気体分離用無機膜のゾル-ゲル法による製膜

草壁克己・前田英明・諸岡成治

九州大学工学部 応用物質化学科 ☎ 812 福岡市東区箱崎 6-10-1

Preparation of Inorganic Membranes by Sol-gel Method for Gas Separation

Katsuki Kusakabe, Hideaki Maeda, Shigeharu Morooka

Department of Chemical Science and Technology, Kyushu University,
6-10-1 Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka 812, Japan

Development of sol-gel derived porous ceramic membrane is reviewed from the standpoint of gas separation at high temperature. Amorphous silica membranes have attained both high hydrogen selectivity and permeability. However, γ -alumina membranes coated by Yoldas method have pores of 2-10 nm in size, and their hydrogen selectivity is relatively low due to the Knudsen diffusion mechanism. Modification of pores by impregnation of ultrafine particles or chemical vapor deposition improves the selectivity by the size of molecules. The interaction of molecules with pore walls is important for the separation of polar gases. Multicomponent oxide membranes are thermally and chemically stable at high temperature and have appreciable permeation properties.

Key words : inorganic membrane, gas separation, sol-gel method, permeability

1. はじめに

無機膜は耐熱性や化学的安定性に優れているために、高温気体の分離膜として注目されているが、所定の機能を持つ無機膜を創製するには、薄膜化と微細構造の制御が必要である¹⁾。無機膜の作製法としては、気相法、塗布熱分解法およびゾル-ゲル法に代表される溶液法がある。中でもゾル-ゲル法によるセラミック膜の表面修飾について多くの研究が報告されている。

ゾル-ゲル法^{2, 3)}は、金属の有機および無機化合物の溶液を出発原料とし、溶液中での化合物の加水分解・重合によって、金属酸化物あるいは水酸化物の微粒子が溶解した状態（ゾル）とし、さらに反応を進ませてゲル化し、ゲルの加熱によって酸化物固体を生成する方法である。ゾル-ゲル法を利用した気体分離用無機膜の作製

では、多孔質基材をゲル中にディッピングするか、スピンコーティングによって表面に湿潤ゲルの薄層を形成させ、乾燥・焼成して酸化物とする。図1にシリカ膜を作る場合の流れ図を示す。ゾル-ゲル法の最大の特長は、セラミックスやガラスを低温で合成できることである。製膜法としては、(1) 大面積化が容易、(2) 多成分薄膜の作製とその組成制御が容易、(3) 特別な装置を必要とせず操作が簡単である、などの点から実用的である。本稿では、最近発表されたゾル-ゲル法によるセラミック膜の作製法と、得られた膜の気体透過特性について紹介する。

2. ゾル-ゲル法による無機膜の作製

ゾル-ゲル法では、出発原料として金属アルコキシド

図1. ゾル-ゲル法によるシリカ膜の調製

$(M(OR)_n)$, M は金属元素, R はアルキル基, n は金属元素の酸化数がしばしば使われる。金属アルコキシドはアルコール等の溶媒中で加水分解され、続いて脱水あるいは脱アルコールによる重縮合反応を起こし、 $M-O-M$ 結合を持つ酸化物となる。

この酸化物は多くの残留 OH 基を含んでおり、反応の初期では溶液中に溶解してゾルの状態にある。さらに重縮合が進むと系全体が固化してゲルとなる。均質性に優れた薄膜を作製するためには、ゾルの段階で均一化する必要がある。金属アルコキシドは極めて加水分解されやすいので、加水分解とそれに続く重合の速度を制御することが均一なゾルを作製するポイントになる。これらの速度は金属アルコキシドと溶媒の種類、溶液の pH 、反応温度などによって決まる。ここでは加水分解速度を調整するための方法として、錯形成を伴うゾル-ゲル法⁴⁾について述べる。ジオールなどの有機多座配位子と金属アルコキシドは、次に示す配位子交換反応を行う。

