

多孔質陶器へのゾル - ゲルコーティング

竹内繁樹*¹ 田中正洋*¹

Sol-Gel Coating on Porous Ceramics

Shigeki TAKEUCHI and Masahiro TANAKA

Tokoname Ceramic Research Center, AITEC*¹

セラミック膜による陶磁器への機能性付与について検討するため、陶磁器表面へのゾル - ゲル法によるシリカ薄膜のコーティングについて試みた。TEOS[Si(OC₂H₅)₄] - H₂O - HCl - C₂H₅OH (モル比 1:2: 0.01:6) を基本として、添加剤や製膜条件などを変えて、アルミナ基板にディッピング法で製膜を行なった。ジメチルフォルムアミド添加ゾルでは引き上げ速度 30mm/min、ポリビニルピロリドン添加ゾルでは溶液静置時間 0h、引き上げ速度 10mm/min で、それぞれ亀裂のない良好な膜が得られた。ポリビニルピロリドン添加ゾルで多孔質の陶器パイプにコーティングし、その細孔径分布を測定した。その結果、コーティングにより最大細孔径及び平均細孔径ともに小さくなった。特に、各試料の最大細孔径が顕著に小さくなっていた。このことから、コーティングにより多孔質陶器の細孔径を制御し、フィルタや散気板への利用が可能と考える。

1. はじめに

水質など環境浄化への社会的ニーズの高まりにともない、フィルタを始めとする各種セラミックスへの需要の増加が期待されている。特に、セラミック膜を利用した膜ろ過法は、浄水システムの簡素化と設置面積の削減が可能な技術として、その開発に多くの取り組みがなされている。

ここでは、このようなセラミック膜による陶磁器への機能性付与について検討するため、陶磁器表面へのゾル - ゲル法によるシリカ薄膜のコーティングについて試みた。

2. 実験方法及び結果

2.1 シリカ薄膜のコーティング

2.1.1 ゾルの調製

ゾルの調製は、TEOS[Si(OC₂H₅)₄] - H₂O - HCl - C₂H₅OH を表 1 に示すモル比で調合して出発溶液とした。この組成を基本として、添加剤や製膜条件などを変えて、アルミナ基板(写真1,2)にディッピング法で製膜を行なった。

2.1.2 膜性状の評価

ゾル - ゲル法において、技術的課題となるのが、加熱時に発生する亀裂である(写真 3)。これは、膜中の残存溶媒が揮発し、膜が収縮するためにおきる¹⁾。ここでは、

表1 出発溶液の組成(モル比)

