

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月12日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560779

研究課題名（和文）マルチ分子プローブ気体拡散法による非晶質サブナノ微細空隙構造評価法の開発

研究課題名（英文）Development of characterization method for sub-nano scale small voids of amorphous materials by multi probe gas diffusion technique.

研究代表者

吉岡 朋久 (YOSHIOKA TOMOHISA)

広島大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：50284162

研究成果の概要（和文）：

様々な気体分子をプローブ分子として定容法によって粉体試料の空隙体積を測定可能な新奇な測定装置および手法を開発した。マイクロ構造材料として、アモルファスシリカおよび BTESE (bis-triethoxysilyl ethane) シリカの多孔性粉体試料を作製し、その微細構造をマルチプローブガス分子拡散法を用いて評価した。本手法により、これらのアモルファス材料のサブナノサイズの空隙構造の違いを評価可能であった。本手法の妥当性はマイクロ構造が既知である Y 型ゼオライトを評価することで検証を行い、理論構造から予測される空隙容積が得られた。アモルファスシリカと BTESE シリカの構造の違いは分子シミュレーションによっても確認され、これらの微細空隙中の気体拡散性の分子径依存性は、マルチ分子プローブ気体拡散法で測定された空隙容積分布と良好な相関を示した。

研究成果の概要（英文）：

A novel equipment and technique for characterization of small void volume of microporous powder sample were developed based on the volumetric method by using various gas molecules as a probe molecule. As microporous materials, the porous powder sample of amorphous silica and BTESE (bis-triethoxysilyl ethane) silica was prepared, and the detailed void structure was evaluated using the multi-probe gas molecular diffusion method. This technique enables us to estimate the difference in the sub-nano scale void structure of these amorphous materials. The validity of this technique verified by evaluating the void volume of Y type zeolite whose micro structure is well known, and the theoretical pore volume was successfully obtained. The difference in the structure of amorphous silica and BTESE silica was examined also by the molecular simulation. The simulated molecular size dependence of gas diffusivity in these small void structures showed good correlation with the void volume distribution measured with the multi-probe gas molecular diffusion method.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：多孔性無機材料, アモルファス, 構造評価

## 1. 研究開始当初の背景

アモルファス構造を有するゾルゲル多孔体に存在するサブナノオーダーの微細孔空間は、分子混合物の精密分離場として期待されている。ゾルゲル法によって作製された多孔性のシリカ膜には、水素 (0.29 nm) やヘリウム (0.26) など比較的小さな分子のみが透過可能な大きさが 0.3 nm 程度のシリカポリマー鎖の間隙が存在する。このような微小空隙は、例えば、膜型反応器を用いた天然ガスの水蒸気改質反応による水素製造においては、生成した水素分子を原料のメタン分子 (0.36 nm) から分離することを可能とし、反応・分離プロセスの効率化が図れる。近年では、メタンよりも大きく、常温で液体であるため水素密度の高い有機ヒドライド ( $C_7H_{14}$  など) を水素キャリアとし、その脱水素反応により生じた水素を多孔膜で芳香族化合物 (ex.  $C_7H_8$  (0.66 nm)) から分離する研究が始められている。この場合、分離対象分子の分子サイズの差が水素/メタン系に比べて大きく、アモルファスシリカ膜の空隙サイズを 0.3 nm よりもさらに大きく (0.4~0.6 nm) チューニングすることで、水素の高透過流束化を実現できると期待される。シリカ膜のポリマー鎖の空隙サイズを制御するための手法としては、シリカの前駆体として、従来の珪酸エチルの代わりに構造化アルコキシドを用いて、芳香族化合物のみ透過できない比較的大きな空隙を有する分離膜の設計について研究が進められている。

