

乾燥制御剤を用いた常圧乾燥シリカエアロゲルの構造制御

朴 善宇¹ 張 炳國² 吳 英齊^{1,*}

¹韓国科学技術研究院薄膜材料研究センター

²独立行政法人物質・材料研究機構ナノセラミックスセンター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 73, No. 8 (2009), pp. 608-612

© 2009 The Japan Institute of Metals

Structural Control of Ambient Drying Silica Aerogel by Drying Control Chemical Additive

Seon-Woo Park¹, Byung-Koog Jang² and Young-Jei Oh^{1,*}

¹Thin Film Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Republic of Korea

²Nano Ceramics Center, National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047

The effect of glycerol as a drying control chemical additive for ambient pressure drying of silica aerogel was investigated. Silica hydrosol was prepared by the addition of 0.5~2.0 mass% glycerol to the mixture of metal alkoxide (TEOS) precursor and isopropanol as a solvent. The glycerol additive in silica aerogel is located on the hydroxyls of silica surface and could suppress a formation of crack in silica aerogel during ambient drying. The addition of excess glycerol affected a gelation time and springback effect. Crack-free silica aerogels were obtained. Specific surface area, average pore size, total pore volume, porosity and transparency of the silica aerogel were decreased but bulk density and hydrophobicity were increased as increasing the glycerol contents. Silica aerogel with 1 mass% glycerol addition was showed 0.42 g/cm³ of bulk density, 888 m²/g of specific surface area, 4.6 nm of average pore diameter and 85% of porosity.

(Received April 3, 2009; Accepted May 1, 2009)

Keywords: ambient pressure drying, drying control chemical additive (DCCA), crack-free, springback effect, gelation

1. 緒 言

シリカエアロゲルは3次元網膜構造内にナノサイズの気孔を有する多孔性物質であり、高気孔率(75%~99%)、高比表面積(500~1200 m²/g)、低密度(0.003 g/cm³)、低誘電率(~1.1)、ならびに非常に低熱伝導度((0.005 W/mK)を示すことから、近年、シリカエアロゲルの合成と応用について数多くの研究が行われている。シリカエアロゲルはこのような優れた特性を有することから広範囲にわたる応用が可能であり、特に電子分野の電気絶縁体、センサー用材料および低誘電率薄膜材料などへの応用が期待されている。

例えば Cerenkov counter には 1970 年代初から透明な単一用シリカエアロゲルが使用されている。特に薄膜型の場合、化学センサーあるいはバイオセンサーに適用することにより、環境汚染測定および生化学反応検出などに利用することができる¹⁻⁶⁾。

Kistler は、1931 年に、世界で初めて sodium silicate 溶液を凝縮させた湿潤ゲル(wet gel)を超臨界乾燥することにより、透明性と低い密度を持つ多孔性シリカエアロゲルを製造したが、当時あまり注目されることはなかった⁷⁾。しかし

1970 年代に入り、多くの研究者がエアロゲルの重要性を再認識するようになり、エアロゲルの商用化に関する様々な研究が進められている^{8,9)}。なお、このエアロゲルは乾燥過程で発生しやすい亀裂を防止するために、現状では超臨界乾燥法(supercritical drying)を用いて製造されているが、製造原価や設備、大面積化の観点から常圧乾燥法(ambient drying)が望まれる。

常圧乾燥の際、シリカエアロゲルで発生される亀裂の大部分は、乾燥過程で気体-液体の界面での毛細管圧力による収縮によって発生する。また、エアロゲルの常圧乾燥の際、スプリングバックを伴うことも知られている。このような要因で発生する亀裂を抑制する方法として、乾燥速度を小さくする、もしくは超臨界乾燥を利用し、気体-液体の界面での毛細管圧力を抑える方法がある。しかし乾燥速度を小さくした場合、気孔がほとんど存在しないゼロゲル(zerogel)になる可能性が高い。他の方法としては、添加剤を利用し、気孔および粒子の大きさを均一にして気孔間の毛細管圧力差を減少させ、網膜構造を保護または強化することにより、乾燥の際、亀裂を最小化する方法がある。