一般に、多座配位子はより安定な錯体を形成し、金属アルコキシドの急激な加水分解反応を制御する効果がある。

この方法は複合酸化物の薄膜を作製する場合に特に有効である。2種の金属アルコキシドを含む溶液に水を加えると、どちらかのアルコキシドの加水分解速度が速いので、その酸化物が先に生成する。そのため、均一性の悪いゾルとなる。一方、錯形成を伴うゾル-ゲル法では、異種の金属アルコキシドをジオールで架橋した錯体 ($-M-OR-M'-$) が形成され、加水分解により異種の金属元素が分子オーダーで分散したゾルとなる。ジオールのほか、アセチルアセトンや β -ジケトン等を加える場合もある。

基板上にゾル薄膜を形成した後の乾燥段階で割れが起きるときには、ゾルに有機高分子を添加して粘度を高くすれば、ゲル膜が柔軟になり割れを防ぐことができる。

3. シリカ膜の作製と気体透過性

塩基を触媒として $Si(OR)_4$ を加水分解すると、単量体が完全に分解し3次元的に重縮合するので、多くの架橋結合が生じて大きな $Si-O$ クラスターとなり、これが集まってゲルとなる。 Si に比べて Ti や Zr のアルコキシドは加水分解速度が速く、水を加えただけで同様の現象が起こり、生成粒子が大きくなる。

3次元クラスターの生成 (加水分解速度 $\gg$ 重縮合速度の場合)

一方、シリカに酸性溶液を加えると、加水分解が起こりながら重縮合が進むので、架橋結合を生じる割合が少なくなり、小さなクラスターが連結した線状の“高分子ゾル”となりやすい。これをゲル化して乾燥・焼成すれば小さな粒子が得られる。

1次元クラスターの生成 (加水分解速度 $<$ 重縮合速度の場合)

図2. ゴールゲル法で作製したシリカ膜の気体透過速度

.....

ゾル-ゲル法で製膜する場合には、構成粒子が小さいほど細孔径が小さくなるので、ミクロポアを有する膜を作製するにはシリカゾルが適している。

Brinker⁵⁾ はテトラエチルシリケート (TEOS) のエタノール溶液を出発原料とし、酸を用いた2段階加水分解法によりシリカゾルを調製した。小角X線散乱によってゾルの構成を解析し、大きさは0.26~0.52 nmであることを示した。このゾルをディップ法によりγ-アルミナ支持管表面に積層し、空气中で400℃で焼成した。

図3. Yoldas 法によるγ-アルミナ膜の調製

TEM による断面観察から膜厚は10~120 nmであった。また、窒素の吸脱着特性を測定した結果から、その細孔径は1 nm以下であると推定した。図2に示すように、Brinkerら⁵⁾の膜は透過速度が速く、また窒素に対するヘリウムの透過速度比が1.5~2.2となっており、Knudsen拡散の理論値(2.6)よりも小さい。したがって、彼らの膜には漏れやピンホールがあると推定される。ゾル-ゲル法による製膜では、ゾルを理想的に作成しても成膜技術が不十分であれば、期待する透過特性を得られないことが多い。Uhlhornら⁶⁾もTEOSを出発原料として、γ-アルミナ支持管上にシリカ膜を形成させた。Heの透過速度はH₂に比べて速く、また、Knudsen透過機構の傾向と異なり、HeとH₂の透過速度は温度の上昇と共に速くなった(図2)。このことから、彼らの膜については細孔壁と透過気体分子間に相互作用が強く働いていると考えられる。Asaedaら⁷⁾は、平均細孔径が1 μmのα-アルミナ管表面に4種類のシリカゾルを用いて、特殊な製膜法によりピンホールの無いシリカ膜を形成している。図2で明らかのように、He、H₂の透過速度は10⁻⁶~10⁻⁷ mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹で、N₂に対するHe、H₂の透過速度比が約100倍以上の膜が形成されている。支持管の細孔径が大きいことを考えると、その製膜技術には見るべきものがある。

