

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4478797号
(P4478797)

(45) 発行日 平成22年6月9日(2010.6.9)

(24) 登録日 平成22年3月26日(2010.3.26)

(51) Int.Cl.	F I		
CO1B 31/36	(2006.01)	CO1B 31/36	GO1J
BO1J 20/02	(2006.01)	BO1J 20/02	A
BO1J 20/28	(2006.01)	BO1J 20/28	Z
CO4B 38/00	(2006.01)	CO4B 38/00	SO4Z

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2005-152009 (P2005-152009)	(73) 特許権者	504145364
(22) 出願日	平成17年5月25日 (2005.5.25)		国立大学法人群馬大学
(65) 公開番号	特開2006-327857 (P2006-327857A)		群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地
(43) 公開日	平成18年12月7日 (2006.12.7)	(74) 代理人	100085372
審査請求日	平成18年9月29日 (2006.9.29)		弁理士 須田 正義
		(72) 発明者	大谷 朝男
			群馬県桐生市菱町5-642-5
		(72) 発明者	白石 壮志
			群馬県桐生市天神町3-9-31 テクノ
			ハイツ205号
		審査官	吉田 直裕

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコンカーバイド系多孔質体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

粒径が数十 μm で、細孔が2~50nmのメソ孔を有するメソポーラスシリカ粉末(11)の細孔内部にポリカルボシランのシリコンカーバイド前駆体溶液(12)を充填する工程と、前記充填粉末(13)を乾燥させて前記充填した溶液に含まれる溶媒成分を除去する工程と、

前記充填粉末(13)を大気圧下、100~200 で1~24時間保持して細孔中の前駆体に不融化处理を施す工程と、

前記充填粉末(13)を不活性ガス雰囲気下、1000~1200 で1~2時間焼成する工程と、

シリカを溶解するエッチング液を用いて前記焼成した粉末(14)より前記メソポーラスシリカ(11)を消失させることで、三次元網目状に形成され、かつ網目内部の空孔が連続気孔構造を有し、主としてシリコンカーバイドから構成され、前記シリコンカーバイドだけでなく、シリコンカーバイドに酸素が一部結合した SiC_xO_y の構造を有する化合物の双方を含む、BET比表面積が450~700 m^2/g のシリコンカーバイド系多孔質体を得る工程と

を含むことを特徴とするシリコンカーバイド系多孔質体の製造方法。

なお、 SiC_xO_y のxは1~1.5の範囲であり、yは0~0.5の範囲である。

【請求項2】

シリコンカーバイド前駆体溶液(12)を構成するシリコンカーバイド前駆体がポリカルボ

シランであって、溶媒がテトラヒドロフラン又はトルエンである請求項1記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高い比表面積を有するシリコンカーバイド系多孔質体の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

市販されている活性炭はその比表面積が1000～2000m²/gと大きく、吸着剤、脱臭剤、排ガスフィルター、高温化学反应用触媒担体への応用など様々な用途に使用されている。しかし活性炭は硝酸中では酸化によって細孔が失われ、比表面積が著しく低下するなど耐酸化性に劣り、また、空气中で約600℃で燃焼して消失するため、その用途が制限されていた。

10

一方、SiCは耐熱温度が高く、熱伝導性と電気伝導性に優れ、化学的安定性を備えているため、高温用の各種構造材料として利用されている。また活性炭では不可能であった過酷な酸化雰囲気中での使用が可能であることから、比表面積の大きな多孔質SiCは、触媒担体、高温ガス浄化フィルター、溶融金属濾過用フィルター、マイクロ波吸収発熱体、通気性断熱材など多様な分野において使用されている。しかしSiCは焼結性が低い

20

【0003】

このようなSiC多孔質体の製造方法として、炭化珪素体を、酸素濃度が2～20ppmの非酸化性ガス雰囲気下で1200～1500℃の温度により加熱処理することを特徴とする活性炭化珪素の製造方法が開示されている(例えば、特許文献1参照。)。この特許文献1の方法では、既存の炭化珪素体に対し特定された条件範囲内で簡単な加熱処理を施すことにより高い比表面積を備える活性炭化珪素を効率よく製造することができる。また、炭化珪素を銅化合物及び/又はカリウム化合物を含む触媒の存在下で熱処理することを特徴とする活性炭化珪素の製造方法が開示されている(例えば、特許文献2参照。)。この特許文献2では触媒の燃焼反応促進作用により炭化珪素中の表面に存在する炭素の一部が除去され、その表面に多数の微細な凹凸が形成されることにより、高表面積化された活性炭化珪素が形成されるとある。更に、炭素とシリカの混合物に金属触媒を加えて多孔質SiCセラミックスを製造し、ついで混酸で処理して得られる高表面積及び高強度を有するSiCセラミックスの製造方法が開示されている(例えば、特許文献3参照。)。特許文献3に示される方法により、耐酸化性が大きく、かつ高強度で表面積の大きなSiCセラミックスが得られる。