この場合の添加剤としては PVA (polyvinyl alcohol)、glycerol および AES (3-aminopropyltriethoxysilane) など多様なものが挙げられる。この添加剤の中で、glycerol を利用した実験が知られているが、依然として超臨界乾燥法を用い

* Corresponding author, E-mail: youngjei@kist.re.kr

た研究に限られている¹⁰⁾。

本研究ではエアロゲルの常圧乾燥の際、発生しやすい亀裂を抑制するために乾燥制御剤として、少量のグリセロールを添加し、常圧乾燥下でシリカエアロゲルを製造した。更にシリカエアロゲルの特性変化に及ぼすグリセロール添加の影響を評価した。

2. 実験方法

2.1 シリカ湿潤剤の製造

TEOS (Triethylorthosilicate) を出発原料として IPA (isopropyl alcohol) と自力攪拌機で 1 時間混合した後、0.1 M の HCl 溶液を添加し、1 時間の加水分解を行った。その後、0.15 M の NH₄OH を少量添加し、シリカゾルの重合反応を促進させた。その後、0~2 mass% のグリセロールを添加し、攪拌した後、その一部をポリプロピレン容器に入れ、常温で 2 時間維持することによりゲル化を行った。その後、オープンで 50°C、24 時間の加熱処理を行い、網膜構造を持つシリカ湿潤ゲルを作製した。

2.2 溶媒置換および表面改質

熟成させたシリカゲルを n-butanol 溶液の中に入れ、一日間、3~4 回の溶媒置換を実施した。その後、溶媒が置換されたシリカゲルを表面改質剤である TMCS (trimethylchlorosilane) を利用して 5% TMCS/95% n-butanol 溶液中で 24 時間、表面改質した⁵⁾。この際、表面改質反応によって生成した異物質を除去するために、溶媒置換に使われた n-butanol を再度用いてシリカゲルを洗浄した。

2.3 常圧乾燥

溶媒置換および表面改質が完了されたシリカゲルを常圧で低温乾燥するために溶媒混合物を利用して再度溶媒置換を行った。溶媒混合物は H₂O, n-butanol, octane を定量混合したものであり、特性評価および乾燥条件については、文献⁶⁾を参考とした。Fig. 1 に、実験過程の模式図を示した。

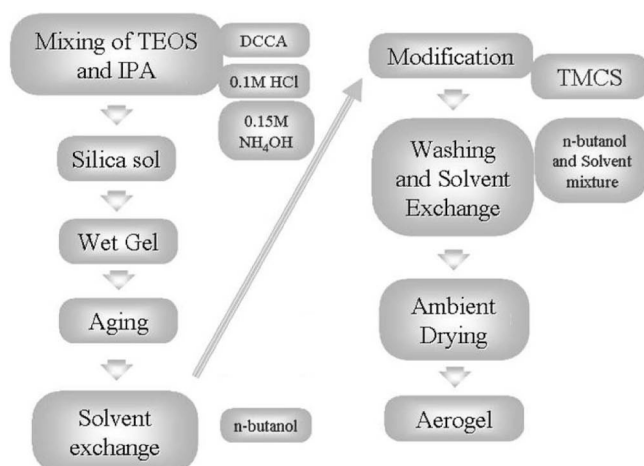


Fig. 1 Overall flowchart for the preparation of silica Aerogel.

2.4 特性評価

粘度計 (Viscometer, Brookfield, DV-II+) を用いて、シリカゾルの粘度変化を測定した。また Thermogravimetry (TG, TG2050, TA Instruments, USA) と Fourier Transmission-Infrared spectrometry (FT-IR, Infinity Gold FTIR 60AR, Thermo Mattson, USA) にて熱処理の際の変化およびグリセロール添加による構造変化を分析した。さらに、走査型電子顕微鏡 (SEM, JEOL JSM-35 CF) でグリセロール添加による微細構造の変化を観察することにより、気孔体積および平均気孔サイズを評価した。BJH 法により気孔分布を測定すると共に、エアロゲルの密度を質量および体積から算出した。なお、気孔率は式 (1) から算出した。

$$\text{気孔率}(\%) = (1 - \rho / \rho_s) \times 100 \quad (1)$$

ここで、 ρ はエアロゲルの密度、 ρ_s は SiO₂ の理論密度である。

3. 実験結果と考察

3.1 グリセロール添加によるシリカゾルの特性

Fig. 2 に、グリセロールを添加した場合の粘度の経時変化を示す。シリカゾルのゲル化時間はグリセロールの添加量が増大するほど大となる傾向にある。このゲル化時間の増大は、グリセロールの添加がシリカゾルの加水分解反応および重合反応を阻害することによると考えられる。これはグリセロールがシリカ網膜の金属アルコックスサイド分子およびコロイダル粒子表面に位置し、加水分解および重合反応の速度を緩和するためである。

