

終 了 報 告 書

S I P (戦略的イノベーション創造プログラム)

課題名「エネルギーキャリア」

研究開発テーマ名「プロセス基盤技術」

研究題目「細孔構造評価手法の開発」

研究開発期間：平成26年7月1日～平成27年3月31日

研究担当者：吉岡 朋久

所属研究機関：広島大学

目次

1. 本研究の目的
2. 研究開発目標と平成26年度末マイルストーン
3. 研究開発実施内容
 - 3-1. 有効分子径の再定義
 - 3-2. 気体透過モデル（拡張 NKP 法）の構築
 - 3-3. マルチガス拡散法による細孔構造評価
 - 3-4. まとめ
 - 3-5. 今後の課題
4. 外部発表実績
5. 特許出願実績
6. 参考文献

図表一覧

- 図1. クリストバライト仮想膜モデル
- 図2. 気体透過係数の分子径依存性 (M10 ($d_p = 0.80$ nm), 473 K)
- 図3. 気体透過係数の温度依存性 (M10 ($d_p = 0.80$ nm))
- 図4. NKP-plot (M10 ($d_p = 0.80$ nm), 473 K)
- 図5. NKP-plot (M6 ($d_p = 0.41$ nm), 473 K)
- 図6. H₂O (上), NH₃ (下) の透過の様子 (M10 ($d_p = 0.80$ nm), 673 K)
- 図7. 気体透過率の温度依存性 (PPO 炭素膜)
- 図8. NKP-plot (PPO 炭素膜, 35 °C)
- 図9. ゴルーゲルシリカ膜の k_0 -plot ; (a) 550 °C 焼成, (b) 750 °C 焼成
- 図10. 気体透過率の温度依存性 (CHA ゼオライト膜)
- 図11. k_0 -plot (CHA ゼオライト膜)
- 図12. 気体透過率の温度依存性 (CVD シリカ膜)
- 図13. k_0 -plot (CVD シリカ膜)
- 図14. マルチガス拡散法実験装置
- 図15. 有効拡散容積のプロープ分子サイズ依存性
- 図16. 非等温系 (35-250 °C) における拡散後平衡時の相対圧力 (p_a/p_1) の平衡圧 (p_a) 依存性
- 図17. 平衡時圧力 (p_a) に関する測定値の試料管部温度依存性 ; (a) ZSM-5, (b) BTESM シリカ
- 表1. 研究開発のタイムスケジュール
- 表2. M6, 8, 10 モデルにおける E_p
- 表3. 達成度と成果のまとめ(プロセス基盤技術・広島大学)

1. 本研究の目的

本プロジェクトでは、高水素透過性を有し、かつ有機ハイドライドの透過を阻止可能な無機多孔性気体分離膜の開発を行う。この際に、サブナノレベルで細孔構造を目的細孔径に制御する精緻な細孔構造制御技術の開発、および細孔構造評価技術の開発が支援技術として重要課題となっている。本研究では、無機多孔性膜のサブナノ細孔の設計技術及び評価技術を重要課題としており、水素の分子サイズが0.289nm、メチルシクロヘキサンやその脱水素生成物のトルエンの大きさが0.6 nm程度であるため、水素選択性を有する無機多孔質膜の細孔径としては0.3~0.5 nm程度が望ましいと考えられる。膜の細孔径を0.1 nmの精度で精密に評価・制御することで、水素選択性を損なうことなく透過性を上げることは、必要な膜面積の減少に伴う膜モジュールのコンパクト化と製造・運転コストの低減に寄与することになる。

このように、水素のような微小な分子が選択的に透過する多孔性分離膜開発においては、サブナノレベルで細孔構造が目的細孔径に制御されているかどうか、またその膜の透過性・選択性と細孔構造の相関性について、in-situの透過・分離試験を含めて様々な方法で評価するための細孔構造評価技術の開発が不可欠である。本研究機関では、多孔性分離膜および分離膜材料の微細構造をサブナノレベルで精密に評価するために必要な知見の獲得とモデルの構築、およびそれらに基づいた測定手法の開発を行う。

研究推進に当たって、他の研究機関との連携により、本プロジェクトで作製された膜の評価、および細孔径測定装置の作製支援を進めることとする。これまで各大学・研究機関で個別に進められてきた、種々の材料や製膜技術の異なる多孔性無機水素分離膜の構造評価手法を共通化することにより、技術・知識・経験・ノウハウを結集するという取り組みに積極的に協力する。このことにより、本プロジェクト全体および各研究機関の目標達成に効率的かつ公平に寄与するのみならず、相乗効果によって新たな技術を萌芽させていく環境を整えることが可能となる。本研究開発によって多孔性の水素分離膜開発を強力にバックアップするための、水素分離膜評価手法の指針を得ることとする。

2. 研究開発目標と平成26年度末マイルストーン

膜・メンブレンリアクターの評価手法の検討では、NKP法などのガス透過試験に基づく間接的評価手法、あるいは、窒素吸着法、陽電子消滅法等の直接的評価手法を用いて、0.1nm以下の精度で制御された細孔構造の評価方法について検討し、細孔径が0.1nm以下の精度で制御されているかどうか明らかにする。本プロジェクトで開発するパラジウム膜以外の水素分離膜に関して、上記の細孔径評価法を共有し、細孔径を共通の基準で評価し、横並び比較を可能とし、各分離膜開発にフィードバックする。RITEと協力することで、RITEにおいて作製される多成分同時気体透過率測定装置で測定されたデータに対して、本研究機関で開発する細孔径評価手法を適用することにより、RITEの装置を汎用的な細孔径評価装置として稼働させる。

多孔性分離膜および分離膜材料の微細構造をサブナノレベルで精密に評価するために必要な知見の獲得とモデルの構築、およびそれらに基づいた測定手法の開発において、取り組むべき研究開発上の主なブレークスルーポイントは次の通りである。

- ① 細孔径評価の基準となる膜細孔径評価に適切なプローブ気体分子の大きさの再定義
- ② 透過分子と膜との親和性および膜細孔径分布の影響を考慮し、気体透過性データから膜細孔径を精密に評価するための気体透過モデルの構築と解析手法の確立
- ③ 膜材料のバルク粉体試料におけるサブナノ細孔の評価技術との比較・検討による気体透過法によ

