

②有機無機ハイブリッド法による配向膜の作製

*(独)産業技術総合研究所, **神戸大学, ***兵庫県立大学

山下 勝*, 赤井智子*, 蔵岡孝治**, 矢澤哲夫***

Fabrication of film having aligned pores
by organic-inorganic hybridization

Masaru Yamashita*, Tomoko Akai*, Koji Kuraoka**, Tetsuo Yazawa***

*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),

Kobe University, *University of Hyogo

1. はじめに

気孔が膜面に垂直方向に開いたガス透過膜は、同じ膜厚でも透過距離が短くなるため透過速度が大きくなり、また横方向の気孔がないことで同じ透過速度でも強度の低下が抑えられる。ガス透過膜の用途として触媒やガス分離膜への応用を考えると 500℃ 以上の耐熱性が望まれる。このため種々の手法でセラミックスの気孔配向膜の作製が試みられてきた。共晶分解法¹⁾、一方向凍結乾燥法²⁾などが報告されている。これらの膜では 4 nm~数十 μm の細孔が開いており、触媒担体などへの応用が検討されている。シリカ質のメソポアを有する膜では、界面活性剤のミセルをテンプレートとして用いる方法³⁾が開発されて以来、その孔を膜面に垂直な方向にそろえようとする研究が続けられている⁴⁾。ガス分離膜として使用するためにはさらに小さな細孔径 1 nm 以下のマイクロポアが必要であり、これを形成する方法として、本研究

では有機無機ハイブリッド手法を用いてシリカ質の膜中に有機分子を導入して配向させたのちこれを除去することを試みた。まず有機分子とシロキサン化合物からなる有機無機ハイブリッド体をゾルゲル法を用いて作製し、ゾルの段階で電場配向法、磁場配向法、溶媒揮発法を用いて有機分子を配向させた。電場配向を試みるために有機分子として極性基をもつ液晶分子を用いた。本稿では有機分子を膜面と垂直方向に高配向させる試みを中心に述べる。

2. 分子の配向率の測定

有機分子の配向率は以下に述べる傾斜偏光 IR 法を用いて測定した。極性基として末端にシアノ基を有する棒状の液晶分子を用い、シアノ基の赤外吸収スペクトルを測定した。測定試料としてはシリコン基板又はシリカ基板上にディップコーティングした膜を用いた。棒状の分子が基板面に垂直配向している場合には、図 1 (b)の左のように垂直方向から見ると面内での異方性がなく、偏光での吸収率の差はみられない。このとき試料面を傾けると(b)の右のように棒状分子を斜めからみることになり、異方性

〒563-8577 大阪府池田市緑丘1丁目8-31

TEL 072-751-9648

FAX 072-751-9627

E-mail: m-yamashita@aist.go.jp

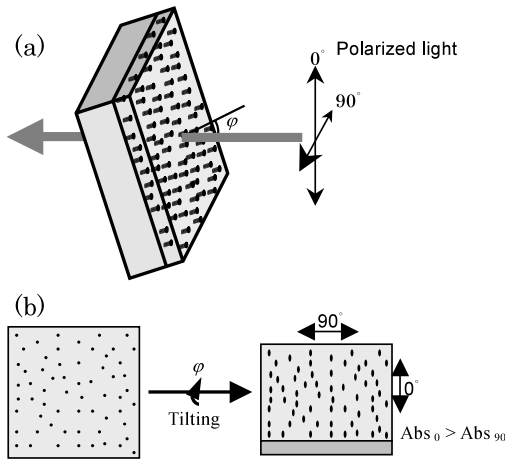


図1 傾斜偏光 IR 法の原理

向ベクトルと直角方向の偏光での吸光度は $(1 - \langle \cos^2 \theta \rangle) / 2$ に比例する。配向が完全にランダムな場合は $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ であるので、偏光方向による吸光度の差は現れない。配向ベクトルが膜面に垂直な場合には配向ベクトルに垂直な方向から測定するのは不可能であるが、図1のように試料を入射光に対して ϕ 度傾けた場合、図1の 0° 方向の偏光の吸収強度は

$$I_0(\phi) \propto \langle \cos^2 \theta \rangle \sin^2 \phi + [(1 - \langle \cos^2 \theta \rangle) / 2] \cos^2 \phi$$