Fig. 3 に、グリセロールを添加したシリカエアロゲルの FT-IR を示す。全ての試験片で Si-O-Si ピーク (846 cm⁻¹) が強く現われた。C-H ピークが存在することから、表面改質反応による親水性から疎水性のシリカエアロゲルへの表面改質が進行したものと推定される。また、Fig. 3 に示すように、グリセロールの添加量が増加するほどエアロゲルの疎水性に寄与する C-H (2962 cm⁻¹) ピークが増加している。この

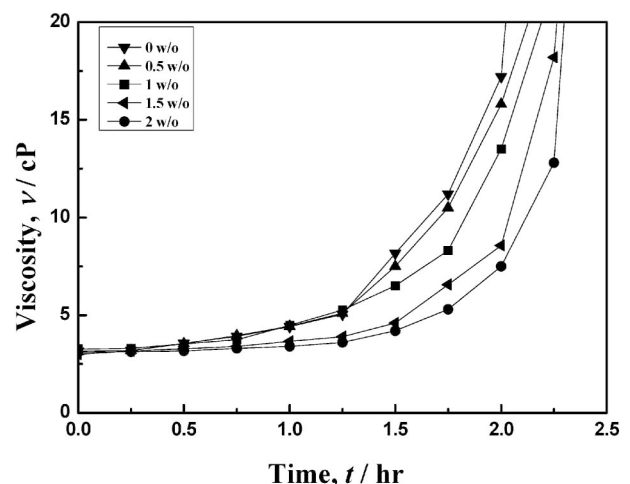


Fig. 2 Gelation time vs. viscosity of silica sol as a function of Glycerol/TEOS ratio (mass%).

結果から、シリカゾルに添加されたグリセロールはシリカゾルにおいてアルコールサイド分子とコロイダル粒子表面だけに影響を及ぼすものと考えられる。

3.2 グリセロール添加による常圧乾燥シリカエアロゲルの特性

Fig. 4 に、グリセロール添加量と常圧乾燥したシリカエアロ

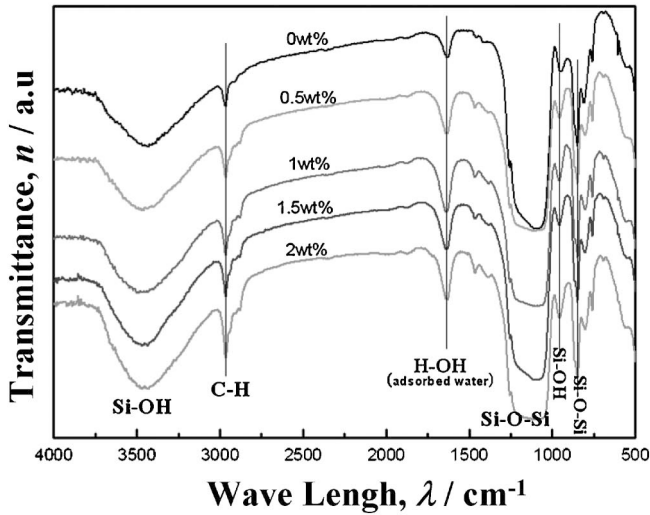


Fig. 3 FT-IR spectra of silica aerogels as a function of glycerol/TEOS ratio (mass%).