30

【特許文献1】特開平05-306111号公報(請求項1、段落[0023])

【特許文献2】特開2003-002625号公報(請求項1、段落[0011])

【特許文献3】特開2003-026483号公報(請求項2、段落[0006]、図1)

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上記特許文献1及び2の方法は、既存の炭化珪素体に対して施すことで比表面積をある程度にまで高めることができるため、後処理工程としては有用であるが、特許文献1の方法では高い処理温度で、かつ処理環境を厳密に管理する必要があり、また高い比表面積を有するシリコンカーバイド系多孔質体を得るためには、一旦、ある程度の比表面積を有する多孔質体を製造した後に、更に後処理として施すため、複数工程を施す必要があり、工程が煩雑である。更に、上記特許文献3の製造方法で得られるSiCセラミックスは、その図1に示されるように、その比表面積が最大でも40m²/g程度のものしか製造できておらず、触媒担体等の用途に供するには、十分とはいえない。

50

本発明の目的は、高い比表面積を有するシリコンカーバイド系多孔質体の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

請求項1に係る発明は、図1に示すように、粒径が数十 μm で、細孔が2～50nmのメソ孔を有するメソポーラスシリカ粉末11の細孔内部にポリカルボシランのシリコンカーバイド前駆体溶液12を充填する工程と、充填粉末13を乾燥させて充填した溶液に含まれる溶媒成分を除去する工程と、充填粉末13を大気圧下、100～200で1～24時間保持して細孔中の前駆体に不融化处理を施す工程と、充填粉末13を不活性ガス雰囲気下、1000～1200で1～2時間焼成する工程と、シリカを溶解するエッチング液を用いて焼成した粉末14よりメソポーラスシリカ11を消失させることで、三次元網目状に形成され、かつ網目内部の空孔が連続気孔構造を有し、主としてシリコンカーバイドから構成され、前記シリコンカーバイドだけでなく、シリコンカーバイドに酸素が一部結合した SiC_xO_y の構造を有する化合物の双方を含む、BET比表面積が450～700 m^2/g のシリコンカーバイド系多孔質体を得る工程とを含むことを特徴とするシリコンカーバイド系多孔質体の製造方法である。

10

なお、 SiC_xO_y のxは1～1.5の範囲であり、yは0～0.5の範囲である。

【0006】

請求項2に係る発明は、請求項1に係る発明であって、シリコンカーバイド前駆体溶液12を構成するシリコンカーバイド前駆体がポリカルボシランであって、溶媒がテトラヒドロフラン（以下、THFという。）又はトルエンである製造方法である。

20

【発明の効果】

【0007】

本発明の製造方法で得られるシリコンカーバイド系多孔質体は、SiCが有する高い耐熱温度、優れた熱伝導性と電気伝導性、化学的安定性等の特性を備えるとともに、高い比表面積を有するという利点がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

次に本発明を実施するための最良の形態を図面に基づいて説明する。

30

本発明者はシリコンカーバイド系多孔質体について、メソポーラスシリカ粉末を鋳型として用い、このシリカ粉末が有するメソ孔にシリコンカーバイド前駆体溶液を充填し、所定の処理を施した後に焼成して、シリカ粉末内部にシリコンカーバイドを形成し、更に、メソポーラスシリカ粉末のシリカ成分を除去することで高い比表面積を有するシリコンカーバイド系多孔質体を得られることを知見した。本発明のシリコンカーバイド系多孔質体は、三次元網目状に形成され、かつ網目内部の空孔が連続気孔構造を有し、主としてシリコンカーバイドから構成されたことを特徴とする。本発明のシリコンカーバイド系多孔質体のBET比表面積は450～700 m^2/g である。上記範囲としたのは鋳型となるメソポーラスシリカ粉末が有するメソ孔の大きさによっても異なるが、下限値未満ではその使用用途に供するのに十分ではなく、上限値を越えると強度に劣るためである。本発明のシリコンカーバイド系多孔質体は、シリコンカーバイドだけでなく、シリコンカーバイドに酸素が一部結合した SiC_xO_y の構造を有する化合物の双方を含む。 SiC_xO_y のxは1～1.5の範囲であり、yは0～0.5の範囲である。

