

異形孔を有する陽極酸化アルミナ多孔膜の開発 II

—機能と実用性評価—

福島 洋一*¹・清水 正高*²・久木崎 雅人*³・黒木 泰至*²

Development of Anodic Porous Alumina Membrane with Non-round Pores II — Evaluation of Functionality and Practicality —

Youichi FUKUSHIMA, Masataka SHIMIZU, Masato KUKIZAKI and Hiroyuki KUROKI

著者らは、金属アルミニウムを陽極酸化することによって生成され、均一な孔が規則的に配列した独特の構造に特色があるアルミナ多孔体の最終製造工程を改良した。その結果、表面と断面は円柱状であるが、裏面にのみ異形孔を有する陽極酸化アルミナ多孔膜を開発することができた。

この異形孔は、多孔膜を分散素子として利用する上で非常に有効な手段であると考えられた。そこで分散機能を評価する前に、分散素子として具備すべき実用的な性質、すなわち、流体透過特性および耐水性を調べた。流体透過特性のデータからは多孔構造が貫通孔で構成されているのか、また、加熱処理が多孔膜の機械的強度および耐水性に及ぼす効果について明らかにした。アルミナの結晶化が多孔構造に及ぼす影響も検討した。これらの結果から分散素子としての応用展開に不可欠な性質を有していることを確かめることができた。

キーワード：陽極酸化アルミナ，多孔膜，透過特性，結晶，耐水性

1 はじめに

本報で取り上げる陽極酸化アルミナ Al_2O_3 多孔膜（以下、多孔膜）は、金属アルミニウム Al をシュウ酸 $(\text{COOH})_2$ 浴中で陽極酸化することによって生成され、均一な孔が規則的に配列した独特の構造に特徴がある。しかし、すでに多くの報告^{1~4)}が存在するにもかかわらず、その製法を系統立てて報告した例は少なく、また、製造条件にノウハウなどが含まれ不明な部分も多い。そこで著者らは、製法に関わる条件を検証し、既報⁵⁾において新たに紹介した。併せて裏面に異形孔を有する多孔膜の新しい製法について報告した。

ここで得られた多孔膜は、分散素子⁶⁾として活用できる可能性が期待される。しかし、その期待を現実にするためには、分散素子として必要な最

低限の性質を実際に備えているのか明らかにしておかなければならない。

本報では、まず、1) 多孔膜の流体透過特性が理論的な予想と一致するのか明らかにし、多孔構造が貫通孔によって構成されていることを検証した。次いで、2) 多孔膜を加熱処理し、その結晶化と多孔構造の変化を調べた。最後に、3) 上記透過試験ならびに加熱処理が多孔膜の強度および耐水性に及ぼす影響を明らかにした。なお、本報の実験は、裏面に異形孔を有する多孔膜と従来の技術で製造した多孔膜の両方で行った。その結果、分散素子としての応用展開を図る上で必要な性質が確保できていることが判明したので報告する。

2 方法

2-1 供試多孔膜

既報⁵⁾に基づき陽極酸化 Al_2O_3 多孔膜を3種類用意した。裏面の Al 金属層を逆電剥離した後、

*1 元 財団法人宮崎県産業支援財団
*2 材料開発部
*3 資源環境部

残った裏面の緻密な Al_2O_3 バリア層をスパッタエッチングし、最後に水酸化ナトリウム NaOH 水溶液、次いでリン酸 H_3PO_4 水溶液を使って化学エッチングしたものを「異形孔多孔膜」と称した。裏面の貫通孔は非円形である。一方、逆電剥離後の Al_2O_3 バリア層を NaOH 、次いで H_3PO_4 水溶液を使って強く化学エッチングし、裏面に円形の貫通孔を強制的に形成したものを「円形孔多孔膜」と呼ぶ。

