

CVD超微粒子によるセラミック分離膜の静電成膜

Electrostatical Formation of Ceramic Membrane Using CVD Ultra-fine Particles

山 本 英 夫*・野 村 剛 志*

Hideo YAMAMOTO and Tsuyoshi NOMURA

1. 結 言

気相合成法 (CVD) で生成する超微粒子 (これをCVD超微粒子と称す) は非常に純度が高く、しかも粒子の大きさが揃っているので、その特徴を生かした利用法の開発が期待されている。しかし現在のところ、製造コストが高いうえ、構造材料などとして超微粒子を多量に利用する場合、分散、混合、成形などのハンドリング技術の開発や粒子表面の汚染の防止など解決すべきことが多々ある。そこで、超微粒子の特徴を生かした少量で付加価値の高い用途の開発が重要となる。このような観点から著者らは、CVD法の特徴を生かした利用法の一つとして、微細孔を有するセラミック分離膜の新しい製法を提案し検討してきた¹⁾²⁾。

これは気相合成法で生成させた超微粒子を生成直後に強制荷電し、これを直流電界により多孔質支持体表面に静電沈着させて微細孔を有する薄膜を形成し、そのまま焼結して分離膜とするもので、粒子生成から焼結まで連続プロセスで行うことによって、粒子表面の汚染や凝集の問題を避け、緻密でシャープな分画性能を有する膜を作ろうとするものである。著者らはこれを静電成膜法と呼ぶことにした。

この方法で微細孔を有するセラミック膜が出来れば、従来までの有機高分子膜では必ずしも十分ではなかった高温、高圧場での水処理、非水溶液の分離、濃縮あるいは高温ガスのクリーニングなどへの膜の適用が可能となりその意義は大きい。

本報では窒化珪素超微粒子を用い円筒型多孔質支持体の外壁に膜を形成する場合を例にとり、静電成膜法の原理、出来た膜の構造および分離膜としての基本的な性能試験結果などについて報告する。

2. 実験装置および静電成膜法

実験装置の概略を図1に示す。装置は反応部(熱CVD)

と成膜部からなり、内径42mmの石英管①で直結している。反応管は石英管①を含めて同軸の4重管になっている。成膜部には反応部で生成した超微粒子に電荷を与えるためのコロナ発生用電極③と静電泳動用電極④が設けてあり、電源⑤から10kHz、10数kVの高周波高電圧が、電源⑥から数kVの直流がそれぞれ印加できる。本方法では、高温下、複雑なガス組成の雰囲気下でも安定したコロナが発生する交流コロナ放電方式を採用し、これにグリットとして直流電圧を印加することにより単極性のイオンを取り出している。

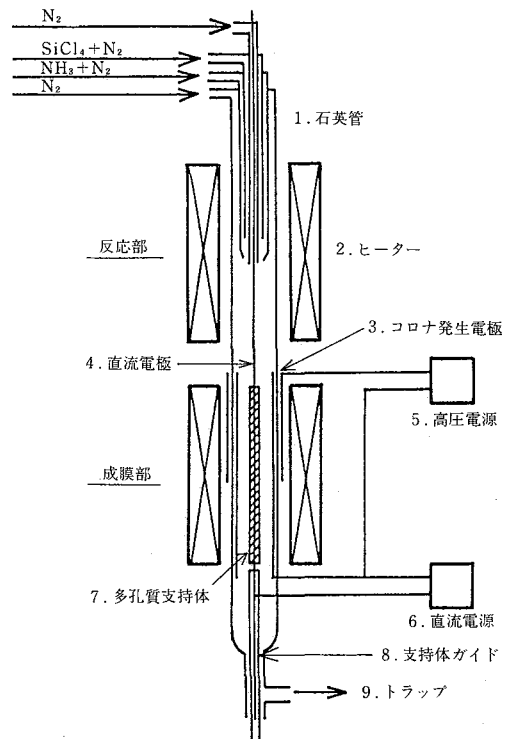


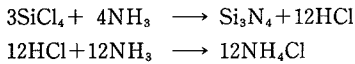
図1 実験装置の概略

*東京大学生産技術研究所 第4部

研究速報

反応部で生成した超微粒子は一番外側と内側から導入されたシーガス(N₂)により円筒状の薄膜流れとなって流下し、コロナ放電極近傍で単極性に荷電され、直流電界により中心軸上に設置した多孔質支持体⑦の外壁に向かって静電泳動し、沈着する。支持体は回転しながら上または下に向かって移動させることができ、粒子の均一な沈着が確保される。しかし、このようにして沈着した状態では粒子堆積層の強度はないので、その後、外部に取り出すことなく直ちに焼結して分離膜とする。

