

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5245083号
(P5245083)

(45) 発行日 平成25年7月24日(2013.7.24)

(24) 登録日 平成25年4月19日(2013.4.19)

(51) Int.Cl.	F I	
CO1F 7/02 (2006.01)	CO1F 7/02	A
BO1J 32/00 (2006.01)	BO1J 32/00	
BO1J 35/10 (2006.01)	BO1J 35/10	3O1H
BO1J 37/04 (2006.01)	BO1J 37/04	1O2
BO1J 37/08 (2006.01)	BO1J 37/08	

請求項の数 4 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-9762 (P2007-9762)	(73) 特許権者	504180239
(22) 出願日	平成19年1月19日(2007.1.19)		国立大学法人信州大学
(65) 公開番号	特開2008-174418 (P2008-174418A)		長野県松本市旭三丁目1番1号
(43) 公開日	平成20年7月31日(2008.7.31)	(74) 代理人	110000121
審査請求日	平成22年1月6日(2010.1.6)		アイアット国際特許業務法人
		(72) 発明者	村上 泰
			長野県上田市常田3-15-1 国立大学 法人信州大学繊維学部内
		(72) 発明者	松本 太輝
			長野県上田市常田3-15-1 国立大学 法人信州大学繊維学部内
		(72) 発明者	清水 航
			長野県上田市常田3-15-1 国立大学 法人信州大学繊維学部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミナマイクロ多孔膜およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

微細空孔全体の80体積%以上が直径2nm以下のマイクロ孔であり、膜成分の1点式BET法により測定される比表面積が500m²/g以上であることを特徴とするアルミナマイクロ多孔膜。

【請求項2】

アルミニウムアルコキシドと、ヒドロキシアセトンと、異なる2種類以上のアルコールを混合してなる溶媒と、水とを混合して、コロイドゾル溶液を作製するゾル溶液作製工程と、

上記コロイドゾル溶液を用いて膜を作製する成膜工程と、
上記成膜工程により得られた膜を加熱する加熱工程と、
を含むことを特徴とするアルミナマイクロ多孔膜の製造方法。

【請求項3】

前記ゾル溶液作製工程は、
前記アルミニウムアルコキシドと前記異なる2種類以上のアルコールを混合してなる溶媒とを混合する第一の混合工程と、

前記ヒドロキシアセトンと、前記異なる2種類以上のアルコールを混合してなる溶媒と、水とを混合する第二の混合工程と、

上記第一の混合工程を経た混合溶液と、上記第二の混合工程を経た混合溶液とを混合する第三の混合工程と、

を含むことを特徴とする請求項 2 に記載のアルミナミクロ多孔膜の製造方法。

【請求項 4】

前記異なる 2 種類以上のアルコールを混合してなる溶媒は、n - ブタノールとイソプロパノールを混合してなる溶媒であり、n - ブタノールに対するイソプロパノールの容積比が 1 より大きいことを特徴とする請求項 2 または請求項 3 に記載のアルミナミクロ多孔膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルミナミクロ多孔膜およびその製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

アルミナ質多孔体は、その微細構造中に触媒を担持させることで触媒を広範囲に分散させることにより触媒能を高めることができると共に、触媒、金属との接着性の向上、熱的安定性、耐食性の面でも優れているため、触媒担体、ガス分離膜として期待され、一部実用化もされている。

【0003】

ゾル - ゲル法は、微細構造制御された金属酸化物、有機無機ハイブリッド材料を製造する方法として古くから用いられてきている。特に、ゾル - ゲル法を利用すると、その製造条件によって孔の大きさ、細孔分布等の制御ができるので、多孔膜の製造方法として極めて有力な方法である。

20

【0004】

ゾル - ゲル法を利用して製造したアルミナ質多孔膜については、例えば、アルミニウムイソプロポキシドを酢酸等の酸触媒の存在下にて加水分解して、重縮合を経てアルミナ質多孔膜を製造する方法が既に報告されている（例えば、特許文献 1 を参照。）。

【0005】

【特許文献 1】特開平 10 - 324580 号公報（特許請求の範囲など）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

