

平成21年 5月20日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19560755
 研究課題名（和文） 分子動力学計算支援による金属ドーブ型アモルファス骨格構造制御と気体分離膜空間創製
 研究課題名（英文） Control of metal doped amorphous frame structures and development of effective void space for gas separation membranes, using molecular dynamics simulations
 研究代表者
 吉岡 朋久 (YOSHIOKA TOMOHISA)
 広島大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：50284162

研究成果の概要：

多孔性セラミック気体分離膜材料として、金属添加シリカおよびジルコニアコロイドゾルを調製し、ゲル粉体試料の構造を評価した。これらのセラミック材料を用いることにより、高透過選択性と安定性を有する多孔性セラミック水素分離膜の作製が可能であった。また、様々な構造を有するアモルファスシリカ膜における気体透過現象を分子動力学シミュレーションにより再現し、気体透過特性とアモルファス多孔性セラミック膜構造の関係を明らかとした。

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：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：多孔性セラミック膜，気体分離，分子動力学法，金属ドーブ

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ナノ～サブナノオーダーの微細孔空間は、バルク空間とは異なる反応生成物の選択性をもたらす反応場として、また分子混合物の精密分離場として期待されている。多孔性のシリカ膜には、水素やヘリウムなど比較的小さな分子のみが透過可能なシリカポリマー鎖の隙間と考えられる 0.3 nm 程度の大きさの空隙と、シリカコロイドゾルの担持・焼成過程で残存したコロイド粒子間の隙間に由来するやや大きめの細孔が存在する

ことが実験および分子シミュレーションによる検討を通じて明らかとなっている。例えば、高温水素分離膜の場合、膜表面の大部分を占めるシリカネットワークの相を安定させ、メタン等の漏れの原因となる粒子間細孔を少なくすることが重要である。また、CO₂/N₂分離やオレフィン/パラフィン分離の場合には粒子間細孔径の精密制御や細孔表面と透過成分との親和性の向上が分離膜設計におけるポイントとなる。

一方、水素分離膜の高温水蒸気耐性を向上させるには、Niのような金属をシリカ膜にド

ープすることが有効であることが見いだされており、アモルファス構造中に高度に分散した金属酸化物が、構造の変化を抑制することが示唆されている。しかし、金属種や金属の存在状態の違いがマイクロな膜構造や気体分離特性におよぼす影響についてはまだ不明な点が多く、実際の気体分離膜設計への応用には至っていない。自由度の高い多孔性のアモルファス構造を骨格とし、さらに金属（酸化物）を添加・配位させることは、比較的容易な試料調製操作により、(1)分子サイズの空間制御、(2)気体分子との親和性制御、(3)過酷条件下での耐性向上、といったことを可能とすることが期待される。

2. 研究の目的

本研究では、シリカやジルコニアなどのアモルファス多孔性材料を多孔性薄膜として形成させる際に、金属（およびその酸化物）の微結晶をアモルファス構造内およびアモルファス構造表面である粒子間細孔内に配位させる手法を開発し、その存在形態によってマイクロなアモルファス構造・細孔構造、および気体との親和性に及ぼす影響を検討する。そして、そのような材料が気体分離膜というマクロな構造体として形成された際に、どのような気体透過・分離特性を示すかを明らかにすることにより、金属ドーピングによるアモルファス多孔性気体分離膜創製手法を開発することを目的とする。

(1) 金属添加シリカ膜の作製と担持効果の確認

シリコンまたはジルコニウムのアルコキシドを出発原料とするコロイドゾル調製過程において、金属の塩類を、加水分解時やコロイド熟成時など異なるタイミングで混入させることで金属添加コロイドゾルを調製し、ゾルゲル法により細孔径 1 nm 以下の金属ドーピング多孔性アモルファスセラミック薄膜を作製する。そして、それらの膜における気体透過特性や膜の安定性と、金属種、添加のタイミング、添加量との関係を明らかにし、金属ドーピング膜の気体分離膜への応用可能性について検討する。