TEOS	H ₂ O	HCl	C ₂ H ₅ OH
1	2	0.01	6

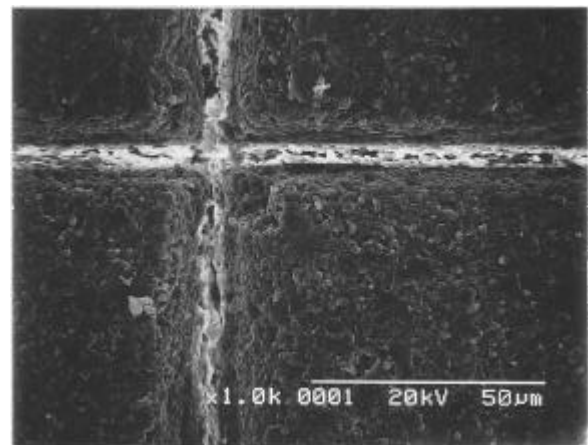


写真1 アルミナ基板(溝付き)の表面

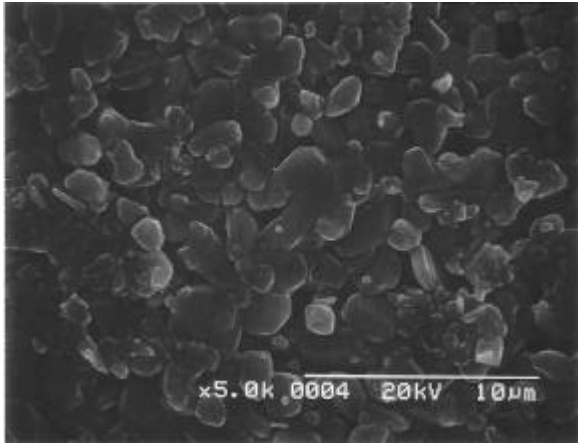


写真2 アルミナ基板(溝付き)の平坦部

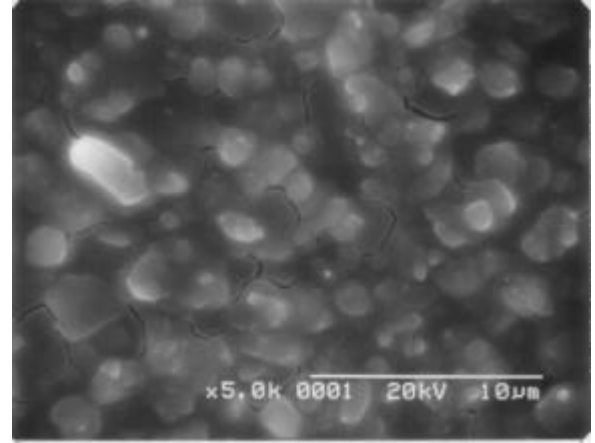


写真3 シリカ薄膜に発生した亀裂

それぞれの製膜条件等を比較するために、膜性状を SEM により観察し、亀裂の有無により評価した。

写真3は、表1の溶液を用いて、出発溶液調製後 20h 静置、引き上げ速度 30mm/min、昇温速度 100 /h、500、10min 保持の条件で、作成した試料の平坦部に形成された膜である。

2.1.3 添加剤

製膜したときに発生する亀裂を防止するため、表1の組成にジメチルフォルムアミド(DMF)、ポリビニルピロリドン(PVP、平均分子量 40,000)をそれぞれ添加し(表2、3)、引き上げ速度や溶液静置時間などの条件を変えて製膜を行なった。

DMF 添加ゾルでは、出発溶液調製後 20h 静置し、引き上げ速度を表4に示す条件でディッピングを行なった。加熱処理は、昇温速度 100 /h、500、10min 保持とした。

引き上げ速度 30mm/min では、亀裂のない良好な膜が得られた(写真4)。また、この条件で4回ディッピングと加熱処理を繰り返したが、亀裂はみられなかった。

PVP 添加ゾルでの製膜条件及び膜性状を表5に示す。PVP 添加ゾルでは、溶液静置時間とともに溶液の粘度が増加し、1回のディッピングにより得られる膜厚は増大する²⁾ことから、溶液静置時間を 0~3h とし、それぞれ引き上げ速度 10、30mm/min でディッピングを行なった。加熱処理は、昇温速度 100 /h、500、10min 保持とした。

溶液静置時間 0h、引き上げ速度 10mm/min で、亀裂のない良好な膜が得られた(写真5)。膜に発生する亀裂の大きさは、溶液静置時間が長くなるほど、大きくなる傾向にあった。

2.2 陶磁器表面へのコーティング

2.1.3 での DMF 添加ゾル及び PVP 添加ゾルによる基板溝部のコーティングの様子を比較した(写真6、7)。DMF 添

表2 DMF 添加ゾルの組成(モル比)

TEOS	H ₂ O	HCl	C ₂ H ₅ OH	DMF
1	2	0.01	6	1

表3 PVP 添加ゾルの組成(モル比)

TEOS	H ₂ O	HCl	C ₂ H ₅ OH	PVP
1	2	0.01	6	1

PVP の分子量は、モノマー単位で計算した。

表4 DMF 添加ゾルでの製膜条件と膜性状

引き上げ速度 (mm/min)	膜性状(基板平坦部)
30	亀裂なし
100	亀裂あり

表5 PVP 添加ゾルでの製膜条件と膜性状

溶液静置 時間(h)	引き上げ速度 (mm/min)	膜性状(基板平坦部)
0	10	亀裂なし
	30	亀裂あり
1	10	亀裂あり
	30	亀裂あり
2	10	亀裂あり
	30	亀裂あり
3	10	亀裂あり
	30	亀裂あり

