

# 多孔質ガラスの利用—分離膜の作製—

(株)豊田中央研究所 坂田 二郎

## Utilization of porous glass for gas separation membranes

Jiro Sakata

Toyota Central Res. & Develop. Labs., Inc.

### 1. はじめに

分離膜には、逆浸透膜、限外濾過膜、イオン交換膜、気体分離膜などがあり、各種の分野に用いられている。逆浸透膜は、海水の脱塩を行う膜で、孔径が10Å以下のものが用いられる。限外濾過膜は、孔の大きさにより、孔径以下の物を透過させそれ以上の物を排除し物質分離を行う膜で、タンパク質分離、人工透析などに用いられる。気体分離膜には、酸素分離、水素分離などの用途があるが、この内多孔質膜を用いるものに水素分離がある。これは孔径が気体の平均自由行程より小さいときは、気体の透過速度がその分子量に反比例すると言うクヌーセン流れと呼ばれる現象を利用した分離膜である。

これら分離膜の多くは有機ポリマー製であるが、高炉ガス、水製ガスからの水素分離といった高温での使用が望まれる水素分離の分野では多孔質ガラスが有望視され、国のプロジェクトにも取り上げられ盛んに研究された。また多孔質ガラスが孔径を任意に制御可能であるという特徴を生かして、限外濾過膜や逆浸透膜への応用も検討されている。

多孔質ガラスはスピノーダル分解と言われる分相現象を利用して作製される例が多い。スピノーダル分解は古典的核生成とは異なり、マイナー相

の位置と大きさに規則性があること、マイナー相は互いに絡み合い構造をしていることと言った特徴がある<sup>2)</sup>。このようなガラスには色々な種類が知られているが、その一つに特定組成範囲の硼硅酸ナトリウムガラスがある。これを高温で熱処理すると分相し、シリカが骨格、硼酸ナトリウムがマイナー相となる。硼酸ナトリウムは酸に可溶なため、酸抽出するとその除去された跡が孔となり、シリカ成分からなる多孔質ガラスが得られる。この現象自体は古くから知られ、バイコールガラス®として石英代替品として応用されている。その他、多孔質材としての利用には、分離膜のほか、カラム担体、吸着材、酵素固定担体、解媒担体への応用がある。

孔径が自由に制御できることが多孔質ガラスの最大の特徴であるので、ここでは、硼硅酸ナトリウムガラスの孔径制御の方法を述べると共に、それを従来余り検討されてこなかった、水素分離膜以外の気体分離膜に応用した結果を述べる。

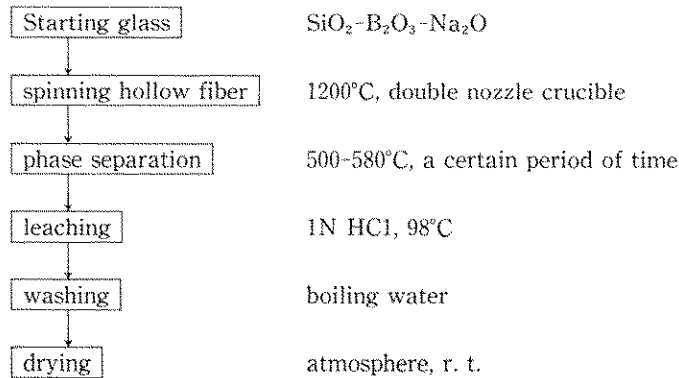
### 2. 多孔質ガラスの孔径制御と表面層除去

用いた硼硅酸ナトリウムガラスの組成をTable 1に示した。フローチャートに示したように、このガラスを二重ノズルの坩堝を用いた中空糸状に成形後、種々の処理を行い多孔質化した。温

Table 1 Compositions of starting glass.

| composition | concentration (wt %) of |                               |                   |
|-------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------|
|             | SiO <sub>2</sub>        | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O |
| A           | 62.5                    | 32.5                          | 5                 |
| B           | 65                      | 30                            | 5                 |

## Flowchart



度 500, 580°C で, 組成 A の原料ガラスを所定時間分相処理し作製した多孔質ガラスの SEM 像を Fig.1 に示した, また, Fig.2 には, 組成 B の原料ガラスより作製した多孔質ガラスの細孔分布を窒素吸着法で求めた結果を示した, これらより明らかかなように, 分相時間が長いほど, 分相温度が高いほど, 孔径が大きくなる, また, SiO<sub>2</sub> 濃度が低いほど短時間で孔が成長する, Fig.3 には, 分相時間と孔径の関係を示した, なおここで, 組成 A については, SEM 観察により得られた孔の短径の 1/2 の値を, B については, 窒素吸着法により得られた細孔半径の値を示した, このように, 孔径は分相時間の 1/3 乗に比例しており, 処理時間を制御するだけで, 孔径を決定できることがわかる<sup>3)</sup>, 以上のことより明らかかなように, 多孔質ガラスの孔径は, ガラス組成, 熱処理時間, 温度を変えることによって数 Å—数千 Å の範囲に自由に制御できる,

原料ガラスの段階で中空糸状に成形した後多孔質化処理をすれば, 所望の孔径を有する中空糸状多孔質ガラスが得られると予想される, しかし実際には, 中空糸外表面に孔の観察されない緻密な