一方、多孔性材料の細孔構造の簡便な評価法としては窒素吸着法があるが、水素の透過・拡散に有効なサブナノサイズの空隙を評価するプローブ分子としては窒素は大きすぎる。サブナノサイズのシリカポリマー鎖の空隙構造を定量的に評価する実験的手法としては、ヘリウム吸着や陽電子消滅法などが考えられるが、いずれも大掛かりな装置が必要であり簡便な手法とは言えない。実際に製膜してガスを透過するまでアモルファスシリカ相の構造に関する情報は得られず、シリカポリマー鎖の空隙サイズを制御して効率的に膜設計を行うには困難が伴うのが現状である。多孔性のアモルファス構造の空隙サイズ、密度、各種気体の拡散性などを膜材料となる粉体試料の状態で簡易的に定量的に評価することは、シリカポリマー鎖のチューニングを容易にするのみならず、アモルファスなサブナノ空隙構造と気体分子の輸送特性の関係を明らかにすることで、微小気体の透過・分離性能の予測をも可能とすることが期待される。

## 2. 研究の目的

本研究では、既存の方法では評価が容易で

はないサブナノスケールの非晶質微細構造を、分子サイズの異なる様々な気体分子をプローブ分子として気相拡散法により評価する新規な手法を開発し、多孔性アモルファス構造の違いが気体分子の拡散性に及ぼす影響を明らかとし、アモルファス構造を有する気体分離膜の設計に必要な微細構造評価手法を確立することを目的とする。

(1) 種々の気体プローブ分子の拡散法によるアモルファスシリカ多孔体の見かけ密度測定法の開発

ヘリウム (0.26 nm)、ネオン (0.282)、アルゴン (0.34)、窒素 (0.364)、メタン (0.38)、六フッ化硫黄 (0.55) といったサイズの異なる気体分子をプローブとして、一定容積へ気体が拡散する際の圧力変化から各気体が拡散可能な空隙体積を求める気体置換法により、非晶質シリカ粉体試料の見かけ密度を測定する。この時、分子サイズの違いにより分子が拡散できる空隙体積が異なることから、気体種による見かけ密度の違いより、大きさが 0.26~0.55 nm 程度の空隙の容積分布を評価できると予想される。

(2) 構造化アルコキシドを前駆体とするアモルファスシリカ構造のキャラクタリゼーション

構造化アルコキシドを用いた多孔性アモルファス粉体試料を作製し、上記(1)の気体拡散法により見かけ密度を測定するとともに、X線回折測定による動径分布関数解析、窒素吸着測定により構造化アルコキシド試料の微細構造のキャラクタリゼーションを行い、気体拡散法により微細構造の相違を評価可能であるかどうかを明らかとする。

(3) アモルファスシリカ構造と気体拡散性の相関のための気体透過実験と分子動力学シミュレーション

構造化アルコキシドおよび珪酸エチルを前駆体として、多孔性アモルファスシリカ膜を作製し、気体拡散法で評価可能な微細構造と、多孔性膜としての気体透過特性との相関関係を見出す。あわせて、仮想的なアモルファス構造を分子シミュレーションにより作製し、各種気体分子の微細構造中の拡散シミュレーションを行うことで微細空隙構造と気体透過性の相関について、ミクロな視点から検討する。

## 3. 研究の方法

(1) 多孔性アモルファスシリカ粉体試料作製と He 置換法による密度測定

珪酸エチルを前駆体として多孔性アモルファス粉体試料を作製し、市販の吸着装置 (He 置換法、窒素吸着法) により密度測定、比表面積測定を行った。シリカ粉体試料としては、シリカ薄膜を作製する際に用いるシリ

カコロイドゾル溶液を製膜時と同一の乾燥・焼成条件のもとでゾルーゲルプロセスにより作製した。

(2) マルチプローブガス分子拡散法による密度測定装置の設計・作製および測定

(1)での He 置換法による密度測定結果に基づき、マルチガスをプローブとして用いた微細構造評価に必要な精度を評価し、その設計仕様に基づいて、様々な気体分子をプローブ分子として定容法によって粉体試料の空隙体積を測定可能な測定装置を作製した。10<sup>-4</sup> mmHg 程度の精度での圧力測定が求められることより、高精度キャパシタンスマネータ

