多孔質ガラス膜の複層化

矢沢 哲夫・中道 弘・江口 清久・山口 修*

(大阪工業技術試験所, 563 池田市緑丘 1-8-31
* 日本セメント (株), 135 東京都江東区清澄 1-2-23)

Fabrication of Composite Porous Glass Membrane

Tetsuo YAZAWA, Hiroshi NAKAMICHI, Kiyohisa EGUCHI and Osamu YAMAGUCHI*

(Government Industrial Research Institute Osaka, 1-8-31 Midorigaoka, Ikeda-shi, Osaka 563
* Central Research Laboratory Nihon Cement Co., Ltd., Kiyosumi 1-chome, Koto-ku, Tokyo 135)

Composite porous glass membranes were prepared by formation of porous glass layer of about $100\ \mu\text{m}$ thick on base porous ceramics with pore diameter of about $1.5\ \mu\text{m}$. The permeation rate of composite membrane obtained was about 14 times as large as the ordinary type of porous glass membrane and it was clear from the measurement of separation coefficient of hydrogen of hydrogen-nitrogen gas mixture that the membrane was defect-free. The conditions for obtaining defect-free membranes were as follows:

- (1) The value of thermal expansion coefficient of mother glass baked on base ceramics was about 80-90 % of that of base ceramics.
- (2) The baking temperature was 780°C - 810°C .
- (3) The composite membrane which was acid-treated was dried by the critical point drying method methanol.

[Received October 5, 1987; Accepted January 22, 1988]

Key-words : Porous glass, Composite membrane, Asymmetric membrane, Porous ceramics, Separation coefficient

1. 緒 言

近年、膜による分離プロセスが注目されているが、用いられる分離膜の特性として、分離係数、透過速度がともに大きなものが要求されている。そこで、機械的強度が大きく、透過速度の大きな支持体の上に、分離係数の大きな層を薄くコーティングした非対称膜を作る必要がある。

支持体として多孔質セラミックスを選び、その上に分離層として多孔質ガラスをコーティングする手法として、スパッタリング、ゾルゲル、多孔質ガラス形成性母体ガラスの塗布等がある¹⁾。しかし、細孔径の制御された多孔質ガラス層を得るためには、層の厚みは若干厚くはなるが、多孔質ガラス形成性母体ガラスを塗布する手法が、最も適していると考えられる。これについては、熔融したガラス中に多孔質セラミックスを浸漬し、付着したガラス層を研磨して複層化した多孔質ガラス膜を作

製したとの報告があるが²⁾、この方法は、研磨の過程も複雑で、しかも、ガラス層の割れ及びセラミックス支持体からの離がしばしば生ずる。ここでは、多孔質ガラス形成性母体ガラス粉末を吹き付け塗布し、次いで焼成し、更に分相処理及び酸処理を行った後、乾燥して得られる、複層化した多孔質ガラス膜の作製法について述べる。

複層化した多孔質ガラス膜を作製する場合、割れは、次の三つの過程において生ずる。(1) 多孔質セラミックスへの母体ガラスの焼き付け時、(2) 分相したガラスの酸処理時、(3) 膜の乾燥時。(2) については、江口らの詳細な研究がある³⁾。ここでは、(1) 及び (3) について検討する。

2. 実 験

2.1 セラミックス支持体への焼き付け

複層膜の作製過程を図1に示す。細孔径約 $1.5\ \mu\text{m}$ の

Fig. 1. Preparation process of composite porous glass membrane.

Table 1. Composition and thermal expansion coefficient of base ceramics and occurrence of cracks on baking of mother glass.

Mother glass	Baking conditions			Cracks		Thickness of mother glass (μm)
	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Time (min.)	Atmosphere	Baking	Acid treatment	
Al-0	910	15	open	X	X (non porous)	90
	910	15	close	X	X (porous)	100
	890	30	open	X	O (non porous)	130
Al-3	870	30	close	O	X (porous)	120
	870	30	open	O	O (non porous)	140
	850	30	open	O	X (porous)	120
	810	30	close	O	O (porous)	130
	810	30	open	O	O (porous)	120
	780	30	open	O	O (porous)	100

X occurrence of cracks
O without cracks

close=baking in stainless case

Table 2. Thermal expansion coefficient softening temperature and glass transition temperature of mother glass.