膜素材としての窒化珪素超微粒子の生成には四塩化珪素とアンモニアの反応系を採用した。この反応はアンモニア過剰で行われるので次のような反応により塩化アンモニウム粒子が副生する。しかし、成膜部をその昇華温度である340°C以上にし、支持体表面には析出しないようにしてある。



なお、多孔質支持体として外径10mm、内径7mm、長さ140mmのアルミナ焼結円筒を用いた。この平均細孔径は公称10 μm である。

3. 成 膜

1) 生成粒子の粒径および粒度分布

沈着粒子層の焼結によって得られる膜の細孔径は生成粒子の大きさに依存すると考えられ、孔径の小さな膜を得るためにはできるだけ小さな粒子を作る必要があると思われる。ところで、熱CVD法で生成する粒子の大きさは基本的には反応ガス濃度および反応温度に依存するので最適な粒子生成条件を選ぶ必要があるが、今回は静電成膜の可能性を確認することが主目的であるため、反応条件は一定にした。

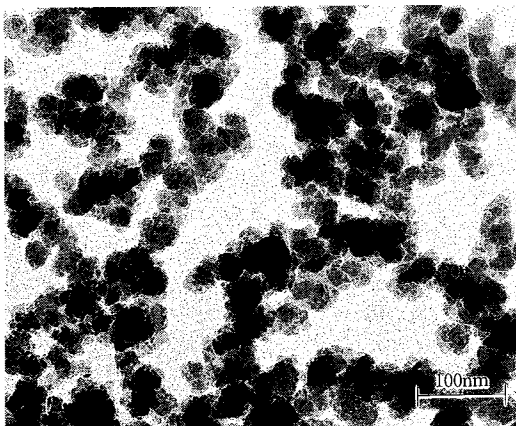


図2 生成粒子のTEM写真

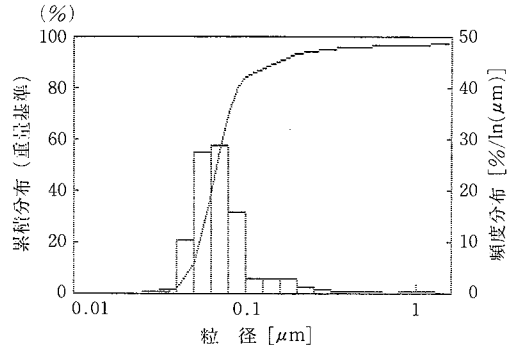


図3 図2の粒子の粒度分布

生成した粒子の電子顕微鏡写真(TEM)を図2に、光透過式遠心沈降法粒度測定装置で測定した粒度分布を図3に示した。反応条件は四塩化珪素濃度1.4%、アンモニアと四塩化珪素の濃度比6、反応温度1200°Cである。図2で見える限り、粒径のよく揃った数10nmの粒子群であり、図3から得られるメディアン径(50%重量平均径)は約70nmである。ただし、粒度測定装置の吸光係数などの問題があるので、この値はあくまでも参考値であり、生成粒子の粒径に関する検討は別の報告で行う予定である。

2) 静電沈着

図4は支持体に生成粒子を静電沈着させた焼結前の写真である。上段がアルミナ焼結支持体であるが、生成粒子、支持体共に白く観察が困難であるため透明石英管表面に沈着させてみたのが中段である。下段は電子顕微鏡観察用のテストピースである。中段で白く見える部分が沈着粒子層である。全体に均一に沈着している様子が観察できる。沈着部の長さは支持体の上下移動距離で、膜厚は支持体の移動速度と生成粒子濃度で制御できる。