る膜細孔評価の妥当性・相関性の検証

① 分子シミュレーションによる有効気体分子径の決定

本研究では、理想的なシリンダ状細孔のモデル多孔体構造を計算機上に作製し、そのモデル細孔における各種気体分子の非平衡分子動力学法により透過シミュレーションを行うことで、気体分子の極性、形状、親和性を考慮したうえでの気体分子の透過に有効な真の分子径を明らかとする。対象とする分子は、これまでも既知の動力学径との矛盾が実験的に指摘されており本プロジェクトでも重要な分子種である NH_3 をはじめとして、細孔径評価のためのプローブ分子として使用可能と考えられる微小分子である H_2O 、直線状分子である CO_2 などについて細孔構造評価に適した分子径を再定義する。

② Normalized Knudsen-based Permeance (NKP)法によるサブナノ膜細孔径評価法の確立

当研究機関では、これまでに多孔性気体分離膜の細孔径評価手法としてNKP法を提案しており、シリカ系多孔性アモルファス膜、および、いくつかの代表的なゼオライト膜においてその有用性を報告している。本研究では、このNKP法を汎用的なサブナノ膜細孔径評価法として確立するために、以下の点に着目してNKP法を拡張することで、in-situ膜細孔径評価手法として確立する。

- 1) 透過分子と膜との親和性を考慮し、気体透過性の温度依存性から膜細孔径を精密に評価するための気体透過モデルの構築と解析手法を開発する。
- 2) 膜細孔径分布の影響を考慮したNKP法による解析手法を確立し、既存の各種多孔性気体分離膜の気体透過データの解析に適用する。

上記検討と並行して、RITEでは、広島大学と協力して多成分の混合ガスを用いたガス透過特性の同時測定するための評価装置（多成分ガス分離試験装置）の試作を行う。開発した水素分離膜を用いて、温度、圧力等の操作条件や吸着性ガスの多成分ガス分離性能への影響を調べ、細孔径分布を正確に評価するための装置仕様や操作条件を明らかにする。得られた結果を広島大学へフィードバックし、NKP法による細孔径分布評価の標準化検討を行う。

③ マルチガス拡散法および陽電子消滅法を用いた微細空隙構造評価法と NKP 法の比較検討

多孔性気体分離膜開発においては、膜エレメントとしてビルドアップし、上に記載したように in-situ で膜構造を評価することは極めて重要であるが、製膜時と同様な条件で作製された膜材料のバルク粉体試料のキャラクタリゼーションを行なうことも、膜材料そのものの特性を正しく知る上で必要なことである。本研究では、既存の吸着法では評価が容易ではないサブナノスケールの微細構造を、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体状態での拡散性により評価し、従来の吸着法で評価される細孔径、およびその材料を用いて作製された多孔膜の NKP 法による評価結果などと比較検討する。多角的にサブナノ細孔構造評価を行うことで、気体拡散法を用いたガス分離膜材料の簡易評価法を提案すると同時に、NKP 法で評価される透過に有効な細孔径とバルク粉体材料で観測される細孔径との相関性を検証する。まず、細孔径が既知である各種ゼオライト結晶をモデル材料として用いて気体拡散法の妥当性を検証する。

以上の研究開発計画について、研究開発目標として、①有効気体分子径の再定義、②NKP 法によるサブナノ膜細孔径評価法の確立、③マルチガス拡散法を用いた微細空隙構造評価法と NKP 法の比較検討の3項目の検討に分けて、研究開発スケジュールは表1の通りとし、平成26年度末のマイルストーンを以下のように設定した。

平成 26 年度(H27.3)マイルストーン

目標 1. 理想モデル細孔における H_2 , NH_3 , H_2O の有効分子径の再定義

目標 2. 透過分子と膜との相互作用を考慮した気体透過モデル (拡張 NKP 法) の構築, 評価装置の試作協力

目標 3. 細孔構造既知のゼオライトの細孔構造をマルチガス拡散法で評価可能であることの確認

表 1 研究開発のタイムスケジュール

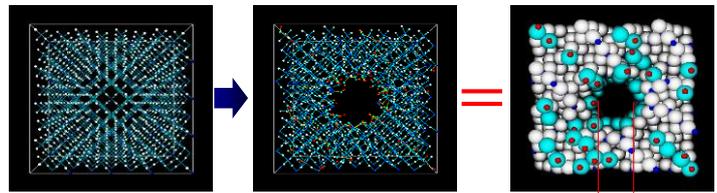
研究開発項目	初年度 (H26.7~H27.3)	2年度 (H27.4~H28.3)	3年度 (H28.4~H29.3)	4年度 (H29.4~H30.3)	5年度 (H30.4~H31.3)
1. 目標1:有効気体分子径の決定	(0.5) →	(0.5)	(0.5)	(1.0)	(1.0)
項目1. 理想モデル細孔における各種気体分子の非平衡透過シミュレーション	膜構造モデルの構築・非平衡透過シミュレーション (0.5) →	理想モデル細孔における有効気体分子径の決定	実在多孔膜モデルにおける有効気体分子径提案	分子シミュレーションデータのNKP解析	実在多孔膜モデルにおける細孔径の計測による検証
項目2. 実在多孔体の仮想モデルにおける各種気体分子の拡散・気体透過シミュレーション	理想モデル細孔における有効気体分子径の提案	拡散・透過シミュレーション	拡散・透過シミュレーション		
2. 目標2:NKP法によるサブナノ膜細孔径評価法の確立	(1.0) →	(1.0)	(1.0)	(1.0)	(1.0)
項目1. 膜との親和性を考慮した気体透過モデルの構築と解析手法の開発	膜と気体分子の相互作用および透過性の温度依存性を考慮した気体透過モデルの構築	細孔径分布の影響評価	細孔径分布を考慮した気体透過モデルの構築	膜透過データ解析への適用	膜透過データ解析への適用
項目2. 膜細孔径分布の影響を考慮したNKP法による解析手法の確立	(0.5) →	(0.5)	(0.5)	(0.5)	(0.5)
項目3. 既存の各種多孔性気体分離膜の気体透過データの解析への適用	評価装置試作協力	3成分気体透過による細孔径評価 (RITEと協力)	多成分気体透過による細孔径評価 (RITEと協力)	多成分気体透過による細孔径分布評価 (RITEと協力)	0.1 nm精度での膜細孔径評価法の確立 (RITEと協力)
3. 目標3:マルチガス拡散法を用いた微細空隙構造評価法とNKP法の比較検討	(0.5) →	(0.5)	(0.5)	(0.5)	(0.5)
項目1. ゼオライト結晶を用いた気体拡散法の妥当性の検証、アモルファス材料への応用	ゼオライトを用いた気体拡散測定	シリカ系アモルファス材料評価	吸着法, 陽電子消滅法等との比較による検証	多孔膜材料評価への応用	NKP法との比較による有効性の検証
項目2. ガス拡散法による細孔構造と気体透過特性、NKP法との相関					