Mother glass	Expansion coefficient (deg^{-1})	Softening temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Glass transition temperature ($^{\circ}\text{C}$)
Al-0	55×10^{-7}	610	510
Al-3	46	585	490

Composition of mother glass (wt%)

Al-0: $62.5\text{SiO}_2 \cdot 28.3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9.3\text{Na}_2\text{O}$

Al-3: $62.5\text{SiO}_2 \cdot 27.3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7.2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.0\text{Al}_2\text{O}_3$

多孔質セラミックス管（内径 8 mm，外径 10 mm）に重量組成として，母体ガラス粉 77%，水 17%，コロイダルシリカ（日産化学製スノーテックス 20）6% 及び微量の炭酸アンモニウムを含んだスリッパをエア式のスプレーで塗布した．母体ガラスは，88～560 μm 程度に粗粉碎し，ガラス粉の凝集を防ぐため電解質として，焼成しても後に残らない炭酸アンモニウムを使用した．また，コロイダルシリカは，増粘剤として用いた．支持体となる多孔質セラミックスの組成及び熱膨張係数を表 1 に，焼き付けるガラスの組成，熱膨張係数，軟化点及びガラス転移点を表 2 に示す．焼き付け温度は 780 $^{\circ}$ ～910 $^{\circ}\text{C}$ とした．焼き付け時の雰囲気は，炉内でそのまま試料を焼成する解放系と，ステンレス製の箱のなかで焼成する密閉系とした．

2.2 複層膜の乾燥

多孔質セラミックスに焼き付けた母体ガラスを酸処理した後，酸処理溶液をメタノールによって置換した．すなわち，酸処理した試料を直ちに，メタノールに浸漬して細孔内の水をメタノールと置換して，その後徐々に乾燥させることにした．更に，次の方法によっても膜の乾燥を試みた．酸処理の終わった多孔質ガラス膜を，メタノールに 24 時間浸漬し，次にオートクレーブ中で，メタノールが超臨界状態になる 300 $^{\circ}\text{C}$ ，8 MPa（メタノールの臨界温度，圧力は 240.5 $^{\circ}\text{C}$ ，7.89 MPa⁴⁾）にした．30 分間超臨界状態を保った後 30 分間かけてオートクレーブ内の圧力を大気圧まで下げ，更に室温まで冷却して乾燥を終了した．

2.3 複層膜の細孔特性の測定

複層膜の多孔質ガラスの部分だけを掻き取り細孔特性を測定した．測定は，Carlo Erba 製の窒素吸着装置 Sorptomatic 1800 型を用いた．細孔容積，細孔分布は，等温脱着曲線から Kelvin 式に円筒モデルを仮定した BJH 法によって求めた⁵⁾．

2.4 複層膜の分離特性の評価

分離膜モジュールを図 2 に，実験装置の概略を図 3 に示す．図 2 に示すように長さ 16 cm，外径 3.5 cm のアクリル樹脂管に隔壁を設け，外径 10 mm，内径 8 mm の複層化した多孔質ガラス膜を接続したものを膜モジュールとした．供給気体は，図 3 中の矢印で示したように多

Fig. 2. Membrane module of composite porous glass membrane. **Fig. 3.** Schematic diagram of apparatus for gas separation.

孔質ガラス膜の内部を流れ、透過気体は、多孔質ガラス膜の外部から流量計、真空計、真空ポンプを経て流れるようにした。膜モジュールの膜面積は、 18 cm^2 、供給気体の絶対圧は、 $0.12\sim 0.30\text{ MPa}$ とした。

分離係数の測定には50-50 vol % 組成の $\text{H}_2\text{-N}_2$ 混合気体を用いた。気体の透過速度の測定には、Hastings製の質量流量計 NALL-1 K 型、気体の成分分析には柳本製作所製ガスクロマトグラフ G-18 型を用いた。非透過側の水素濃度としては供給気体の水素濃度と非透過側の末端で採取した水素濃度の算術平均値を用いた⁶⁾。