触媒担体あるいは分子分離膜としてアルミナ質多孔膜を利用するうえで、その分子選択性を発現させるために、分子レベルの大きさの均一な細孔を有することが求められている。しかしながら、上記報告に代表される従来技術では、サブミクロンオーダの孔を有する多孔膜は得られるものの、触媒担体あるいは分子分離膜として十分な機能を発揮し得るアルミナ質多孔膜は得られていない。

30

【0007】

本発明は、上記のような問題を解決するためになされたものであって、その目的とするところは、直径 2 nm 以下の細孔を均一分散させたアルミナ質多孔膜を得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

40

【0008】

上記目的を達成するため、本発明は、微細空孔全体の 80 体積%以上が直径 2 nm 以下のミクロ孔であり、膜成分の 1 点式 BET 法により測定される比表面積が $500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることを特徴とするアルミナミクロ多孔膜としている。

【0009】

このようなアルミナミクロ多孔膜は、その微細空孔（ミクロ孔）を利用した分離膜、その高い比表面積を利用した化学反応基体としての応用に適している。特に、当該アルミナミクロ多孔膜は、より高い機能を有する触媒担体あるいは分子分離膜に利用できる。

【0010】

また、別の本発明は、アルミニウムアルコキシドと、ヒドロキシアセトンと、異なる 2

50

種類以上のアルコールを混合してなる溶媒と、水とを混合して、コロイドゾル溶液を作製するゾル溶液作製工程と、コロイドゾル溶液を用いて膜を作製する成膜工程と、成膜工程により得られた膜を加熱する加熱工程とを含むアルミナマイクロ多孔膜の製造方法としている。かかる製造方法を用いると、微細空孔全体の80体積%以上が直径2nm以下のミクロ孔であり、膜成分の1点式BET法により測定される比表面積が500m²/g以上のアルミナマイクロ多孔膜を得ることができる。

【0011】

アルミニウムアルコキシドは、室温で固体(粉末状)の金属アルコキシドであり、有機溶媒に溶解させるには、70以上の温度に加熱する必要がある。また、加熱後に室温まで冷却すると、アルミニウムアルコキシドが析出する。均一で直径2nm以下の細孔を有する均一な多孔膜を得るには、アルミニウムアルコキシドが完全に溶解した均一な溶液を出発溶液として反応を行うことが重要である。しかしながら、アルミニウムアルコキシドは、室温で固体(粉末状)の金属アルコキシドであり、有機溶媒への溶解度が低いため、完全に溶解した均一な溶液を得ることは困難である。これに対し、本発明の特徴の一つである異なる2種類以上のアルコールを混合し溶媒として用いた場合には、アルミニウムアルコキシドの溶解性が向上し、完全に溶解した均一な溶解状態を維持できるため、ゾル-ゲル反応により比表面積が高く、かつ均一な膜の形成が可能となる。

【0012】

また、別の本発明は、先の発明における前記ゾル溶液作製工程を、アルミニウムアルコキシドと異なる2種類以上のアルコールを混合してなる溶媒とを混合する第一の混合工程と、ヒドロキシアセトンと、異なる2種類以上のアルコールを混合してなる溶媒と、水とを混合する第二の混合工程と、第一の混合工程を経た混合溶液と、第二の混合工程を経た混合溶液とを混合する第三の混合工程とを含むアルミナマイクロ多孔膜の製造方法としている。このように、混合工程を、第一の混合工程、第二の混合工程、第三の混合工程に分けることにより、アルミニウムアルコキシドと異なる2種類以上のアルコールを混合してなる溶媒との間で十分にアルコール置換反応が進んだ状態で、加水分解反応、重縮合反応を行わせることができる。

【0013】

また、別の本発明は、先の発明における異なる2種類以上のアルコールを混合してなる溶媒を、n-ブタノールとイソプロパノールを混合してなる溶媒として、n-ブタノールに対するイソプロパノールの容積比が1より大きくなるようにするアルミナマイクロ多孔膜の製造方法としている。n-ブタノールとイソプロパノールの混合溶媒中のアルミニウムアルコキシドは室温でも析出せずに、溶解状態を維持できるので、ゾル-ゲル反応により比表面積が高く、かつ均一な膜の形成が可能となる。

【0014】

ヒドロキシアセトンを用いることにより、より均一で、径の小さい細孔を有するアルミナマイクロ多孔膜を製造することができる。この理由として、重縮合が十分に促進され、沈殿粒子が生成しないために、膜の均一形成ができたと考えられる。