層が形成される, その表面層の様子を Fig.4 に示した, 内部では, 成長した孔が観察されるにもかかわらず, 表面では孔が全く観察できず, 極端な場合その厚みは 1 μm 以上にもなる, これは, 成形時, 熱処理時及び保存時に硼素成分の揮発, 析出が起こるため, 表面部分の組成がシリカリッチに変化し, 分相し難くなるのが原因である,

例えば限外濾過膜等への応用を考えた場合, 表面の孔径が重要であるため, 多孔質ガラスの特徴である孔径を制御した膜が実現できないことになる, 分相時に硼酸成分の供給を試みたり, フッ化水素酸や水酸化ナトリウムを用いた湿式法による表面層除去を試みたが, 硼酸成分の供給の場合は中空糸の付着による破損が起き, またエッチングの場合には内部の浸食の方が速く表面層のみの除去は不可能であった, そこで, 乾式法として CF<sub>4</sub> ガスによるプラズマエッチングを試みた<sup>4)</sup>, その結果を Fig.5 に示した, プラズマエッチングを行ったガラスでは中空糸表面にも孔が観察され, 表面層が除去できていることがわかる, エッチングは酸抽出前後のどちらでも可能であるが, 抽出後だと必要以上にエッチングを行うと表面が荒れる

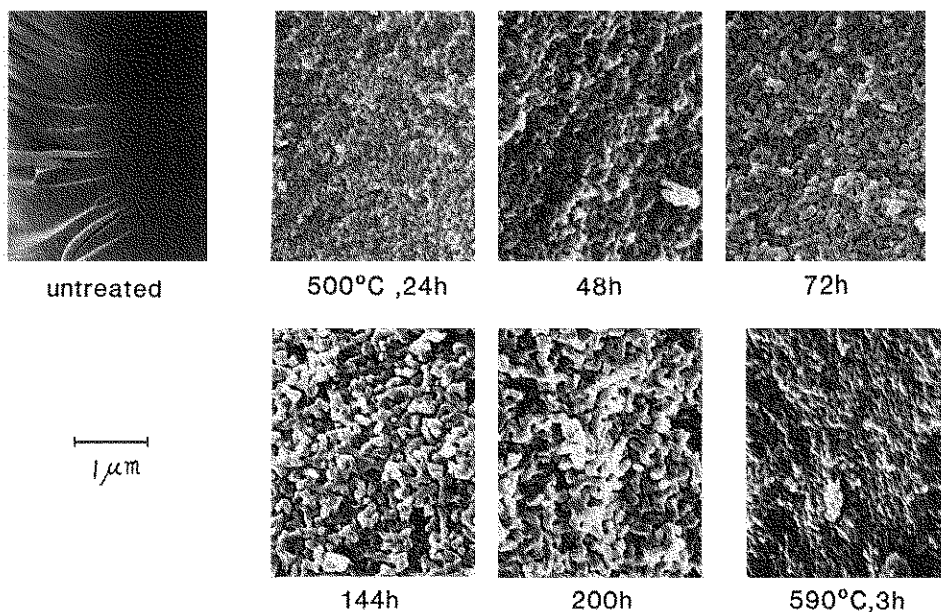


Fig.1. Effects of heat treatment conditions on pore radii in porous glass prepared from the composition A glass under various phase separation conditions.

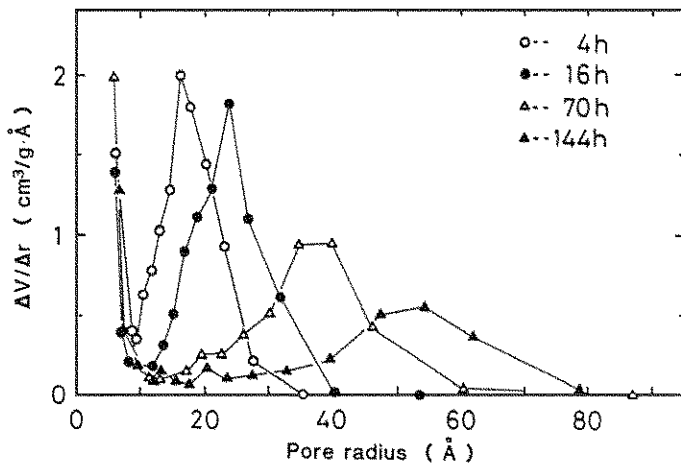


Fig.2. Pore distributions measured by the  $N_2$  adsorption method in porous glass prepared from the composition B glass (temperature was  $500^\circ C$ ).

