

金属アルコキシドからの多孔質ジルコニア膜の合成

川崎 兼司^{*1}, 尾崎 義治^{*2}

Preparation of Porous Zirconia films from Metal Alkoxides

Kenji KAWASAKI^{*1}, Yoshiharu OZAKI^{*2}

ABSTRACT : Porous zirconia films were prepared from Zr-tetra-n-butoxide and Ca-di-etoxyde mixed benzene solutions. The mixed solutions were dropped on formamide and spread in the shape of a film on the formamide surface. Zr-tetra-n-butoxide and Ca-di-etoxyde deposited with removal of benzene from the mixed solution and formed porous zirconia film precursors. In this process formamide penetrated in the mixed benzene solution and formed open pores in the pass. The pore shape was controlled by the quantity of the benzene in formamide and the mixed ratio of Ca-di-etoxyde in benzene solution. The precursor film had an asymmetrical structure, and had dense surface layer on one side and porous layer on the other side. After heat-treatment at 500 the precursor films were transformed to porous zirconia films. The film structure was well preserved after heat treatment.

Keyword : zirconia, porous filme, zirconium-tetra-n-butoxide, calcium-di-etoxyde, formamide

(Received October 5, 2005)

1. 緒 言

多孔質材料は、材料の持つ本来の特性に加え、気孔の導入により、軽量化、耐熱性、低誘電率化、吸音性などの特性を付与されることから、断熱材、分離用フィルター、センサー、触媒担体など幅広い分野において多くの研究が行われている^{1)~10)}。セラミックス材料への積極的な気孔導入は、気孔空間やその内表面の利用から重要であるとともに、材料の新規特性の探索や従来特性の向上の観点からも重要である。

多結晶材料であるセラミックスの特性は、構成元素の組成だけでなく、材料の微構造、即ち、結晶粒、粒界、格子欠陥、気孔などの配列、配向、大きさ、分布状態にも由来している。従って、セラミックス材料への気孔導入は、結晶粒や粒界など他の構成要素に影響を与え、その微構造を変化させる。特に、気孔体積がマトリックス相体積を大きく超えるように気孔を増加させることにより、気孔間のマトリックスは大幅に減少し、マトリックス相の構造をマイクロあるいはナノスケールまで微細化

することが可能である。そのような多孔体においては、結晶粒や粒界はバルク材料と大きく異なる条件下で形成されるため、バルク材料には見られない特性が期待できる。

本研究では、重要なセラミックス材料のひとつであるジルコニアを対象に、多孔質膜の合成を試みた。セラミックス材料への気孔導入には、一般に粒子間の間隙を利用する方法、特定成分を焼成除去する方法、発泡剤による方法などがあるが、本実験では溶液状態で気孔構造の形成が可能な新しい多孔体膜製造方法の開発を検討した。ジルコニウムアルコキシドベンゼン溶液をマトリックス相の形成剤に選び、これをベンゼンと不混和なホルムアミドの液面に滴下して多孔質膜形成を行った。滴下されたジルコニウムアルコキシドベンゼン溶液は、溶媒ベンゼンが溶液表面から揮発すると共にホルムアミド中に溶出し、ジルコニアアルコキシドが析出して硬化する。この時、ホルムアミドに対する可溶成分のカルシウムアルコキシドが溶液に含まれると硬化過程でホルムアミドが膜内へ侵入しその経路に気孔を自己形成する。この多孔質膜形成プロセスにおけるアルコキシド溶液組成と膜形成のベースとなるホルムアミド中のベンゼンの膜構造に及ぼす影響の検討を行ったのでここに報告する。