(MKS 230E)による圧力測定、およびターボ分子ポンプ (ULVAC UTM-50) による真空排気を行った。そして、(1)で作製した微細構造を有する粉体試料について、分子径の異なる数種類の気体分子 (He (0.26 nm), Ne (0.282), Ar (0.34), N<sub>2</sub> (0.364), CH<sub>4</sub> (0.38), SF<sub>6</sub> (0.55)) を拡散プローブ分子として定容法により空隙容積を測定した。

(3) 構造化アルコキシドを用いた新規多孔性アモルファスシリカ材料の微細構造評価

BTESE (bis-triethoxysilyl ethane) を出発原料とし、気体透過性に優れるシリカポリマー鎖構造を有すると考えられる非晶質シリカ粉体試料を作製し、その X 線回折パターンを測定・動径分布解析を行うことにより材料の非晶質性などの構造について調べた。そして、(2)で作製した装置を用いてマルチプローブガス分子拡散法により空隙容積測定を行い、既存のアモルファスシリカ材料との微細構造の違いを検討した。

(4) 構造化アルコキシドシリカ材料の気体拡散特性と微細構造との相関

構造化アルコキシド由来の多孔性アモルファスシリカ膜を作製して気体透過試験を行い、(3)で評価した微細構造と、多孔性膜としての気体透過特性との相関関係について検討した。

(5) 分子動力学法による新規アモルファスシリカ膜構造の作製と気体拡散シミュレーション

構造化アルコキシド由来の従来とは異なるシリカポリマー鎖のネットワークにより微小空隙が構成される仮想的なアモルファスシリカ膜をハイパフォーマンス・コンピュータを用いて分子動力学シミュレーションにより作成した。この時、材料密度や動径分布関数などの材料特性については、上記の(3)における実測データを参考とした。各種ガスの拡散シミュレーションを分子動力学法により行い、実在系の気体拡散現象を分子シミュレーションにより再現し、シリカ構造が気体の拡散性に及ぼす影響について、ミクロな視点から検討を加えた。

#### 4. 研究成果

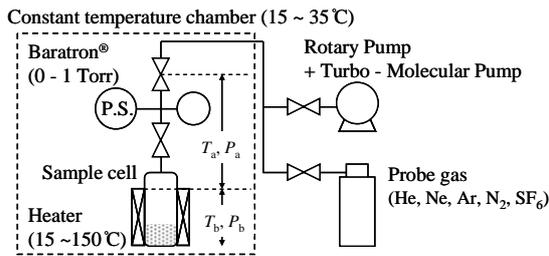
(1) 多孔性アモルファスシリカ粉体試料作製と He 置換法による密度測定

珪酸エチルを前駆体として調製したシリカコロイドゾル溶液から、多孔性アモルファスシリカ膜の製膜時と同一の乾燥・焼成条件のもとでゾルーゲルプロセスによりシリカ粉体試料作製した。作製したシリカ粉体試料およびリファレンスとして非多孔性ガラスビーズを用いて、市販の乾式自動密度計 (He 置換法) により密度測定を行ったところ、ガラスビーズの密度は 2.5 g/ml 程度、シリカ粉体試料の密度は 2~2.5 g/ml 程度を示した。また、シリカ粉体試料については、液体窒素温度下で窒素吸着等温線を測定することに比表面積を求めた。シリカ粉体試料の比表面積は 300 m<sup>2</sup>/g 程度であり、1 nm 以下の微細孔を有する多孔性材料であった。

(2) マルチプローブガス分子拡散法による密度測定装置の設計・作製および測定

マルチガスをプローブとして用いた分子拡散法による多孔体の密度測定装置を、測定に必要なとされる温度・圧力条件、試料の量、圧力計精度、圧力の平衡待ち時間等を計算し、適切な圧力センサーや制御バルブ類を選定することにより新たに作製した。ヘリウムを用いた密度測定では、(1)の市販の装置と同等あるいはそれを上回る精度での密度測定が可能であることが示された。ヘリウム、窒素、アルゴンなど分子サイズの異なる複数のプローブ分子を用いてアモルファスシリカ粉体試料における拡散実験を行ったところ、拡散ガス種により評価される死容積が異なり、吸着および熱遷移効果を考慮することが必要であることが明らかとなった。測定条件および解析式を最適化することにより微小気体をプローブ分子として用いる気体拡散法が多孔体の微細構造評価手法として有効であることが示唆された。高真空仕様のラインおよびセルと高精度キャパシタンスマネータを用いることで、10<sup>-4</sup> mmHg 程度の精度での圧力測定が可能となった。