40

【0009】

次に本発明のシリコンカーバイド系多孔質体の製造方法について説明する。

先ず、図1に示すように、メソポーラスシリカ粉末11の細孔内部にシリコンカーバイド前駆体溶液12を充填する。メソポーラスシリカ粉末11としては、粒径が数十 μm 程度で、細孔が2～50nm程度のメソ孔を有するものが好適である。またシリコンカーバイド前駆体溶液12を構成するシリコンカーバイド前駆体としてはポリカルボシランが、溶媒としてはTHF、トルエンがそれぞれ挙げられる。前駆体溶液12にメソポーラスシ

50

リカ粉末 11 を浸漬、攪拌することで、メソポーラスシリカ粉末 11 の細孔内部にシリコンカーバイド前駆体溶液 12 が充填される。この充填の際に、減圧してシリカ粉末の細孔内を脱気することが好ましい。次いで、前駆体溶液から充填粉末 13 を取り出して、フィルターで濾過した後、充填粉末 13 を乾燥させて充填した溶液に含まれる溶媒成分を除去する。ここでの乾燥は自然乾燥で十分である。

【0010】

続いて、充填粉末 13 を大気圧下、100～200 で1～24時間保持して細孔中の前駆体に不融化处理を施す。この工程を施すことで、後に続く工程で焼成している間に、充填した前駆体が融解することがなくなる。また、後に続く工程で焼成して得られる SiC_xO_y の酸素割合を低くすることができる。100 未満ではその効果が得られず、200 を越えると、前駆体の酸化が過度に進行し化学的安定性に欠ける不具合を生じる。また、保持時間が1時間未満では十分な効果が得られず、24時間を越えてもその効果はかわらない。150～200 で12～24時間保持することが特に好ましい。次に、充填粉末 13 を不活性ガス雰囲気下、1000～1200 で1～2時間焼成する。この焼成によりシリカ粉末の細孔中の前駆体がシリコンカーバイド、或いはシリコンカーバイドに酸素が一部結合した SiC_xO_y となる。不活性ガスとしては窒素ガス、希ガスなどが挙げられる。1000 未満ではシリコンカーバイド中の組成が十分ではなく、耐薬品性に劣る多孔質体となる。1200 を越えてもシリコンカーバイドは得られるが、焼成炉等の性能から上記上限値とした。また、保持時間が1時間未満ではシリコンカーバイド中の組成が十分ではなく、耐薬品性に劣る多孔質体となる。2時間を越えてもその効果はかわらない。1100～1200 で1～2時間保持することが特に好ましい。更に、シリカを溶解するエッチング液を用いて焼成した粉末 14 よりメソポーラスシリカ 11 を溶解除去することによりシリカ成分を消失させることにより、シリコンカーバイド系多孔質体 15 が得られる。シリカを消失させるためのエッチング液としては、フッ化水素酸溶液、NaOH 飽和溶液等が挙げられる。

【実施例】

【0011】

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

<実施例 1>

先ず、粒径が数十 μm のメソポーラスシリカ粉末（日本化学工業社製；商品名シリファム）を用意した。また、ポリカルボシランを THF に所定の割合で添加してシリコンカーバイド前駆体溶液を調製した。次いで、調製した前駆体溶液にメソポーラスシリカ粉末を浸漬、攪拌することで、メソポーラスシリカ粉末の細孔内部にシリコンカーバイド前駆体溶液を充填した。次に、充填粉末を取り出し、フィルターで濾過した後、充填粉末を自然乾燥して充填した溶液に含まれる溶媒成分を除去した。続いて、充填粉末を大気圧下、200 で24時間保持して細孔中の前駆体に不融化处理を施した。次に、充填粉末を窒素ガス雰囲気下、1000 で1時間焼成することにより、細孔中の前駆体をシリコンカーバイドとした。更に、50重量%フッ化水素酸溶液をエッチング液として用意し、このエッチング液で焼成した粉末のメソポーラスシリカを溶解除去することによりシリカ成分を消失させ、シリコンカーバイド系多孔質体を得た。