90° 方向の偏光の吸収強度は

$$I_{90}(\phi) \propto (1 - \langle \cos^2 \theta \rangle) / 2$$

となる。これらの式を用いて、測定された吸収強度の比、 $R = I_0(\phi) / I_{90}(\phi)$ から $\langle \cos^2 \theta \rangle$ を求め配向率を計算すると

$$S = (R - 1) / (R + 2 - 3 \langle \cos^2 \theta \rangle)$$

となる。入射光は基板に対して斜めに入るため、入射角 ϕ は屈折率による補正を行った。配向ベクトルが垂直方向からずれている場合には、試料面を傾ける方向をいろいろ変えて吸収強度比を測定し、配向ベクトルのずれを仮定した式に入れてフィッティングすることにより、配向方向を求めた。

3. 電場配向法及び磁場配向法

電場配向法又は磁場配向法を用いる場合には、有機分子の分子分散のためにテトラエトキシシラン (TEOS) にフェニルトリエトキシシラン (Ph-TEOS) を加え、溶媒のエタノール中に触媒の硝酸を含む水を加えたものに、末端に極性基を有しベンゼン環を2つ有する棒状の有機分子として p-シアノフェニル-p- (n-ノニル) ベンゾエート (PE 9 CN) 液晶を加えてエタノールの沸点で還流しゾルを作製した。

電場配向法は電場中で極性基のもつ双極子モーメントを利用しようとするものである。配向処理は、図2(a)のように、ディップコーティング時に向かい合わせた2枚の金属板間に電圧を掛けた中にコーティングした基板を引き上げることによって行った。金属板間には ~ 6 kV

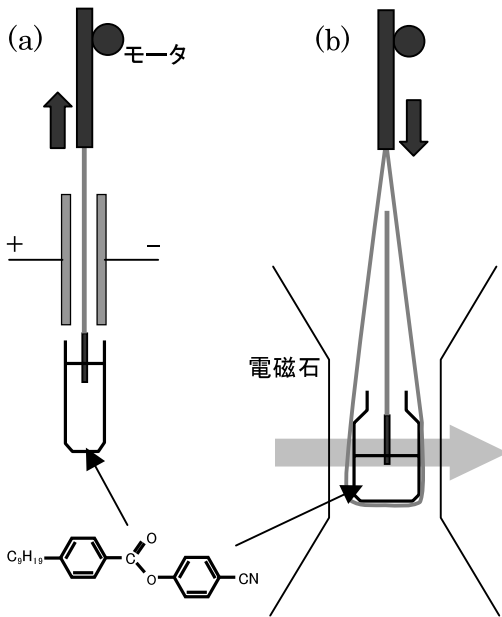


図2 電場配向法及び磁場配向法 (1.3 T) の概略図

が観察されることになる。

分子の配向が一軸配向であると仮定し、分子軸方向の平均である配向ベクトルと各分子の軸の角度を θ とすると、配向率 S は $\cos^2 \theta$ の平均値 $\langle \cos^2 \theta \rangle$ から、

$$S = 1/2(3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1)$$

で表される⁵⁾。配向ベクトルと垂直方向から配向ベクトル方向と平行な向きの偏光で測定した場合には吸光度は $\langle \cos^2 \theta \rangle$ に比例し、一方、配

/cm の電圧をかけ周囲をヒータで加熱した。得られた試料中の有機分子のシアノ基の吸収を傾斜偏光 IR 法で測定し配向率を求めた結果、配向率は最大 45% であったが用いたゾルのロットによって異なり再現性に乏しく、明確な電場強度依存性はみられなかった。電場によるシアノ基の双極子モーメントでは分子の配向のためには電場強度が不足しており、配向がみられた試料に用いたゾルでは後述の溶媒揮発の影響があったと考えられる。

