

「超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能素材等の創製」
平成25年度採択研究代表者

H27 年度 実績報告書

松方 正彦

早稲田大学 理工学術院 先進理工学研究科
教授

精密分子ふるい機能の高度設計に基づく無機系高機能分離材料の創製

§ 1. 研究実施体制

(1) 松方グループ

- ① 研究代表者: 松方正彦(早稲田大学 理工学術院 先進理工学研究科 応用化学専攻、教授)
- ② 研究項目: 高透過性ゼオライト膜の合成と評価手法の開発

【分離能を発揮するマイクロ孔制御】

- ・ノンテンプレート法による各種ゼオライト膜の合成条件の検討
- ・超高透過性ゼオライト膜の合成および透過分離特性評価
- ・定量的に透過分離機構を表現可能なモデルの提案および構築

【階層的空間構造の評価手法】

- ・非破壊で測定が可能な構造解析手法の開発
- ・配向性および積層構造の解析
- ・製膜機構の解明

(2) 佐々木グループ

- ① 主たる共同研究者: 佐々木優吉(財団法人ファインセラミックセンター ナノ構造研究所、主席研究員、グループ長)
- ② 研究項目: 精密分子ふるい材料の微細構造解析

【ゼオライト分離膜の微細構造解析手法の高度化】

- ・球面収差補正装置を装備した電子顕微鏡を用いた高分解能透過電子顕微鏡観察

【分離メカニズムの解明(分子透過機構の解明を中心として)】

- ・分離メカニズムの解明に向けて、ゼオライト膜における結晶粒界の観察

【ゼオライト膜形成機構の解明(結晶成長機構と多結晶体の緻密化を中心として)】

- ・緻密化プロセスを高分解能 TEM(HRTEM)法で観察することで粒界の形成機構の検討

(3) 宮嶋グループ

- ① 主たる共同研究者: 宮嶋圭太(株式会社ノリタケカンパニーリミテド 開発・技術本部 研究開発センター、グループリーダー)
- ② 研究項目: 超高透過性多孔質支持体の開発

【透過性能を支配するメソ - ミクロ孔制御】

- ・超高透過性多孔質支持体の開発

(4) 岩本グループ

- ① 主たる共同研究者: 岩本雄二(国立大学法人 名古屋工業大学大学院 工学研究科、教授)
- ② 研究項目: 多孔質支持体表面層構造制御

【透過性能を支配するメソ - ミクロ孔制御】

- ・支持体表面層の形成と化学組成および構造制御
- ・ゼオライト製膜に適した支持体表面改質と微構造組織制御

(5)武協グループ

① 主たる共同研究者:武協隆彦(三菱化学株式会社 RD 戦略室, 主席研究員)

② 研究項目:超高透過性ゼオライト膜の合成と透過特性評価

【分離能を発揮するマイクロ孔制御】

- ・有機テンプレートを利用した各種ゼオライト膜の合成条件の検討
- ・超高透過性ゼオライト膜の合成および透過分離特性評価
- ・定量的に透過分離機構を表現可能なモデルの提案および構築

(6)宮原グループ

① 主たる共同研究者:宮原稔(国立大学法人京都大学 大学院 工学研究科 化学工学専攻、教授)

② 研究項目:量子分子ふるいデザイン

【分離能を発揮するマイクロ孔制御】

- ・超高透過性ゼオライト膜の合成および透過分離特性評価

【量子分子ふるい材料デザイン】

- ・D₂/H₂ 分離における材料デザインおよび吸着メカニズムの解明
- ・¹³CH₄/¹²CH₄ 分離における材料デザインおよび吸着メカニズムの解明

(7)金子グループ

① 主たる共同研究者:金子克美(国立大学法人信州大学 環境・エネルギー材料科学研究所、特別特任教授)

② 研究項目:軽分子同位体分離用ナノ細孔体の探索・開発

【量子分子ふるい材料の探索および創製】

- ・D₂/H₂ 分離における最適材料の探索および創製
- ・温度変化の検討および細孔径制御
- ・¹³CH₄/¹²CH₄ 分離における最適材料の探索および創製

(8)児玉グループ

① 主たる共同研究者:児玉 昭雄(国立大学法人金沢大学 理工研究域 機械工学系、教授)