(2) 金属含有セラミック材料のキャラクターゼーション

金属添加コロイドゾルを乾燥させて得られる粉体試料の吸着性、結晶性、動径分布を解析することにより担持された金属の存在状態について調べ、微細空間構造への影響を検討する。

(3) 金属添加シリカ構造と膜透過の分子動力学シミュレーション

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製し、気体透過・分離シミュレーションを行い、アモル

ファス構造が透過・分離特性に及ぼす影響について、マイクロな視点から検討する。

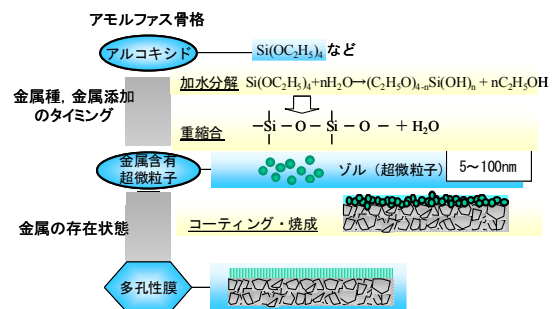
3. 研究の方法

(1) 金属添加シリカコロイドゾル調製

焼結抑制効果が期待できる Al, Fe, Zr, Co 等の金属を添加金属候補とする。金属を添加する方法によってアモルファス構造中への金属の分散の仕方などが異なり、材料特性が変化すると予想されるため、金属源としては硝酸塩を用いることとし、シリコンアルコキシド ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) (または、ジルコニウムアルコキシド) の加水分解時、またはコロイドゾル溶液調製後に、所定の (Si/金属原子) 組成比になるように調整して混入させることにより金属含有コロイドゾルを調製する。

(2) 金属添加アモルファスセラミック膜の作製と担持効果の確認

(1)で作製した金属添加ゾル溶液を用いて、約 1 ミクロンの細孔径を持つ α -アルミナ多孔性管状基材の外表面上にゾルゲル法により細孔径 1nm 以下の多孔性アモルファスセラミック薄膜を作製する。そしてそれらの膜における各種ガスの透過特性を既存のガス透過装置により測定し、透過速度の温度依存性や透過分子種依存性といった透過特性から、金属種や添加量との関係について、特に水素透過性と膜の安定性に着目して検討する。



(3) 金属添加セラミック材料のキャラクターゼーション

金属添加シリカ材料の特性評価を行う。膜材料である金属添加コロイドゾルを乾燥させて得られる粉体試料における各種ガスの吸着等温線を測定し、金属添加がガス分子と膜材料との相互作用に及ぼす影響を検討する。また、同様の粉体試料の X 線回折パターンを既存の XRD 測定装置を用いて測定することにより膜材料の結晶性、動径分布を解析することにより担持された金属の存在状態について調べる。

(4) 分子動力学計算によるアモルファスシリカ膜構造の作製

シリカネットワーク相およびコロイド粒界空隙の異な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

作成する。この時、材料密度や動径分布関数など、比較的容易に評価可能な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にしながら仮想的なアモルファス構造を作製する。

(5) 分子動力学シミュレーションによるアモルファス構造の影響の定量化

(4)で作成した仮想的なシリカ膜において各種ガスの透過・分離シミュレーションを非平衡分子動力学法により行い、アモルファス構造が透過・分離特性に及ぼす影響について、ミクロな視点から検討する。