ゲルの気孔体積および比表面積との関係を示す。0.5 mass% グリセロール添加の場合を除き、グリセロール添加量が増加することにつれ、気孔体積および比表面積は減少している。この結果はグリセロール添加量の増加に伴い、エアロゲルの網膜形成を阻害し、総気孔体積および比表面積が減少されたためと考えられる。前述の通り、グリセロールの添加の際、網膜構造が保護されることによって亀裂発生 の頻度が相対的に減少すると推定される。

Fig. 5 に、グリセロール添加量と常圧乾燥したシリカエアロゲルの気孔率および体積密度との関係を示す。1 mass% までのグリセロール添加の場合、グリセロールの添加無しの場合と同傾向の気孔率および体積密度を示しているが、1 mass% 以上のグリセロールの添加量の場合、気孔率が著しく減少すると共に密度は増加する傾向にある。この結果から、1 mass% 以上のグリセロールを添加した場合、常圧乾燥シリカエアロゲルで典型的に現われる収縮-膨張のスプリングバック現象を抑制し、グリセロールがエアロゲル粒子を凝集させていると考えられる。すなわち、乾燥の際、収縮されたシリカエアロゲル網膜が、再度膨張することなく、グリセロールによって凝集、収縮した状態を維持しつつ乾燥が可能であるものと推定される。

一般的にグリセロールのような乾燥制御添加剤は、ゲル化前にもゲル化後にも添加することができる。ゲル化前に添加する場合、添加剤はゾルの出発物質との反応の度合によって核

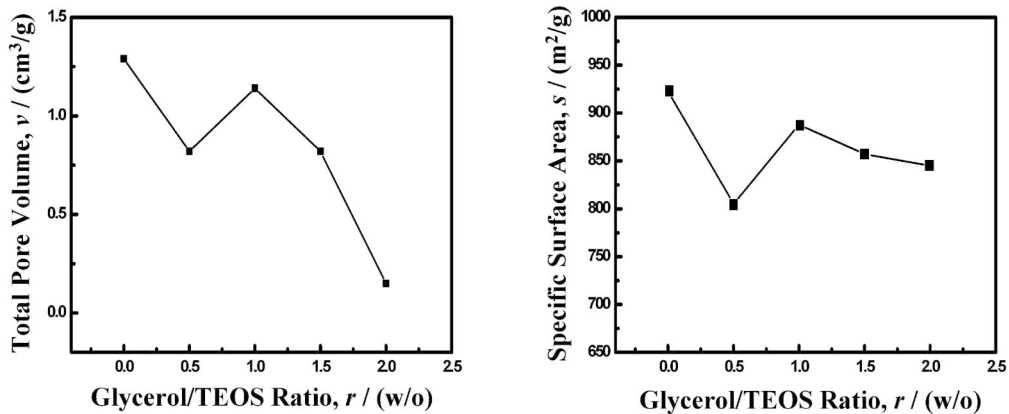


Fig. 4 Total pore volume and specific surface area of silica aerogel as a function of glycerol addition.

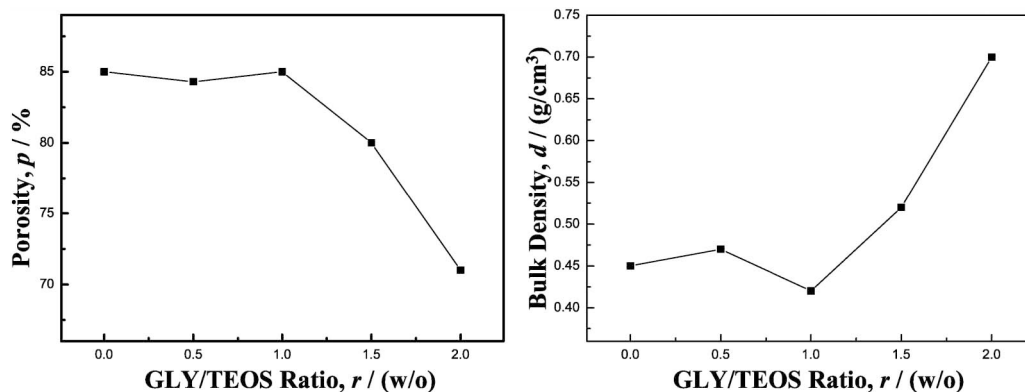


Fig. 5 Porosity and bulk density of silica aerogel as a function of the glycerol addition.

