

平成 21 年 8 月 18 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007-2008

課題番号：19560688

研究課題名（和文）

革新的水素吸着特性を有するナノ粒子分散アモルファスセラミックスの創成

研究課題名（英文）

Fabrication of nano particles dispersed amorphous silica with innovative hydrogen adsorption property

研究代表者

幾原裕美 (IKUHARA YUMI)

財団法人ファインセラミックスセンター 材料技術研究所 主任研究員

研究者番号：80450849

研究成果の概要：本研究では、アモルファスシリカを対象材料として、化学的プロセスを適用することによって、ナノ粒子分散セラミックスの作製を進め、水素の吸着特性に優れた材料の合成を目的としており、種々の遷移金属等をナノサイズでアモルファスシリカ（Si-O）に分散させる技術を検討してきた。試料の合成法は、金属有機前駆体の液相反応を利用した化学的プロセスで Si-M-O アモルファス相を合成し、これを雰囲気制御下で加熱処理してナノ粒子分散アモルファス構造をその場形成させている。主な成果は、1) アモルファス構造から、ナノ粒子分散シリカへの変換過程を解析し、ナノ粒子形成メカニズムを提案した。2) 合成した Ni ナノ粒子分散シリカを透過電子顕微鏡観察することにより、粒子分散挙動を精密に解析し、水素の可逆的な吸着挙動と微構造との関係を解析できた。3) シリカに希土類を添加させた Si-O-Ln 結合を生成させることにより、耐水蒸気特性に優れたセラミックス分離膜の合成が可能になった。本研究により、ナノ粒子が分散する特徴的な微構造を有する材料の合成と水素吸着特性についての一連の研究成果が得られたことで意義がある。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：シリカ，ナノ粒子，複合材料，水素吸着，水素親和性，水蒸気安定性

1. 研究開始当初の背景

セラミックスポーラス材料は、耐熱性、化学的安定性および細孔制御性に優れることから、触媒担体をはじめとして環境・エネルギー分野で必須材料である。中でも、シリカに代表されるマイクロポーラスセラミック

ス材料は、0.5nm以下の細孔ネットワークから構築されているため、ガス分離材料の候補材料として有力であることが確認されている。また、膜表面での水素の吸着選択性と膜内への水素の拡散の相補的なバランスから、膜における水素の選択透過性の向上を計る

ことが可能である。水素吸着特性を向上させるためには、水素親和性材料との複合化が必要となる。シリカのミクロポア構造を維持し、かつ水素親和性材料との複合化を図るためには、シリカマトリックス内へ、水素親和性材料をナノ分散する方法が有効と考えられる。近年、その場合合成法により、シリカマトリックス内にNiナノ粒子を高分散させ作成できることが可能となり、高い水素選択特性を持つ分離膜を開発することが可能となった。このメカニズムの詳細な解析を行うことにより、新たな膜材料の設計と合成研究が課題となる。

2. 本研究の目的

本研究では、アモルファスシリカを対象材料として、化学的プロセスを適用することによって、革新的ナノ粒子分散セラミックスの作製に挑戦する。そのためには、ナノ結晶粒子の化学組成とアモルファスマトリックスの化学組成を、原子・分子レベルで系統的に変化させた材料の合成を実施する。具体的には、遷移金属等をナノサイズでアモルファスシリカ(Si-O)に分散させる。本研究では、一連の研究結果をベースとして、(1)中温域(300)以上での可逆的な水素吸着材料(2)耐水蒸気特性の高いシリカ-金属複合材料の作製することをターゲットとして研究開発を推進する。

3. 研究の方法

(1)遷移金属ナノ粒子分散シリカの合成と評価

その場形成法を駆使して、アモルファスシリカ内部にナノ分散した遷移金属ナノ粒子を高密度に導入する組織制御プロセスを用いる。種々の遷移金属を含む出発有機前駆体等を用いて、その場作成法を進める際、出発前駆体、溶媒、pH、反応温度を精密に制御して調製する。例えば、Niナノ粒子分散シリカを合成するには、テトラエトキシシラン、硝酸Niをエタノール溶媒に溶解したのち、過酸化水素水を添加した混合溶液を攪拌することで前駆体溶液を調製し、この前駆体溶液より得られた前駆体粉末を大気中600で熱処理し、さらに、水素気流中500で還元を行う。また、合成した前駆体粉末の熱分解挙動、焼成温度と結晶性の関係をTG-DTA、質量スペクトル、XPS、XRD回折を用いて評価した。TEMおよびSTEMによる微構造観察、可逆水素吸着特性を評価した。得られた試料の中温域以上での可逆的な水素吸着測定、TEMおよびSTEMによる高分解能電子顕微鏡観察により、ナノ粒子の分散性、原子構造、元素組成を計測・評価し、複合体