このように、水素選択分離用としてのシリカ膜は、透

図4. バーマイト膜およびγ-アルミナ膜表面のSEM像¹¹⁾

図5. γ-アルミナ膜の細孔径に及ぼす焼成温度の影響（焼成時間：30 時間）

過速度、分離性の点では完成された感がある。ただし、ゾル-ゲル法によるシリカ膜は、高温の水蒸気と長時間接触したときに緻密化してクラックを生じる恐れがある。CVD法では支持管の細孔内にシリカ膜を形成させて耐水蒸気性を改善したという報告^{8, 9)}があり、ゾル-ゲル法で成膜したシリカ膜についても、この点をさらに検討する必要がある。

4. アルミナ膜の作製と気体透過性

ゾル-ゲル法による多孔質アルミナ膜は、Yoldas¹⁰⁾らによって開発された方法で作製されることが多い。製膜のフローチャートを図3に示す。アルミニウムイソプロポキシドやブトキシドを熱水で加水分解し、次に酸で解膠してゾル溶液を作り、これを多孔質支持体に塗布して乾燥すると、バーマイトゲルの薄膜が得られる。この薄膜は、加熱・焼成によりγ-アルミナ薄膜となる。図4はバーマイトゲル膜とγ-アルミナ薄膜の表面の高分解能SEM写真¹¹⁾である。焼成の前後においても表面の微細構造はほとんど変化しない。Leenaarsら¹²⁾はバーマイトゲル膜は平板上の結晶を積み重ねたカード構造であると推定しているが確証はない。ゾル形成の条件によって構造が変化する可能性もある。気体分離膜として報告されたγ-アルミナ膜の細孔径は2~10 nmの範囲にあり、気体透過機構からみればKnudsen拡散域にある。そのため、例えば窒素に対する水素の分離係数は3.7が上限となる。図5はγ-アルミナ膜の細孔径に及ぼす焼成温度の影響を示す¹³⁾。焼成温度が高くなると細孔径が増大し、1,000-1,200°Cで焼成すれば相変化を起こしてα-アルミナとなる。一方、バーマイトゾルにモル比で約3%の硝酸ランタンを加え焼成すると、酸化ランタンやランタンアルミネートが形成され、粒成長が防止される¹⁴⁾。図5に示すように、ランタン担持γ-アルミナ

図 6. 逆ミセル法によるジルコニア超微粒子の生成手順¹⁵⁾

膜では細孔径の増大が抑制される。

γ-アルミナの細孔径をさらに小さくすることによって、分子ふるい性を実現できれば、水素に対する分離特性が向上する。超微粒子を合成し、それを用いて細孔を埋めて細孔径を抑制する方法、気相析出法 (CVD 法) によって SiO₂ や ZrO₂ を細孔内に析出させる方法などが試みられている¹⁵⁻¹⁷⁾。Yamaki ら¹⁵⁾ は油性界面活性剤ジオレイルリン酸 (DOLPA) を用いて逆相ミセルを形成し、ジルコニウムテトラブトキシドのブタノール溶液を加えて、逆相ミセル内の微小水滴中で加水分解反応を行い、ジルコニア超微粒子を得た。酸を加えて逆相ミセル破壊後、油相中で DOLPA と共存するジルコニア超微粒子のサイズを測定したところ、平均径が 2 nm であった。図 6 は超微粒子合成のフローチャートである。油相中のジルコニア超微粒子は分散性がよく、粒径が細孔径よりも小さいので、γ-アルミナ膜内に強制吸引し、乾燥後焼結した。この吸引、乾燥そして焼結の操作を複数回繰り返し、気体の透過特性を測定した。6 回の繰り返しを行った膜の窒素に対する水素の選択透過係数は、Knudsen 値の 3.7 を上回り 4.5 となった。

γ-アルミナ膜の分離特性を改善するには、膜に第 2 成分の金属あるいは金属酸化物を加え修飾する方法もある。細孔壁と着目する気体成分との相互作用が生じれば、表面拡散による透過が期待できる。Uhlhorn ら¹⁸⁾ は二酸化炭素の吸着性を向上するために γ-アルミナに MgO を担持した膜を調製し、二酸化炭素の透過特性を測定した。この膜では吸着した二酸化炭素の mobility が減少したために、二酸化炭素の選択透過性は γ-アルミナ膜