【0015】

本発明において、ミクロ孔の直径およびその細孔分布は、アルミナマイクロ多孔膜を粉末状にした試料を用いた窒素ガス吸着法にて、窒素ガスの等温脱着曲線から、BJH(Barrrett-Joyner-Halenda)法およびMP法で解析することにより求められた。また、本発明において、比表面積は、窒素ガス吸着を利用した1点式BET法により求められた。

【0016】

本発明に係るアルミナマイクロ多孔膜に分散しているミクロ孔は、直径2nm以下の細孔と定義される。

【0017】

本発明に係るアルミナマイクロ多孔膜を製造する際に用いられるアルミニウムアルコキシドは、アルミニウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウム ter

10

20

30

40

50

t - ブトキシド、アルミニウム n - ブトキシド、アルミニウム sec - ブトキシド等を挙げることができる。

【0018】

反応促進剤には、非イオン性触媒、酸触媒、塩基性触媒等を挙げることができる。それらの中でも、膜を付ける基材にダメージを与えない非イオン性触媒が好ましい。さらには、反応を促進しやすいヒドロキシアセトンが好ましい。

【0019】

異なる2種類以上のアルコールを混合してなる溶媒は、メタノール、エタノール、n - プロパノール、i - プロパノール、n - ブタノール、i - ブタノール、sec - ブタノール、t - ブタノール、n - ペンタノール、i - ペンタノール、2 - メチルブタノール、sec - ペンタノール、t - ペンタノール、3 - メトキシブタノール等から選択される2種類以上のアルコールを混合して溶媒としたものをいう。各アルコールは、直鎖アルキル基の末端にOH基を有する一級アルコール(例えば、n - ブタノール)とそれ以外のアルコール(例えば、i - プロパノール)からそれぞれ一種以上選択されることが好ましい。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、直径2nm以下の細孔を均一分散させたアルミナ質多孔膜を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下に、本発明に係るアルミナミクロ多孔膜およびその製造方法の好適な実施の形態について説明する。ただし、本発明は、以下に説明する実施の形態に何ら限定されるものではない。

【0022】

図1に、アルミナミクロ多孔膜の好適な製造工程を示す。

【0023】

ゾル溶液作製工程(ステップS101)

ゾル溶液作製工程は、アルミニウムアルコキシド、反応促進剤、複数のアルコールを混合してなる溶媒(アルコール混合溶媒)および水を混合して、アルミニウムミクロ多孔膜用のゾルを得る工程である。アルミニウムアルコキシドの好適な例としては、アルミニウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウム tert - ブトキシド、アルミニウム n - ブトキシド、アルミニウム sec - ブトキシド等を挙げることができる。一般に、金属アルコキシドの加水分解速度は、アルコキシ基の主鎖が長いほど小さい。したがって、金属アルコキシドにおけるアルコキシ基の主鎖が長いと、反応速度が小さいので反応の制御が容易になるが、製造に時間を要する。一方、金属アルコキシドにおけるアルコキシ基の主鎖が短いと、反応速度が大きいので反応の制御が難しくなるが、短時間で製造できる。アルミニウムアルコキシドを用いたゾル - ゲル法において、反応の制御のしやすさと短時間での製造の両立を図る上では、アルミニウムイソプロポキシドを用いるのが好ましい。

【0024】

アルコール混合溶媒は、炭素数の異なる2以上のアルコールを混合したものを好適に用いることができる。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールの中から選ばれる少なくとも2種類のアルコールの組み合わせを用いることができる。その中でも、n - ブタノールとi - プロパノールとの組み合わせが好ましい。さらに、n - ブタノールに対してi - プロパノールの容積比が1より大きくなる混合比率を採用するのがより好ましい。また、混合条件としては、-30~50の温度範囲、5~72時間の混合時間の範囲が好適であるが、20~30で18~30時間がより好ましい。

【0025】

成膜工程(ステップS102)