3. 結果及び考察

3.1 セラミックス支持体への焼き付け

表3に焼き付け温度、雰囲気、焼き付け時の割れ、酸処理時の割れ、焼き付け層の厚みを示す。Al-0の組成のガラスの焼き付け温度は、Al-3の場合よりも 100°C 程度高くする必要があるが、これは表2から分かるように軟化点、ガラス転移点がAl-0のガラスの方が高いからである。Al-0の組成のガラスは、焼き付け時にすべて割れが生じる。これは、焼き付け時に生じたクリストバライトの $\alpha\rightarrow\beta$ 転移による体積変化によるためと思われる⁷⁾。事実Al-0のガラス粉にコロイダルシリカを加えて棒状試料を作製して熱膨張を調べると $160^\circ\sim 270^\circ\text{C}$ 付近でクリストバライトによる異常膨張が見られる(図4)。またクリストバライトは、X線回折からも観察される。

焼き付けるガラスをAl-3として、セラミックス支持体の膨張係数を $45\sim 80\times 10^{-7}\text{ deg}^{-1}$ まで変化させて、割れの状況を調べたのが表1である。セラミックスは、日本化学陶業製及び日本セメント製のものをを用いた。セラミックス支持体の膨張係数が、 $58\times 10^{-7}\text{ deg}^{-1}$ 及び $65\times 10^{-7}\text{ deg}^{-1}$ のものの割れがほとんどない。Al-3の膨張係数が、 $46\times 10^{-7}\text{ deg}^{-1}$ なので10~20%程度焼き付けるガラスの膨張係数が小さいと割れがなくなる。

一般に、釉がけの場合、生地となるセラミックスと釉との間に十分な密着を生ずるためには、室温まで冷却した後、釉が圧縮状態にあることが望ましい⁸⁾。釉に引

Fig. 4. Thermal expansion curve of rod prepared by sintering of Al-0 glass powder with colloidal silica.

張り応力が発生すると、ひびがはいりやすい。ひび割れは引張り応力が増大して釉の引張り強さを超えたときに起こる。もし、逆に釉が圧縮応力のもとにあるとすると、この種の破壊は起こらない。かなりの応力の場合だけ圧縮応力のもとでおこる逆破壊、すなわちシーベリングが起こる。釉掛け温度 T_0 、室温 T 、釉のヤング率 Y 、ポアソン比 σ 、線膨張率 α_0 、セラミックス支持体の線膨張率 α_1 、釉のついた円筒の断面積 A_0 、セラミックス支持体の断面積 A_1 とすれば、応力 f に関して(1)式が成立する⁷⁾。

$$f = (Y/(1-\sigma)) (T_0 - T) (\alpha_1 - \alpha_0) (A_1/A_0) \quad (1)$$

焼き付けガラスのヤング率を57 GPa、ポアソン比を0.22とすれば⁹⁾、割れのない場合のガラス層の圧縮応力は25~57 MPaとなる。以後の実験では、焼き付けるセラミックス支持体をC-6とした。

3.2 酸処理

焼き付け温度を 870°C 以上、焼き付け雰囲気を解放系にすると酸処理しても多孔質ガラスとはならない。雰囲気を密閉系にすれば、焼き付け温度を 910°C にしても多孔質ガラスとなる。解放系で多孔質ガラスとならないのは、ホウ酸の揮発によってガラス表面にシリカ層が形成され、これが酸処理の際に不働体として働いているためと考えられる¹⁰⁾。 870°C 、密閉系で焼き付けると酸

Table 3. Occurrence of cracks on baking and acid treatment and thickness of mother glass baked on base ceramics.

Base ceramics	Composition (wt%)		Expansion coefficient (deg ⁻¹)	Cracks on baking of mother glass
	SiO ₂	Al ₂ O ₃		
C-1	51	43	42×10^{-7}	×
C-2	49	47	45	×
C-3	41	55	49	×
C-4	28	69	50	×
C-5	7	92	58	○
C-6	10	90	65	○
C-7	0	100	80	×

C-1, -2, -3, -4, -5, -7=Produced by Nippon Kagaku Togyo Co., LTD.
C-6=Produced by Nihon Cement Co., LTD.

× occurrence of cracks
○ without cracks

処理後多孔質ガラスになりしかも割れが生じないが、解放系では多孔質ガラスとならない。また、850°Cの解放系では、多孔化はするが割れが生じる。割れが生じるのは、まだこの温度でもシリカ層が部分的に存在していて、酸処理時に多孔化する部分とそうでない部分での伸びの差によるためと考えられる¹⁰⁾。焼き付け温度を810°C以下にすると解放系、密閉系のいかにかわらず割れない多孔質ガラスの複層膜が得られる。

3.3 膜の乾燥

Fig. 5. Pore size distribution curve of porous glass layer of composite porous glass membrane.