^{*1} : 物質生命理工学科助手

^{*2} : 物質生命理工学科教授

2. 実験

$\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9^{\text{n}})_4$ - $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 混合ベンゼン溶液を、 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9^{\text{n}})_4$ - $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 混合比 (=Zr/Ca) が 90/10、80/20、70/30 で、 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9^{\text{n}})_4$ と $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ の合計のモル数が $1.0\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ になるように 3 種類調製した。内径 86mm、深さ 18mm のガラス製シャーレーにホルムアミドを 20ml 入れ、その液面上に上記 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9^{\text{n}})_4$ - $\text{Ca}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 混合ベンゼン溶液をそれぞれ 0.04ml を静かに滴下した。この時、混合アルコキシド溶液の拡散を制限するために、ホルムアミドの液面に内径 27mm の円形のポリエチレン製の枠を浮かべ、混合アルコキシド溶液はその中心付近に滴下した。混合アルコキシド溶液の滴下後、シャーレーは直ちに蓋をし、一昼夜静置してアルコキシドの析出による膜形成を行った。得られた膜を水で洗浄して固相アルコキシドを加水分解した後、室温乾燥して多孔質ジルコニア膜前駆体とした。この前駆体膜を 500 で 1 時間熱処理して多孔質ジルコニア膜を得た。上記において混合アルコキシド溶液を滴下する液体をホルムアミドからベンゼンを飽和させたホルムアミドに変えた実験も行った。得られたジルコニア膜前駆体及び多孔質ジルコニア膜に対して走査型電子顕微鏡観察 (SEM; 日本電子社製, JSM-25S) を行ない膜構造を調べた。

3. 結果及び考察

3.1 多孔質ジルコニア膜前駆体の構造

得られた多孔質ジルコニア膜前駆体は、Zr-Ca 混合アルコキシド溶液を滴下した中心付近が厚く、周囲が薄くなっていた。このような前駆体膜の外観は、どの合成条件から得られた膜も同様であった。前駆体膜の平均的な膜厚は、Ca アルコキシド量の増加に伴って増加し、また純粋なホルムアミド上で膜形成を行った場合よりベンゼンを飽和させたホルムアミド上で膜形成を行った場合が増加していた。このような傾向は、前駆体膜内部に形成される気孔体積に依存していると考えられる。

合成条件の違いによる多孔質ジルコニア膜前駆体の構造の変化を検討するために各合成条件から得られた膜の SEM 写真を図 1 に示す。写真においてスケールバーの示されている写真の下側が、合成時にホルムアミドと接触して形成された膜面 (以下: ホルムアミド面) で、上側がシャーレー中の気相に面して形成された膜面 (以下: 気相面) である。

3.1.1 純粋なホルムアミド上における膜形成

純粋なホルムアミド上で膜形成を行った場合、Zr/Ca

= 90/10 および 80/20 の混合アルコキシド溶液から得られた前駆体膜の構造は類似しており、その特徴は次の様であった。前駆体膜のホルムアミド面側には、直径 $1\text{ }\mu\text{m}$ から $5\text{ }\mu\text{m}$ 程度の球状気孔が多数形成されていた (図 1 (a)(b))。それらの球状気孔は、ホルムアミド面側の表面に接しており、表面に $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 程度の開口孔を有していた。膜にはこれらの球状開気孔のほかに、サブミクロンオーダーの閉気孔が多数形成され、それらはホルムアミド面側から膜厚の $2/3$ 程度までの領域に存在した。気相面側から $1/3$ 程度の領域には、気孔は見られず緻密な組織で、気相面側の表面は析出したアルコキシド固相に由来する平滑な表面であった。

Ca アルコキシドの混合比率の高い Zr/Ca = 70/30 の混合アルコキシド溶液から得られた前駆体膜は、ホルムアミド面側に形成される球状開気孔が、80/20 及び 70/30 の混合アルコキシド溶液を用いた場合より大きくなり気相面に向かって長くなっていた (図 1 (c))。膜内に形成さ