図5は静電沈着した粒子層表面の電子顕微鏡写真

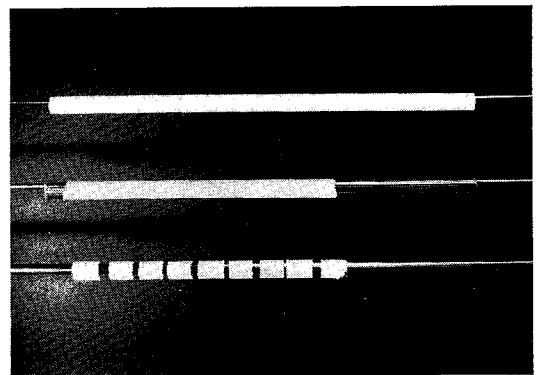


図4 静電沈着粒子の観察

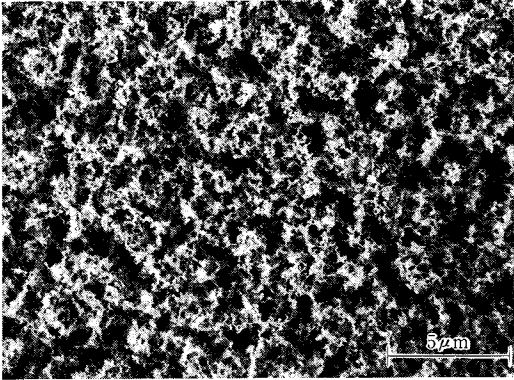


図 5 静電沈着粒子層表面のSEM写真

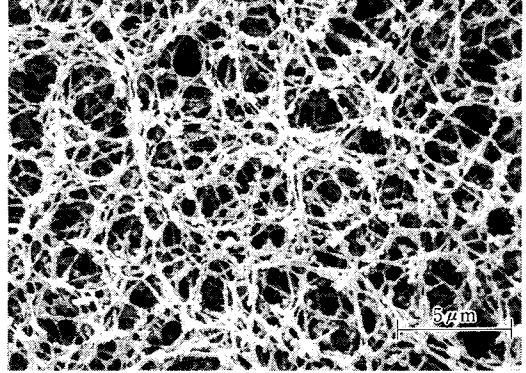


図 6 膜の断面写真 (SEM)

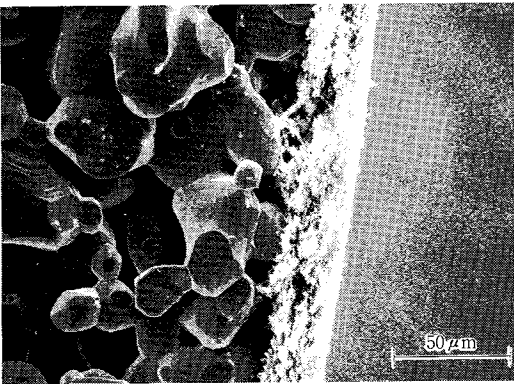


図 7 膜の表面構造写真 (SEM)

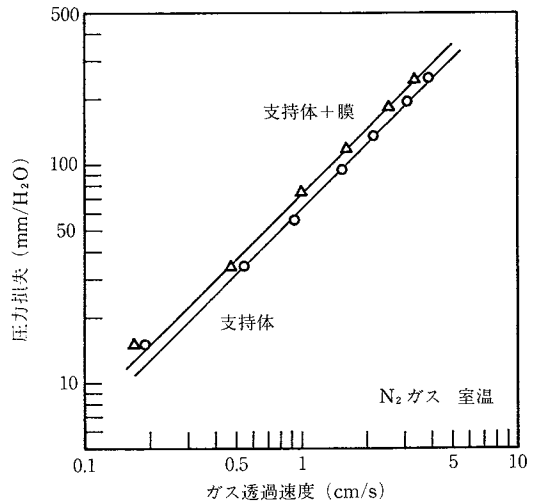


図 8 膜の気体透過抵抗

(SEM)である。静電沈着粒子層独特の堆積構造を示しており、これが後に示す膜構造に反映するものと思われる。堆積構造は粒子の荷電量および泳動電界強度によりある程度制御できるものと期待している。

3) 焼結して得られた膜の構造

静電沈着で得られた粒子堆積層を望まれる分離膜とするためには、できるだけ気孔を多く残す、つまり膜の空隙率が大きくなるように焼結する必要がある。

セラミックスの焼結では一般に、焼結温度、焼結時間、昇温速度、焼結雰囲気、焼結助剤などが問題となる。そこで、試行錯誤的にさまざまな条件下で焼結を行い、主としてSEMによる構造観察を行った。その結果、焼結助剤を使わずとも、窒素ガス雰囲気下、1200~1300°C程度の温度で生成粒子の焼結が進行した。これは通常の構造材としての窒化珪素の焼結温度よりかなり低い温度である。生成粒子がアモルファス状でしかも極めて微小であり、また堆積層の厚さも非常に薄いためであろうかと思われるが、いずれにしても大変興味深い現象なので、詳細な

検討が必要である。

図 6 に得られた膜の断面写真を示した。アルミナ焼結体(厚さ1.5mm)の上に厚さ20μm程度の緻密な膜が形成されていることがわかる。図 7 にその表面構造の一例を示した。これは1200°C、窒素雰囲気下で2時間焼結したものである。これは3次元網目構造を持った極めて特徴的な膜である。この構造は図 4 で示した静電沈着粒子の堆積構造に大きく起因するものであろう。このような構造では繊維フィルターにみられるように、極めて大きな空隙率となり、分離膜としたときに膜自体の透過抵抗を極めて小さく抑えることができる利点がある。