成膜工程は、前述までの工程により得られたアルミニウムミクロ多孔膜用のゾル溶液を

用いて、ゾル状の膜を形成する工程である。ゾル状の膜を基材の表面に形成する方法としては、例えば、ゾル溶液を基材の表面に塗布する塗布法、ゾル溶液に基材を浸漬する液相化学吸収法等が挙げられる。上記の塗布法が最も簡単でコストも低く、また必要な膜の厚みを容易に制御できるため、特に好ましい。上述の塗布法については、特別な方法に限定せず、公知の技術を採用すれば良い。例えば、スピコート法、ディッピング法、スプレー法、フローコート法、バーコート法、ローラーコート法、リバース法、フレキソ法、印刷法等の既知の塗布手段が適宜採用できる。

【0026】

乾燥工程（ステップS103）

乾燥工程は、ステップS102までの工程を経て得られたアルミニウムミクロ多孔膜用のゾル（コロイドゾル）を乾燥する工程である。乾燥工程では、減圧して乾燥を行うのが好ましい。乾燥温度は、40～80 が好ましい。ただし、乾燥工程を省いて、次の加熱工程を行っても良い。

10

【0027】

加熱工程（ステップS104）

加熱工程は、ステップS103を経た試料を加熱する工程である。加熱温度は、80～900 の範囲が好ましい。加熱時間は、1～5時間程度が好ましい。より好ましくは、200～400 の温度で2時間程度、加熱するのが良い。

【0028】

アルミニウムアルコキシドに対する水のモル比（ r ）は、アルミニウムミクロ多孔膜用のゾルの調製に影響を与え、ゲル化を抑制するのに有益な条件である。 r を2以下にすると、加水分解反応が適度に抑制され、ゾル状のアルミナミクロ多孔膜を得やすい。一方、 r が小さすぎると、反応率が低下するという問題がある。このため、 r としては、0.8以上2.0以下の範囲が好ましく、特に $r=1$ の条件が好ましい。また、アルミニウムアルコキシドに対する反応促進剤のモル比（「 c 」とする）は、0.5～5の範囲とするのが好ましく、特に $c=1$ の条件が好ましい。

20

【実施例】

【0029】

次に、本発明の実施例とその比較となる比較例を含む実験例について説明する。

【0030】

30

1. 製造方法

(1) 試薬

アルミニウムアルコキシドには、和光純薬工業株式会社製のアルミニウムイソプロポキシド（純度：95%以上）を用いた。反応促進剤（触媒）には、和光純薬工業株式会社製のヒドロキシアセトン（純度：95%以上）を用いた。アルコールには、和光純薬工業株式会社製の n -ブタノール（純度：98%以上）および2-プロパノール（純度：98%以上）を用いた。水には、イオン交換蒸留水を用いた。

【0031】

(2) 製造工程

窒素雰囲気下にて、アルミニウムイソプロポキシド12.5mmolを秤量し、5種類の n -ブタノールと2-プロパノールの混合溶液（各アルコール溶媒の容積比は、1:0、1:1、2:1、1:2、0:1の5種類の比とした。）20mlにそれぞれ添加した後、それぞれの溶液を80 で23時間攪拌して、アルミニウムイソプロポキシドを溶解し、これをA液とした。一方、ヒドロキシアセトン12.5mmolおよびイオン交換蒸留水を、前述と同じ5種類の n -ブタノールと2-プロパノールの混合溶液10mlに添加した後、それぞれの溶液を25 で23時間攪拌した。これをB液とした。アルミニウムアルコキシドに対する水のモル比（ r ）は1.0とした。

40

【0032】

A液を25 まで冷却し、1時間攪拌した。その後、A液とB液とを混合して、アルミナミクロ多孔膜用のゾルを作製した。次に、各種アルミナミクロ多孔膜用のゾルを、スピ

50

ンコータ塗布法(2000rpm、60s)にて、シリコン基板(小松電子株式会社製、厚さ約25 μ m、直径4インチの片面ミラーウェーハ)の表面にコートして、均一なゾル薄膜を形成した。次に、得られた各種ゾル薄膜を、大気中50 $^{\circ}$ Cで24時間乾燥した後、300 $^{\circ}$ Cで2時間焼成した。

【0033】

2. 特性評価方法

上記条件にて作製した各種アルミナマイクロ多孔膜の比表面積、BJH細孔径分布およびマイクロ孔分布は、比表面積・細孔径分布測定装置(Micromeritics, ASAP-2010)を用いて測定した。