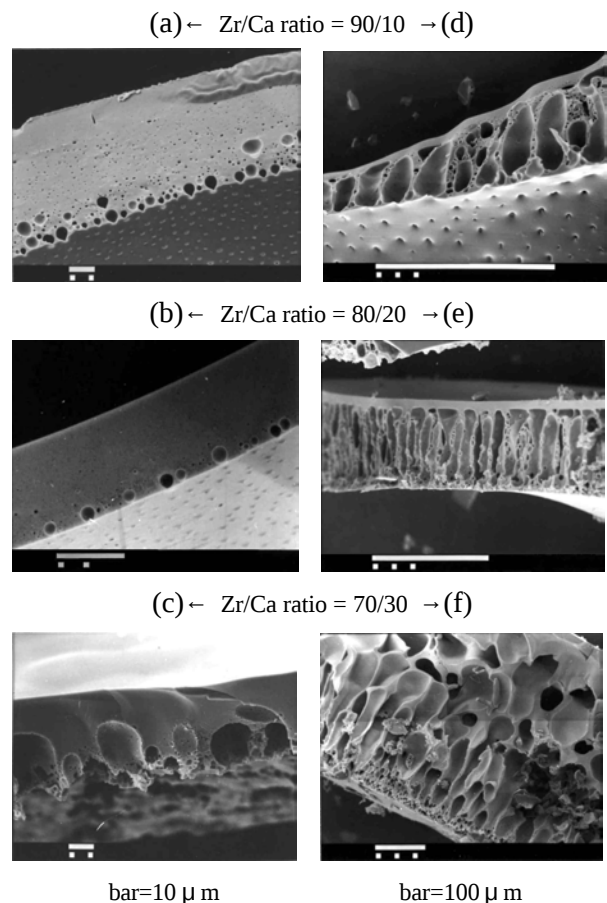


Fig.1 Scanning electron micrographs of porous zirconia film precursor cross sections obtained from Zr/Ca mixed alkoxide solutions

(a)(b)(c) : prepared on pure formamide

(d)(e)(f) : prepared on benzene saturated formamide

れるサブミクロンオーダーの閉気孔や気相面側の緻密な表面層の特徴は 80/20 及び 70/30 の混合アルコキシド溶液を用いた場合と同様であった。純粋なホルムアミド上で膜形成を行って得られる前駆体膜の上記のような構造は、次のようなプロセスによって形成されと考えられる。純粋なホルムアミド上に Zr-Ca 混合アルコキシド溶液を滴下すると溶液は膜状に広がる。膜中の溶媒ベンゼンは表面から気相となって揮発する。これにともない固相のアルコキシドが析出するため、どの合成条件においても同様に気孔のない緻密な表面層が気相面側に形成される。

一方ホルムアミドとの界面においては、ベンゼンはホルムアミドに対して僅かな溶解性を有するためホルムアミド中に溶出する。このホルムアミドへのベンゼン溶出は、界面付近のホルムアミドがベンゼンにより飽和すると止まり、膜中からのベンゼンの除去は表面からの揮発のみによって進行する。ベンゼン除去にともない膜が徐々にホルムアミド中に沈むため、ホルムアミドが膜中に侵入し球状の開気孔を形成する。この膜内における気孔形成プロセスは、膜材料の高分子溶液をキャストし、溶媒の揮発プロセスを経た後、得られた高分子膜を非溶媒に浸漬することにより気孔形成を行う、高分子逆浸透膜の気孔形成プロセスと同様であると考えられる¹¹⁾。

硬化前の膜は、ホルムアミドに対して僅かな溶解性を有するベンゼン、殆ど溶解性を持たない Zr アルコキシド、高い溶解性を有する Ca アルコキシドからなっておりホルムアミドの膜内への侵入はホルムアミドと親和性が高い Ca アルコキシドサイトで起こり、Ca アルコキシドが侵入ホルムアミドに溶出しながら進行すると考えられる。硬化過程における膜からホルムアミドへのベンゼン溶出は、膜のホルムアミド側に高濃度のアルコキシド層を形成する。この高濃度アルコキシド層は高粘性のためホルムアミドの膜内への侵入を阻害するが、Ca アルコキシド量の増加は、膜内に侵入するホルムアミド量を増加するため、Ca アルコキシド量が多い Zr/Ca = 70/30 の溶液を用いた場合、大きな球状気孔が形成される。

硬化過程の膜内には、表面からのベンゼンの揮発に伴いホルムアミド界面側から気相表面に向うベンゼン移動が生じる。このベンゼン移動に伴って膜内に侵入したホルムアミドが微細なホルムアミド液滴となって膜内部に移動すると、最終的に得られる前駆体膜にサブミクロンオーダーの閉気孔を形成すると考えられる。