生成を誘発、もしくは加水分解を促進する。Alie 等によれば¹¹⁾、ゾルの出発物質と添加剤の種類によってその反応性は異なり、このような反応性の差を利用してゲルの気孔率、粒子の大きさおよび気孔の大きさなどを制御できることが報告されている。

一般的に methoxy グループの添加剤は、出発物質として使用されたシリカよりその反応が早く、シリカ粒子と容易に結合して核生成反応を誘導し、それによってシリコン粒子の大きさが大きくなる。一方、アルコールサイド以外のグループの添加剤は、添加剤の粒子同士だけ反応し、核生成反応を誘導せず、ゲル化時間のみに影響を及ぼす。このような核生成反応の有無は、添加量による粒子の大きさの変化を表している。ここで出発原料である TEOS の場合、グリセロール添加量が増加につれて平均気孔の大きさが減少 (Table 1) し、比表面積が減少する傾向にある。

従って、本実験で使ったグリセロールの場合、Fig. 2, 4, および 5 の結果を考え合わせると、0.5 mass% までは核生成を誘発させ、粒子が大きく増加するが、その以上では徐々に変化したものと考えられる。特に、1.0 mass% 以上のグリセロール添加の場合、気孔率の急激な減少と密度の増大が認められる。

Fig. 6 に、グリセロールを添加した場合のシリカエアロゲルの微細構造を示す。グリセロール添加量が増加するほどシリカエアロゲルの粒子たちが緻密化することから、グリセロール添加は、常圧乾燥シリカエアロゲルの収縮および密度の増加を誘発するものと考えられる。

Fig. 7 に、グリセロール添加に伴うシリカエアロゲルの構造変化を模式的に示す。Si 周囲のグリセロールは、反応性の強い Si-OH 基の表面に存在 (steric shielding) し、Si-OH 基の反応を減少させるものと考えられる。

Table 1 に、溶媒として n-butanol, water/n-heptane/oct-

tane および water/n-butanol/octane 溶媒混合物を用いた場合の、常圧乾燥シリカエアロゲルの比表面積、平均気孔の大きさ、気孔体積、気孔率および密度をまとめて示す。n-butanol を乾燥溶媒として使った試験片を除き、グリセロール無添加の試験片の場合、グリセロール添加の試験片に比べ、比

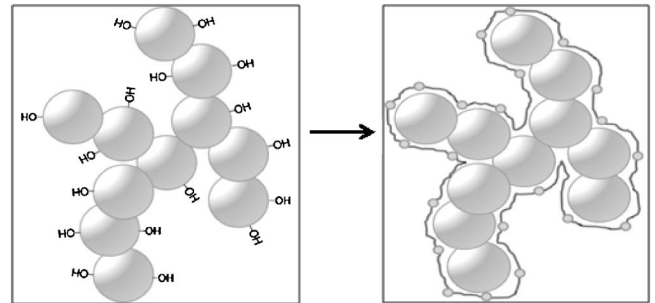


Fig. 7 Effective of glycerol on hydroxyls of aerogel surface.

Table 1 Some physical properties of silica aerogels prepared by ambient pressure drying.

Drying solvent	Glycerol/TEOS (mass%)	Specific surface area (m ² /g)	Average of pore diameter (nm)	Pore volume (cm ³ /g)	Porosity (%)	Bulk density (g/cm ³)
n-butanol	0	727	14.9	4.27	80.3	0.52
water/n-heptane/octane	0	938	5.7	1.34	84.3	0.42
	0	923	5.5	1.29	85.0	0.45
water/n-butanol/octane	0.5	805	4.0	0.82	84.3	0.47
	1	888	4.6	1.14	85.0	0.42
	1.5	857	3.7	0.82	79.9	0.52
	2	845	3.6	0.15	71.7	0.56