3. 研究実施内容

3-1. 有効分子径の再定義

修正 NKP モデルによる細孔径評価手法の検討において、透過分子と膜細孔表面との相互作用、および透過分子の大きさや形状がこのモデルで評価される細孔径に及ぼす影響を定量的に把握するためには、細孔径という答えがわかっているモデル細孔が必要となる。ここでは分子動力学法により、細孔径が 0.41~0.83 nm である理想的なシリンダ状細孔を有するクリストバライトシリカ膜モデルを作製した¹⁾。また、細孔表面には極性基であるシラノール基を修飾した(図 1)。球状分子 (He), 球対称形状分子 (CH₄, SF₆), 直線状分子 (H₂, CO₂, N₂), および分子内極性を有する NH₃ および H₂O (SPC/E) の分子モデルを参考文献²⁻⁷⁾に基づいて作成し、通常の動力学径とは異なる分子サイズ (LJ 径) を有するこれら分子モデルを用いた非平衡分子動力学透過シミュレーション⁸⁾を実施し、透過係数の分子径依存性と温度依存性を計算した。

膜との相互作用が大きい分子 (CH₄, SF₆) の NKP-plot (図 2) は細孔径 $d_p = 0.8$ nm の理論線から大きな偏倚が見られたが、透過率の温度依存性 (図 3) から求められる見かけの相互作用エネルギー (表 2) を用いて式(1)により補正することにより、理論線と良好に一致し (図 4), このモデルにより膜細孔表面との相互作用がある場合においても正しい細孔径を与えることが分かった。



各膜モデルの細孔径	
膜モデル	細孔径 d_p [nm]
M6	0.41
M8	0.54
M10	0.80
M12	0.83

図1 クリストバライト仮想膜モデル

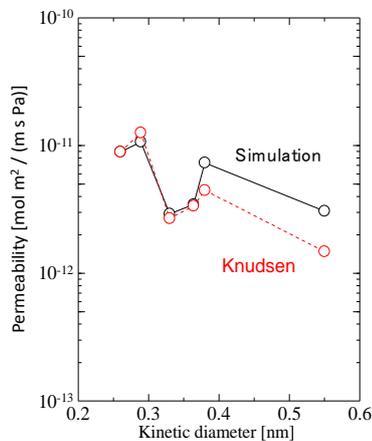


図2 気体透過係数の分子径依存性 (M10 ($d_p = 0.80$ nm), 473 K)

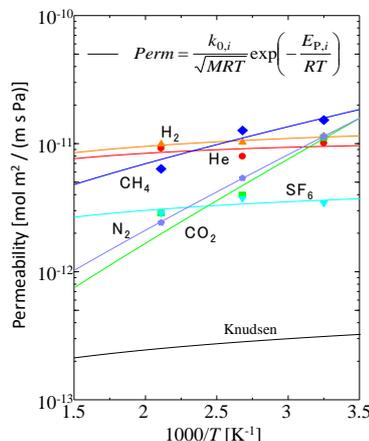


図3 気体透過係数の温度依存性 (M10 ($d_p = 0.80$ nm))

表2 M6, 8, 10モデルにおける E_p

透過気体	$E_{p,i}$ [kJ/mol]		
	M6	M8	M10
He	0.88	0.35	0.84
H ₂	-6.87	-1.35	-0.09
CO ₂	-13.66	-11.63	-9.98
N ₂	—	-3.01	0.14
CH ₄	—	-7.80	-3.74
SF ₆	—	—	-9.66

$$f_{mNKP} = \frac{P_i}{P_s} \sqrt{\frac{M_i}{M_s}} \exp\left(-\frac{E_{p,S} - E_{p,i}}{RT}\right) = f_{NKP} \times \exp\left(-\frac{E_{p,S} - E_{p,i}}{RT}\right) \quad (1)$$

単原子分子 (He, Ne, Ar), 2 原子分子 (N₂) および球対称分子 (CH₄, SF₆) に関しては、透過率の温度依存性から求められる見かけの相互作用エネルギーを用いて補正した NKP-plot を行う場合、従来の動力学径の使用が可能であった。しかし、昨年度にアモルファスシリカ膜モデルにおいて、測定条件によって透過に有効な分子径が変化し、ある一定の分子径を用いることは妥当ではない可能性が示唆された CO₂ は、細孔径が 0.80 nm の膜モデル (M10) においては分子の長軸長さに相当する 0.53 nm の大きさの分

子として (図 4), 一方, 細孔径 0.41 nm の膜モデルでは短軸径であり従来の動力学径に近い 0.3 nm 程度の大きさの分子として拡散する様子が確認された。

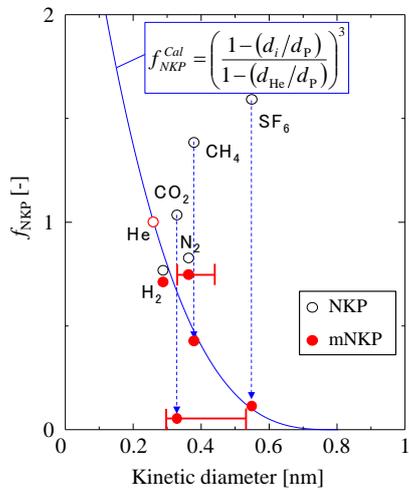


図4 NKP-plot (M10 ($d_p = 0.80$ nm), 473 K)

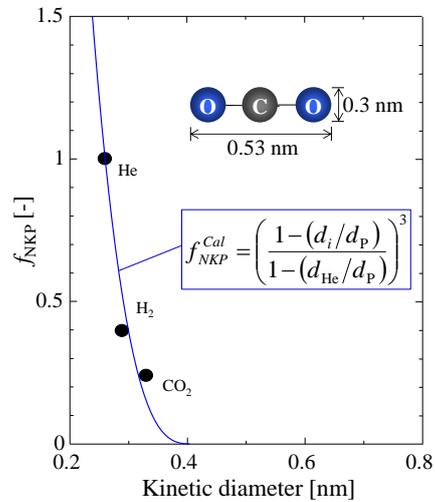


図5 NKP-plot (M6 ($d_p = 0.41$ nm), 473 K)