3.1.2 ベンゼンを飽和させたホルムアミド上における膜形成

ベンゼンを飽和させたホルムアミド上で膜形成を行うと得られた前駆体膜には、ホルムアミド側の表面に開口した開気孔が多数形成されていた(図 1 (d)(e)(f))。それらの開気孔の大きさと占有体積は、純粋なホルムアミド上で膜形成を行った場合より著しく増加していた。得られた前駆体膜の開気孔の特徴は、次のようであった。Zr/Ca = 90/10 の溶液を用いた場合、開気孔は膜厚方向を長手方向としたセルを形成していた。また、セルは最も太い部分が直径 15 ~ 20 μm 程度でセル壁で隔てられ、膜表面に垂直に互いに平行して並んでいた。Zr/Ca = 80/20 の溶液を用いた場合は、Zr/Ca = 90/10 の溶液を用いた場合より開気孔数が増加し、その代わり気孔径は減少しカラム(柱状)になった。カラムの長さは、膜厚程度で、太さは 10 μm 程度であった。各カラムはカラム壁で隔てられ膜表面に垂直に互いに平行して並んでいた。Zr/Ca = 70/30 の溶液を用いた場合、ホルムアミド側から膜厚の 1/2 程度までは太さ 20 μm 程度のカラムが形成されていた。しかし、気相面側においては、隣接するカラムが互いに連結してより大きく複雑な形状の気孔を形成していた。

得られた前駆体膜には、どの溶液を用いた場合も気相面側に気孔のない緻密な表面層が形成されていた。また、開気孔と開気孔の間の気孔壁にはサブミクロンオーダーの閉気孔が形成されていた。例として図 2 に Zr/Ca = 80/20 の溶液から得られた前駆体膜の拡大写真を示す。

ベンゼンを飽和させたホルムアミド上における基本的な膜の形成プロセスは、純粋なホルムアミド上における膜の形成プロセスと同様であると考えられる。しかし、ベンゼンを飽和させたホルムアミド上に Zr-Ca 混合アルコキシド溶液を滴下した場合、膜中の溶媒ベンゼンは、表面からのみに揮発し、ホルムアミド中には溶出しない。このため、硬化過程の膜中には、純粋なホルムアミド上における成膜時のようにホルムアミドとの界面側に高濃度のアルコキシド層が形成されず、膜中へのホルムアミドの侵入が阻害されない。このため、どの溶液を用いた場合も膜内へのホルムアミドの侵入量が増加し形成される開気孔の体積が増加したと考えられる。また、膜中へのホルムアミドの侵入量は純粋なホルムアミド上における膜形成プロセスと同様にホルムアミドとの親和性の高い Ca アルコキシドの増加に伴って増加するため、前駆体膜の開気孔構造は Ca アルコキシド量の増加に伴って、セル状気孔、枝分かれのないカラム状気孔、カラム状気孔の連結構造へと変化したと考えられる。

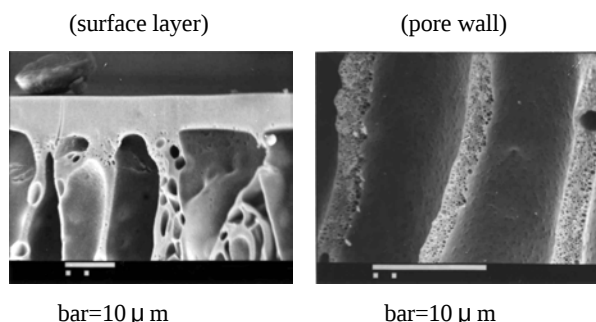


Fig.2 Scanning electron micrographs of porous zirconia film precursor cross section prepared on benzene saturated formamide. (Zr/Ca ratio = 80/20)

3.2 多孔質ジルコニア膜前駆体の熱処理

得られた非対称構造の多孔質ジルコニア膜前駆体は、500 で1時間熱処理することにより多孔質ジルコニア膜へと変化した。図3に例として Zr/Ca = 80/20 の溶液から得られた多孔質ジルコニア膜の SEM 写真を示す。これらの写真が示すように前駆体膜の膜構造は損なわれることなく焼成することが可能であった。

前節で述べたように、ホルムアミド上に Zr-Ca 混合アルコキシド溶液を滴下して気孔を自己形成させる膜形成プロセスにより、緻密な表面層と、その緻密な表面層と反対側の表面に開口した開気孔が表面から膜内部に垂直にのびる構造を有する非対称構造の前駆体膜を得ることができた。それらの前駆体膜の開気孔は、膜の硬化過程における膜内へのホルムアミドの侵入量が増加すると球状からセル状、カラム状へと変化した。膜内へのホルムアミドの侵入量は「ホルムアミド中のベンゼン量」或いは「Zr-Ca 混合アルコキシド溶液中の Ca アルコキシド量」が増加すると増加するため、本膜形成プロセスにおいては、これら2つの因子を制御することにより、前駆体膜構造を制御し、最終的に得られる多孔質ジルコニア膜の構造も制御することが可能であった。