【0012】

<比較例 1>

活性炭素繊維を比較検体として用意した。

<比較例 2>

平均長径 15 μm 、平均短径 10 μm のシリコンカーバイド系繊維（日本カーボン社製；商品名：ニカロン）を比較検体として用意した。

<比較例 3>

平均粒径 1 μm の 型シリコンカーバイド粉末を比較検体として用意した。

【0013】

<比較試験 1>

10

20

30

40

50

実施例 1 の多孔質体及び比較例 1 ~ 3 の比較検体について以下の試験を行った。

(1) 得られた実施例 1 の多孔質体及び用意した比較例 1 ~ 3 の比較検体について B E T 比表面積を測定した。

(2) 16 mol / l の濃硝酸を用意し、実施例 1 の多孔質体及び比較例 1 の比較検体を濃硝酸に浸漬して室温で 1 週間保持する濃硝酸処理を行った後に、B E T 比表面積を測定した。

(3) 16 mol / l の濃硝酸を用意し、実施例 1 の多孔質体及び比較例 1 の比較検体を濃硝酸に浸漬して 100 で 3 時間保持する濃硝酸処理を行った後に、B E T 比表面積を測定した。

得られた B E T 比表面積結果を表 1 にそれぞれ示す。

【 0 0 1 4 】

【表 1】

	検体	B E T 比表面積 [m ² / g]		
		試験(1)	試験(2)	試験(3)
実施例 1	S i C 系多孔質体	450	590	670
比較例 1	活性炭素繊維	2200	1447	—
比較例 2	S i C 系繊維	20		
比較例 3	β 型 S i C 粉末	14		

【 0 0 1 5 】

表 1 より明らかなように、試験(1)において、実施例 1 のシリコンカーバイド系多孔質体及び比較例 1 の活性炭素繊維は、高い比表面積値が得られていた。一方、多孔質構造とはなっていない比較例 2 のシリコンカーバイド系繊維並びに比較例 3 の β 型シリコンカーバイド粉末は B E T 比表面積値が低い結果となった。比較例 1 の活性炭素繊維は、試験(2)の濃硝酸処理後では、試験(1)の濃硝酸処理を施さない B E T 比表面積値に比べて B E T 比表面積値が大幅に低下していた。濃硝酸処理によって炭素繊維が酸化されて細孔が失われた結果であると考えられる。また試験(3)の濃硝酸処理後では、活性炭素繊維の全てが消失してしまい、B E T 比表面積の測定ができなかった。一方、実施例 1 のシリコンカーバイド系多孔質体では、その理由は定かではないが、試験(2)の濃硝酸処理後、試験(3)の濃硝酸処理後では、それぞれ B E T 比表面積値が試験(1)の濃硝酸処理を施さない B E T 比表面積値に比べて高くなっていた。

【 0 0 1 6 】

< 比較試験 2 >

実施例 1 のシリコンカーバイド系多孔質体、比較例 2 のシリコンカーバイド系繊維並びに比較例 3 の β 型シリコンカーバイド粉末をそれぞれ X 線回折測定した。得られた X 線回折結果を図 2 に示す。

図 2 より明らかなように、結晶性の高い比較例 3 の β 型シリコンカーバイド粉末は、特徴のあるピークが得られており結晶性が高いことが判る。一方、実施例 1 の多孔質体及び比較例 2 のシリコンカーバイド系繊維は、明確なピーク値が得られておらず、それぞれ結晶性が低い構造であると考えられる。また、比較例 2 のシリコンカーバイド系繊維では 20 ° ~ 30 ° の回折強度が小さいのに対し、実施例 1 の多孔質体では回折強度が大きく、両者の結晶構造は異なるものと推察される。

【 0 0 1 7 】

< 比較試験 3 >

実施例 1 のシリコンカーバイド系多孔質体及び比較例 1 の活性炭素繊維について熱重量分析測定を行った。測定条件は大気中、昇温時間 5 / 分である。得られた熱重量分析結果を図 3 に示す。

10

20

30

40

50

図3より明らかなように、比較例1の活性炭素繊維では500を越えたあたりから急激な重量減少が生じ、600に達するあたりで重量減少率が-100%となり、測定サンプルが全て消失した。この消失は活性炭素繊維が燃焼してしまったためと考えられる。一方、実施例1のシリコンカーバイド系多孔質体では、500を越えたあたりで約20%程度の重量減少が生じたが、その後は800を越えても、大きな重量変化はなく、難燃性に優れた多孔質体であることが判った。