H_2 分子については, 動力学径よりも大きく, 分子モデルとして設定した LJ サイズ (0.304 nm) 程度の大きさの分子として振る舞った。He, Ne, N_2 など分子量・分子サイズが比較的小さく, 極性のない分子はプローブ分子として適していたが, H_2O , NH_3 のような極性分子の場合, 膜細孔表面のシラノール基との局所的な強い相互作用を受け, 400 °C という高温においても細孔表面および膜表面に強く吸着し, 修正 GT モデルで仮定する気体状態での Knudsen 的な透過とは異なる状態での透過現象が見られた (図 6)。このような強い相互作用の影響を補正することは現モデルでは困難であり, 凝縮性気体分子を細孔径評価のプローブ分子として用いることは不適切であるため, 細孔径評価のために有効分子径を定義することの有用性は高くないと判断された。しかし,

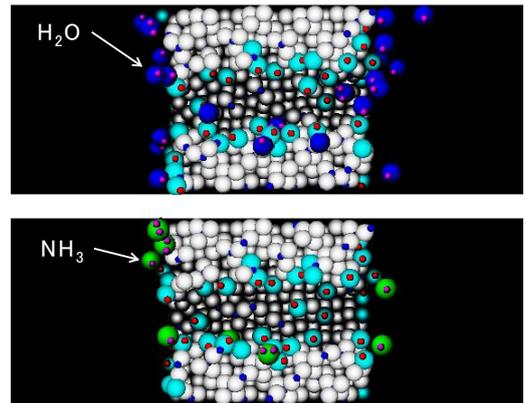


図6 H_2O (上), NH_3 (下) の透過の様子 (M10 ($d_p = 0.80$ nm), 673 K)

Ar, CH_4 , SF_6 など分子量・分子サイズが比較的大きい分子でも, 極性が小さい分子の場合は, 透過速度の温度依存性から相互作用の大きさを考慮することで妥当な細孔径の評価が可能であった。

3-2. 気体透過モデル (拡張 NKP 法) の構築

産総研が作製した炭素膜, 広島大学が作製した焼成温度の異なるシリカ膜, RITE が作製したゼオライト (CHA) 膜および CVD シリカ膜の構造評価を拡張 NKP モデルにより実施した。

3.2.1 炭素膜への応用

図 7 に示すような気体透過率の温度依存性を示す分子篩的な炭素膜において, Normalized Knudsen-based Permeance (NKP) 法⁹⁻¹¹⁾により細孔径評価を行った。非常に高い分子篩性を有する膜であったが, 図 8 の NKP プロットからは $d_p = 0.53$ nm と評価された。この時, 明らかにフィッティング精度は悪く, 特に H_2 の偏倚が目立った。一方, 水素をフィッティングから除外した場合には精度よく

フィッティング可能であり、 $d_p = 0.39 \sim 0.47$ nm と評価された。水素と炭素材料との特異な相互作用、あるいはシリンダ状細孔とは異なる炭素膜の細孔形状が本モデルによる細孔径評価に影響する可能性が示唆された。

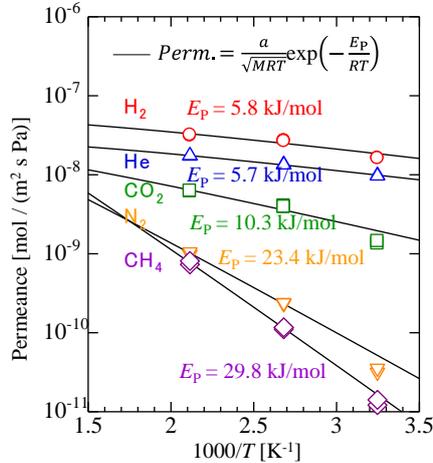


図7 気体透過率の温度依存性 (PPO炭素膜)

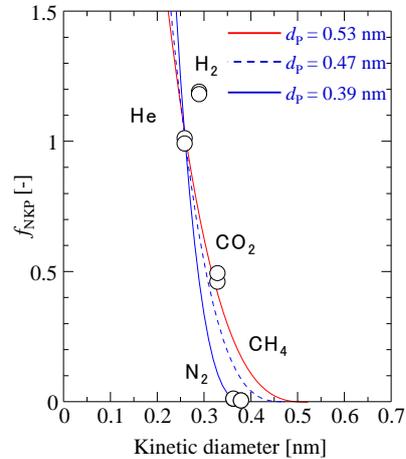


図8 NKP-plot (PPO炭素膜, 35 °C)

3.2.2 ゼルーゲルシリカ膜への応用

ゼルーゲル法により気体分子篩能を有する多孔性シリカ膜を作製し、その細孔径を修正ガス透過(GT)モデルを用いてにより評価した。焼成温度を 550 °C、または 750 °C とし、焼成温度による細孔構造の違いが本モデルで評価可能であることを検討した。シリカ膜は、焼成温度によって細孔構造が異なることが報告されている¹²⁾。修正 GT モデルでは、気体透過率 P_i は式(2)で与えられる。

$$P_i = \frac{k_{0,i}}{\sqrt{MRT}} \exp\left(-\frac{E_{p,i}}{RT}\right) = \frac{a(d_p - d_i)^3}{\sqrt{MRT}} \exp\left(-\frac{E_{p,i}}{RT}\right) \quad (2)$$

ここで a は、膜厚み、細孔の屈曲係数に依存する定数である。式(2)において、透過率 P_i の温度依存性より $k_{0,i}$ を求め、気体分子サイズ d_i に対して $(k_{0,i})^{1/3}$ をプロット (k_0 -plot) すると式(3)に従って直線関係が得られるはずであり、その d_i 軸切片より細孔径 d_p の評価が可能となる。

$$\sqrt[3]{k_{0,i}} = \sqrt[3]{a}d_p - \sqrt[3]{a}d_i \quad (3)$$

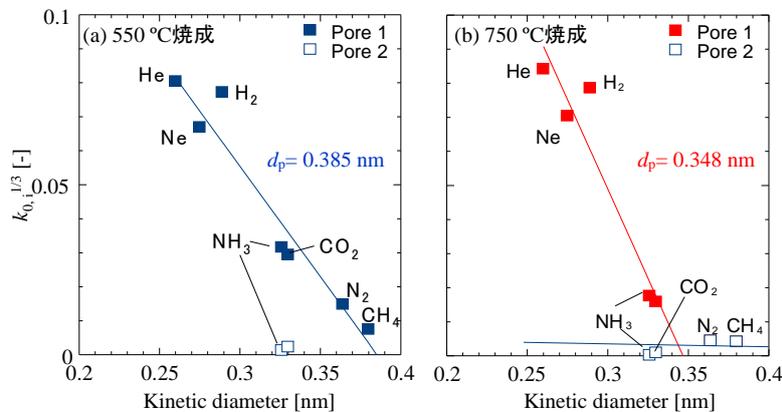


図9 ゼルーゲルシリカ膜の k_0 -plot; (a) 550 °C焼成, (b) 750 °C焼成

図9に焼成温度の異なる透過率の分子径依存性を示す。高温 (750 °C) 焼成により細孔径が小さくなっており、より緻密な細孔構造となっていることが示された。また、(b)において異なる傾きを有する直