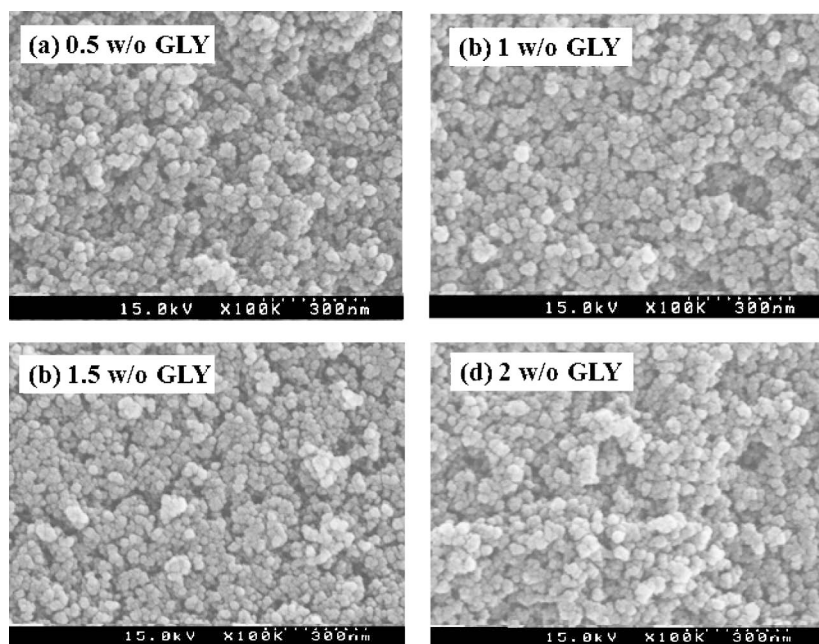


Fig. 6 SEM images of silica aerogels with different glycerol content prepared by ambient pressure drying.

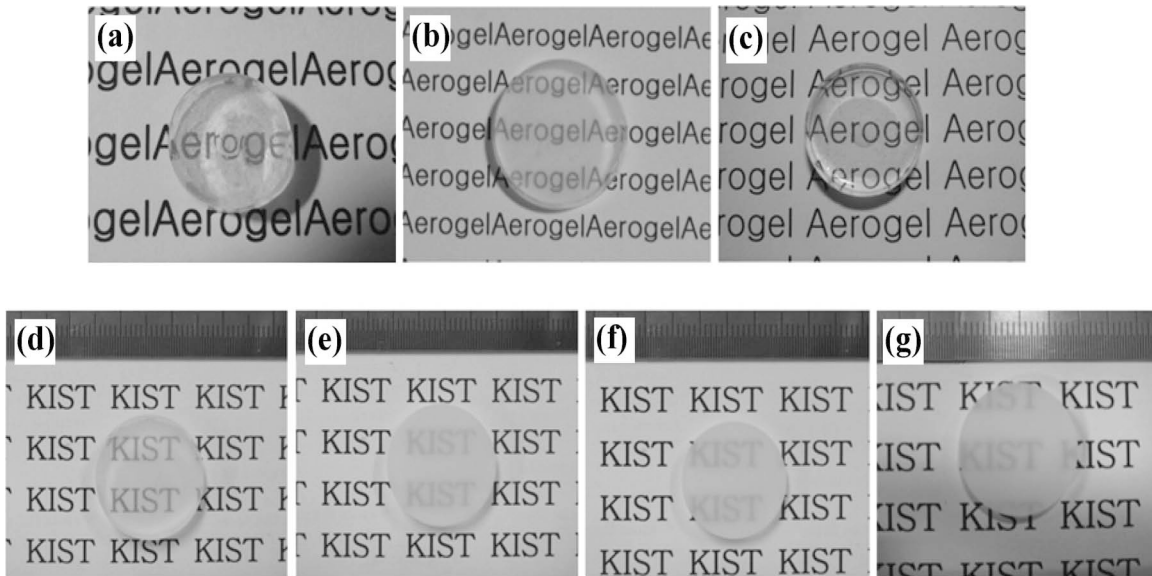


Fig. 8 Appearance of the silica aerogels prepared by ambient pressure drying method: Upper: Used solvents are (a) n-butanol, (b) water/n-heptane/octane, and (c) water/n-butanol/octane. Lower: Sample (c) was added with (d) 0.5 mass% GLY, (e) 1.0 mass% GLY, (f) 1.5 mass% GLY, and (g) 2.0 mass% GLY, respectively.