4. 研究成果

(1) 金属添加コロイドゾル調製と金属添加セラミック材料のキャラクタリゼーション

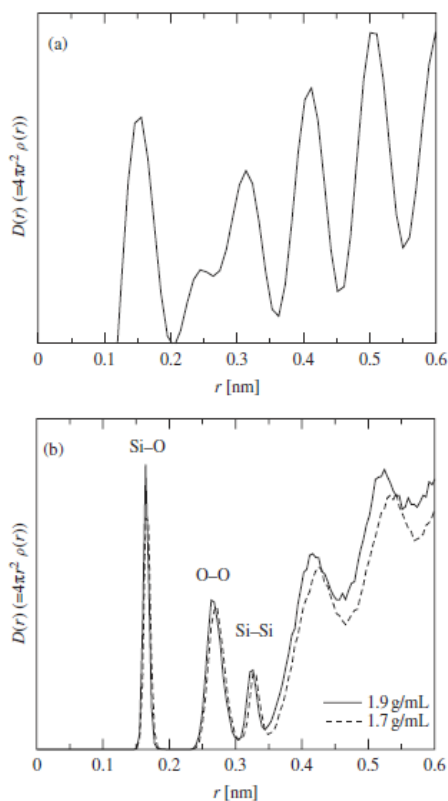
膜の焼結による緻密化抑制効果が期待できる Ni, 耐水蒸気性向上が期待できる Zr, Si との親和性が高い Fe および Al をシリカへの添加金属とし、また、 ZrO_2 の構造安定性を高める Y (イットリウム) をジルコニアへの添加金属として用いて、製膜に使用可能な安定な金属添加コロイドゾルの調製が可能であった。膜材料であるこれら金属添加コロイドゾルを乾燥させ、空气中や水蒸気共存下で焼成することにより得られる粉体試料の X 線回折パターンや窒素吸着等温線を測定し、比表面積や動径分布解析より、添加金属種によりミクロ構造およびその安定性が異なることが明らかとなった。

(2) 多様な構造を有するアモルファスシリカ膜における気体透過の分子動力学シミュレーション

金属添加によりミクロ構造が異なることを考慮し、分子動力学法を用いることで様々な多孔膜構造の再現性と、膜構造と気体透過特性の相関について検討し、透過速度の温度依存性や透過分子種といった透過特性の観点から、多元的な細孔構造を有するシリカ膜について、実測の気体透過速度を再現可能であることが判った。

(3) 多様な元素からなる多孔性アモルファスセラミック構造再現のためのポテンシャル関数の検討

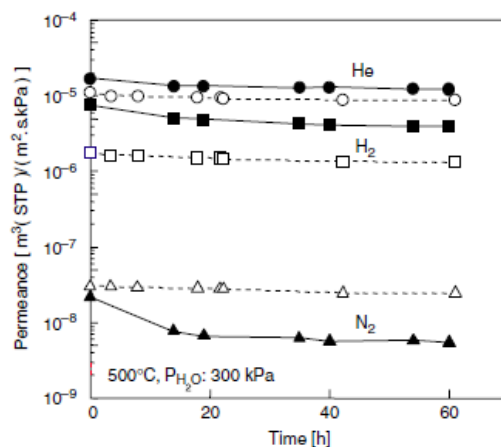
シリコン (Si) 以外の金属元素を含んだアモルファスセラミック膜のミクロ構造を分子動力学法により再現するために、従来の SiO_2 に特化した修正 BMH ポテンシャル、SW ポテンシャルの他に、汎用性を考慮した BKS ポテンシャル、Teter ポテンシャルを用いて仮想アモルファス構造を作製し、様々な多孔膜構造の再現性と、膜構造と気体透過特性の相関について検討した。膜構造の動径分布関数、気体透過速度の温度および分子種依存性から、アモルファスな金属酸化物ネットワークから成る微細空隙構造を有する膜が再現可能であることが明らかとなった。



アモルファスシリカ構造の動径分布 (a) 実材シリカの実測値, (b) MD シミュレーション (Desalination, **233**, 333 (2008))

(4) 金属添加セラミック材料のキャラクタリゼーションと多孔性分離膜作製

シリカへの添加金属としてコバルト (Co) を用いて作製した分離膜は、 $500^{\circ}C$ 、水蒸気分圧 300 kPa という高温水蒸気雰囲気下において安定した高い水素透過性を示し、水素/窒素透過速度比で 250-750 倍という分離性能を示した。これより金属ドーピングによる耐水蒸気性の向上と膜の緻密化抑制効果が確認された。