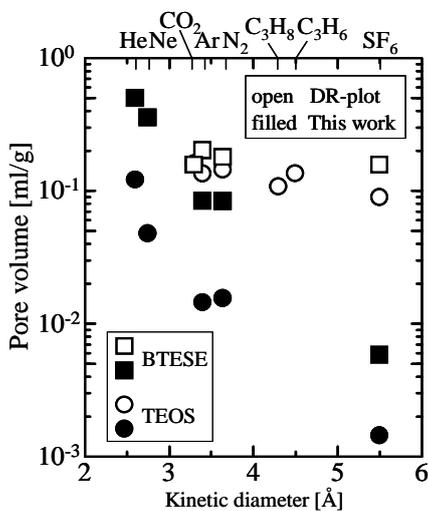
微細構造を有する粉体試料について、分子径の異なる数種類の気体分子 (He (0.26 nm), Ne (0.282), Ar (0.34), N<sub>2</sub> (0.364), SF<sub>6</sub> (0.55)) を拡散プローブ分子として空隙容積を測定したところ、Ar よりも大きなガス種については室温付近でも吸着の影響が無視できず、試料部を 100~150 °C に加熱して、圧力計 (35 °C) からの温度分布 (熱遷移効果) を考慮して試料部の圧力を求めた。Ar や N<sub>2</sub> など比較的大きな分子を拡散させた場合には、1 mmHg 以下の低圧下においても吸着の効果を排除することは不可能であり、逆に吸着量の温度依存性と合わせて、拡散に有効な細孔容積と微細孔内吸着エネルギーを評価可能なモデル式を提案した。



マルチプローブガス分子拡散法による空隙容積測定装置図 (日本膜学会第 33 年会, 59 (2011))

(3) 構造化アルコキシドを用いた新規多孔性アモルファスシリカ材料の微細構造評価

BTESE (bis-triethoxysilyl ethane) を出発原料とし、気体透過性に優れるシリカポリマー鎖構造を有すると考えられる C 含有粉体試料を作製した。その X 線回折パターンは非晶性を示し、既存の N<sub>2</sub> 吸着法によりシリカと同等かそれ以上の多孔性材料であることを確認した。(2) で作製した装置を用いてマルチプローブガス分子拡散法により空隙構造を評価したところ、He や N<sub>2</sub> の拡散に有効な空隙容積は通常のアモルファスシリカ材料よりも大きく、一方、シリカ材料と同様に SF<sub>6</sub> のように大きな分子が拡散可能な空隙は、He の拡散可能な空隙の 1% 程度と非常に小さいことが示された。

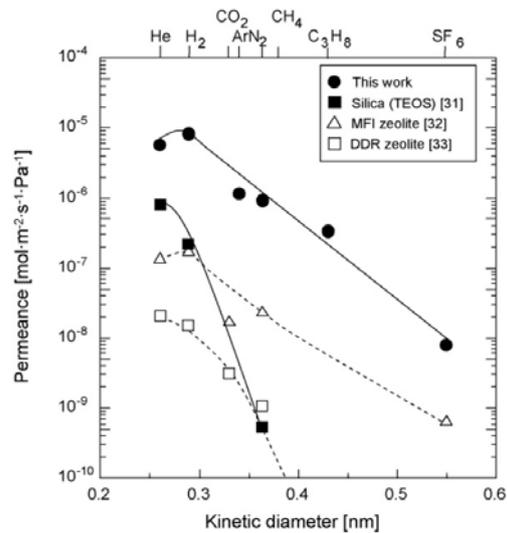


TEOS シリカおよび BTESE シリカの空隙サイズ分布の比較 (日本膜学会第 33 年会, 59 (2011))

