

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「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」  
研究課題「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」

## 研究終了報告書

研究期間 2013年10月～2019年 3月

研究代表者:松方正彦

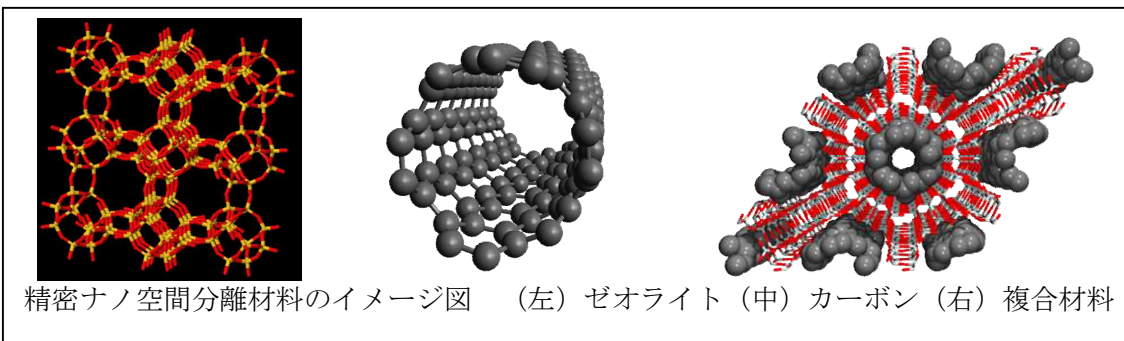
早稲田大学先進理工学研究科 教授

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

エネルギー・化学にかかわる産業は我が国全体の 10% 近くの CO<sub>2</sub> を排出しており、これらの産業の省エネルギー化は極めて重要な課題である。最も多くのエネルギーを消費するプロセスである蒸留分離は化学産業全体の消費エネルギーの約 40% を占め、この分離工程において従来とは一線を画する革新的な省エネルギー技術が開発されれば、我が国の産業競争力強化と CO<sub>2</sub> 排出量削減といった、一見相反する目標を同時に達成することができる。そこで我々は、マイクロ多孔性材料を用いた新規な膜あるいは吸着分離技術の分離工程への実装による、分離工程の抜本的な省エネルギー化を提案した。本研究では、化学産業・医療分野における有用な分子の分離精製工程の省エネルギー化を達成するために、ゼオライト、炭素材料を研究対象として、これらの有するサブナノレベルの細孔に基づく分子ふるい機能を精密に制御・集積した材料を創製することを目的とした。またこれらの精密分子ふるい材料を活用したプロセス構成および操作指針の獲得を目指した。

革新的な精密分子ふるい効果の発現には、分子サイズの緻密なナノ空間デザインとその制御技術が不可欠である。本研究では、研究体制図に挙げる 8 機関の研究者の密接な連携のもと、実験的・計算的アプローチの両面からナノ空間制御手法の高度化と空間評価手法の深化を進め、従来よりも高い分離機能を発揮する分離材料の開発を行った。ゼオライトやカーボン、ゼオライト-カーボン複合材料のマイクロ孔を分離対象に合わせてデザイン・制御することで、H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> や <sup>16</sup>O<sub>2</sub>/<sup>18</sup>O<sub>2</sub> といった同位体分離において、量子分子ふるい効果による分離が可能であることを示した。また、ナノ空間が発揮することが期待される分子ふるい効果に加え、混合物中の一部の分子の吸着に対して選択的に好適なナノ空間を作り出すことで、吸着性能の差に基づく分離が可能となることを



見出した。また、セラミック材料であるゼオライト結晶骨格が吸脱着に伴って格子定数を変える柔軟性を発揮することを見出すとともに、ゼオライト界面の原子レベルでの観察手法を開発した。さらには、骨格中の交換イオンの直接観察にも成功した。