の微構造と水素吸着特性の相関関係を調べた。

(2)希土類金属ドーパアモルファスシリカの合成および評価

化学溶液法により調整した[Si-O-Ln]前駆体溶液を、基材上に製膜した。基材は、アルミナ基材上にアルミナ中間相をディップコートし焼成したものをを用いた。このメソポーラスアモルファス基材上に、前駆体溶液をディップコートした後、大気雰囲気下、600で焼成することで膜を合成した。合成した分離膜のドライおよび水蒸気雰囲気における500でのH₂及びN₂の透過率を評価した。また、前駆体溶液を乾燥後、大気中で加熱焼成(600)し、500で水蒸気暴露した粉末サンプルの細孔分布評価およびXRD解析を行った。

4. 研究成果

(1)遷移金属ナノ粒子分散シリカの合成

種々の遷移金属をナノサイズでアモルファスシリカ(Si-O)に分散させることに成功した。アモルファス構造から、ナノ粒子分散シリカへの変換過程を解析し、ナノ粒子形成メカニズムを提案した。

TG-DTA、質量スペクトル解析より、Si-Ni-O複合化部分のエトキシ基の脱離および、ニッケル硝酸塩の硝酸イオンの脱離は300付近の低温で進行することを確認した。これらの結果より、シリカアモルファスマトリックス構造の再配列、および粒子径が5nm以下のNiOナノ結晶粒子の析出が同時に進行して、均一なナノコンポジット構造がその場形成されたことが示唆される。

(2)金属ナノ粒子分散シリカの微構造評価と水素吸着特性

合成したNiナノ粒子分散シリカを透過電子顕微鏡観察することにより、粒子径が数nmのNiナノ粒子がシリカ中に高濃度に微細に分散していることが確認できた。その他の遷移金属についても、合成条件を検討し、ナノ粒子分散シリカの合成に成功した。

ナノ粒子分散シリカについて300以上での高温での可逆吸着水素量を測定した結果、水素の加圧に従い、可逆的に吸着する水素量が増加することが確認できた。また、吸着量には、濃度依存性があり、ナノ粒子が、シリカ中に微細にかつ高分散した場合に、最も可逆吸着水素量が高いことが判明した。

そこで、電子顕微鏡により、粒子分散挙動を精密に解析し、水素の可逆的な吸着挙動と

微構造との関係を解析した。TEM, STEM, 3D-TEM により観察したシリカ粒子内のナノ粒子径を基に見積もった水素の可逆的吸着量と実験的に得られた可逆的な水素吸着量の相関性を評価した。その結果、ナノ粒子とマトリックス界面が水素の可逆的な吸着サイトであることが検証できた。

(3) 希土類添加シリカの合成

アモルファスシリカの構成単位である Si-O-Si 六員環の直径は、約 0.4nm であり、ミクロ細孔として機能するが、水蒸気雰囲気においては、Si-O 環の開裂および再構築により孔径が変化しやすい。そこで、シリカネットワーク内に希土類金属元素等を導入することで Si-Ln-O 複合体(Ln:希土類元素)を形成し耐水蒸気性の高いシリカ-金属複合材料の作製を進めた。その結果、Si-O-Ln 結合を生成させることにより、Si-O 環の開裂が抑制できた。さらに、希土類ドーパアモルファスシリカでは、500 での水蒸気暴露前後のミクロ細孔径およびミクロ細孔容積がほとんど変化しないことから、耐水蒸気特性に優れた複合材料であることが明らかとなった。また、アルミナを基材、アルミナを中間層として製膜した際のシリカ膜に比べ、Y ドープシリカ膜の 500 での水素、および、窒素の透過率の耐水蒸気安定性は向上した。したがって、シリカに希土類を添加させた Si-O-Ln 結合を生成させることにより、耐水蒸気特性に優れたセラミックス分離膜の合成が可能になった。

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4件)

K. Yoshida, Y. H. Ikuhara, S. Takahashi, T. Saito, S. Sueda, N. Tanaka and P. L. Gai, "Three-dimensional morphology of Nickel Nanodots in Amorphous Silica and Their Role in High Temperature Permselectivity for Hydrogen Separation", Nanotechnology, (2009), in press. 査読有.