それぞれの細孔径 D_m や細孔数密度 N は、電界放射型走査電子顕微鏡 FE-SEM (株日立ハイテクノロジーズ, S-4800) の表面と断面の映像から求め、表 1 に示した。膜厚は全て $8 \times 10^{-5} \text{ m}$ であった。

表 1 供試多孔膜の細孔特性

多孔膜	細孔径, 細孔数密度
異形孔①	$D_m = 8.2 \times 10^{-8} \text{ m}$ (82 nm) $N = 3.45 \times 10^{13} \text{ 個/m}^2$
円形孔②	$D_m = 8.0 \times 10^{-8} \text{ m}$ (80 nm) $N = 6.91 \times 10^{13} \text{ 個/m}^2$
円形孔③	$D_m = 10 \times 10^{-8} \text{ m}$ (100 nm) $N = 6.61 \times 10^{13} \text{ 個/m}^2$

2-2 流体透過試験

流体透過試験は純水と窒素 N_2 ガスを使って行った。図 1 に流体透過試験装置の概念を示す。純水の場合は、圧力容器に入れた純水を 0.1~0.4 MPa の範囲でガス加圧し、膜モジュールにセットした円形平板状多孔膜を透過した純水量を電子天秤により測定した。

一方、 N_2 ガスの場合は、圧力容器を通じて N_2 ガスをボンベから直接多孔膜に透過させ、0.25~0.4 MPa の圧力における透過量を流量計により測定した。

膜モジュールは、透過方向に多数の貫通穴を有するステンレス SUS 製サポート板に 25 mm 径、膜厚 $80 \mu\text{m}$ の円形平板状多孔膜を乗せ、これを 15 mm 径の O-リングで直接固定する構造である。従って有効面積は $1.77 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ であった。

2-3 熱分析

多孔膜の熱特性を示差熱天秤 TG-DTA (株リガク, Thermo Plus) により測定した。多孔膜を

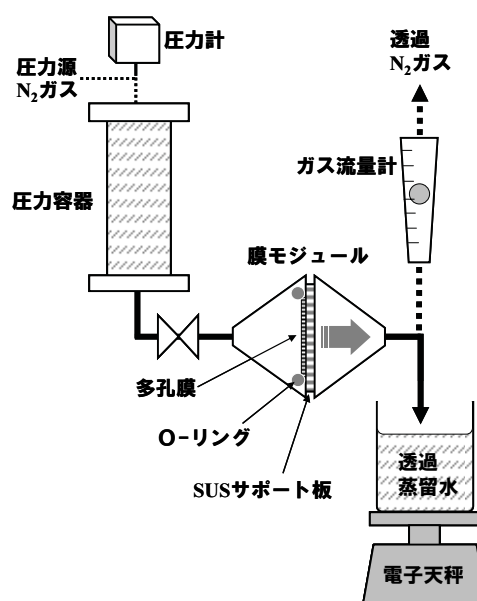


図 1 流体透過試験装置の概念図

破碎して白金 Pt パンに入れ、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で室温から 1100°C まで加熱した。また、比較のために市販品多孔膜 (GE Healthcare/Whatman, Anodisc) の熱特性も測定した。

2-4 結晶化試験

多孔膜の耐水性向上を目的に加熱処理を行い、その結晶構造変化を調べた。加熱は、マッフル電気炉内において $700 \sim 1300^\circ\text{C}$ 、0.5~4 h の保持条件で実施した。冷却後に重量を測定し、非加熱多孔膜を基準とした変化率を求めた。また、X線回折装置 (株リガク, RINT-TTR) を使い、管電流 50 mA、管電圧 200 kV の条件で結晶構造を調べた。

2-5 耐水試験

非加熱のまま NaOH と H_3PO_4 化学エッチングした多孔膜、これを 1100°C で加熱処理した多孔膜を準備し、室温で純水に最大 750 h 浸漬した。その後、 100°C で乾燥させ、各試料の重量変化から耐水性を評価した。

