラズマ処理により作製したチタニア多孔体のTEM観察にみられる結晶縞の大きさから、結晶化している領域は5–15nmであることがわかった。この大きさはX線回折ピークから見積もった値と一致する。焼成物の場合は結晶子の大きさが20–80nmであり、X線回折ピークから見積もった値よりも大きかった。これは、試料に含まれるチタニア結晶子の異

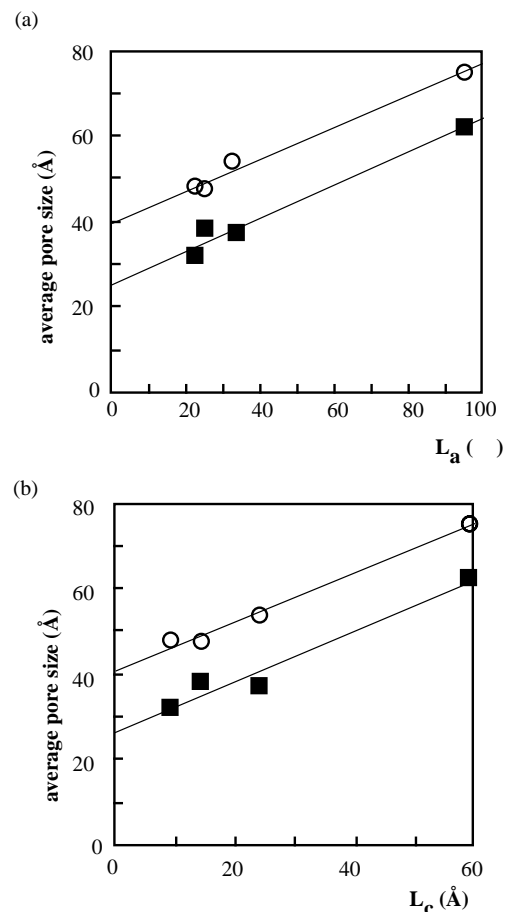


Fig.4 Relations between the size of the crystallites along with a-axis L_a and c-axis L_c of activated carbon and the average pore size of silica samples after the removal of activated carbon by calcination in air (closed squares) or in oxygen plasma (open circles).

方性や多結晶性によるものと考えられる。

窒素吸着等温線から計算したチタニア多孔体の比表面積は、プラズマ処理物 (Fig. 3②) では $387\text{m}^2/\text{g}$ 、 600°C 焼成物では $63\text{m}^2/\text{g}$ であった。焼成物では、 600°C での焼成により細孔構造が崩壊したために、比表面積が小さくなったと考えられる。プラズマ処理物の比表面積は、密度の違いを考慮するとシリカ多孔体

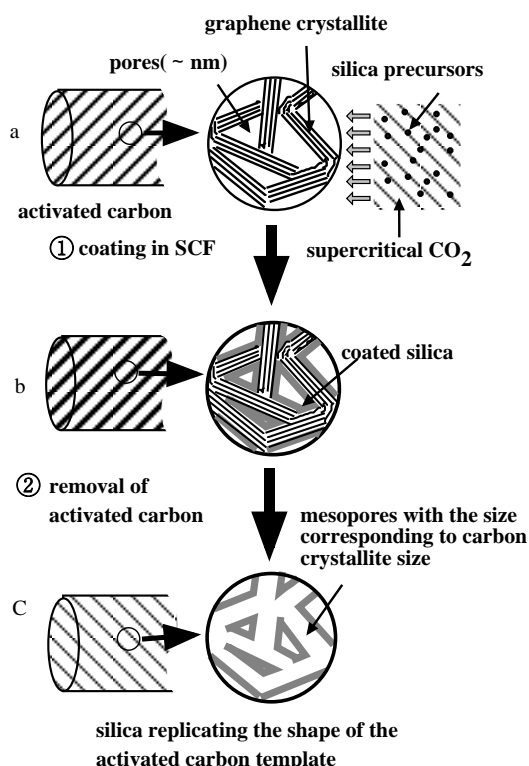


Fig. 5 Mechanistic pathway for the formation of nanoporous replicas by the Nanoscale Casting process using supercritical fluids.