Y. H. Ikuhara, T. Saito, K. Hataya, Y. Iwamoto and S. Takahashi, "Hydrogen Affinity of Silica-based Nanocomposite for High Temperature Hydrogen Separation Membranes", Proc. of Materials Research Society, 1098-HH03-40(2008). 査読有

Y. H. Ikuhara, T. Saito, K. Sato, K. Hataya, T. Nagano, S. Takahashi, Y. Iwamoto, "Metal doped amorphous silica membrane

for hydrogen separation at high temperature", Proc. of ICIM10, 65-66(2008). 査読有

Y. H. Ikuhara, K. Yoshida, T. Saito, S. Takahashi, T. Hirayama, "3D-TEM characterization of metal nanoparticle dispersed amorphous Si-O composite", 1146-1152, Proc. of MS&T'2008, (2008). 査読有

[学会発表](計9件)

Y. H. Ikuhara, K. Yoshida, T. Saito, S. Takahashi, T. Hirayama, "3D-TEM characterization of metal nanoparticle dispersed amorphous Si-O composite", Materials Science & Technology 2008 Conference (MS&T'2008), Pittsburgh, Oct. 8, 2008.

Y. H. Ikuhara, T. Saito, K. Sato, K. Hataya, T. Nagano, S. Takahashi, Y. Iwamoto, "Metal doped amorphous silica membrane for hydrogen separation at high temperature", The 10th International Conferences on Inorganic Membranes, Waseda, Aug.20, 2008.

K. Hataya, Y. H. Ikuhara, T. Nagano, Y. Iwamoto, and S. Takahashi, "Chemical structure analysis of high temperature hydrogen separation membrane materials", 10th International Conference on Ceramics Processing Science, Inuyama, May. 25-28, 2008.

Y. H. Ikuhara, K. Hataya, K. Sato, K. T. Nagano, Y. Iwamoto, and S. Takahashi, "Processing and characterization of metal doped amorphous silica membrane materials", 10th International Conference on Ceramics Processing Science, Inuyama, May. 25-28, 2008.

幾原裕美, 高橋みどり, 佐藤功二, 幡谷耕二, 永野孝幸, 高橋誠治, 岩本雄二, "金属ドーパシリカ水素分離膜の高温水蒸気下での安定性", 日本膜学会第30年会, 東京理科大学, 2008年5月16日.

幡谷耕二, 幾原裕美, 永野孝幸, 佐藤功二, 高橋誠治, 岩本雄二, "金属添加シリカ系高温水素分離膜材料の化学構造解析", 日本セラミックス協会 2008 年年会, 長岡技術科学大学, 2008年3月20日~22日

Y. H. Ikuhara, T. Saito, K. Hataya, Y. Iwamoto and S. Takahashi, "Hydrogen Affinity of Silica-based Nanocomposite for High Temperature Hydrogen Separation Membranes", 2008 MRS Spring Meeting, San Francisco, 2008年3月24日~27日.

幡谷耕二, 幾原裕美, 永野孝幸, 岩本雄二, 高橋誠治, "高温水素分離膜材料の化学

構造解析”，第46回セラミックス基礎科学討論会，名古屋国際会議場，2008年1月10日～11日。

幾原裕美，齋藤智浩，幡谷耕二，岩本雄二，“ケミカルプロセスによる金属ナノ粒子分散アモルファスシリカの形成挙動解析と水素吸着特性”，日本セラミックス協会 第20回秋季シンポジウム，名古屋工大，2007年9月12日～9月14日。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

幾原裕美 (IKUHARA YUMI)
財団法人ファインセラミックスセンター
材料技術研究所 主任研究員
研究者番号：80450849

(2) 研究分担者

永野孝幸 (NAGANO TAKAYUKI)
財団法人ファインセラミックスセンター
材料技術研究所 副主任研究員
研究者番号：70450848

(3) 研究分担者

岩本雄二 (IWAMOTO YUJI)
財団法人ファインセラミックスセンター
客員主管研究員
研究者番号：40399598