② 研究項目:超精密分子ふるいプロセスの設計および分離性能の評価

【量子分子ふるい効果を利用した分離プロセスの設計および分離性能の評価】

- ・同位体ガス分離プロセスの設計と最適分離条件の検討
- ・超精密分子ふるいによる高度ガス分離プロセスの検討

§ 2. 研究実施の概要

【革新的省エネルギー化技術のための無機結晶性マイクロ多孔体の創製】

高透過性非対称型支持体の作製技術開発を、表面の詳細な細孔構造解析と並行して行った。具体的には、高透過性非対称型平板状支持体の表面粗さ改善、製膜試験のための高透過性非対称型管状支持体の作製、押出による平板状支持体の作製技術開発、表面に凹凸をつけた平板状支持体の試作を行った。また高透過性の支持体上への無機結晶性マイクロ多孔体(ゼオライト)の合成も合わせて行った。ゼオライト構造の種類、合成条件などを詳細に検討することで、特徴のあるゼオライト膜の合成に成功した。さらに、シリカアモルファス相と種結晶または構造規定剤との複合層からの新規ゼオライト膜合形成を目的として、水熱合成および固相合成法を用いた BEA 型ゼオライトの結晶化挙動について評価を行い、結晶化適した原料相の Si/Al 比および構造規定剤との複合構造について明らかとした。また、アルコールを化学修飾したポリマープレカーサーを用いて、アルコール種および熱処理条件を変化させることで、マイクロおよびメソ孔を制御したアモルファスシリカ中間層の新規作製法を開発した。特性化手法の開発では、ベータ型ゼオライトを用いたゼオライト結晶成長機構に関する研究とゼオライト膜の結晶配向に係わる研究を行った。前者は、構造規定剤を用いずに種結晶の成長によってゼオライト結晶を育成する場合の結晶成長機構を高分解能 TEM 法で明らかにすることができた。また、後者は、ゼオライト膜の結晶配向性が、結晶成長速度の異方性を反映した成長淘汰によるとの前提で、曲面を含む晶癖を示す結晶成長に対しても Front-Tracking 法の応用によってシミュレーション可能であることを示した。

【軽分子同位体の高効率分離システムのための精密多孔性材料の創製】

分子シミュレーション・理論計算によって種々のゼオライト-炭素複合多孔体(ZCC)モデルの構築と、その H₂/D₂ 分離特性(温度 77 K)の評価を行った。その結果、ゼオライト細孔内の炭素被膜によって分子サイズの微小なウィンドウが形成される時、H₂ よりも量子効果の小さい D₂ の方が(質量が大きいにもかかわらず)、そのウィンドウをより早く通過するという逆転現象が生じることを見出した。また、従来の分離では選択率は 1.01 以下のために分離が極めて困難であるにもかかわらず、活性炭素繊維(平均細孔径= 1.1 nm)において、メタンの沸点(112 K)で ¹³CH₄/¹²CH₄ 吸着分離選択率が 1.2、¹⁶O₂/⁴⁰Ar が 1.3 であることを明らかとした。あわせて、様々な条件で水素同位体の吸脱着挙動を調べ、量子分子ふるい効果を活用した吸着分離プロセスを検討した。温度スイング式分離濃縮装置は吸着塔の迅速な加熱・冷却および顕熱(冷熱)回収を考慮する必要があるが、装置構成がより簡単である。但し、温度スイング操作では平衡吸着量差が分離源となることから、選択係数の大きい吸着材を利用する必要がある。一方、圧力スイング吸着法について、吸着圧力と時間を変えて脱着挙動を調べたところ、脱着ガス中の重水素濃度が経時的に変化する様子が観察できた。この結果に基づき、脱着速度差を分離源とするプロセス構成、すなわち脱着初期の流出ガスは圧力回収の観点から吸着カラムに再循環をさせ、脱着時間後半の流出ガスを製品化するプロセス構成を提案した。温度スイング操作に比べると装置設計が複雑になるが、選択係数がそれほど大きくない材料を分離材として使うことができる。