線が見られ、支配的な細孔の他に CH_4 が漏れるようなピンホールが生じていることも示唆されている。

3.2.3 ゼオライト (CHA) 膜への応用

RITE で作製された CHA 膜は、膜材料と透過分子の相互作用が存在するため、図 10 に示すように温度の低下に伴って透過率が増加する表面拡散的な透過傾向をいくつかの気体が示した。このような透過データに対して、 k_0 -plot による細孔径解析を行った (図 11)。 H_2 , CO_2 , N_2 の k_0 -plot プロットより 0.45 nm の細孔径として評価されたが、これは、CHA の細孔径よりも若干大きく、粒界の不整合などの要因で 0.38 nm より大きなマイクロ孔が形成されていると思われる。一方、 CH_4 および SF_6 の透過データより、1.2 nm 程度の粒界細孔の存在が示唆された。

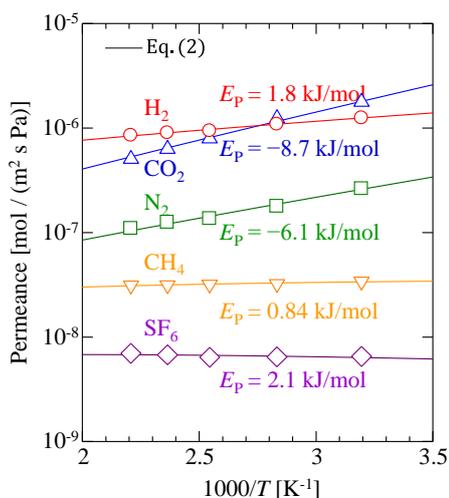


図10 気体透過率の温度依存性 (CHAゼオライト膜)

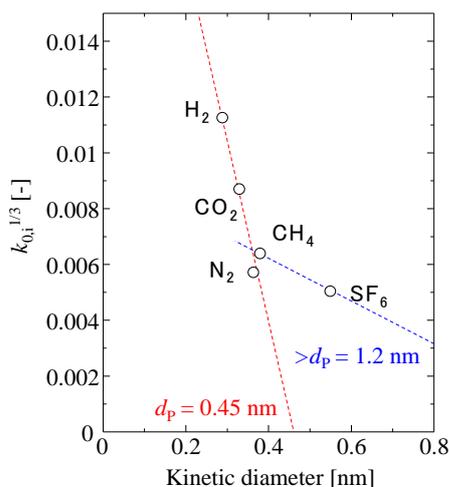


図11 k_0 -plot (CHAゼオライト膜)

3.2.4 CVD シリカ膜への応用

RITE で作製された CVD シリカ膜における H_2 , N_2 , SF_6 の透過データ (図 12) の NKP-plot および k_0 -plot による細孔径解析を行った。透過率の温度依存性から膜との相互作用の大きさを補正することで、有効細孔径 0.44 nm と評価できた。また、 SF_6 が透過可能な 細孔径が 0.57 nm より大きな細孔の存在を示し (図 13)、細孔径分布を有する CVD アモルファスシリカ膜の細孔径評価が可能であることが示された。

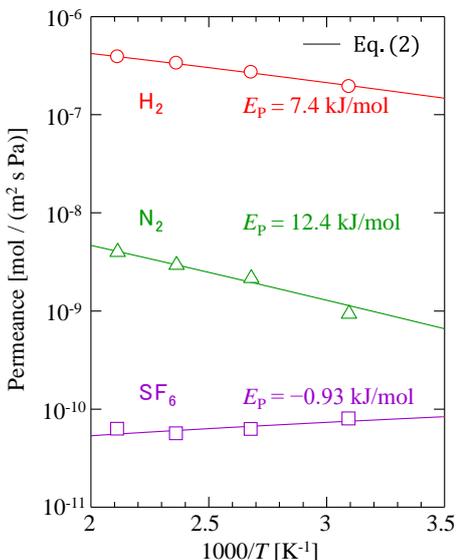


図12 気体透過率の温度依存性 (CVDシリカ膜)

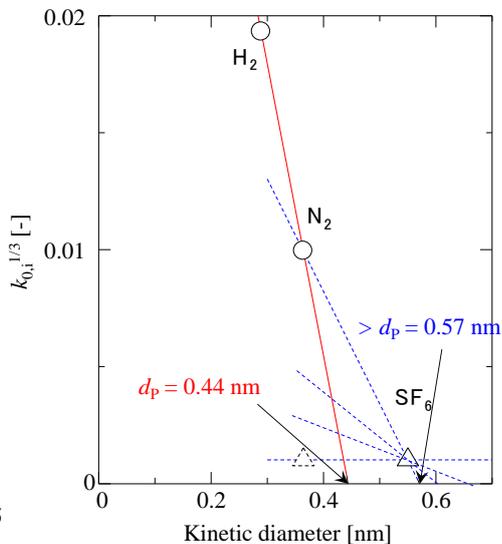


図13 k_0 -plot (CVDシリカ膜)

3-3. マルチガス拡散法による細孔構造評価

気体拡散法による空隙容積測定装置図を図14に示す。測定系全体を5~35°Cに制御し、導入ガス圧力 p_1 および試料部へガスを拡散させたときの圧力 p_2 を真空計(MKS社製, 0~1 Torr または 0~100 Torr)によって測定した。プローブガスにはHe (0.26 nm), Ar (0.34 nm), N₂ (0.364 nm), CH₄ (0.38 nm), SF₆ (0.55 nm)を用いた。1 Torr以下の低圧下での常温付近では液体窒素温度での吸着とは異なり、細孔内ではHenry吸着が起きており気相状態での濃縮が生じていると仮定すると、細孔内濃度 c_{pore} は式(4)で表すことができる。この場合の拡散前後での拡散平衡式は V_{pore} で表される吸着項を考慮した式(5)で表される。

$$c_{\text{pore}} = \frac{p}{RT} \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (4)$$

$$\ln\left(\frac{p_1 V_1 T_b}{p_2 T_a} - \frac{V_a T_b}{T_a} - V'_b\right) = -\frac{\Delta H}{RT_b} + \ln V_{\text{pore}} \quad (5)$$