ので、注意が必要である。このように表面層を除去できたことによって、真の意味で中空糸状多孔質ガラスの孔径制御が可能となったといえよう。

### 3. 除湿膜への応用<sup>5)</sup>

通常多孔質膜による気体分離は、透過速度が気体の分子量の平方根に反比例するという現象を利

用して行われるため、大気からの水蒸気分離といった分子量の差の小さな系には利用できない。ところが、多孔質ガラスの孔径が小さくなると、高い水蒸気選択透過性を示すことを見いだした。

表面層を有するガラス中空糸でも酸抽出が可能

であり、また中空糸内部にたまった水がガラス壁を透過し蒸発する、従って当然気体の透過も期待されるが、実際には、気体はほとんど透過しない。この現象を利用すると除湿膜への応用が可能となる。

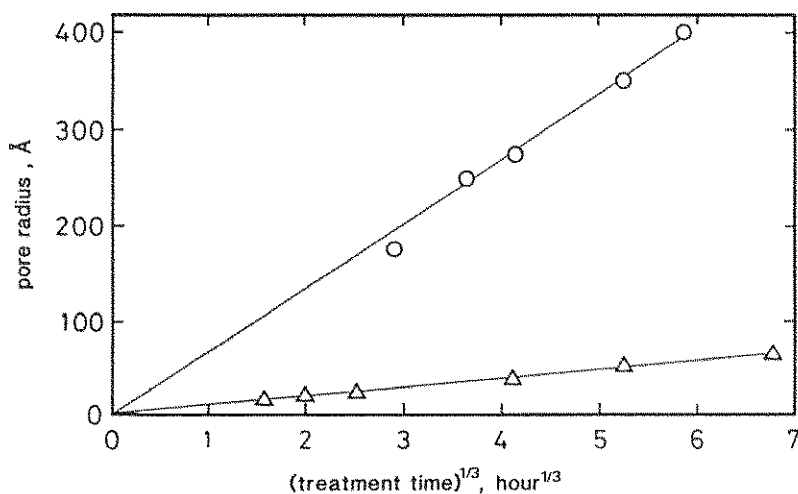


Fig.3. Relationship between pore radii and phase separation time (temperature was 500 °C): (○)composition A ; (△)composition B.

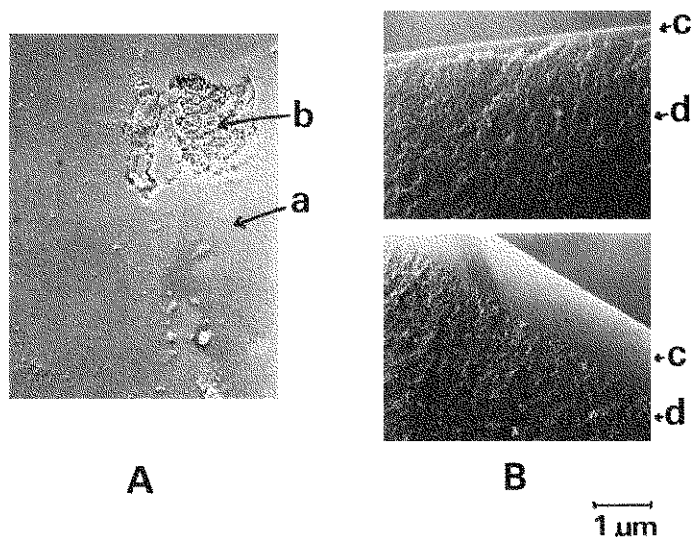


Fig.4. SEM pictures of surface layers in which pores hardly developed : A)a picture of the surface, B) pictures of the cross-section : a) surface, b)inner region, c)surface layer, d) porous glass.

表面層を除去した孔径の異なる中空糸の水蒸気及び酸素透過特性の測定結果を Table 2 に示した。孔径の大きなものは、水蒸気/酸素の透過速度比( $R_{H_2O}/R_{O_2}$ )がクヌーセン流れから予想される値 1.3 とほぼ同じく小さいが、孔径が大きくなるにしたがって大きくなり、孔径が 6 Å のものでは 10 万倍というきわめて大きな値となる。通常分離性が高いといわれる均質な高分子膜(無孔膜)でも、透過速度比は千以下であるのに比べ、この膜は際だって高い値を示している。また、孔径が 12 Å のものでは、測定に用いた空気中の湿度が変わると二桁も  $R_{H_2O}/R_{O_2}$  が変化している。その時の  $R_{H_2O}$  の変化は二倍程度と小さいことから、 $R_{H_2O}/R_{O_2}$  の変化は  $R_{O_2}$  の変化に依存していると考え

えられる。そこで、孔径の異なる中空糸について、試料ガスの相対湿度を変化させ  $R_{O_2}$  の相対湿度依存性を測定した。その結果を Fig.6 に示した。いずれの中空糸とも、ある湿度のところで急激に  $R_{O_2}$  の減少がみられた。また、孔径の大きな物ほど高い湿度で減少することがわかった。この現象は (1) 式で表される毛管凝縮により起こると予想される。

$$P/P_s = \exp(-2\gamma \cdot M \cdot \cos \theta / r_k \cdot \rho \cdot R \cdot T) \quad (1)$$
  
 $P/P_s$ : relative humidity,  $\gamma$ : surface tension,  $M$ : molecular weight,  $\theta$ : contact angle,  
 $r_k$ : Kelvin radius,  $\rho$ : density,  $R$ : gas constant,  $T$ : absolute temperature.  
これを確かめるため、Fig.6 より  $R_{O_2}$  が急激に減少