の比表面積とほぼ等しい。

3.2.3 アルミナ^{14, 15)}

鋳型活性炭として、BW103, M30を用いて作製したアルミナ多孔体のX線回折パターンから、アルミナ多孔体は γ 型に結晶化しており、回折ピークがブロードなことから、結晶子が非常に小さいことがわかった。

アルミナ多孔体の場合も活性炭のマクロ形状 (布状, 繊維状, 球状) を転写していることがわかる (Fig. 2e)。

アルミナ多孔体の比表面積は、M30を用いた場合は $332\text{m}^2/\text{g}$ 、BW103を用いた場合は $249\text{m}^2/\text{g}$ であった。

3.2.4 考察

NC法により作製した多孔体はシリカ, チタニア, アルミナいずれも高表面積であり、鋳型活性炭のマクロ形状を忠実に転写していることがわかった。NC法により作製した多孔体の多孔構造をTable 1に、窒素吸着等温線をFig. 3③に示す。シリカ多孔体とアルミナ多孔体の場合は、メソ孔を持つ多孔体特有のIV型の等温線であった。アルミナ多孔体のメソ孔サイズは、シリカ多孔体の場合とほぼ等しかった。アルミナ多孔体の比表面積は、シリカ多孔体と比較して、シリカとアルミナの密度の違いを考慮しても小さな値であった。X線回折の測定結果からアルミナは γ 型に結晶化しており、結晶化に伴う構造変化のために、細孔容量や表面積が小さな値であったと考えられる。 γ アルミナの回折ピークがブロードになっていることから結晶子の大きさは 5nm 以下ということがわかった。アルミナは約 1000°C 以上で α 型に変化する。 600°C の焼成過程では結晶成長が大きく起こらないため、シリカの場合と同様に、鋳型活性炭中の黒鉛微結晶子の大きさに応じた細孔が形

Table 1 Characterization data of nanoporous materials prepared by the Nanoscale Casting process.

| material | activated carbon template | method for removal of activated carbon | BET surface area (m^2/g) | total pore volume (mL/g) | note |
|----------|---------------------------|--|--|--|--------------------|
| silica | BW103 | calcination in air at 873K | 1072 | 0.77 | amorphous |
| | | treatment in oxygen plasma | 608 | 1.08 | amorphous |
| | A-20 | calcination in air at 873K | 984 | 1.57 | amorphous |
| | | treatment in oxygen plasma | 733 | 1.80 | amorphous |
| | M30 | calcination in air at 873K | 1377 | 1.71 | amorphous |
| | | treatment in oxygen plasma | 889 | 1.93 | amorphous |
| | D7 | calcination in air at 873K | 480 | 1.16 | amorphous |
| | | treatment in oxygen plasma | 447 | 1.11 | amorphous |
| titania | BW103 | calcination in air at 873K | 63 | 0.15 | anatase |
| | | treatment in oxygen plasma | 387 | 0.68 | anatase |
| alumina | BW103 | calcination in air at 873K | 249 | 0.35 | γ - alumina |
| | M30 | calcination in air at 873K | 332 | 0.53 | γ - alumina |

成されたと考えられる。

一方で、チタニア多孔体の場合には、鑄型活性炭中の黒鉛微結晶子の大きさに応じた細孔が形成されなかった (Fig. 3②)。超臨界流体を用いた活性炭へのチタニアコート過程と活性炭除去過程において、チタニア前駆体はanatase型に結晶化する。X線回折から推測されるように、チタニア多孔体では、アルミナ多孔体の場と比べて結晶成長が進んでおり、結晶化に伴う構造変化が大きかったと考えられる。しかしながら、チタニア前駆体は、超臨界流体を用いて活性炭に高分散にコートされたために、活性炭を除去した後も、高表面積を保っていたものと考えられる。

4. 形状転写材料の応用分野

NC法により、鑄型のnmオーダの微細な構造を忠実に転写した高表面積の多孔体を合成することができた。NC法はセラミック多孔体のみならずPt等の金属多孔体の合成法としても有用であることが確かめられており、高表面積化が困難であった組成の多孔体も作製できる。これまで、熱的・化学的・機械的に不安定なために用途が限定されていた組成の構造を忠実に転写することで、従来の適用範囲を大幅に拡大することが可能となる。これにより、様々な組成の表面での反応の場を提供できるようになり、吸着材・触媒・光触媒・センサ・キャパシタ・太陽電池など様々な分野での応用が期待される。