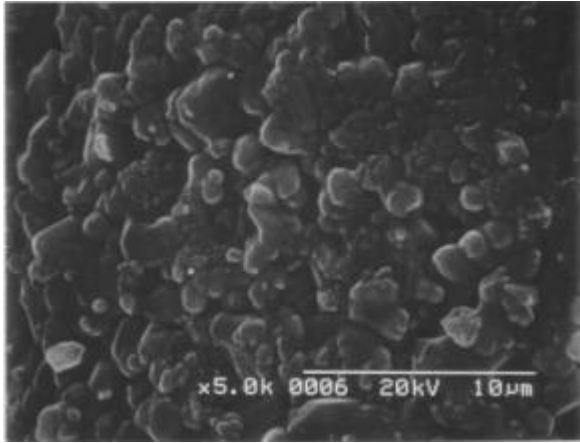


写真4 DMF 添加ゾルでの膜性状
引き上げ速度 30mm/min

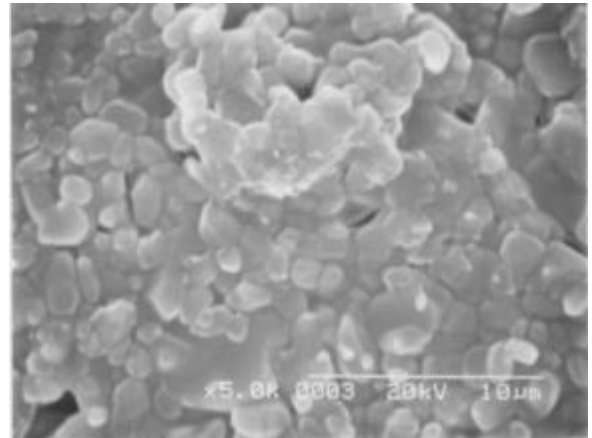


写真5 PVP 添加ゾルでの膜性状
溶液静置時間 0h
引き上げ速度 10mm/min

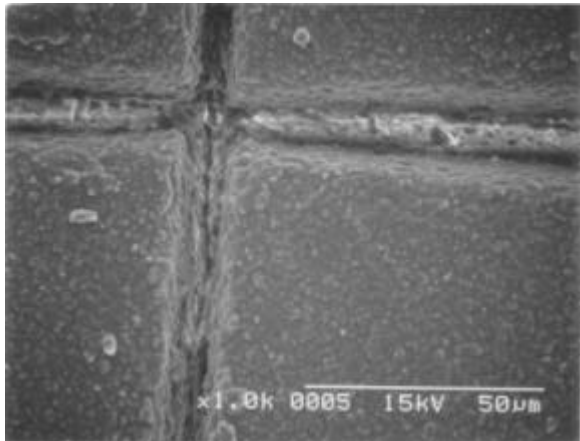


写真6 DMF 添加ゾルコーティング試料の溝部
引き上げ速度 30mm/min
4回コーティング

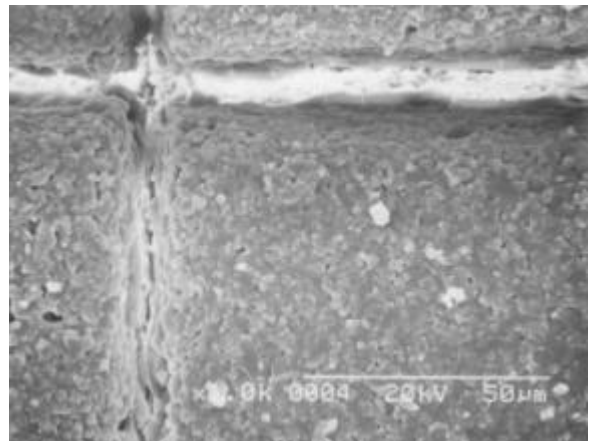


写真7 PVP 添加ゾルコーティング試料の溝部
溶液静置時間 0h
引き上げ速度 10mm/min

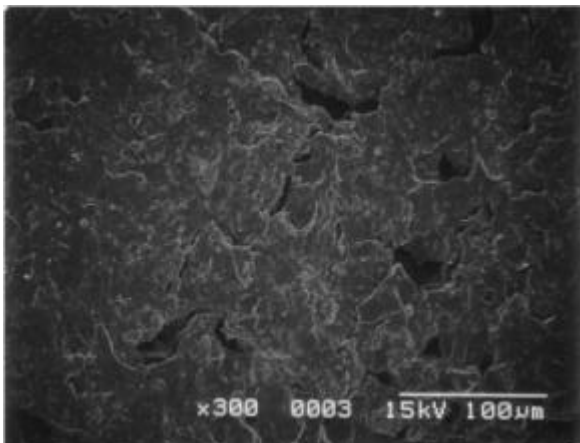


写真8 陶器パイプの表面

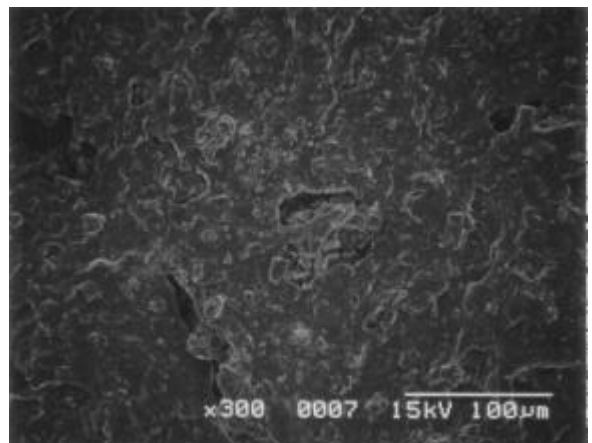


写真9 PVP 添加ゾルでコーティングした
陶器パイプの表面

表6 PVP 添加ゾルでコーティングした陶器パイプの細孔径

試料名	溶液静置時間(h)	最大細孔径(μm)	平均細孔径(μm)
コーティングなし	—	660	8.3
PVP0	0	550	7.3
PVP3	3	330	7.1

加ゾルで4回コーティングを繰り返したものに比べ、PVP 添加ゾルで1回コーティングしたものの方が、溝部内側へ形成される膜は厚いことがわかった。このことから、気孔や表面の凹凸が大きい陶磁器へのコーティングには、PVP 添加ゾルの方がコーティングの効果が大きいと思われる。

そこで、多孔質の陶器パイプ(外径31mm、厚さ4mm、長さ35mm)にPVP 添加ゾルによるコーティングを行なった。

製膜条件は、溶液調製後の保持時間を0、3hとし、それぞれで引き上げ速度10mm/min、加熱処理は、昇温速度100 /h、700、10min 保持で行なった。気孔中に吸収されたゾルを十分加熱するため、処理温度を700 とした。