3 結果

3-1 Al_2O_3 多孔膜の細孔構造と純水透過特性

一般に、非圧縮性の純水を透過させて理論計算と比較した結果は、多孔膜の細孔特性評価に利用できる。

多孔膜を透過する純水の透過流量 Q [m^3/s]は、

$$Q = N q A \quad (1)$$

ここで、 N は単位面積当たり多孔膜表面の細孔数(細孔数密度) [個/m²]であり、表面、内部および裏面のいずれにおいても同数であると仮定した。 A は2-2に記載してある膜透過の有効面積 $1.77 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ である。

q は多孔膜の細孔1本を流れる透過流量[m³/s]であり、毛細管内の流れを表す Hagen-Poiseuille 則により下記の式のようになる。

$$q = \pi D_m^4 \Delta P / (128 \eta l) \quad (2)$$

D_m は平均細孔径[m]、 ΔP は多孔膜間の圧力差[Pa]、 η は透過流体、すなわち、水の粘度 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、 l は細孔長、つまり膜厚 $8 \times 10^{-5} \text{ m}$ である。

(1)と(2)式から透過係数 K [(m/s)/Pa]を用いた Darcy 則によって次式が得られる。

$$Q/A = K \Delta P \quad (3)$$

$$K = \pi N D_m^4 / (128 \eta l) \quad (4)$$

この(3)と(4)式に表1にある供試多孔膜のデータを入力して K の計算値を求めた。

一方、表1の多孔膜を図1の流体透過試験装置にセットし、 ΔP による Q の変化を実際に測定した。異形孔①と円形孔②の結果を図2に示す。直線の傾きは KA に相当することから K の実測値が得られたことになる。なお、円形孔③については下図8に示す通水耐久試験における $\Delta P = 9.8 \times 10^4 \text{ Pa}$ の Q を用いた。

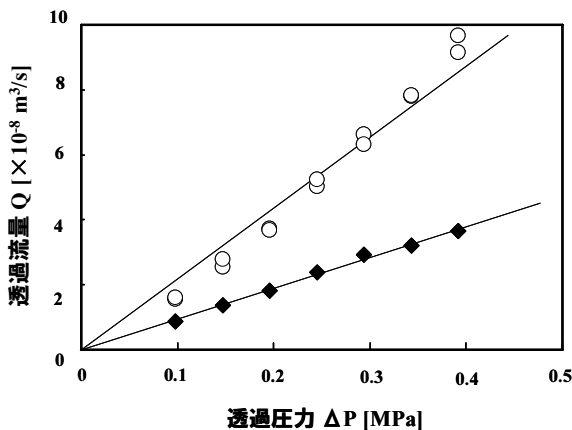


図2 純水透過流量の圧力変化；◆異形孔①，○円形孔②の多孔膜

上記透過係数の計算値 K_c と実測値 K_m を比較して表2に示す。両値は非常に良く一致していることから、 Al_2O_3 多孔膜の中に閉塞した細孔はなく、径が均一な全ての細孔が純水透過に寄与してい

ると考えられる。さらに、異形孔多孔膜①の結果から、裏面にある細孔の形状は流体透過に影響を及ぼしていないと判断される。また、既報で示したように、円形孔多孔膜②と③の裏面側細孔数密度は、実際には表面や断面と一致していないが、その影響もほとんど見られない。こうした細孔形状や数密度の差異が裏面の極近傍領域に限定されているためと推測される。

表2 透過係数の計算値と実測値の比較

多孔膜	計算値 K_c [(m/s)/Pa]	実測値 K_m [(m/s)/Pa]
異形孔①	4.73×10^{-10}	4.96×10^{-10}
円形孔②	8.70×10^{-10}	8.99×10^{-10}
円形孔③	2.03×10^{-9}	2.01×10^{-9}