また、超臨界流体を用いた基材へのコート・担持技術という観点から、表面の組成や微細構造の新たな修飾法として、従来にない組み合わせや構造の複合材料の創製も期待される。

5. まとめ

超臨界流体は、nmオーダの微細な空間での反応 (本研究ではゾル - ゲル反応) の溶媒として好適であることが確かめられた。超臨界流体を用いることで、溶解度を温度・圧力などで容易に制御できることや、VOC低減という観点からも複数の溶媒を用いずに、環境調和型のプロセスを構築できるものと期待される。

参考文献

- 1) Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. and Beck, J. S. : Nature, 359(1992), 710
- 2) Inagaki, S., Fukushima, Y. and Kuroda, K. : Chem. Commun., 8(1993), 680
- 3) Templin, M., Franck, A., Chsne, A. D., Leist, H., Zhang, Y., Ulrich, R., Schandler, V. and Wiesner, U. : Science, 278

(1997), 1795

- 4) Johnson, S. A., Brigham, E. S., Ollivier, P. J. and Mallouk, T. E. : Chem. Mater., 11(1997), 2448
- 5) Kyotani, T., Nagai, T., Inoue, S. and Tomita, A. : Chem. Mater., 2(1997), 609
- 6) Matsuda, H. and Fukuda, K., Science, 268(1995), 1466
- 7) Attard, G. S., Goltner, C. G., Corker, J. M., Henke, S. and Templer, R. H. : Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 36-12 (1997), 1315
- 8) 斎藤正三郎 : 超臨界流体の科学と技術, (1996), 三共ビジネス
- 9) Darr, J. A. and Poliakov, M. : Chem. Rev., 99(1999), 495
- 10) 福嶋喜章 : 豊田中央研究所R&Dレビュー, 35-1(2000), 57
- 11) a) 若山博昭, 福嶋喜章 : 工業材料, 47-9(1999)105,
b) 若山博昭, 福嶋喜章 : セラミックス, 30-10(1999)861,
c) 若山博昭, 福嶋喜章 : 触媒, 42-4(2000)259,
d) 福嶋喜章, 若山博昭 : 粉体と工学, 32-5(2000)31,
e) Wakayama, H. and Fukushima, Y. : Recent Research Developments in Physical Chemistry, 5(2001), Transworld Research Network, Trivandrum
- 12) a) Wakayama, H. and Fukushima, Y. : Proc. 6th Meeting on Supercritical Fluids, Chemistry and Materials, Nottingham, UK, (1999), 721
b) Fukushima, Y. and Wakayama, H. : J. Phys. Chem. B, 103(1999), 3062
c) Wakayama, H. and Fukushima, Y. : Chem. Mater., 12(2000), 756
- 13) Wakayama, H. and Fukushima, Y. : Ind. Eng. Chem. Res., 39-12(2000), 4641
- 14) Wakayama, H., Inagaki, S. and Fukushima, Y. : Proc. Joint 6th Int. Symp. on Hydrothermal Reactions & 4th Int. Conf. on Solvo-Thermal Reactions, Kochi, (2000)
- 15) Wakayama, H., Itahara, H., Tatsuda, N., Inagaki, S. and Fukushima, Y. : Chem. Mater., 13(2001), 2392
- 16) Wakayama, H. and Fukushima, Y. : Chem. Commun. 4(1999), 391
- 17) Loy, D. A., Russick, E. M., Yamanaka, S. A., Bougher, B. M. and Shea, K. J. : Chem. Mater., 9(1997), 2264
- 18) Matson, D. W., Fulton, J. L., Peterson, R. C. and Smith, R. D. : Ind. Eng. Chem. Res., 26(1987), 2298
- 19) Hansen, B. N., Hybertson, B. M., Barkley, R. M. and Sievers, R. E. : Chem. Mater., 4(1992), 749
- 20) Pommier, C., Chhor, K., Bocquet, J. F. and Barj, M. : Mat. Res. Bull., 25(1990), 213

(2001年3月28日原稿受付)

著者紹介



若山博昭 Hiroaki Wakayama
 生年：1966年。
 所属：第2特別研究室。
 分野：超臨界流体を用いた材料とプロセスの研究・開発。
 学会等：化学工学会，日本化学会会員。