

機関番号：83906

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560915

研究課題名(和文) 耐熱耐水蒸気性メソポーラス材料の開発

研究課題名(英文) Development of hydrothermal stability of mesoporous material

研究代表者

永野 孝幸 (Nagano, Takayuki)

一般財団法人ファインセラミックスセンター・その他部局等・研究員

研究者番号：70450848

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：界面活性剤P123を用いて、多孔質円筒基材上へのメソポーラスシリカ膜の三次元合成を試みた。蒸留水にTEOSと塩酸を加え、A液を作製し、P123を蒸留水+エタノールに加え、30分混合後、塩酸を加えてB液とした。A+B混合溶液にPVAを加え、ディップコート用溶液とし、コート後は直ちに真空デシケータ内でロータリーポンプによる急速乾燥を行い、大気中、600℃で2時間焼成した。焼結体は1.8nmのP123由来の細孔と基材孔を修飾した12nmの細孔で構成されていた。エタノール添加はゾルの安定化に寄与し、PVAは膜の割れを抑制した。急速乾燥は多孔質円筒基材上へのメソポーラス膜の三次元形成に有効であった。

研究成果の概要(英文)：The starting mixture for synthesizing the mesoporous materials was prepared as follows. In preparation of A solution, 20.837 g of TEOS was dissolved in 4 ml of deionized water and HCl. After stirring 30 min, HCl was added. In preparation of B solution, 7.2 g of Puroic P123 was dissolved in 10 ml of deionized water and 10 ml of ethanol. After stirring 30 min, HCl was added. The A and B solutions were mixed with 20 ml of water and 20 ml of ethanol (solution C). The 15 ml of solution C and 5 ml of polyvinyl alcohol solution were mixed as a dip-coating solution. An alpha-Al₂O₃ porous tubular was used as the substrate. After dipping, the membrane was rapidly dried in vacuum desiccator using a vacuum pump. It was then calcined at 1073 K for 2 h. The pore size distribution was evaluated by capillary condensed method. The pores consisted of the disappearance of tri-block copolymer (1.8 nm) and the modification of pores on porous support (12 nm).

研究分野：化学工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：アルミナ シリカ メソポーラス 水蒸気

様式 C - 19、F - 19、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

セラミックス製ガス分離膜はサブミクロンサイズの細孔を有する多孔質基材、メソポーラス中間層、サブナノサイズの細孔を有する分離活性層から構成されることが多い。これはメソポーラス中間層を介在させることで分離活性層でのピンホール生成抑制、薄膜化が可能となるためである。

セラミックス製ガス分離膜はその優れた耐熱性、化学的安定性から高分子膜と比較して厳しい環境下で使用されることが想定されている。高温で水蒸気を有する雰囲気ではガス分離膜の耐久性はメソポーラス中間層の構造、安定性に大きく影響を受けることが報告されている。

2. 研究の目的

化学気相成長法による膜合成では多孔質基材、中間層の細孔構造が成膜性に影響を及ぼし、その結果、ガス分離特性が大きく変化する。細孔径分布はシャープであることが望ましい。

メソポーラスシリカは界面活性剤を使用して、規則的な細孔を形成することにより作られる。そのため、平坦な単結晶基板上へ作られるケースがほとんどである。

ガス分離膜の中間層として、メソポーラスシリカを利用するためには多孔質円筒基板上に細孔を垂直配向させるか、三次元状に細孔を形成させる必要がある。

また、中間層の構造は膜の分離特性に著しい影響を与える。そこで、本研究ではシャープな細孔径分布を有するメソポーラス材料の作製を目的として、界面活性剤を用いた三次元形状の細孔合成を試みた。