シリカ膜と Co ドープシリカ膜の気体透過性 (J. Am. Ceramic. Soc., **91**, 2975 (2008))

また、ZrO₂の構造安定性を高めるイットリウム (Y) をジルコニアへの添加金属として 20 Mol%添加したコロイドゾルを用いることで、平均細孔径が約 0.8 nm である YSZ 膜の作製が可能であった。この膜は高い分子篩性能は示さなかったが、Knudsen 拡散によるガス分離能を示し、気体分離膜およびその基材の材料としての可能性が示唆された。

以上のように、セラミック材料に金属をドーピングすることにより、気体分子の分離操作に応用可能な多孔性分離膜の作製が可能であることが明らかとなった。今後、水素分離操作においては、メタンの水蒸気改質反応と組み合わせた膜型反応装置に応用することにより、クリーンエネルギー社会の根幹を支える水素の製造プロセスの開発へと繋がることを期待される。また、このような気体分離が行われる微細空隙構造と気体透過性の関係は、分子動力学シミュレーションにより多くの部分が明らかとなりつつあり、気体分離膜構造設計の指針となるべき知見の集積も大いに進んだと言える。実際膜設計へのさらなる応用が望まれる。

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 3 件)

1. Ryosuke Igi, Tomohisa Yoshioka, Yumi H. Ikuhara, Yuji Iwamoto, Toshinori Tsuru, “Characterization of Co-doped silica for improved hydrothermal stability and application to hydrogen separation membranes at high temperatures”, *Journal of the American Ceramic Society*, **91**(9), 2975-2981 (2008) 【査読有り】.
2. Tomohisa Yoshioka, Akinori Yasumoto, Kouhei Kishi, Toshinori Tsuru, “MD simulation studies for effect of membrane structures and dynamics on gas permeation properties through microporous amorphous silica membranes”, *Desalination*, **233**, 333-341 (2008) 【査読有り】.
3. Tomohisa Yoshioka, Masashi Asaeda, Toshinori Tsuru, “A molecular dynamics simulation of pressure-driven gas permeation in a micropore potential field on silica membranes”, *Journal of Membrane Science*, **293**, 81-93 (2007) 【査読有り】.

[学会発表] (計 7 件)

1. 福島健平, 分子動力学シミュレーションによるシリカ膜における凝縮性モデル分子の透過特性の検討, 膜シンポジウム 2008, 2008 年 11 月 14 日, 大阪大学 (豊中市)
2. 中田章博, 分子動力学法を用いた多元的細孔構造と気体透過特性の検討, 化学工学会第 40 回秋季大会, 2008 年 9 月 24 日, 東北

大学 (仙台市)

3. Kenpei Fukushima, Molecular dynamics simulation of water vapor permeation through microporous amorphous silica membranes, 10th International Conference on Inorganic Membranes, 2008 年 8 月 19 日 Waseda University, Tokyo, JAPAN
4. 寺澤慶治, イットリウム添加多孔性ジルコニア膜の作製, 日本ゾルーゲル学会第 6 回討論会, 2008 年 8 月 1 日, 名古屋市中小企業振興会館 (名古屋市)
5. 吉岡朋久, 二元的細孔構造を有する多孔性シリカ膜における気体透過の分子動力学シミュレーション, 日本膜学会第 30 年会, 2008 年 5 月 16 日, 東京理科大学 (東京)
6. Tomohisa Yoshioka, MD simulation studies for effect of membrane structures and dynamics on gas permeation properties through microporous amorphous silica membranes, Aseanian Membrane Society 2007, 2007 年 8 月 18 日, Taipei, TAIWAN
7. 岸 幸平, 高温水蒸気雰囲気における多孔性金属ドーピングシリカ構造の安定性の検討, 日本ゾルーゲル学会第 5 回討論会, 2007 年 7 月 25 日, ば・る・るプラザ京都 (京都市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉岡 朋久 (YOSHIOKA TOMOHISA)
広島大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 50284162

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

都留 稔了 (TSURU TOSHINORI)
広島大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 20201642