【0034】

3. 特性評価結果および考察

表1に、用いたアルコール溶媒と各条件で作製したアルミナマイクロ多孔膜用のゾルの特性評価との関係を示す。また、図2に、n-ブタノールのみを用いて作製したアルミナマイクロ多孔膜用のゾル、およびn-ブタノールと2-プロパノールをそれぞれ1:2の容積比で混合したアルコール混合溶媒を用いて作製したアルミナマイクロ多孔膜用のゾルの写真を、比較して示す。

【0035】

【表1】

No.	アルコール溶媒量(ml)		比表面積 (m ² /g)
	n-ブタノール	n-プロパノール	
1	20.00	0	297
2	13.33	6.66	364
3	10.00	10.00	267
4	6.66	13.33	553
5	0	20.00	373

【0036】

n-ブタノールのみを溶媒に用いて作製したアルミナマイクロ多孔膜用のゾルを成膜および焼成したが、目視にて表面に凹凸が目立つ膜となり、表面の均一な膜の形成はできなかった。一方、n-ブタノールと2-プロパノールのアルコール混合溶媒を用いて作製したアルミナマイクロ多孔膜用のゾルを成膜および焼成した結果、目視にて表面に凹凸のない均一な膜を形成することができた。表1に示すように、n-ブタノールと2-プロパノールをそれぞれ1:2の容積比で混合したアルコール混合溶媒を用いると、アルミナマイクロ多孔膜の比表面積が極めて大きくなった。図2に示すように、n-ブタノールのみをアルコール溶媒に用いた場合には、アルミナマイクロ多孔膜用のゾルは、白濁しており、明らかにアルミニウムアルコキシドの析出が認められた。これに対して、n-ブタノールと2-プロパノールをそれぞれ1:2の容積比で混合したアルコール混合溶媒を用いると、アルミナマイクロ多孔膜用のゾルは、透明であり、アルミニウムアルコキシドがアルコール溶媒中にて溶解している状況が認められた。

【0037】

図3および図4に、5種類のアルコール溶媒をそれぞれ用いて作製した各アルミナマイクロ多孔膜のBJH細孔径分布およびMP法による細孔径分布を、それぞれ比較して示す。

【0038】

図3および図4に示すように、n-ブタノールと2-プロパノールをそれぞれ1:2の

10

20

30

40

50

容積比で混合したアルコール混合溶媒を用いて作製したアルミナマイクロ多孔膜は、他のアルミナマイクロ多孔膜に比べて、マイクロ孔が多く形成されており、微細空孔全体の80体積%以上が直径2nm以下のマイクロ孔であった。

【産業上の利用可能性】

【0039】

本発明により得られたアルミナマイクロ多孔膜は、触媒担体あるいは分子分離膜に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】本発明の実施の形態に係るアルミナマイクロ多孔膜の好適な製造工程を示すフローチャートである。

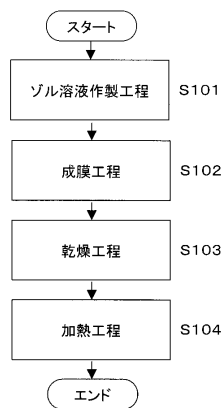
10

【図2】本発明の実施例において、n-ブタノールのみ、n-ブタノールとイソプロパノールをそれぞれ1:2の容積比で混合したアルコール混合溶媒をそれぞれ用いて作製したアルミナマイクロ多孔膜用のゾルを示す写真である。

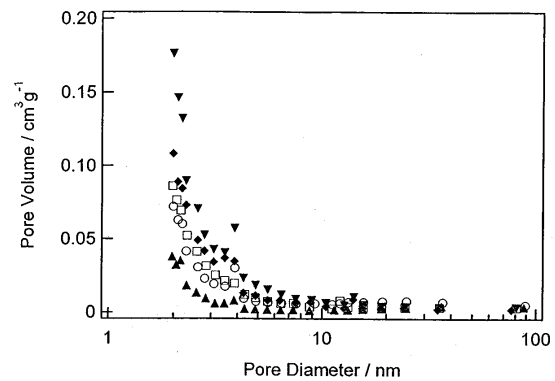
【図3】本発明の実施例における各条件にて作製した各アルミナマイクロ多孔膜のBJH細孔径分布を示すグラフである。