図 7. BaTiO₃ 粒子を充填したカラムを用いた二酸化炭素のインパルス応答²⁷⁾ (N₂ の滞留時間を 0 とする。)

に比べて低下した。Okubo ら¹⁹⁾ はニッケルを含有したペーマイトゾルを用いて成膜したが、ピンホールを完全に解消することはできなかった。Uhlhorn ら¹⁸⁾ は γ-アルミナ薄膜を 1.5 mol · L⁻¹ の硝酸銀と 3 mol · L⁻¹ の尿素溶液に含浸し、90 °C で反応させた後、水素中で 450 °C で焼成して銀粒子とした。このサイクルを 10 回繰り返すことによって、18 wt% の銀を析出した。その結果、窒素に対する水素の透過速度比は Knudsen 理論値を超え、最大 8.8 となった。Eguchi らは^{20, 21)} 同様の方法により水素の吸着性がある白金族金属 (Pd, Pt, Rh, Ru) を γ-アルミナに分散させた膜を調製した。

5. 多成分および複合膜の作製と気体透過性

シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア等の酸化物を複数種含む膜は、ダブルアルコキシドを用いたり、錯形成を伴うゾル-ゲル法によって作製することができる。シリカ-アルミナ複合膜による凝縮性気体の選択的透過に関しては、Asaeda ら^{22, 23)} の研究がある。大矢らは^{24, 25)} TEOS に酸化ホウ素を加えた溶液を出発原料として多孔質ガラス膜を作製し、高温におけるメタン、二酸化炭素混合気体の分離や、水素-水蒸気系からの水の選択透過について検討した。また、高温、高腐食条件の中で使用可能な気体分離膜として、ゾル-ゲル法により SiO₂-ZrO₂-Y₂O₃ 複合膜を作製した²⁶⁾ この膜を用いて H₂-H₂O-HBr 混合気体の分離特性を調べた。H₂

は膜を透過せず、HBr が H_2O に比べて 2 倍の速度で選択的に透過することを示した。

Kusakabe ら²⁷⁾ は、バリウムとチタンのイソプロポキシドを加水分解したのち、窒素中 600 °C で焼成して、高い比表面積 ($42\sim 47 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) を有するチタン酸バリウム粒子を合成した。この粒子は高温 ($\sim 500^\circ\text{C}$) においても $3 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ 以上の二酸化炭素を吸着した。この粒子をガスクロの分離カラムに充填し、二酸化炭素のインパルス応答実験を行ったところ、図 7 に示すように吸着した二酸化炭素は mobile であることがわかった。アルコキシドを加水分解した後に酢酸を用いて解膠すると安定なチタン酸バリウムゾルが得られるので、このゾルを α -アルミナ管にディップコーティングして焼成し薄膜とした。この膜は二酸化炭素を表面拡散によって選択的に分離する能力があった。このように、無機膜を複合化することによって、表面拡散による分離や耐熱性や耐腐食性の向上が期待できる。

6. おわりに

気体分離（特に二酸化炭素や酸素の選択分離膜）を目的とした無機膜の創製に当たっては、ナノサイズの構造制御と機能性を持たせるための複合化が重要である。このような膜の製造法としてはゾル-ゲル法が有効であるが、多成分の金属アルコキシドを含む溶液中の反応過程や、ゲル中に機能性を有する無機コロイド粒子や金属イオンを導入した場合の安定性の問題など、解明すべき課題も多い。無機膜プロセスを工業化するには、(1) 膜の選択透過性と透過速度の向上、(2) 膜の大面積化とモジュール化、(3) 機械的強度と化学的安定性の向上、(4) 簡単に低コストの製造法の開発、が重要であろう。