【産業上の利用可能性】

【0018】

本発明のシリコンカーバイド系多孔質体は比表面積が大きく、ナノ細孔も有しているの
 で、活性炭の用途と同様に、吸着剤、脱臭剤、排ガスフィルター、高温化学反应用触媒担
 10 体への応用など様々な用途に適用できる。また、導電性を付与することで、電気二重層キ
 ャパシタの電極材としての利用も可能である。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明のシリコンカーバイド系多孔質体の製造方法を示す工程図。

【図2】比較試験2におけるX線回折結果を示す図。

【図3】比較試験3における熱重量分析結果を示す図。

【符号の説明】

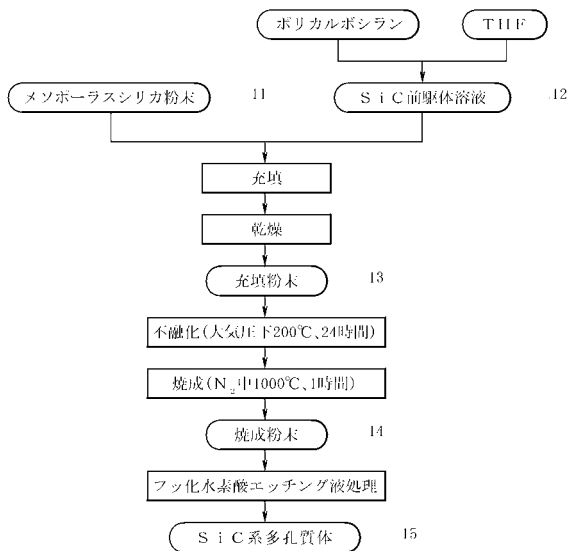
【0020】

- 11 メソポーラスシリカ粉末
- 12 シリコンカーバイド前駆体溶液
- 13 充填粉末
- 14 焼成した粉末
- 15 シリコンカーバイド系多孔質体

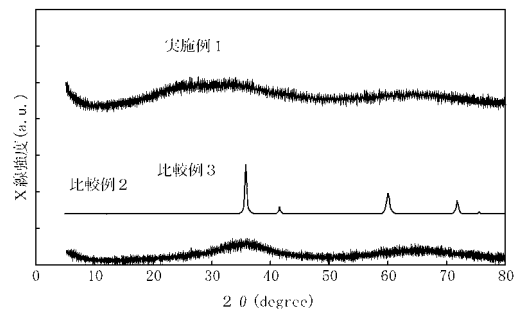
10

20

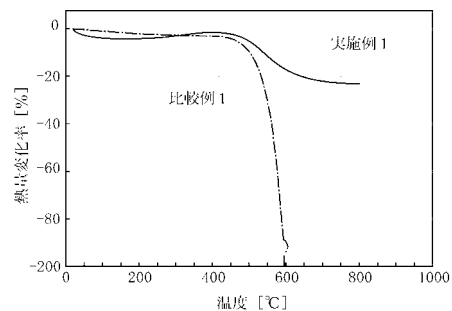
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-244311(JP,A)

PARK K-H, SUNG I-K, KIM D-P, A facile route to prepare high surface area mesoporous SiC from SiO₂ sphere templates, J Mater Chem, 2004年12月7日, Vol.14 No.23, Page.3436-3439

CHE S, IJIMA S, LUND K, TATSUMI T, JOO S H, RYOO R, TERASAKI O, Direct Observation of 3D Mesoporous Structure by Scanning Electron Microscopy (SEM): SBA-15 Silica and CMK-5 Carbon, Angew Chem Int Ed, 2003年5月16日, Vol.42 No.19, Page.2182-2185

LU An-Hui, SCHMIDT Wolfgang, SCHUETH Ferdi, High surface area mesoporous SiC synthesized via nanocasting and carbothermal reduction process, J Mater Sci, 2005年9月, Vol.40 No.18, Page.5091-5093

WANG H, LI X, SUNG I, KIM D, Fabrication of Porous SiC Ceramics with Special Morphologies by Sacrificing Template Method, J Porous Mater, 2004年10月, Vol.11 No.4, Page.265-271

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 31/00 - 31/36
Science Direct
JSTPlus(JDreamII)
WEB OF SCIENCE