(4) 構造化アルコキシドシリカ材料の気体拡散特性と微細構造との相関

構造化アルコキシドである Bistriethoxysilane (BTESE) 由来の多孔性アモルファスシリカ材料を作製してヘリウム、窒素、六フッ化硫黄ガスの気体拡散試験を行い、本研究で提案するマルチ分子プローブ気体拡散法で評価した微細構造と、多孔性膜とし

て報告されている気体透過特性との相関関係があることが見出された。一方、規則的な細孔構造を有し、細孔径が既知の材料である Y 型ゼオライトの空隙容積をヘリウムおよび窒素で測定したところ、理論構造から予測される空隙容積および空隙容積比が得られ、既報の文献で報告されている値に近い吸着熱も観測されたことより、測定手法としての妥当性が確認された。また、液体窒素の吸着量から評価する従来の吸着法では空隙容積を過大評価する可能性が示唆された。



TEOS シリカおよび BTESE シリカの気体透過性 (*J. Membr. Sci.*, **348**, 310 (2010))

(5) 分子動力学法による新規アモルファスシリカ膜構造の作製・評価と気体拡散シミュレーション

BTESE シリカ構造をモデル化した -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-基を有するシリカポリマー鎖のネットワークにより微小空隙が構成される仮想的なアモルファスシリカ構造を分子動力学シミュレーションにより作成した。

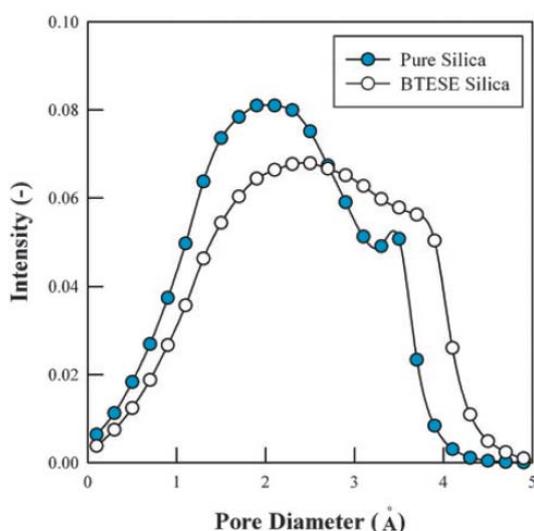


BTESE シリカ構造 (*Chem. Comm.*, **46**, 9140 (2010))

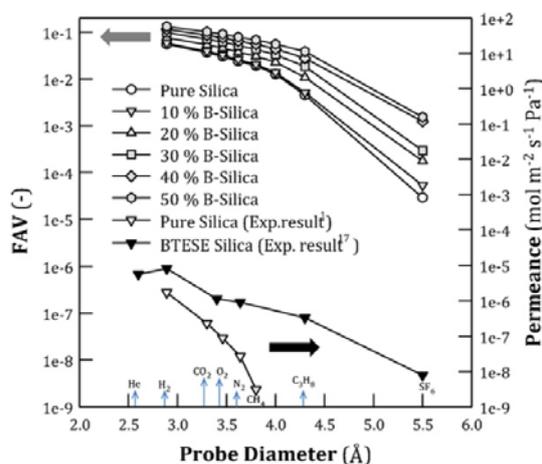
動径分布および空隙サイズ分布解析より、この材料は通常のシリカ構造に比べてポリマーネットワークが広がったやや大きな空隙

を有することが明らかとなった。また、この構造中の気体拡散性の分子径依存性は、膜での気体透過性およびマルチ分子プローブ気体拡散法で測定された空隙容積分布と良好な相関を示した。

以上より、本研究で提案した気体拡散法により、多孔性材料の気体の拡散・透過に有効なサブナノサイズの空隙構造を定量的に精度良く評価可能であることが明らかとなった。



TEOS シリカと BTESE シリカの空隙サイズ分布 (Chem.Comm., 46, 9140 (2010))