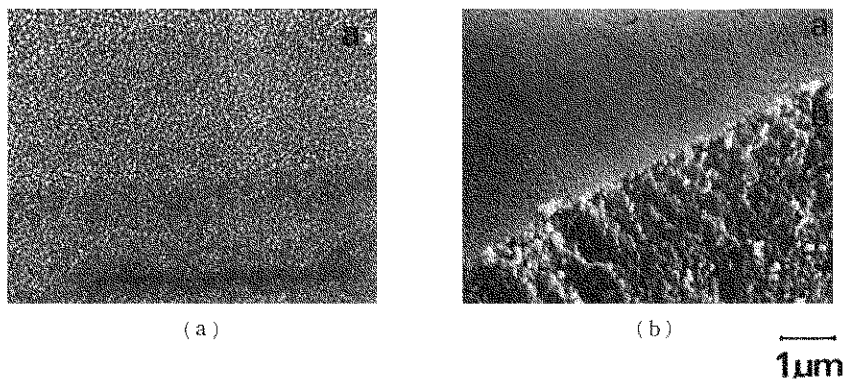


Fig.5. SEM pictures of the surface of porous glass treated by plasma etching:  
a) surface, b) cross-section.

Table.2. Relationships between gas permeability and pore sizes.

| $r, \text{\AA}$ | RH, % | $R_{H_2O} \times 10^6$<br>g/cm <sup>2</sup> ·s·cmHg | $R_{H_2O}/R_{O_2}^{b)}$ |
|-----------------|-------|-----------------------------------------------------|-------------------------|
| 63              | 58    | 9.9                                                 | 1.2                     |
| 53              | ↑     | 5.8                                                 | ↑                       |
| 37              | ↑     | 5.5                                                 | 1.9                     |
| 24              | 61    | 4.8                                                 | ↑                       |
| 20              | ↑     | 3.8                                                 | 2.4                     |
| 16              | ↑     | 2.0                                                 | 3.5                     |
| 12              | 59    | 1.6                                                 | 12                      |
| ↑               | 80    | 2.9                                                 | $1.8 \times 10^3$       |
| 6-12            | 28    | 25                                                  | $1.1 \times 10^5$       |
| ↑               | 72    | 30                                                  | ↑                       |

a) determined by the  $N_2$  adsorption method  
b) in gas phase

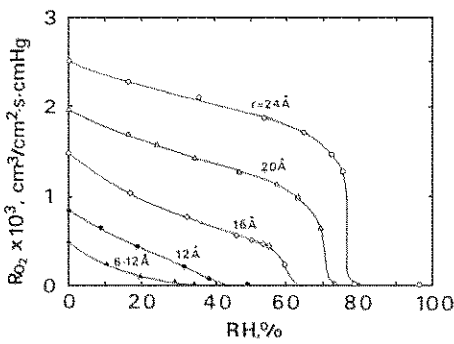


Fig.6. Effects of relative humidity (RH) on oxygen permeation rates( $R_{O_2}$ ).

し始める湿度を求め、その値と孔径の関係を Fig. 7 にプロットした。これらの点は、(1)式から求まる直線上に分布しており、この膜では毛管凝縮が起きていることが明らかとなった。即ち、孔径が小さな膜で極めて高い水蒸気の選択透過性が発現するのは、比較的低湿度まで毛管凝縮が起こるため液膜が形成され、凝縮した水がバリアーとなるため他の気体は透過できないが水蒸気は水のチャンネルを通して透過することによる。

この膜により、実際に除湿が可能となる。膜面積  $50 \text{ cm}^2$  のモジュールを作製し、中空系外部を真空に、内部に相対湿度 (RH) 60% の空気を通し、出口での湿度を測定した結果を Fig. 8 に示した。孔径の小さな膜ほど低湿度まで除湿できている。また、これらのものは、分離性が高く水蒸気以外のガスを透過しないことからポンプの負荷の点でも優れているといえる。特に孔径  $6\text{--}12 \text{ \AA}$  の表面層を有する膜では、空気を 4% まで乾燥できることがわかった。これは、活性な層である  $6 \text{ \AA}$  と孔径の小さな層が  $1000 \text{ \AA}$  程度ときわめて薄い層のため、透過速度を大きくできたことによると考えられる。

除湿機構を逆の見方をすると、加湿もできることになり、湿度センサーと組み合わせれば恒湿槽が

可能となる<sup>9)</sup>。実際に Fig. 9 に示した装置を組み、恒湿機能の確認を行った。除湿モードにすることにより、15% 以下まで連続的に乾燥でき、また、加湿モードにすることにより、無給水で 90% 以上に加湿することができた (Fig. 10)。恒湿機能の測定結果を Fig. 11 に示した。湿度センサにより流路、ポンプの稼働を制御することにより無給水で広い範囲に湿度を一定に保つことができた。

除湿膜は毛管凝縮現象を利用しているため、水に限らず有機溶剤等の凝縮性ガスの分離もできる。悪臭除去を念頭において、Table 3 に示した疎水性、酸性、塩基性のタイプの異なる有機ガスについて、透過特性を測定した。程度の差はあるものの、いずれのガスも選択的に除去できることが明らかとなった。塩基性ガスであるアミンで透過速度が低いのは、多孔質ガラス表面のシラノール基が酸性であるため塩基性ガスとの親和力が強すぎることが原因と考えられる。