磁場配向法は分子の磁化率の異方性を用いるものである。PE9CN のようにベンゼン環をもつ分子では、磁場中ではベンゼン環に環電流が流れないように環平面が磁場と平行になる方が安定である。分子にかかるモーメントは分子の磁化率の異方性と磁場強度の二乗に比例する。ゾルは電場配向に使用したのと同じ組成のものを使用し、磁場中でのシリコン基板上へのディップコーティングによって磁場配向処理を行った。装置の概略図を図 2(b) に示す。磁場として電磁石による 1.3 テスラ (T) 又は超電導磁石による 7 T を印加した。1.3 T の磁場は水平方向にかかっているためディップコーティング時に基板に対して任意の方向に磁場を掛けることが可能である。7 T の磁場は垂直方向のため、ディップコーティング時には磁場は基板平面に対して平行な方向に掛かる。

傾斜偏光 IR 法で配向率測定を行った結果を図 3 に示す。横軸は配向率、縦軸は磁場印加方向と配向方向とのずれである。図のように 2~3 例を除いて液晶分子は磁場印加方向に配向する傾向を示しており、配向率は 1.3 T では約 10% 程度、7 T では 25% 程度であった。1.3 T に対して 7 T では分子配向に与える力は 30 倍弱と予測されるが、7 T においても著しい配向率の向上は観察されなかった。分子内の複数のベンゼン環が同一平面にある場合には、ベンゼン環が磁場と平行になるために必ずしも分子の長軸が磁場方向に向く必要はなく、この場合に配向率は最大で 30% 強であることが計算によ

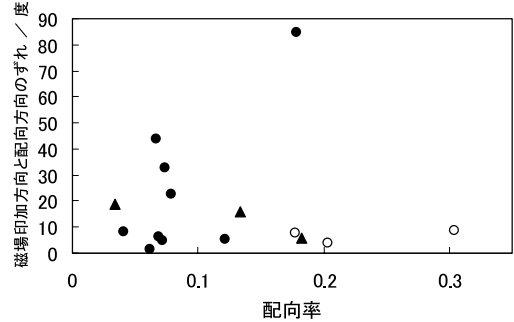


図 3 磁場配向処理試料の配向率と配向方向。黒塗りは 1.3 T、白抜きは 7 T の磁場印加。三角印は基板と垂直方向、丸印は基板平面と平行方向に磁場印加。

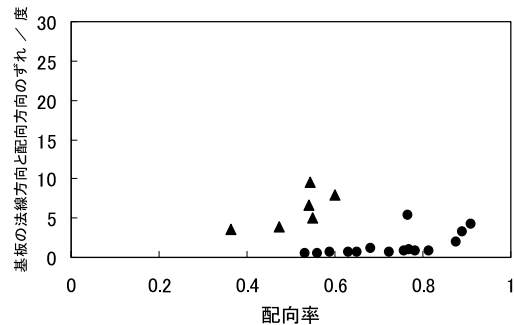


図 4 溶媒揮発法による試料の配向率と配向方向。丸印はシリコン基板上、三角印はシリカガラス基板上にディップコーティング。

って求められる。したがって、7 T で配向率が最大 30% までしか増加しなかったのは、分子構造に基づくものである。配向率をさらに向上させるためには導入する有機分子の構造をさらに検討する必要がある。

4. 溶媒揮発法

磁場配向を検討していくなかで、高揮発性溶媒を用いるだけで有機分子が高い配向率を示すことを見出した。以下の組成の場合には磁場中でディップコーティングを行っても磁場方向とは関係なく基板に垂直な方向に強い配向を示すことがわかった。