分子動力学法による TEOS シリカおよび BTESE シリカの気体透過性と空隙容積の相関 (J. Membr.Sci., 381, 90 (2011))

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 6 件)

1. Kai-Shiun Chang, Tomohisa Yoshioka, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, Kuo-Lun

Tung, “Molecular simulation of micro-structures and gas diffusion behaviour of organic-inorganic hybrid amorphous silica membranes”, *Journal of Membrane Science*, **381**, 90-101 (2011) 【査読有り】

2. Masakoto Kanezashi, Kazuya Yada, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, “Organic-inorganic hybrid silica membranes with controlled silica network size: Preparation and gas permeation characteristics”, *Journal of Membrane Science*, **348**, 310-318 (2010) 【査読有り】

3. 中田章博, 吉岡朋久, 金指正言, 都留稔子: “分子動力学シミュレーションによるマイクロポーラスシリカ膜における二元的細孔構造と気体透過性の検討”, 化学工学論文集, **36**, 174-180 (2010) 【査読有り】

4. Kai-Shiun Chang, Tomohisa Yoshioka, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, Kuo-Lun Tung, “A molecular dynamics simulation of a homogeneous organic-inorganic hybrid silica membrane”, *Chemical Communications*, **46**, 9140-9142 (2010) 【査読有り】

5. Masakoto Kanezashi, Kazuya Yada; Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, “Design of Silica Networks for Development of Highly Permeable Hydrogen Separation Membranes with Hydrothermal Stability”, *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 414-415 (2009) 【査読有り】

6. 吉岡朋久, “多孔性セラミックス系分離膜の分子シミュレーション,” 分離技術, **39**(3), 137-145 (2009) 【査読無し】

〔学会発表〕 (計 9 件)

1. 高橋麻里子, ゼオライトを用いた気体拡散法による多孔性膜材料の微細空隙構造評価法の開発, 日本膜学会第 33 年会, 2012/5/8, 早稲田大学 (東京)

2. 吉岡朋久, 多孔性セラミック分離膜における気体透過の分子動力学シミュレーション, 触媒学会コンピュータ利用研究会, 2011/12/16, 東京ガス四谷クラブ (東京)

3. 下山高志, 分子動力学法を用いた多孔性 BTESE シリカのマイクロ構造に関する研究, 日本ブルーゲル学会第 9 回討論会, 2011/7/29, 関西大学 (吹田)

4. 吉岡朋久, マルチガスプローブ法による多孔性気体分離膜材料の微細空隙構造評価, 日本膜学会第 33 年会, 2011/5/13, 産総研 (東京)

5. Kai-Shiun Chang, Molecular simulation of micro-structures and gas sorption behaviors of organic-inorganic hybrid amorphous silica membranes, 6th Conference of the Aseanian Membrane Society / 7th Intern. Membr. Sci. and Tech., 2010/11/23, Sydney, Australia

6. 藤原隆博, マルチガスプローブ法による多孔性シリカ膜材料の微細空隙構造評価, 化

学工学会第 42 回秋季大会, 2010/9/8, 同志社大学 (京都)

7. Tomohisa Yoshioka, MD simulation study of solid vibration permeation in microporous amorphous silica network voids, 10th International Conference on Inorganic Membranes (NAMS/ICIM2010), 2010/7/20, Washington D.C., USA

8. Tomohisa Yoshioka, Molecular dynamics study of gas permeation characteristics through microporous ceramic membranes, The 2nd International Symposium of Experiment-Integrated Computational Chemistry on Multiscale Fluidics, 2010/2/24, Sendai Excel Hotel Tokyu, Sendai, JAPAN

9. 藤原隆博, 多孔性アモルファスシリカ膜材料のサブナノ空間における気体プローブ分子の拡散性評価, 第 2 回化学工学会 3 支部合同北九州大会, 2009/10/31, 西日本総合展示場 (北九州市)

[その他]

ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

吉岡 朋久 (YOSHIOKA TOMOHISA)

広島大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号 : 50284162

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号 :

##### (3) 連携研究者

金指 正言 (KANEZASHI MASAKOTO)

広島大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号 : 10467764