ここで V'_b は気体がバルク拡散可能な容積、 V_{pore} は気体分子の状態での濃縮が生じるマイクロ孔容積(拡散相当容積)、 ΔH は吸着エンタルピーを表す。

分子サイズに依存する有効拡散可能容積が認められたY型ゼオライト(FAU)およびZSM-5(MFI)において、従来法の77 KにおけるN₂吸着等温線を測定し、Dubinin-Astakov(DA)法により細孔容積求めた。また、気体拡散法により修正GTモデルに基づいた細孔容積を算出した(図15)。DA法により得られた細孔容積(zeolite Y: 0.35 ml/g, ZSM-5: 0.17 ml/g)は、修正GTモデルを用いて気体拡散法のデータを解析する際に拡散分子径を無限小に近似した場合に推算される細孔容積に近い値を示した。これは、従来の吸着法では吸着相を液相近似することにより吸着した分子の液相状態で占める容積を評価しており、細孔内に吸着可能な分子であれば“分子の大きさの影響を受けない”ためと思われる。一方、気体拡散法で評価しているのは、プローブ分子の中心が移動可能な容積であり、分子サイズに近い細孔内においては、修正GTモデルと同様に拡散可能容積が分子の大きさに依存することを示している。したがって、気体拡散法により、膜分離操作におけるガス分離に有効な真の細孔容積を評価可能ではないかと思われる。

細孔径分布を有するアモルファス材料の粉体試料の細孔構造を評価するために、分子サイズが大きく比較的吸着性の強いSF₆をプローブ分子として採用し、圧力セ

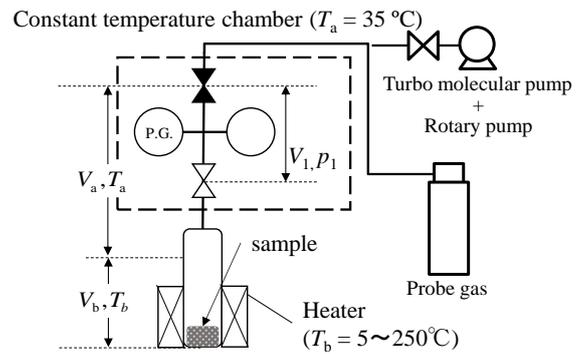


図14 マルチガス拡散法実験装置

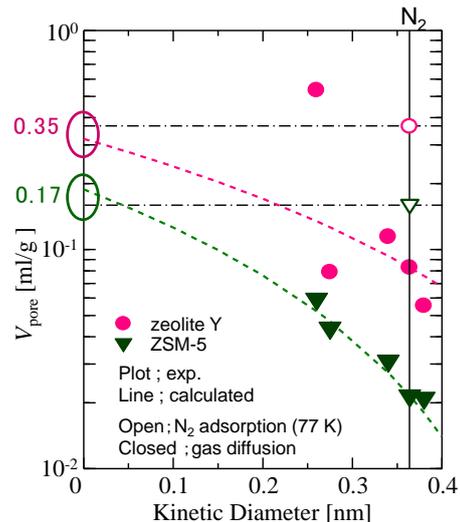


図15 有効拡散容積のプローブ分子サイズ依存性

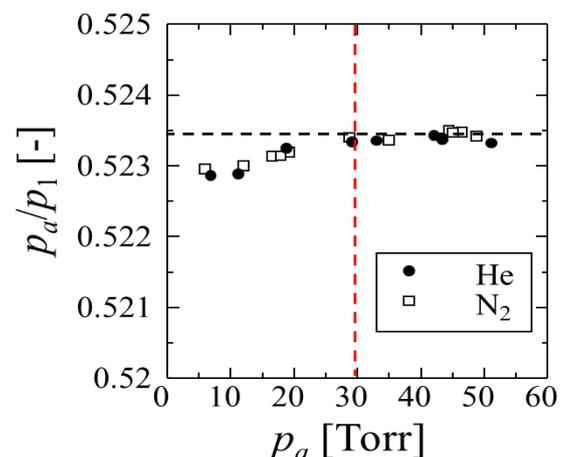


図16 非等温系(35-250 °C)における拡散後平衡時の相対圧力(p_a/p_1)の平衡圧(p_a)依存性

ンサーを常温に保ち、試料部を高温とする非等温系での測定条件の検討を行った。また、微小空隙の精密評価には測定精度の向上が必要であり、従来 O-ring シールを用いていた試料管部の接続口を金属ガスケットによる VCR に変更し、またガスが拡散する死容積が小さい試料管を用いるように装置の改良を行った。常温 (35 °C) に保たれた圧力センサーによって高温 (100~250 °C) に保持された試料管部の圧力を低圧下で測定する場合、「熱遷移効果」により圧力センサーが示す圧力は試料管部の実際の圧力とは異なっている¹³⁾。試料部を高温とする非等温系での測定条件の検討を行い (図 16), 試料部温度 250 °C の場合, 測定時の平衡圧力が 30 mmHg 以上でガス状態かつ熱遷移効果の影響を受けることなく測定が可能であった。

細孔径が既知である ZSM-5 ゼオライト試料においては, SF₆ の拡散後平衡時の圧力は他の気体分子に比べて大きな温度依存性を示し, 吸着性が強いことが本測定によって示された。また, SF₆ の有効拡散容積が N₂ や Ar などの他のガスに比べて小さいことが示され, SF₆ を用いた非等温系での測定が可能であることを明らかとした (図 17(a))。さらに, 細孔径が未知である Bis (triethoxysilyl) methane (BTESM) を前駆体とする多孔性アモルファスオルガノシリカ材料の測定を行い, N₂ の吸着性が比較的小さいこと, および He と N₂ の有効拡散容積に有為な差があることが確認された (図 17(b))。