3-2 Al_2O_3 多孔膜のガス透過特性

微細な細孔を持つ多孔膜に対してガスを透過した場合、ガスが圧縮性で解析が複雑なことに加え、Knudsen 拡散の効果が無視できなくなり、(1)~(4)式では単純に整理できなくなる。しかし、本報の多孔膜をガス透過に利用する実用性を考慮し、図1の装置を用いて窒素 N_2 ガスの透過試験を行ってみた。異形孔①と円形孔②の結果を図2に示す。 N_2 ガスは膜モジュール入口において $0.1 \sim 0.4 \text{ MPa}$ に加圧され、出口では大気圧に開放した。大気圧下の窒素ガス粘度は $1.76 \times 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ at 20°C である。

N_2 ガスの透過係数は実測値 K_m が計算値 K_c よ

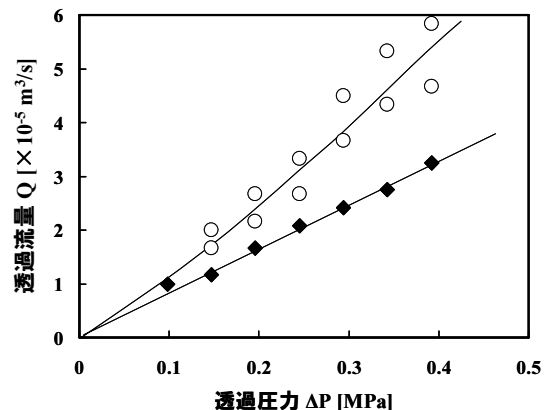


図3 窒素ガス透過流量の圧力変化；◆異形孔①，○円形孔②の多孔膜

りも高くなる傾向を示した。例えば、円形孔③の場合、 $K_m = 6.85 \times 10^{-7}$ (m/s)/Pa であるのに対して $K_c = 1.15 \times 10^{-7}$ (m/s)/Pa となり、かなりの差があった。ガス圧縮の効果が体積、平均自由行程などに影響を及ぼした結果であると推測されるが、詳細は別の報告に譲る。

3-3 加熱処理による Al_2O_3 多孔膜の結晶構造変化

本報で製造した円形孔多孔膜を例に、その示差熱天秤 TG- DTA 分析結果を市販品多孔膜と比較して図4に示す。円形孔多孔膜は750℃に至るまでに20%近く重量が減少し、脱水に伴う複雑な吸熱反応が見られることから骨格が水和物の非晶質体であることが示唆される。また、800~827℃において結晶質の Al_2O_3 に変化したと考えられる。

一方、市販品多孔膜はほとんど重量減少がなく、すでに加熱処理が施されていると推測された。後述するように耐水性の向上を図るための処置であり、多孔膜が白色透明であることから1100℃程度の高い温度で加熱処理されている。しかし、多孔構造は十分保たれ、また、全てが α - Al_2O_3 相にならずに856℃と1000℃付近に小さな結晶ピークが残っていることから加熱時間は短く設定されていたと想像された。