膜の有効径は写真観察およびラテックス粒子のろ過試験などから0.2~0.5μm程度であり、これではまだ精密ろ過(MF)の範ちゅうであるので、現在、さらに孔径を小さくするために生成粒子の制御、静電沈着粒子層構造の制御などの検討を行っているところである。

研 究 速 報

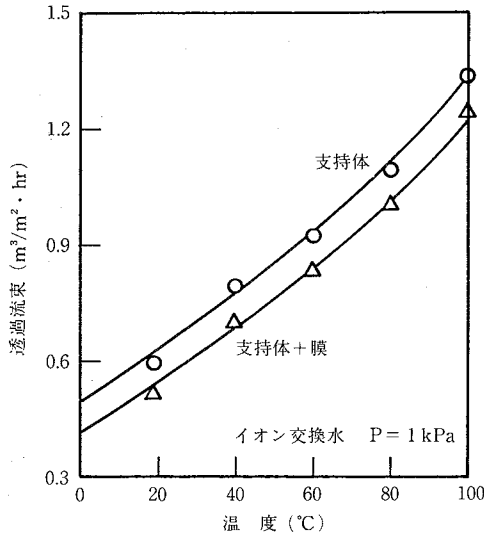


図 9 膜の純水透過流束

4. 膜の基本的性能

図 6, 7 で示した膜の気体透過抵抗を支持体のみの場合と比較した結果が図 8 である。支持体の孔径に比べると膜の細孔径は20分の1程度に小さくなっているにもかかわらず、気体透過抵抗に大きな差がみられない。これは緻密層の膜厚が支持体の厚み (1500 μ m) に比べて20 μ mと極めて薄いうえに空隙率が大きいためである。

図 9 は水の透過について同様の実験を行い、温度の効果として示したものである。膜形成による透過流束の減少は10%前後であり膜の抵抗は極めて小さいことを示している。

図10は分離の応用例として沸騰水中に分散させたシリカの微粒子の除去を行った結果である。シリカは粒径1.8 μ mの単分散粒子である。液温度100°C、加圧力1.5kPaのろ過条件に対して粒子の除去率は100%で、定常過程における透過流束はおおむね0.1m³/m²·hrとなっており、分離膜として良好な結果が得られている。

5. 結 言

熱CVD超微粒子を用い、静電気力を利用したセラミッ

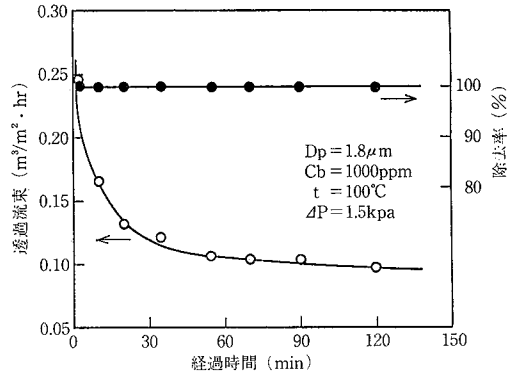


図10 沸騰水中のシリカ微粒子の除去

ク分離膜の新しい製法について検討した。その結果、生成直後の超微粒子を装置系外に取り出すことなく、直接成膜に利用することが可能になった。これによって超微粒子を取り扱う際の煩雑なハンドリングプロセスを避けることができ、これに伴い粒子の汚染や凝集などの問題も回避され超微粒子の特徴を生かした有効な利用法を見いだした。

出来た膜は有効膜厚20 μ m、細孔径0.2~0.5 μ m程度の3次元網目構造を持ち、しかも空隙率が極めて大きく、分離膜として望ましいものであった。この構造は従来のセラミック膜には見られない特徴である。

今回は静電成膜法の可能性を確認することが主目的であったため、出来た膜は精密ろ過 (MF) 膜の範ちゅうであったが、現在、さらに孔径を小さくすることによって、この膜の利用範囲を広げてゆくことを検討しているところである。

付 記

この研究は本所の昭和62年度選定研究の一部として実施された。
(1988年6月1日受理)

参 考 文 献

- 1) 山本, 野村, ほか: 化学工学協会第20回秋季大会講演要旨集P. 175 (1987・姫路)
- 2) 野村, 山本, ほか: 化学工学協会第53年会講演要旨集P. 402 (1988・仙台)