コーティング処理した陶器パイプの細孔径分布を、バブルポイント法により測定した(表6)。コーティング処理を行なわないものに比べ、最大細孔径及び平均細孔径ともに小さくなった。また、PVP 添加ゾルの溶液静置時間を長くすると、さらに、細孔径が小さくなる傾向を示した。特に、各試料の最大細孔径が顕著に小さくなった。

コーティング処理しない陶器パイプとPVP 添加ゾルでコーティングした陶器パイプをSEM 観察すると、ディッピングにより気孔中にもゾルが入り込み、ゲル化してい

た。これにより、陶器パイプの気孔がふさがれ、細孔径が小さくなったと考えられる(写真8、9)。

これらのことから、多孔質陶器へのコーティングを行なうことにより、その細孔径を制御し、フィルタや散気板として利用が可能と考える。

3. 結び

- (1) 製膜したときに発生する亀裂を防止するため、シリカゾル($\text{TEOS}[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4] - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)にDMF またはPVP を添加し、アルミナ基板ヘディッピング法によりコーティングを行なった。DMF 添加ゾルでは、引き上げ速度30mm/min で亀裂のない良好な膜が得られた。PVP 添加ゾルでは、溶液静置時間0h、引き上げ速度10mm/min で亀裂のない良好な膜が得られた。
- (2) PVP 添加ゾルを陶器パイプにコーティングし、バブルポイント法により細孔径分布を測定した。その結果、コーティングにより最大細孔径及び平均細孔径ともに小さくなった。特に、各試料の最大細孔径が顕著に小さくなっていった。このことから、コーティングにより、多孔質陶器の細孔径を制御し、フィルタや散気板への利用が可能と考える。