## (2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

### 1. ナノ細孔体における分子分離機構の創出とその解明

概要:酸素同位体  $^{18}\text{O}_2$  と  $^{16}\text{O}_2$  の分離については、既存の分離において、 $^{18}\text{O}_2$  の選択分離係数が 1.003 であるのに対して 112K 近傍で選択分離係数が 2-3 以上、つまり約 1000 倍という驚異的な選択分離の可能性がナノ細孔体で見いだされた。特にカーバイド由来カーボン(細孔径:0.7nm)(CDC)が一番優れている。この CDC においては、細孔壁の効果による鏡像効果により同種イオンの濃縮が起こることも明らかにされた(R. Futamura, 金子ら、Nature Materials 1225-1232, 2017)。またグラフェンのナノ窓枠の協奏的運動によると、既存の空気分離の約 2000 倍の速さを実現できる可能性が示された(F. Vallejos-Burgos, 金子ら、Nature Comm. (2018) 9, 1812)。

### 2. 規則シリカ多孔体が示す毛管凝縮挙動の速度論的理解

概要:メソ孔を有する多孔性材料では、バルクの飽和蒸気圧よりも低い圧力において毛管凝縮が進行する。この毛管凝縮挙動の理解は、細孔径分布評価を行う上で非常に重要であるが、平衡論に基づく古典的な毛管凝縮理論では説明ができない。そこで本研究では、種々の温度、細孔径において、分子シミュレーションおよび遷移状態理論により毛管凝縮の速度定数を求めた。さらには、速度定数にはある臨界値が存在することを明らかにすることで、毛管凝縮の温度・細孔径依存性の予測に初めて成功した。

### 3. 収差補正型走査電子顕微鏡を用いた Ag-FAU ゼオライト中の Ag 直接観察

概要:C3 分子の高い分離活性を示した Ag 型 FAU ゼオライトについて、収差補正型走査電子顕微鏡(STEM)を用いた原子分解能観察を行った。本手法を利用して、オレフィン  $\pi$  軌道と銀の相互作用が分離活性と関係すると考えられている Ag イオンそのものを、より明るいコントラストとして直接観察することが可能となった。観察結果から、銀イオンは基本的に FAU 型骨格の 6 員環および二重 6 員環の中心に配置していることを明らかにした。また、積層欠陥付近のスーパーケージ内にも、Ag がクラスター化して存在していることも見出した(K. Yoshida, Y. Sasaki ら、Microporous Mesoporous Mater. **259** 195-202, 2018.)。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

### 1. オレフィン/パラフィン分離用 Ag-ゼオライト膜の開発

概要:銀カチオンをマイクロ細孔内に保持したゼオライト膜が、オレフィン/パラフィン分離膜として極めて高い透過選択性を有することを見出すとともに、その透過分離機構について一部明らかにした。この成果は、自動車や半導体製造等多くの産業に利用される基礎化学品であるエチレン・プロピレンを、省エネルギーかつ安価に生産するプロセスの構築に繋がると期待できる。

### 2. 水素同位体分離用吸着材の開発

概要:ゼオライトやカーボン系材料およびゼオライト-カーボン複合材料を用いた、水素同位体の吸着分離について、その分離原理を実験的手法と計算機シミュレーションから明らかにするとともに、これら材料の分離特性を活かした分離プロセスの提案を行った。これらは、医療分野等で利用させる水素同位体の、省エネルギーかつ安価な分離プロセスの構築につながる成果として期待される。

### 3. 超コンパクト分離膜モジュール用高透過性支持体の開発

概要:無機分離膜の大型プロセスへの応用展開には、分離性能の向上だけでなく分離膜モジュールのコンパクト化が必要不可欠である。本研究では、支持体のガス透過性の向上と、単位体積当たりの膜面積向上の両面からコンパクト化に資する要素技術開発を行った。その結果、支持体の調製手法や形状を最適化することで、ガス透過性で従来の 100 倍、体積当たり

の膜面積で2倍以上の性能を有する支持体の試作に成功した。本成果は、今後技術をより深化させることで、分離膜を用いた種々の省エネルギー型生産・分離システムに寄与すると期待される。