【図4】本発明の実施例において作製した各アルミナマイクロ多孔膜のMP法による細孔径分布を示すグラフである。

【図1】



【図3】



調製条件 $r=1, c=1$

○ : 1-ブタノール

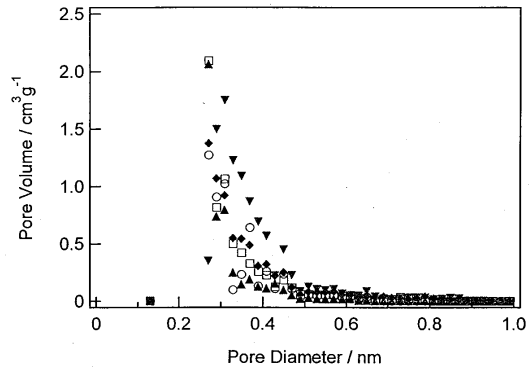
▲ : 1-ブタノール : 2-プロパノール=1:1

□ : 1-ブタノール : 2-プロパノール=2:1

▼ : 1-ブタノール : 2-プロパノール=1:2

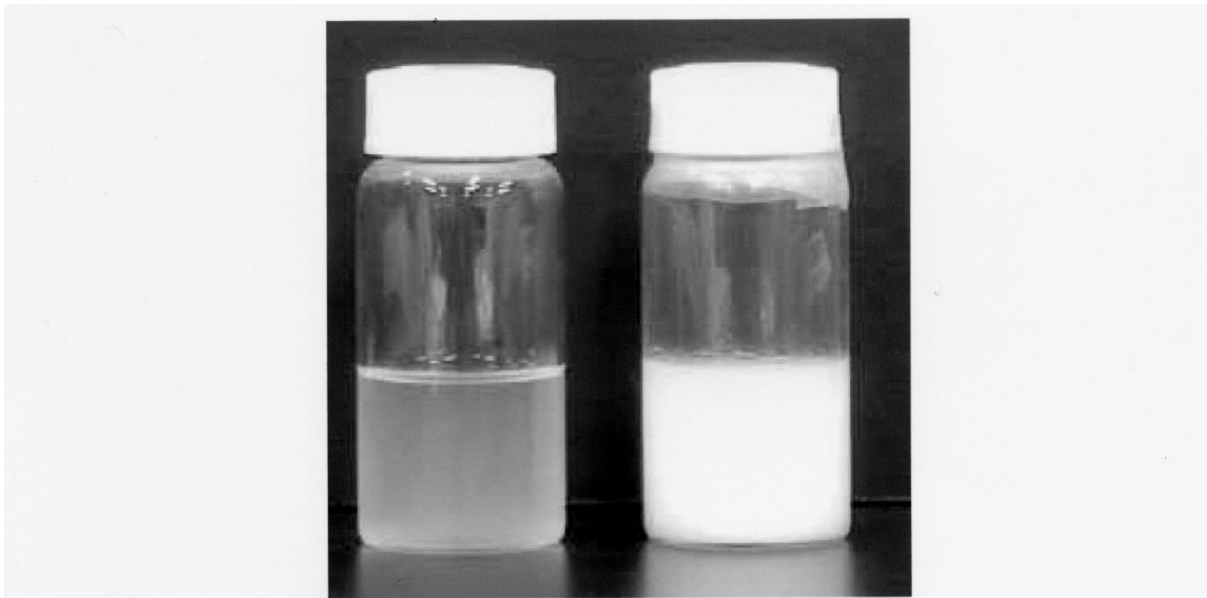
◆ : 2-プロパノール

【 図 4 】



調製条件 $r=1, c=1$
○ : 1-ブタノール
▲ : 1-ブタノール : 2-プロパノール=1:1
□ : 1-ブタノール : 2-プロパノール=2:1
▼ : 1-ブタノール : 2-プロパノール=1:2
◆ : 2-プロパノール

【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 D 71/02 (2006.01) B 0 1 D 71/02 5 0 0

審査官 岡田 隆介

(56)参考文献 特開2003-010657(JP,A)
特開平08-333115(JP,A)
特開平08-081282(JP,A)
特開平07-267633(JP,A)
特開平05-238845(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 1 F 1 / 0 0 - 1 7 / 0 0
W P I
J S T P l u s (J D r e a m I I)
J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I)