以上述べたように、孔径制御技術、特に、表面層を積極的に利用することにより、極めて高い水蒸気選択透過性を有する多孔質ガラス膜が作製でき、除湿器、恒湿槽への応用が可能となった。ここでは、悪臭除去もできるとの話をしたが、多孔質ガラスを用いたデシケーター内に赤いバラの花を入れドライフラワーを作ったことがある。ほとんど色あせずに実にきれいなドライフラワーがで

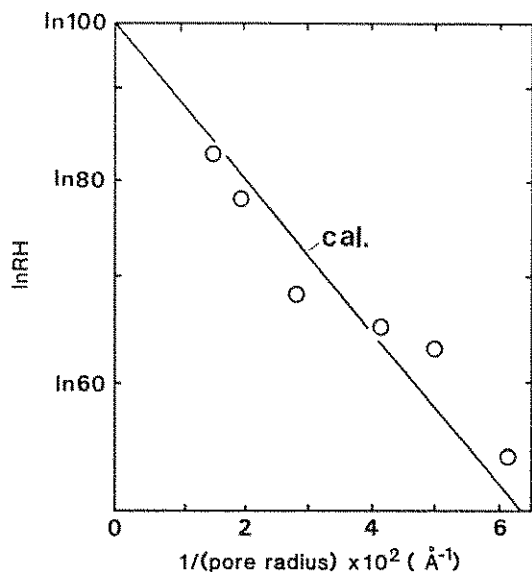


Fig. 7. Relationship between pore radii and minimum relative humidity where  $\text{O}_2$  permeation rates drastically decreased.

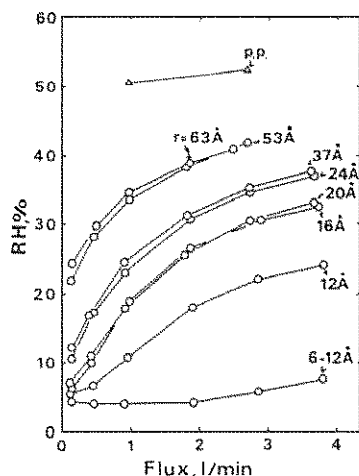


Fig. 8. Capacity of dehumidifying of porous hollow fiber glass with different pore radii.

きたのみならず、得られた水からは濃縮されたバラの芳醇な香りがした。

#### 4. 酸素分離膜への応用

気体分離膜は、省資源、省エネルギーの観点から注目を集め、酸素分離膜、水素分離膜が一部実用化されている。酸素分離膜は、慢性呼吸不全患者の在宅酸素療法、燃焼用の酸素富化や、食品保

存、防爆用の窒素富化に用いられているが、分離性、透過性改善の要望が強い、このためには、膜素材の選択と共に、薄膜化が必要である。通常薄膜化の方法として、ポリマー溶液を水面上に展開し、それを多孔質支持膜上にすくい取るという手法がとられている。この手法では、膜形状は平膜型に限定される。充填密度を上げモジュールを小型化するために、現在主流である平膜型から中空

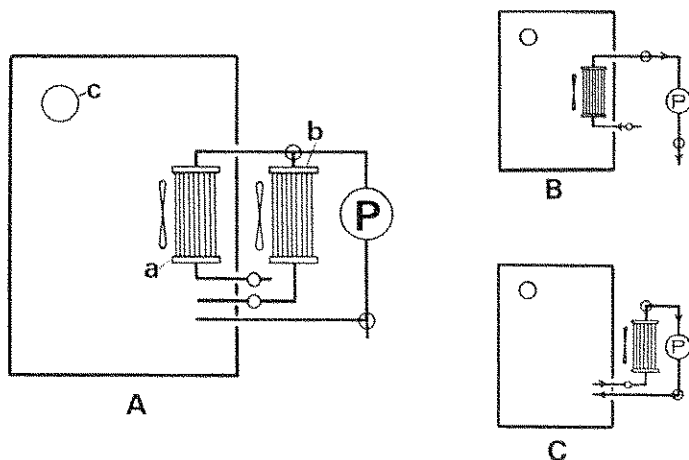


Fig.9 A schematic diagram of an apparatus keeping at constant humidity : a) a module for dehumidifying, b) a module for humidifying, c) a humidity sensor; A) an apparatus, B) an operation mode for dehumidifying, C) an operation mode for humidifying.

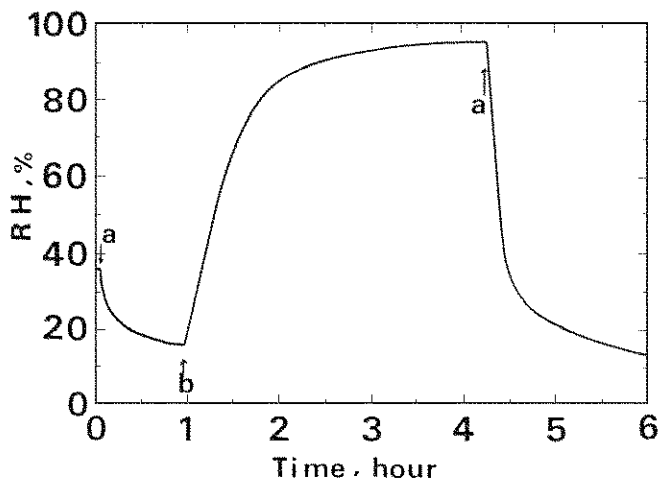


Fig.10 Variation of humidity (operation as (a) a dehumidifier and (b) a humidifier).