Fig. 6. SEM photograph of joint region of composite porous glass membrane.

ところで、割れが生じないと言っても、酸処理溶液中からそのまま乾燥させたのでは乾燥過程で割れが発生する。この原因としては、急激な乾燥によって、収縮時に生じる細孔中の液体の表面張力による応力が考えられるので、水との置換性が良く、かつ表面張力が水の1/3程度であるメタノール中(水, メタノールの表面張力7.28, 2.25×10^{-2} N/m, 20°C)に浸漬して、それから徐々に乾燥することを試みた。割れは、かなり少なくなったものの、目視でも、なお割れが観察できた。

そこで、電子顕微鏡で生物試料を観察するために汎用されている臨界点乾燥法を行った¹¹⁾。これは、系を気液界面のない超臨界状態に保持し、その後ブロー・オフすれば、表面張力による応力の発生なしに試料を乾燥できる方法である。この方法によって多孔質ガラスを、多孔質セラミックスの上に100 μm程度の厚みでコーティングすることができた。こうして得られた複層膜の多孔質ガラス層にあたる部分の細孔分布を図5に示す。また、多孔質ガラスと多孔質セラミックスとの接着面の電子顕微鏡写真を図6に示すが、両者は良く接着していることが分かる。

3.4 複層膜の分離特性

窒素-水素混合気体についての複層膜の気体透過能を表4に示す。比較として同程度の細孔容積を持つ多孔質ガラス膜単独の透過速度を併記したが、透過速度は、約14倍大きくっており複層化すれば膜の透過性能は一段と向上することが分かる。また、水素の分離係数も多孔質ガラス膜単独の場合とさほど変わっていないことから得られた複層膜は、ピンホールなどのない無欠陥な膜と考えられる。

4. 総 括

(1) 多孔質アルミナの支持体の上に多孔質ガラスを100 μm前後の厚みで焼き付けることができる。

(2) 焼き付け温度は、780°~810°C程度にするのが好ましい。

(3) 焼き付ける母体ガラスの熱膨張率は、セラミックス支持体のそれよりも10~20%程度小さいことが必要である。

(4) 酸処理後の膜の乾燥は、水との置換性の良いメタノールで含浸させ、その後臨界点乾燥法を用いる必要がある。

Table 4. Comparison of permeation characteristics of porous glass membrane and composite porous glass membrane.

Membrane	Permeation rate (m^3 (STP) $\cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)	Separation coefficient of hydrogen
Porous glass membrane	5×10^{-9}	3.06
Composite porous glass membrane	68	2.73

(5) 得られた複層膜は、気体の透過速度が、非常に大きくかつピンホールなどのない無欠陥なものである。

記号

A_0	釉のついた円筒の断面積	m^2
A_1	セラミックス支持体の断面積	m^2
f	応力	Pa
T	室温	$^{\circ}C$
T_0	釉掛けの温度	$^{\circ}C$
Y	ヤング率	Pa
α_0	釉の線膨張係数	deg^{-1}
α_1	セラミックス支持体の線膨張係数	deg^{-1}
σ	ポアソン比	

文 献

- 1) 和佐清隆, セラミックス, 21, 119 (1986).
- 2) J. P. Monocouyoux, J. P. Faurie and R. Kohlmuller, *Verres Réfract.*, 31, 405 (1977).
- 3) 江口清久, 大阪工業技術試験所報告, No. 355, 3-30 (1979).
- 4) “化学便覧—基礎編II”, 丸善 (1984) p. 109.
- 5) E. P. Barret, L. G. Joyner and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373 (1951).
- 6) 矢沢哲夫, 田中博史, 江口清久, 日化, 201 (1986).
- 7) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, “Introduction to Ceramics”, John Wiley & Sons, Inc. (1976) p. 591.
- 8) *ibid.*, pp. 607-611.
- 9) 曾我直弘, “ガラスハンドブック”, 作花済夫, 境野照雄, 高橋克明編, 朝倉書店 (1975) p. 659.
- 10) 江口清久, 大阪工業技術試験所報告 No. 355, 69-73 (1979).
- 11) 永谷 隆, “走査電子顕微鏡——基礎と応用——”, 日本電子顕微鏡学会関東支部編, 共立出版 (1976) pp. 96-99.