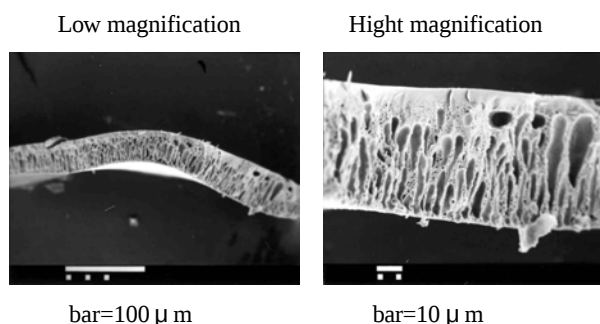


Fig.3 Scanning electron micrographs of porous zirconia film cross section prepared on benzene saturated formamide. (Zr/Ca ratio = 80/20)

4. まとめ

セラミックス材料への気孔の導入は、気孔由来の特性を材料に付与し、その微構造を変化させ材料本来の特性にも影響を与えるため、新たな特性探索を必要とする材料開発の分野において重要な技術である。

本研究では、Zr-Ca 混合アルコキシドのベンゼン溶液をホルムアミド上に滴下し、その硬化過程で気孔を自己形成させるプロセスにより多孔質ジルコニア膜の合成を試み、次の結論を得た。

- (1) 本プロセスにより得られる多孔質ジルコニア膜前駆体は非対称構造であった。その膜前駆体は、次のような構造的長を有していた。即ち、緻密な表面層を持ち、その緻密な表面層と反対側の表面に開口した開気孔が表面から膜内部に垂直にのびていた。また、開気孔間の気孔壁内にはサブミクロンオーダーの開気孔が形成されていた。
- (2) 前駆体膜の開気孔は、膜の硬化過程における膜内へのホルムアミドの侵入量の増加に伴って球状、セル状、カラム状へと変化した。膜内へのホルムアミドの侵入量は、「ホルムアミド中のベンゼン量」或いは「Zr-Ca 混合アルコキシド溶液中の Ca アルコキシド量」が増加すると増加するため、これらの2つの因子を制御することによって前駆体膜の気孔構造を制御することが可能であった。
- (3) 多孔質ジルコニア膜前駆体は、その膜構造を損なうことなく 500 の熱処理により多孔質ジルコニア膜へと変化した。

参考文献

- 1) Dhara, S., Pradhan, M., Ghosh, D., Bhargava, P., *Advances in Applied Ceramics*, Vol.104, pp9-21 (2005).
- 2) Pereira, M. M., Jones, J. R., Hench, L. L., *Advances in Applied Ceramics*, Vol.104, pp35-42 (2005).
- 3) Otoishi, S., Tange, Y., Matsuda, H., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol.108, pp487-491(2000).
- 4) Miyagawa, N., Shinohara, N., *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 107, pp.673-677(1999).
- 5) Yoo, J. S., *Catalysis Today*, Vol.41, pp.409-432 (1998).
- 6) Layrolle, P., Ito, A., Tateishi, T., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 81, pp1421-1428(1998).
- 7) Bickmore, C. R., Laine, R. M., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.79, pp.2865-2877(1998).
- 8) Vaudry, F., Khodabandeh, S., Davis, M. E., *Chem. Mater.*, Vol.8, pp.1451-1464(1996).

- 9) Ohya, H., Nakajima, H., Togami, N., Aihara, M., Negishi, Y., *J. Membrane Sci.*, Vol.97, pp.91-98(1994).
- 10) Liang, R., Kuwabara, M., *J. Ceram. Soc. Japan* (*Seramikkusu Ronbunshi*), Vol.97, pp.645-648(1989).
- 11) Uragami, T., Ohsumi, Y., Sugihara, M., *Polymer*, Vol.23, pp.488-491(1982).