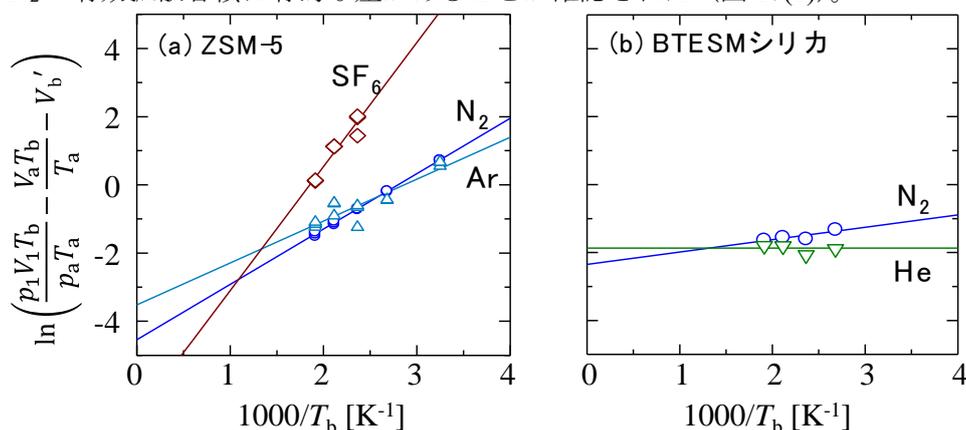


図17 平衡時圧力(p_a)に関する測定値の試料管部温度依存性; (a) ZSM-5, (b) BTESMシリカ

3-4. まとめ

細孔径が 0.41~0.83 nm であるシリンダ状の規則的な細孔を有する膜モデルを理想系として採用し, 球状分子 (He), 球対称形状分子 (CH₄, SF₆), 直線状分子 (H₂, CO₂, N₂), 極性分子 (NH₃, H₂O) の透過シミュレーションを実施した。単原子分子 (He, Ne, Ar), 2 原子分子 (N₂) および球対称分子 (CH₄, SF₆) に関しては, 透過率の温度依存性から求められる見かけの相互作用エネルギーを用いて補正した NK-P-plot を行う場合, 従来の動力学径の使用が可能であった。しかし, 細孔径が 0.80 nm の膜モデルにおいて直線状分子である CO₂ は, 細孔径が 0.80 nm の膜モデルにおいては分子の長軸長さに相当する 0.53 nm の大きさの分子として, 一方, 細孔径 0.41 nm の膜モデルでは短軸径であり従来の動力学径に近い 0.3 nm 程度の大きさの分子として拡散する様子が確認された。H₂ 分子については, 動力学径よりも大きく, 分子モデルとして設定した LJ サイズ (0.304 nm) 程度の大きさの分子として振る舞った。He, Ne, N₂ など分子量・分子サイズが比較的小さく, 極性のない分子はプローブ分子として適していたが, H₂O, NH₃ のような極性分子の場合, 膜細孔表面のシラノール基との局所的な強い相互作用を受け, 修正 GT モデルの適用は困難であったため, このような凝縮性気体分子を細孔径評価に用いることは不適切, かつ有

効分子径を定義することの有用性は高くないと判断された。

産総研で作製された炭素膜，広島大学で作製されたゾルーゲルシリカ膜，RITE で作製されたゼオライト（CHA）膜および CVD シリカ膜における各種ガスの透過データより，修正 GT モデルに基づいて NKP-plot および k_0 -plot による細孔径解析を行った。炭素膜においては細孔形状の問題や H₂ の透過性などに問題も見られたが，サブナノサイズの細孔径として評価可能であった。透過分子と膜との相互作用を考慮することにより，シリカ膜および CHA 膜の分子篩に支配的な細孔は k_0 -plot プロットより妥当な値として評価可能であった。細孔径分布を有するシリカ膜ではピンホール的な細孔が，CHA 膜では結晶粒界に由来する細孔の存在が示唆された。

分子サイズに依存する有効拡散可能容積が認められた Y 型ゼオライト（FAU）および ZSM-5（MFI）において，従来法の 77 K における N₂ 吸着等温線を測定し，気体拡散法により修正 GT モデルに基づいた細孔容積との比較を行った。従来法により得られた細孔容積は，修正 GT モデルを用いて気体拡散法のデータを解析する際に拡散分子径を無限小に近似した場合に推算される細孔容積に近い値を示したことより，気体拡散法で評価している細孔容積がガス分離に有効と考えられる拡散可能容積であることが明らかとなった。

分子サイズが大きく比較的吸着性の強い SF₆ をプローブ分子として用いるために，試料部を高温とする非等温系において熱遷移効果の影響を受けない測定条件を見出した。非等温系において ZSM-5（MFI）ゼオライトでは，SF₆ の有効拡散容積が He や Ar などの他のガスに比べて小さいことが示され，SF₆ を用いた非等温系での測定が可能であることを明らかとした。また，細孔径が未知である Bis (triethoxysilyl) methane (BTESMI) を前駆体とする多孔性アモルファスオルガノシリカ材料の測定を行い，He と N₂ の有効拡散容積に有為な差があることが確認された。

表3 達成度と成果のまとめ(プロセス基盤技術・広島大学)

機関	研究項目	細目	H26 年度末 達成度	特記成果
広島大学	1) 理想モデル細孔における H ₂ , NH ₃ , H ₂ O の有効分子径の再定義	理想モデル細孔における各種気体分子の拡散シミュレーションと非平衡透過シミュレーション	予定通り	NH ₃ , H ₂ O については細孔径評価に用いることは困難。直線状分子では，細孔径によって有効分子サイズが異なる場合がある。
	2) 透過分子と膜との相互作用を考慮した気体透過モデル（拡張 NKP 法）の構築，評価装置の試作協力	透過分子と膜との相互作用の影響を考慮した NKP 法による解析手法の確立	予定通り	分子シミュレーションおよび実在シリカ膜，ゼオライト膜により細孔径を評価可能であることを確認。
		既存の各種多孔性気体分離膜の気体透過データの解析への適用	予定通り	炭素膜，ゾルーゲル/CVD シリカ膜，ゼオライト(CHA)膜の主細孔径およびピンホール的な細孔径を概算可能。

	3) 細孔構造既知のゼオライトの細孔構造をマルチガス拡散法で評価可能であることの確認	ゼオライト結晶を用いた気体拡散法の妥当性の検証	予定通り	従来型吸着法と気体拡散法により放火される細孔容積の違いを修正 GT モデルに基づいて確認. 非等温系での測定において測定条件の明確化し, および大きなプローブ分子を使用.
--	--	-------------------------	------	---