文 献

- 1) S. Morooka, K. Kusakabe and T. Yamaki : FC Report, **11**, 9 (1993)
- 2) C. J. Brinker and G. W. Scherer : Sol-gel Science, Academic Press Inc., San Diego, (1990)
- 3) 作花済夫 : ゾル-ゲル法の科学, アグネ承風社, (1988)
- 4) F. Mizukami, S. Niwa, M. Toba, T. Tsuchiya, K. Shimizu, S. Imai, J. Imamura : Preparation of Catalysis, Vol. 31, B. Delmon, P. Grang, P. A. Jacobs and G. Poncelet, Eds., Elsevier, p. 45 (1987)
- 5) C. J. Brinker, T. L. Ward, R. Sehgal, N. K. Raman, S. L. Hietala, D. M. Smith, D.-W. Hua and T. J. Headley : J. Membrane Sci., **77**, 165 (1993)
- 6) R. J. R. Uhlhorn, K. Keizer and A. J. Burggraaf : J. Membrane Sci., **66**, 271 (1992)
- 7) M. Asaeda, Y. Oki and T. Manabe : Priority-Area Research Supported by the Ministry of Education, Science and Culture, Japan, Energy Conversion and Utilization with High Efficiency, Subarea C, 1993 Research Report, 253 (1993)
- 8) M. Tsapatsis and G. Gavalas : J. Memb. Sci., **87**, 281 (1994)
- 9) S. Yan, H. Maeda, K. Kusakabe and S. Morooka : Ind. Eng. Chem. Res., in press.
- 10) B. E. Yoldas, Am. Ceram. Bull., **54**, Soc. 289 (1975)
- 11) T. Okubo, M. Watanabe, K. Kusakabe and S. Morooka : J. Materials Sci., **25**, 4822 (1990)
- 12) A.F.M. Leenaars, K. Keizer and A. J. Burggraaf : J. Mat. Sci., **19**, 1077 (1984)
- 13) Y.-S. Lin and A. J. Burggraaf : J. Am. Ceram. Soc., **74**, 219 (1991)
- 14) M. Chai, K. Sekizawa, M. Machida, K. Eguchi and H. Arai : Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi, **99**, 530 (1991)
- 15) T. Yamaki, H. Maeda, K. Kusakabe and S. Morooka : J. Membrane Sci., **85**, 167 (1993)
- 16) Y.-S. Lin and A. J. Burggraaf : AIChE J., **38**, 445 (1992)
- 17) Y.-S. Lin and A. J. Burggraaf : J. Membrane Sci., **79**, 65 (1993)
- 18) R. J. R. Uhlhorn, K. Keizer and A. J. Burggraaf : J. Membrane Sci., **46**, 225 (1989)
- 19) T. Okubo, M. Watanabe, K. Kusakabe and S. Morooka : J. Materials Sci. Lett., **12**, 188 (1993)
- 20) K. Eguchi, M.-R. Chai, Y. Yamashita, M. Machida and H. Arai : Stud. Surf. Sci. & Catal., Vol. **77**, "New Aspects for Spillover Effect in Catalysis", Elsevier Science Publishers B. V., 195 (1993)
- 21) M.-R. Chai, M. Machida, K. Eguchi and H. Arai : Chem. Lett., 979 (1992)
- 22) M. Asaeda and L. D. Du : J. Chem. Eng. Japan, **19**, 72 (1986)
- 23) M. Asaeda, L. D. Du. and M. Fuji : J. Chem. Eng. Japan, **19**, 84 (1986)
- 24) M. Niwa, H. Ohya, Y. Tanaka, N. Yoshikawa, K. Matsumoto and Y. Negishi : J. Membrane Sci., **39**, 301 (1988)
- 25) H. Ohya, S. Sato, A. Ishii, Y. Negishi and K. Matsumoto : Membrane, **15**, 72 (1990)
- 26) H. Ohya, T. Hisamatsu, H. Fujimoto, S. Sato and Y. Negishi : Key Engng. Materials, **61 & 62** 353 (1991)
- 27) K. Kusakabe, K. Ichiki and S. Morooka : J. Membrane Sci., in press.

(受付 1994 年 4 月 4 日)