糸型への移行が検討されている。しかしながら、中空糸状膜の透過性は、作製法上の違いから膜厚を薄くできず、平膜型のそれに比べ低いのが現状であり、その向上が望まれている<sup>7)</sup>。

プラズマ重合にはピンホールフリーの薄膜が作製できるという特徴があり、高透過性の分離膜が期待できる。また、気相成膜法であることから中空糸分離膜が作製可能である。筆者らは、多孔質支持膜上にプラズマ重合膜を形成するという手法で複合膜を作製し、気体分離膜への応用を試みてきた<sup>8)</sup>。ここでは高透過性発現に必要な多孔質ガラス中空糸を作製し、実際に小型の酸素富化器を試作した結果を述べる。

プラズマ重合膜が分離膜の性能を決定する大き

な要因であるが、多孔質支持膜によっても透過特性が大きく影響されることが明らかとなっている。

多孔質支持膜の孔を塞ぐのには、孔半径の5倍の膜厚のプラズマ重合膜が最低必要である。また、気体透過に有効に働く面積は、膜全体ではなく、多孔質支持膜の表面多孔度に依存する<sup>9)</sup>。従って、高透過性発現のための多孔質支持膜に要求される条件は、①孔が小さい、②表面多孔度が大きい、である。

①、②の条件を満足する多孔質支持膜として、多孔度は同じで、表面層を除去した孔径の異なる中空糸状多孔質ガラスを作製した。Fig.12に示した装置を用い、ヘキサメルジシロキサンをプラズ

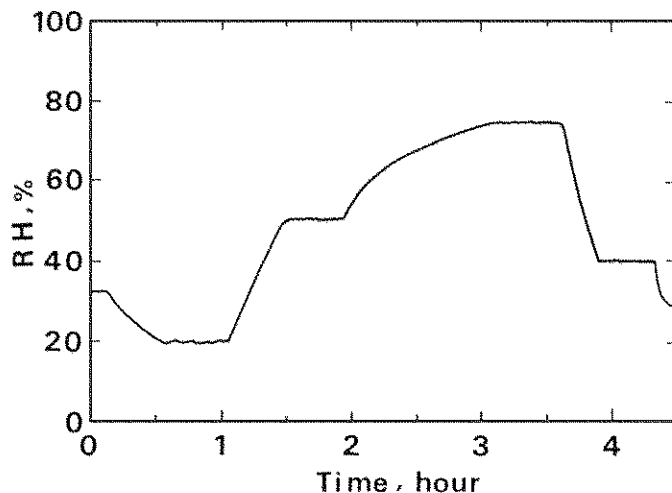


Fig.11 Variation of humidity (operation as an apparatus keeping at constant humidity).

Table.3. Permeability of organic gasses.

| Gas          | Conc.<br>ppm | RH<br>% | $R_c \times 10^8$<br>mol/cm <sup>2</sup> ·s·cmHg | $R_{H_2O} \times 10^8$<br>mol/cm <sup>2</sup> ·s·cmHg |
|--------------|--------------|---------|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| acetic acid  | 1700<br>↑    | 0       | 28                                               | —                                                     |
|              |              | 65      | 22                                               | 13                                                    |
| toluene      | 1080<br>↑    | 0       | 7.4                                              | —                                                     |
|              |              | 60      | 6.0                                              | 21                                                    |
| propyl-amine | 1500         | 69      | 1.2                                              | 3.5                                                   |
| —            | —            | 65      | —                                                | 35                                                    |

$RO_2 \approx 10^{-11}$



マ重合膜を中空糸状多孔質ガラス上に形成し、複合膜を作製した。Fig.13には、この複合膜断面のSEM像を示した。この多孔質ガラスはSEM写真をとるため、孔径の大きなガラスを用いているが、プラズマ重合膜により孔が塞がっている様子がわかる。孔半径44Å, 300Åの多孔質ガラス中空糸を用いて作製した複合膜の気体透過特性をFig.14に示した。酸素透過速度( $R_{O_2}$ )は、孔径に反比例し、孔半径が44Åと小さい多孔質ガラスを用いるこ

とにより、酸素透過速度を大幅に向上させることができた<sup>10)</sup>。この膜は既存の平膜型酸素分離膜と同程度の透過特性を有していた。この中空糸状酸素分離膜を用い、膜面積約0.5 m<sup>2</sup>の小型軽量な酸素富化器を作製し、装置性能、耐久性を評価した<sup>11)</sup>。このモジュールは、約320 ccの内容積であり、装置は、重量が約10 kg、大きさが25×34×28 cmと、従来の小型冷蔵庫並の酸素富化器に比べ小型化できた。Fig.15に装置の概略図及び外観の