3-5. 今後の課題

細孔径分布を有する実在的な細孔モデルを用いたシミュレーションを行うことにより、細孔径分布の存在が NKP-plot および k_0 -plot に及ぼす影響を“定量的に”明らかとし、NKP-plot からの簡易細孔径分布評価、および k_0 -plot による詳細な細孔径分布評価を行うための数学モデルの構築と解析手法の確立が望まれる。詳細な k_0 -plot を行うためには、評価のためのガス種候補を増やして適切な透過分子の選定を行うことが必要であり、そのためにも分子シミュレーションの効果的な利用が期待される。この解析手法を実在膜に適用し、実際に膜細孔径を短時間で精度よく in-situ で評価するためには、多成分同時ガス透過装置の開発する必要がある。本プロジェクトにおいて RITE で試作された評価装置の測定条件の最適化と各種多孔膜の実測・解析を進めるべきであろう。測定・分析機器メーカーとの共同による測定の自動化、測定・解析ソフトウェアの開発が不可欠と思われる。また、マルチガス拡散法では、非等温系で温度分布の影響などを極力排することによる測定精度の向上が近々の課題であり、これを克服することにより、多孔性アモルファス材料のサブナノ空隙構造評価を実際に進めることが可能となる。その際には、他のサブナノ空隙評価法である陽電子消滅法との比較を行うことも必要と思われる。最終的には同一材料の膜での気体透過特性と気体拡散法で評価された粉体試料の細孔構造との相関性を解明することにより、気体分離膜材料設計に寄与するためのサブナノ細孔評価手法としての妥当性の検証と応用を推進することが望まれる。

4. 外部発表実績

(1) 論文発表

<査読付き> 1件

- Hiroki Nagasawa, Takuya Niimi, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Modified gas-translation model for prediction of gas permeation through microporous organosilica membranes, *AIChE J.*, **60**(12), 4199-4210 (2014)

<査読なし (総説等含む)> 2件

- 吉岡朋久, 計算機支援による多孔性無機膜の構造および気体透過性評価, *Membrane*, **39**(4), 236-245 (2014).
- 吉岡朋久, 多孔性無機膜の分子シミュレーションと気体透過性評価, *Membrane*, **39**(6), 357-365 (2014),

(2) 学会, 展示会等発表

<招待講演> 国内1件, 海外0件

- ・吉岡朋久, 計算機支援によるシリカ系多孔性無機膜の構造および気体透過性評価, 日本膜学会第36年会 人工膜シンポジウム2「無機膜が拓く新しいプロセス技術の展望II」(東京) 平成26年5月

<口頭発表> 国内0件, 海外1件

- ・Hiroki Nagasawa, Takuya Nimi, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Modified Gas-Translation Model for Characterization of Gas Permeation in Microporous Organosilica Membranes, 13th International Conference on Inorganic Membranes (ICIM2014), Brisbane, 2014.7

<ポスター発表> 国内1件, 海外0件

- ・坂田和也, 吉岡朋久, 長澤寛規, 金指正言, 都留稔了, 分子シミュレーションによる有効透過分子サイズの検討とサブナノ膜細孔評価への応用, 日本膜学会37年会(東京) 平成27年5月予定

<展示会, ワークショップ, シンポジウム等> 国内1件, 海外0件

講演会セミナー「エネルギーキャリアと水素ステーションが拓く水素社会の構築に向けて」開催, 主催: 化学工学会中国四国支部, 中国地区化学工学懇話会, 2014年11月28日(金)(KKRホテル広島, 広島市)

(3) プレス発表

なし

(4) マスメディア等取材による公表

なし

5. 特許出願実績

なし

6. 参考文献

- 1) T. Yoshioka, T. Tsuru, M. Asaeda, "Molecular dynamics study of gas permeation through amorphous silica network and inter-particle pores on microporous silica membranes," *Mol. Phys.*, **102** 191-202 (2004)
- 2) A. Brodka, T. W. Zerda, "A molecular dynamics simulation of sulphur hexafluoride" *Molecular Physics*, **76**, 103-112 (1992)
- 3) K. Makrodimitris, G. K. Papadopoulos, D. N. Theodorou, "Prediction of permeation properties of CO₂ and N₂ through silicalite via molecular simulations" *Journal of Physical Chemistry*, **105**, 777-788 (2001)
- 4) J. Stoll, J. Vrabec, H. Hasse, "Vapor-liquid equilibria of mixtures containing nitrogen, oxygen, carbon dioxide, and ethane" *AIChE Journal*, **49**, 2187-2198 (2003)
- 5) T. Patsahan, M. Holovko, "Computer simulation study of the diffusion of water molecules confined in silica gel" *Condensed Matter Physics*, **7**, 3-13 (2004)
- 6) S. Alavi, J. A. Ripmeester, D. D. Klug, "Molecular-dynamics study of structure II hydrogen clathrates", *J. Chem. Phys.*, **123**, 024507 (2005)

- 7) E. Bernhard, J. Vrabc, H. Hasse, "An optimised molecular model for ammonia", *Mol. Phys.*, **106**(8), 1039–1046 (2008)
- 8) T. Yoshioka, M. Asaeda, T. Tsuru, "A molecular dynamics simulation of pressure-driven gas permeation in a micropore potential field on silica membranes", *J. Membr. Sci.*, **293**, 81-93 (2007)
- 9) H. Lee, M. Kanezashi, Y. Shimomura, T. Yoshioka, T. Tsuru, "Evaluation and Fabrication of Pore-Size-Tuned Silica Membranes with Tetraethoxydimethyl Disiloxane for Gas Separation", *AIChE J.*, **57**, 2755-2765 (2011)
- 10) T. Yoshioka, M. Kanezashi, T. Tsuru, "Micropore Size Estimation on Gas Separation Membranes: A Study in Experimental and Molecular Dynamics," *AIChE J.*, **59**, 2179-2194 (2013)
- 11) H. Nagasawa, T. Niimi, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Tsuru, "Modified gas-translation model for prediction of gas permeation through microporous organosilica membranes", *AIChE J.*, **60**(12), 4199-4210 (2014)
- 12) M. Kanezashi, T. Sasaki, H. Tawarayama, T. Yoshioka, T. Tsuru, "Hydrogen permeation properties and hydrothermal stability of sol-gel-derived amorphous silica membranes fabricated at high temperatures, *J. Am. Ceram. Soc.*, **96**(9) 2950-2957 (2013).
- 13) T. Takaishi, Y. Sensui; "Thermal transpiration effect of hydrogen, rare gases and methane," *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 2503-2514 (1963)