3. 研究の方法

トリブロックコポリマー(P123)を用いて、多孔質円筒基材上へのメソポーラスシリカ膜の合成を試みた。成膜プロセスのフローを図1に示す。

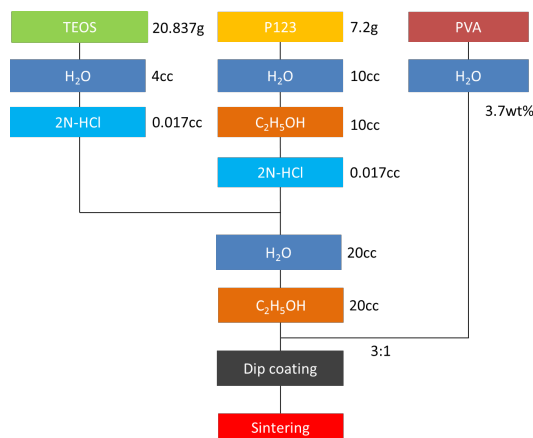


図 1. メソポーラスシリカ膜の代表的な合成フロー

まず、P123:エタノール(C₂H₅OH):水(H₂O) = 7.2g:10cc:10cc の割合で混合した溶液に 2N-HCl を 0.1cc 加えて A 液とした。シリコン源としてテトラエトキシシランを 20.837g に H₂O 4cc、2N-HCl 0.017cc を加え、B 液とした。A 液と B 液をスターラーで混合し、H₂O 及び C₂H₅OH をそれぞれ 20cc 混合し、C 液とした。C 液 15cc に対し、3.7wt%ポリビニルアルコール溶液を 5cc の割合で混合し、ディップコート用溶液とした。

基材は 6mm、長さ 50mm、細孔径 80nm の -Al₂O₃ 基材を用いた。基材の端部をシリコンゴムにてシールし、ディップコート溶液が基材内部に浸入しないように処理した後、引き上げ速度 3mm/s の条件にてディップコートした。

ディップコートした基材は直ちにロータリーポンプを用いた真空デシケーター内で急速乾燥後、大気中、600~800 2 時間の条件で焼成した。

また、界面活性剤の有無による細孔構造の違いを検討するため、15nm の粒子径を有するシリカゾルを用いて、-Al₂O₃ 基材上へディップコート成膜及び焼成を行った。

焼成後のサンプルは窒素ガス及び水蒸気を用いた毛管凝縮法による貫通孔のネック径評価、窒素ガス吸着法による細孔径分布評価を行った。

水蒸気曝露は 80 80%湿度の恒温恒湿槽で行い、曝露前後の細孔径分布を比較検討した。

4. 研究成果

(1) エタノール添加効果

テトラエトキシシランの加水分解において、水の添加量は溶液のゲル化に関連しており、溶液の安定化にはエタノールの同時添加が有効であった。エタノール添加はディップコート時の乾燥時間の短縮化にも効果的であった。

(2) ポリビニルアルコール添加効果

ポリビニルアルコール(PVA)のシリカ前駆体溶液への添加はディップコート後の膜乾燥時における割れの防止、焼成時の膜の割れを防止するのに効果的であった。PVA の添加量が増加していくとコーティング溶液のゲル化が促進される傾向があるため、最適な濃度の選択が重要であった。

(3) 真空デシケーターを用いた急速乾燥について

ディップコート時の急速乾燥はメソポーラス構造の安定的な形成に有効であった。毛管凝縮法による細孔評価の場合、水蒸気を含んだガス透過量の変化で測定される。そのため、アルミナ多孔質基材上に透過に関わるような配置、つまり基材に対して平行ではなく、三次元上に細孔が形成されないとデータ上にあらわれにくい。

図2に図1の合成フローに基づき、溶液を調整し、ディップコート後、焼成したサンプル

ルの貫通孔の細孔径分布を示す。細孔は大きく分けて2つの細孔径に分布しており、平均細孔径1.8nm程度の界面活性剤由来の細孔と12nm程度の基材表面を修飾することで形成された細孔で構成されていることが分かった。真空デシケター内で急速乾燥されることにより、コート膜に異方的な収縮が生じ、膜透過に關与する細孔が優先的に形成されたものと考えられた。