<代表的な論文>

1. R. Futamura, T. Iiyama, Y. Takasaki, Y. Gogotsi, M.J. Biggs, M. Salanne, J. Ségolini, P. Simon, and K. Kaneko, "Partial breaking of the Coulombic ordering of ionic liquids confined in carbon nanopores", *Nature Materials* 1225-1232, 2017.
2. T. Hiratsuka, H. Tanaka and M. T. Miyahara, "Mechanism of Kinetically Controlled Capillary Condensation in Nanopores: A Combined Experimental and Monte Carlo Approach", *ACS Nano* **11** 269-276, 2017.
3. K. Yoshida, K. Toyoura, K. Matsunaga, A. Nakahira, H. Kurata, Y.H. Ikuhara, and Y. Sasaki, "Structural Analysis of Sodium Cations Embedded within Zeolitic Nanocavities", *Microporous Mesoporous Mater.* **259** 195-202, 2018.

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ① 松方グループ

- ・研究代表者: 松方 正彦 (早稲田大学理工学術院 教授)
- ・細孔構造、細孔径および組成の自由な選択を可能とする新規ゼオライト膜の製膜法の開発
- ・非破壊で測定が可能な膜構造および特性化手法の開発
- ・量子分子ふるい材料(炭素修飾ゼオライト薄膜)の合成

#### ② 佐々木グループ

・主たる共同研究者: 佐々木 優吉 (ファインセラミックセンターナノ構造研究所 特任主席研究員)

- ・ゼオライト分離膜の微細構造解析手法の高度化
- ・分子透過機構の解明を目的とした分離メカニズムの解明
- ・ゼオライト膜の結晶配向性制御および緻密化制御技術の高度化を目的としたゼオライト膜形成機構の解明

#### ③ 宮嶋グループ

・主たる共同研究者: 宮嶋 圭太 ((株)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 次長兼グループリーダー)

- ・表面凹凸構造支持体の非対称化
- ・積層型分離膜モジュールの開発
- ・高透過率非対称型支持体の改良

#### ④ 岩本グループ

- ・主たる共同研究者: 岩本 雄二 (名古屋工業大学大学院工学研究科 教授)
- ・ポリマープレカーサー法を応用したゼオライト合成と組織形成挙動解析

#### ⑤ 武脇グループ

- ・主たる共同研究者: 武脇 隆彦 (三菱ケミカル(株)横浜研究所 主席研究員)
- ・有機構造規定剤を利用したゼオライト膜開発

#### ⑥ 宮原グループ

- ・主たる共同研究者: 宮原 稔 (京都大学大学院工学研究科 教授)
- ・量子分子ふるい材料の合成およびその分離能評価
- ・量子分子ふるい材料を用いた分離プロセスの開発

#### ⑦ 金子グループ

- ・主たる共同研究者: 金子 克美 (信州大学先端領域融合研究群 教授)
- ・新規グラフェン系マイクロ細孔体の創製
- ・酸素同位体混合気体の分離特性評価

#### ⑧ 児玉グループ

- ・主たる共同研究者: 児玉 昭雄 (金沢大学理工研究域機械工学系 教授)
- ・量子分子ふるい効果を利用した同位体ガス分離プロセスの設計
- ・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) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

Rutgers University, Department of Chemical and Biochemical Engineering の荣誉教授である A. Neimark 教授はマイクロ細孔とメソ細孔の細孔分布で一番信頼度の高い密度汎関数法を提唱し、その細孔分布計算法のソフトウェアが世界中で広く用いられている。本 CREST 研究ではより精密な分子からみた実効的な細孔構造決定が不可欠である。Neimark 教授との共同研究によって、CREST 研究で開発した分離膜と吸着材のナノ細孔構造の精密決定を更に推進しつつある。それにより極めて重要なサブナノおよびナノメートルサイズの細孔が示す分離と吸着機能をより厳密に理解して、一層優れた分離材および吸着材、分離プロセス開発につなげるうえで極めて重要な取り組みである。