較的高い比表面積と低い密度、そして高い気孔率を示しているが、亀裂発生割合は高い傾向にある。

一方、グリセロールを添加した試験片の場合、低い比表面積と高い密度、そして低い気孔率を示しているが、亀裂発生割合は著しく減少し、グリセロール添加が乾燥の際、亀裂防止に効果的であることがわかる。1 mass%グリセロールを添加した常圧乾燥シリカエアロゲルの場合、 $888 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積と85%の気孔率および $0.42 \text{ g}/\text{cm}^3$ の密度が得られた。

Fig. 8に、それぞれの乾燥の際、溶媒およびグリセロールの添加または無添加によって得られた常圧乾燥シリカエアロゲルの外観写真を示す。Fig. 8(c)からn-butanolが含まれた溶液を乾燥溶媒として使った試験片の場合、透明で透過率が高く亀裂発生割合も少なかったが、密度および収縮率は他の試験片に比べて高かった。また、グリセロールの添加量が増加するほど透過率は相対的に低い傾向にある。この結果から、グリセロールがシリカエアロゲル網膜の表面に位置し、乾燥の際、シリカエアロゲルの網膜を保護し、亀裂の発生を抑制するものと考えられる。なおここで、グリセロール添加量が過剰となると、エアロゲルの透過率が大幅に減少することとなる。

4. 結 論

シリカエアロゲルの常圧乾燥の際、前駆体であるTEOSに0~2 mass%のグリセロールを添加した結果、亀裂発生を大幅に抑制できることが明らかとなった。

(1) 1 mass%のグリセロールを添加した常圧乾燥シリカエアロゲルの場合、 $888 \text{ m}^2/\text{g}$ の高い比表面積と $0.42 \text{ g}/\text{cm}^3$ の密度および85%の気孔率を得た。

(2) シリカゾルの製造の際、添加されたグリセロールは、シリカゾルの金属アルコックスサイド分子とコロイダル粒子の表

面に存在し、シリカゾルの加水分解反応および重合反応を抑制し、ゲル化時間が増加するケースもあるが、シリカゾルの網膜を保護し、適切な添加量の場合、スプリングバック現象を抑制させエアロゲルの亀裂発生を大きく抑制できた。

(3) グリセロールの量が増加するほどエアロゲルの比表面積、平均気孔の大きさ、気孔体積および気孔率は低くなるが、体積密度は増加してC-H基の生成にも寄与し、疎水性が増大した。

(4) n-butanolが含まれた溶液を乾燥溶媒として使った試験片の場合、透明で透過率は高く、亀裂発生割合は少なかったが、密度および収縮率は他の試験片に比べて高かった。また、グリセロール添加量の増大と共に、透過率は相対的に減少する傾向にあった。

文 献

- 1) A. R. Buzykaeb, A. F. Danilyuk, S. F. Ganzhur, E. A. Kravchenko and A. P. Onuchin: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. **433**(1999) 369-400.
- 2) L. Kocou, F. Despetis and J. Phalippou: J. Non-Cryst. Solids **220**(1998) 96-100.
- 3) T. J. Kim, S. Nahm and Y.-J. Oh: J. Kor. Sensors Soc. **15**(2006) 173-178.
- 4) S. W. Ryu, S. S. Kim and Y.-J. Oh: J. Kor. Sensors Soc. **15**(2006) 371-377.
- 5) T. J. Kim and Y.-J. Oh: J. Kor. Sensors Soc. **16**(2007) 77-83.
- 6) A. V. Shlyakhtina and Y.-J. Oh: J. Kor. Sensors Soc. **16**(2007) 395-400.
- 7) S. S. Kistler: Nature **127**(1931) 741-744.
- 8) M. Cantin, M. Casse, L. Koch, R. Jouan, P. Messtran, D. Roussel, P. Bonin, J. Moutel and S. J. Techner: Nucl. Instrum. Methods **118**(1974) 177.
- 9) S. Henning and L. Svensson: Phys. Scr. **23**(1981) 697-702.
- 10) A. V. Rao and M. M. Kulkarni: Mater. Chem. and Physics **77**(2002) 819-825.
- 11) C. Alie, F. Ferauche, R. Pirard, A. J. Lecloux and J. P. Pirard: J. Non-Cryst. Solids **289**(2001) 88-96.