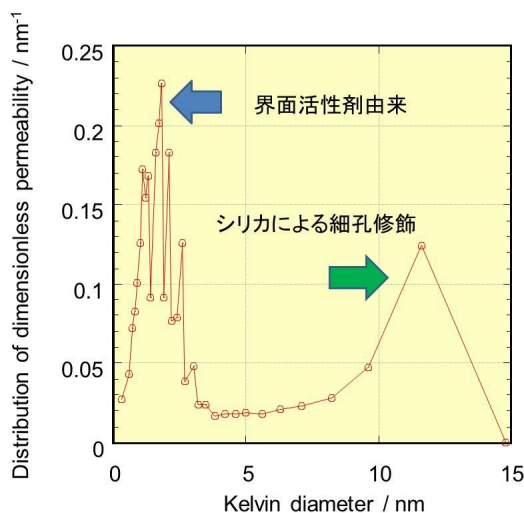


図2 アルミナ多孔質基材上へ形成したメソポーラスシリカ膜の細孔径分布

(5) 細孔構造の安定性について

細孔構造の安定性を評価するために80%湿度80%雰囲気中で恒温恒湿槽にて曝露を行い、細孔径分布の変化を調べた。

図3に72時間曝露後の細孔径分布変化を示す。界面活性剤由来の細孔は体積が減少していた。また、シリカの細孔修飾由来の細孔は毛管凝縮法で評価可能な細孔径(～14nm)より大きく、測定することができなかった。

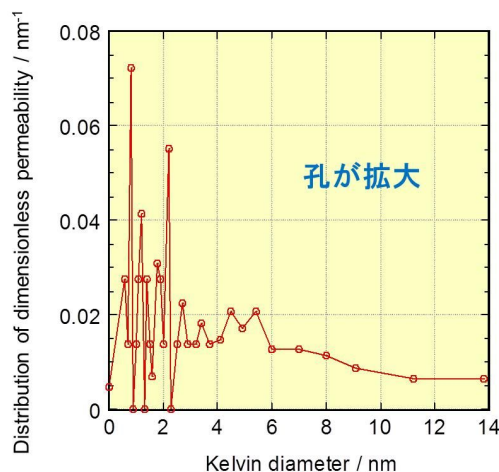


図3 80%湿度80%で72時間曝露したメソポーラスシリカ膜の細孔径分布

毛管凝縮法は貫通孔のネック径を測定するのに有効な手法であるが、細孔径の測定範囲に限られるため、細孔径測定手法を窒素吸着法に変更した。界面活性剤を用いて作製したメソポーラス材料と比較するため、シリカゾルで作製したメソポーラスシリカ膜の曝露前後の細孔径分布変化を図4に示す。

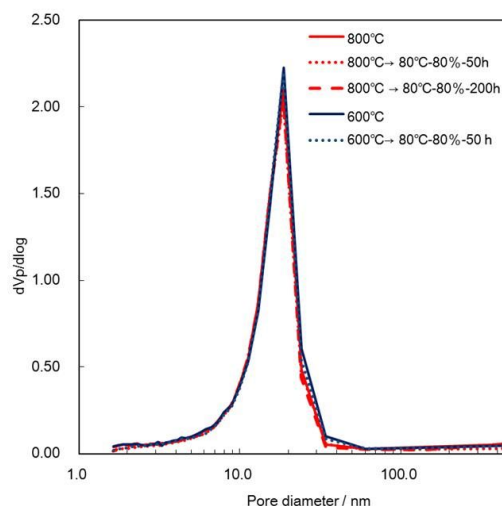


図4 シリカゾルを用いて作製したメソポーラスシリカ膜の80%湿度80%曝露前後の細孔径分布変化

シリカゾルを用いて作製したメソポーラスシリカ膜の平均細孔径は約20nmであった。シリカの焼成温度600～800℃の違いによる細孔径分布の変化はほとんど見られなかった。また、80%湿度80%の恒温恒湿槽で曝露しても細孔径分布の変化はほとんど観察されなかった。

したがって、シリカゾルを用いて成膜した場合、界面活性剤を使用した場合と比べて、細孔径が大きくなるものの、水蒸気耐久性は大きく改善されることが分かった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

1. 永野孝幸, “対向拡散CVD法を用いたアモルファスシリカ系水素分離膜の開発”, マテリアル インテグレーション, **26**, (2012) 56-62.
2. T. Nagano, K. Sato, “Degradation mechanism of H₂-permselective amorphous silica membrane,” J. Mater Sci., **49**, (2014) 4115-4120.

〔学会発表〕(計1件)

永野孝幸, 佐藤功二, “高温水蒸気雰囲気におけるアモルファスシリカ系水素選択透過膜の劣化メカニズム”, 日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 2012年9月, 北海道大学.

6．研究組織

(1)研究代表者

永野 孝幸 (NAGANO Takayuki)
(一財)ファインセラミックスセンター
材料技術研究所 上級研究員
研究者番号：70450848