溶媒として高揮発のテトラヒドロフラン (C_4H_8O , THF) を用い、有機分子として疎水基が多く THF への溶解度の高い 4(4-プロピルフェ

ニル) エチニル安息香酸シアノフェニルエステル ($C_3H_7C_6H_4CCC_6H_4COOC_6H_4CN$, TE 3 CN) 液晶を用いた。この組成のゾルを 25°C でシリコン基板又は厚さ 0.2 mm のシリカガラス基板上にディップコーティングすることによって成膜した。

図 4 は得られた試料の配向率測定結果である。縦軸は基板に垂直な方向からのずれであり、ほとんど垂直方向に向いていることがわかった。配向率はシリカ基板上で約 50%, シリコン基板上で約 75%, 最高 90% という高い値を示した。一方、溶媒としてジメチルホルムアミドを用いてゾルを作製し基板温度を 50°C 以上に上げてディップコーティングを行った場合には、溶媒の揮発速度が遅いため配向率はほぼ 0 になった。このことから有機分子の高配向性は THF の速い揮発によるものであると言える。

作製した試料の膜面を光学顕微鏡, 原子間力顕微鏡 (AFM), 高分解能 SEM, 透過型電子顕微鏡 (TEM) によって観察し, 膜面の不均一性や構造等を調べた。光学顕微鏡観察では, 有機分子の針状結晶が見られた場合があった。この針状結晶はコーティング時の液温が低かった場合に多く見られ, 針状結晶が少ないほど有機分子の配向率は高かった。焼成後の試料の SEM 観察では, 有機分子の針状結晶が析出した跡とみられる部分を除いてそれ以外の部分は均一であった。焼成後試料の TEM 観察では, 低倍率では膜面は均一であった。高倍率では, シリカは非晶質になっておりマイクロポアの観察は不可能であったが, 観察可能な数 nm 以上のサイズの気孔などの不均一性はみられなかった。これらの観察結果からは, 一部に認められる析出した結晶跡と考えられるものを除いて膜中に構造は見られず, 有機分子は焼成前に膜中で大きな構造単位を形成せず分子分散していたものと考えられた。

5. ガス分離性能

コーティング膜を焼成し有機分子を除去することによって気孔配向膜を作製した。多孔質アルミナ管状膜に中間層膜をコーティングした上に, ゾルをディップコーティングし電気炉中で焼成して有機物を除去する操作を数回繰り返したものを, ガス透過測定試料とした。

エタノール溶媒中に PE 9 CN を添加して作製したゾルを用いてコーティングを行ない, 電場処理した場合, PE 9 CN 分子の配向度は不確かなものの, 200°C でヘリウムのガス透過率は $9 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ でヘリウムと窒素の分離比は 380 と高性能の膜が得られた。

THF 溶媒に TE 3 CN を添加したゾルから試料を作製した場合には, ヘリウムのガス透過率は 200°C で $3 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ でヘリウムと窒素の分離比 60 とやや低かった。このゾル組成では, 結晶析出が起こらないように有機分子の添加量を少なくしていたために気孔率が下がったためであると思われる。ゾル組成や作製法の最適化を行えばより高性能な膜になると期待している。

6. まとめ

導入した有機分子を高い配向率で基板に垂直方向に配向させる方法を外部場や自己組織化などで検討した結果, 単に揮発性の高い溶媒のみで有機分子が高配向することを見出した。これを除去して気孔膜を作製するだけでなく, 導入されたままの状態で有効利用できれば, 新たな材料として期待される。

参考文献

- 1) S. Kondoh, Y. Iwamoto, K. Kikuta and S. Hirano, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 209 (1999).
- 2) T. Fukasawa, M. Ando and T. Ohji, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **110**, 627 (2002).
- 3) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 4) Y. Yamauchi, M. Sawada, T. Noma, H. Ito, S. Furumi, Y. Sakka and K. Kuroda, *J. Mater. Chem.*, **15**, 1137 (2005).
- 5) Michl and E. W. Thulstrup, *Spectroscopy with polarized light*, VCH, New York, 1986.