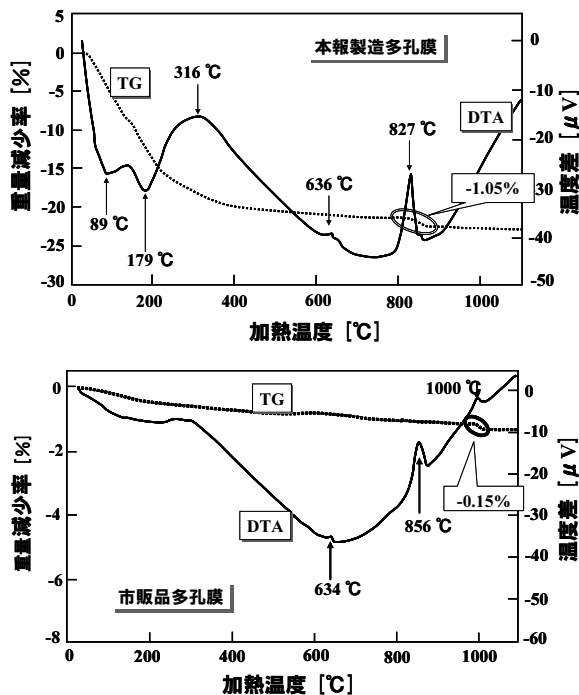


図4 示差熱天秤の分析結果比較

円形孔多孔膜を電気炉で0.5~4h加熱処理した後にX線回折装置による結晶構造解析結果を図5に示す。700℃までは供試試料と同じ非晶質であるが、800℃から結晶化が始まり、1000℃まで γ - Al_2O_3 相、そこから δ - Al_2O_3 相、1150℃以上になると α - Al_2O_3 相へと変化した。

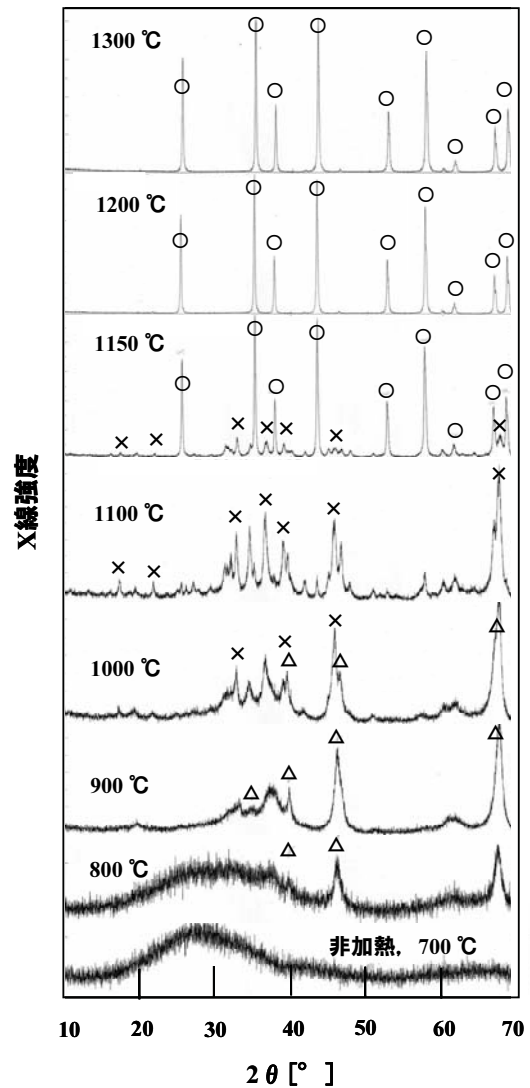


図5 加熱処理によって結晶化した多孔膜のX線回折結果；○は α - Al_2O_3 、×は δ - Al_2O_3 、△は γ - Al_2O_3 。

非加熱と1100℃加熱処理の円形孔多孔膜を比較して図6と図7に示す。図6は透明性の観点から比較例示した写真であり、非加熱多孔膜は透明な茶色を呈し、1100℃加熱処理の多孔膜は白色透明となった。茶色から白色へ変化する境は1000~1100℃であった。一般に、陽極酸化時に使われる電解質シュウ酸 $(COOH)_2$ が非晶質細孔骨格に付着しているため茶色になると言われており、高温

加熱によって(COOH)₂が消失し、かつ骨格が結晶化したため白色透明になったと推測される。

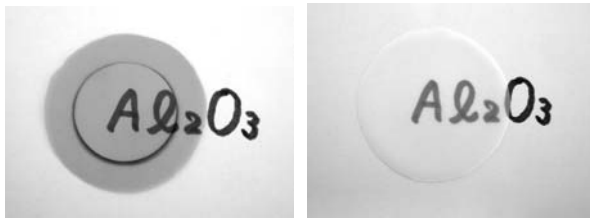


図6 加熱処理による Al₂O₃ 多孔膜の呈色変化；左写真は非加熱，右写真は 1100°C加熱

ところが結晶化が進むに従って骨格の崩壊が見られるようになる。結晶粒の成長が原因と考えられ、破壊靱性が低くなって脆くなった。一例として非加熱と 1100°C加熱処理多孔膜の骨格拡大写真を図7で比較する。加熱処理は骨格崩壊の危険性を高めることが明らかである。