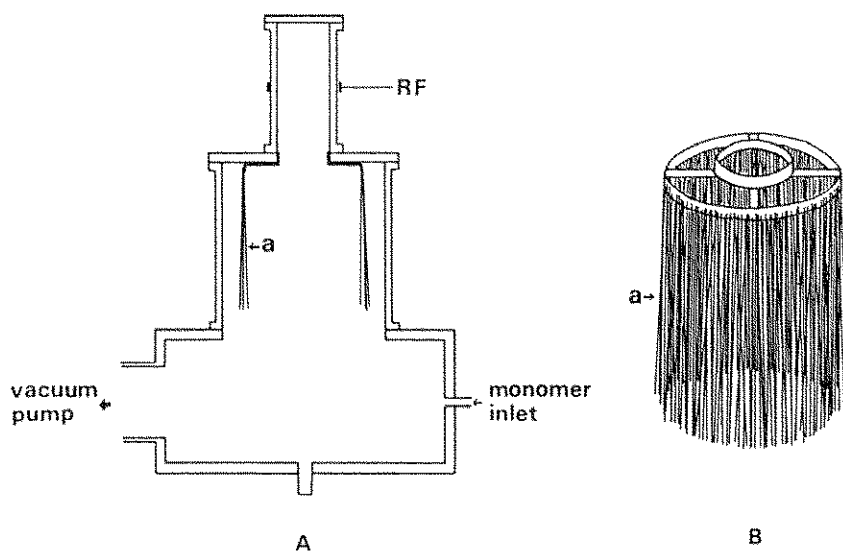


Fig.12 Schematic diagrams of (A) an apparatus for plasma polymerization and (B) hollow fiber glass set on a frame: a)hollow fiber glass.

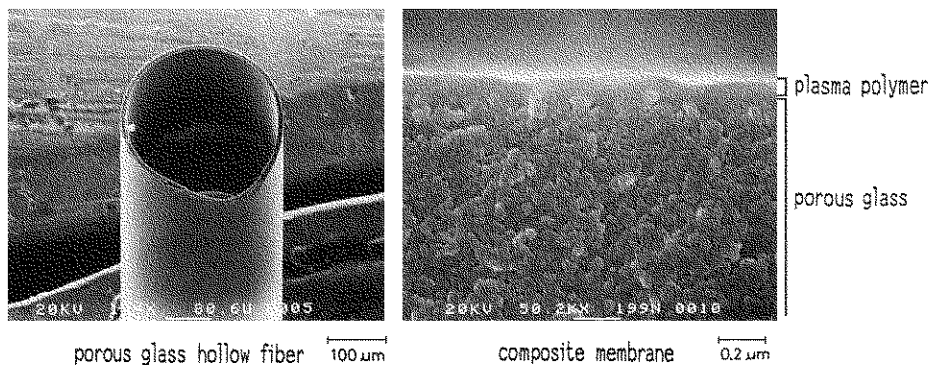


Fig.13 SEM pictures of composite membranes comprised of porous hollow fiber glass and plasma polymerized membranes.

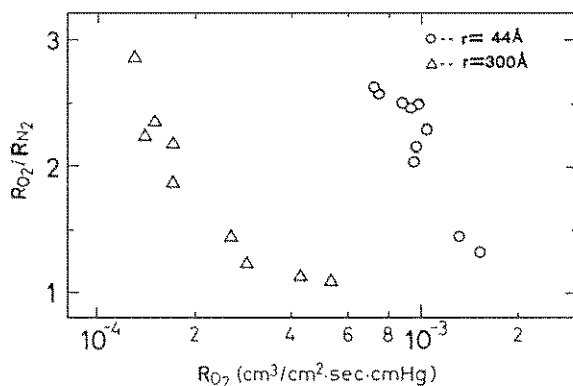
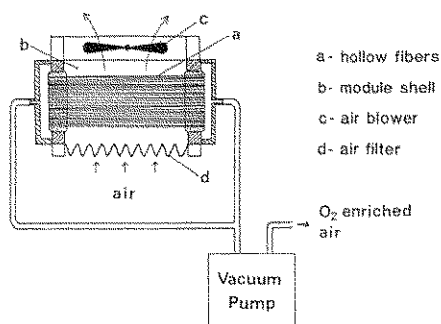


Fig.14 Gas permeability of composite membranes prepared from porous hollow fiber glass with different pore sizes.



A

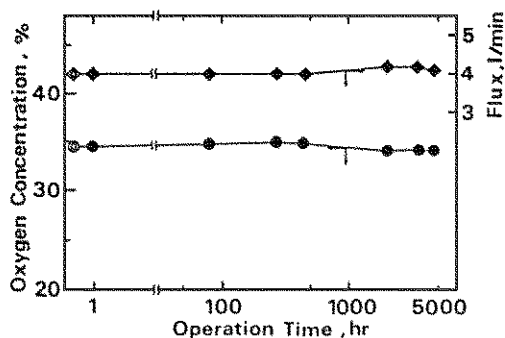


Fig.16 Durability of the oxygen enricher.



B

C

Fig.15 A schematic diagram of (A) an oxygen enricher and pictures of (B) a module and (C) the oxygen enricher.

写真を示した。この装置の性能を Table 4 に示した。医療用酸素富化器として使用できること、5000 時間以上連続運転しても性能劣化はなく、耐久性に優れることが明かとなった (Fig.16)。

このように、表面多孔度が大きく、かつ孔径の小さな中空糸を用いることによりプラズマ重合の特長を十分に引き出すことができ、高い透過速度を有する中空糸状酸素分離膜が作製できた。

## 5. 問題点

以上述べてきたように多孔質ガラスを用いることにより、性能的にはかなり高い分離膜が作製できたと自負している。但し、実用化を図るためには、ガラスの最大の欠点である脆さ、割れ易さの問題をクリアーしなければならない。ここでは詳

Table 4 Initial efficiency of oxygen enricher<sup>a)</sup>

| Pressure of<br>permeated gas, Torr | Flux,<br>l/min    | Oxygen concentration,<br>% | $R_{O_2}^{b)}$<br>$\times 10^{-4}$ | $R_{O_2}/R_{N_2}$ |
|------------------------------------|-------------------|----------------------------|------------------------------------|-------------------|
| 230 <sup>c)</sup>                  | 4.0               | 34.3                       | 6.0                                | 2.8 <sub>5</sub>  |
| 160 <sup>d)</sup>                  | 4.4               | 36.5                       |                                    |                   |
| 0 <sup>e)</sup>                    | 6.8 <sup>e)</sup> | 43 <sup>e)</sup>           |                                    |                   |

a) feed gas is atmospheric air.

b) in  $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$

c) UIVAC DA-15D was used as the vacuum pump.

d) IWAKI 450D-A was used as the vacuum pump.

e) theoretical values calculated from the values of  $R_{O_2}$  and  $R_{O_2}/R_{N_2}$ .

しく述べなかったが、例えば熱処理によって、その強度は大幅に上がる。また、中空糸一本一本では100気圧の耐圧性があることも確認している。しかしながら、多孔質ガラスが水分によって伸縮することもあるか、希ではあるが割れる場合があり、特に医療分野への応用を考えると信頼性の面でポリマーにかなわず、上記問題点を最終的にクリアできなかった。絶対に割れないと保証できる多孔質ガラスが開発される日を夢みて、暫し冬眠を決め込むことにする。

#### 参考文献

- 1) 高橋彰, 木村尚史, 丹沢宏共編, 化学増刊 69 “高分子の構造と分離機能”, 化学同人 1976; 仲川勤監修, “酸素分離および富化技術を中心としたガス分離技術および膜の産業利用”, フジ・テクノシステム 1983.
- 2) U. S. Patent, 2,215,039; 近藤連一, “多孔材料”, 技報堂 1973.
- 3) Y. Morita, D. H. Warrington, and R. W. Douglas, Phys. Chem. Glass, 8, 19(1967).
- 4) 特開昭 59-45946.
- 5) 坂田二郎, 山本豊, 吉川真理, 第50回日本化学会年次大会; 特開昭 60-99328.
- 6) 特公平 1-24981
- 7) R. W. Baker and I Blume, CHEMTECH, 16, 233(1986).
- 8) M. Yamamoto, J. Sakata, and M. Hirai, J. Appl. Polym. Sci., 29, 2981(1984); J. Sakata, M. Yamamoto, and M. Hirai, J.

Appl. Polym. Sci., 31, 1999(1986); 坂田二郎, 山本豊, 平井正名, 高分子論文集, 45, 499 and 527(1988).

9) 坂田二郎, 膜, 13, 45(1988).

10) J. Sakata, M. Hirai, and M. Yamamoto, J. Appl. Polym. Sci., 34, 2701(1987).

11) J. Sakata and M. Yamamoto, J. Appl. Polym. Sci. : Appl. Polym. Symp., 42, 339(1988).

#### 〔筆者紹介〕



坂田 二郎(さかた じろう)

昭和53年 名古屋大学理学部化学  
科修士課程修了  
同 年 株式会社豊田中央研究  
所入社, 現在に至る, 工  
学博士

#### Abstract

Porous hollow fiber glass prepared from sodium-borosilicate glass was utilized for gas separation membranes. Pore radii could be controlled by changing heat treatment conditions in the range of 6 Å to thousands Å. However, a surface layer in which pores hardly developed was formed, because of decrease of  $B_2O_3$  concentration in the layer during spinning, phase separation treatment, and storage processes. The layer could be removed by plasma etching, thus hollow fibers whose pores in the surface were the same size as those of inner

region. Porous hollow fiber could be used for dehumidifying. Porous hollow fibers with small pores, 6 Å in a pore radius, possessed extremely high permeability ratio between H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub>, larger than 100000. An apparatus keeping at constant humidity was constructed with the porous membranes. Relative humidity in a box of the apparatus could be controlled in a certain percentage. Plasma polymerized membranes of an organosilicic compound were deposited on the porous hollow fiber glass. The fiber had a high oxygen permeation rate and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> permeation ratio. A compact oxygen enricher with membrane area of 0.5 m<sup>2</sup> was constructed. Durability of the enricher was found to be longer than 5000 hours. The enricher could be used for medical treatments.