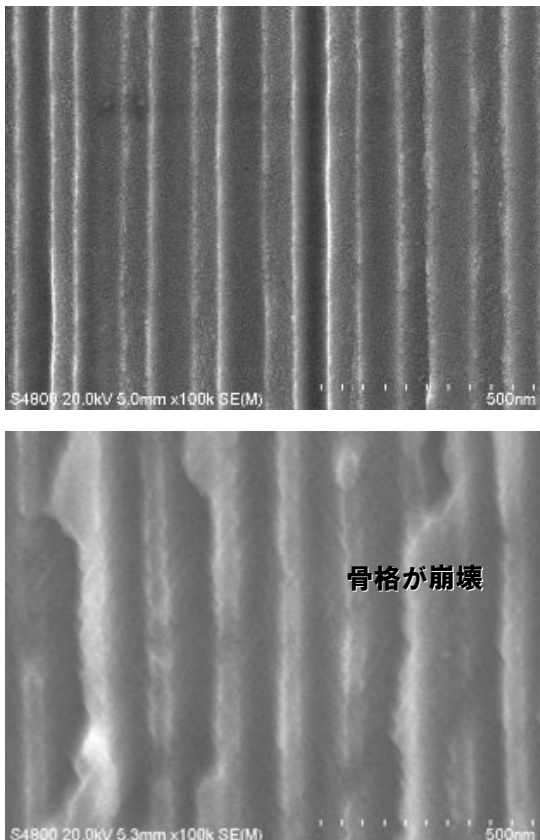


図7 加熱処理による Al₂O₃ 多孔膜骨格の変化を示す FE-SEM 観察像；上写真は非加熱，下写真は 1100°C加熱

3-4 Al₂O₃ 多孔膜の耐水性評価

非加熱の円形孔多孔膜③を用いて 2-2 の純水透過試験を計 70 min 行った。10 min ごとに試験を

止め、数時間から数日放置した後に再開するサイクルを 7 回繰り返した。しかし、図8に示すように透過流量はほとんど変化しないことから、細孔骨格から Al₂O₃ 成分が純水に溶解すること、あるいは、崩壊して細孔径が拡大することはなかったと判断された。また、FE-SEM による観察からも細孔構造に変化は見られなかった。これにより水と接触する分散素子あるいは膜分離材料として使用することは問題ないと判断された。

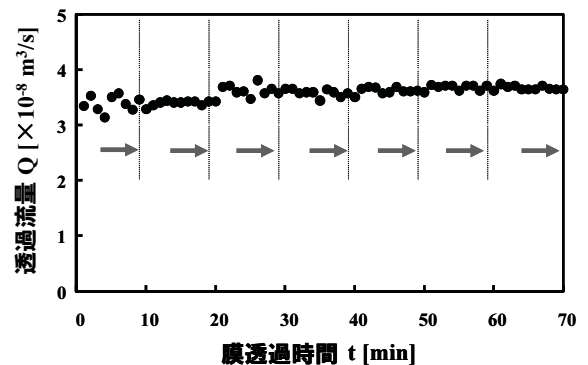


図8 非加熱円形孔多孔膜に対する純水透過サイクル試験と流量変化

さらに長時間の耐水性と結晶化が及ぼす影響を調べるために 2-5 の耐水試験を行った。非加熱のまま NaOH と H₃PO₄ 化学エッチングした多孔膜③とこれを 1100°C で加熱処理した多孔膜の吸水率 $\Delta W/W_0$ [wt%] を比較した。W₀ は元の重量、 ΔW は増加量である。

上記 2 種の多孔膜を比較した結果を図9に示す。非加熱の化学エッチング多孔膜は 500 h 浸漬すると 30 wt% を越える吸水率に達した。先に説明したように、非加熱の化学エッチング多孔膜は Al₂O₃ 骨格が最初から水和している。これを純水に長時間浸漬するとさらに水和が進み、重量が増加したと考えられる。すなわち、骨格の膨潤が顕著となる。水和が進むほど骨格は柔らかくなることが推測される。

一方、結晶化した 1100°C 加熱処理多孔膜は 750 h 浸漬してもほとんど吸水がなく、耐水性の面だけから見ると結晶化は耐水性を著しく向上させる効果があった。しかし、3-4 において判明したように結晶化によって骨格自体が脆くなることから、非加熱多孔膜の水和と単純に比較することは難しく、用途に応じて総合的に評価すべきであ

ると考えられる。

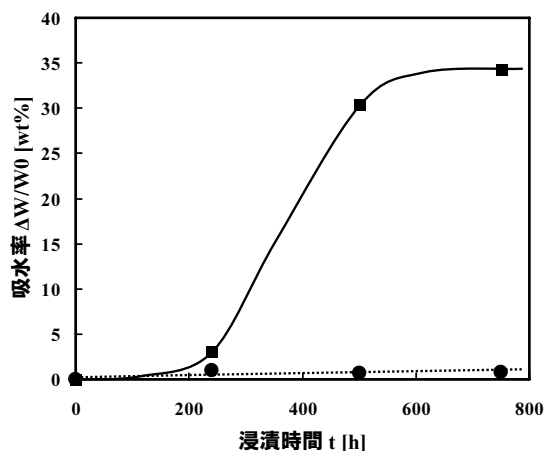


図9 長時間純水透過試験による耐水性試験；■非加熱のままNaOHとH₃PO₄化学エッチングした多孔膜，●さらに1100°Cで加熱処理した多孔膜

4 まとめ

陽極酸化アルミナ多孔膜に分散素子として必要な最低限の性質が実際に備っているのか明らかにするために以下の性質を調べた。その結果、分散素子としての応用展開を図る上で必要な性質が確保できていることが判明したので報告する。

- 1) 純水透過係数の計算値と実測値が非常に良く一致した。陽極酸化アルミナ多孔膜を構成する径が均一な細孔は全て純水透過に寄与していると考えられた。一方、窒素ガスの透過係数は、ガス特有の性質に依存するため計算値と実測値の間に若干の差異があった。
- 2) 非加熱のまま化学エッチングした多孔膜は骨格が水和物の非晶質であった。しかし、取り扱いに支障がない強度と短時間であれば問題ない耐水性を示し、分散素子や膜分離材料であればそのまま実用できると判断された。
- 3) 加熱処理すると750°Cに至るまでに20%近く重量が減少した。次に、800°Cから結晶化が始まり、1000°Cまで γ -Al₂O₃相、そこから δ -Al₂O₃相、1150°C以上では α -Al₂O₃相へと変化して光学的な透明感が増した。結晶化が進むと耐水性は極端に向上したものの材質は脆くなり、取り扱いに注意が必要になった。

5 参考文献

- 1) 黒田孝一；表面技術，**46** (9)，866-867 (1995)
- 2) R.C.Furneaux, W.R.Rigby and A.P.Davidson；*Nature*, **337** (12), 147-149 (1989)
- 3) 黒田孝一；表面，**30** (12), 1030-1041 (1992)
- 4) 黒田孝一；表面技術，**40** (5), 685-689 (1989)
- 5) 福島洋一，清水正高，久木崎雅人，黒木泰至；宮崎県工業技術センター・宮崎県食品開発センター研究報告，submitted (2011)
- 6) 特願 2005-317608，宮崎県・宮崎大学・宮崎県産業支援財団
- 7) 中島忠夫，清水正高；*J. Ceram. Soc. Japan*, **101** (5), 528-533 (1993)