

「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

H26 年度 実績報告書

松方 正彦

早稲田大学 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(学校法人 早稲田大学)

- ① 研究代表者:松方 正彦(学校法人 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(財団法人 ファインセラミックセンター)

- 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(株式会社ノリタケカンパニーリミテド)

- 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-マイクロ孔制御】

- ・超高透過性多孔質支持体の開発

(4)岩本グループ(国立大学法人 名古屋工業大学)

- 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-マイクロ孔制御】

- ・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)武脇グループ(三菱化学株式会社)

- ① 主たる共同研究者:武脇 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(国立大学法人 京都大学)

- 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】

- ・ D_2/H_2 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
- ・ $^{13}CH_4/^{12}CH_4$ 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(国立大学法人 信州大学)

- 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】

- ・ D_2/H_2 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
- ・ $^{13}CH_4/^{12}CH_4$ 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(国立大学法人 金沢大学)

- ① 主たる共同研究者:児玉 昭雄(国立大学法人金沢大学 理工研究科 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】

- ・ D_2/H_2 分離プロセスの設計と最適分離条件の検討
- ・ $^{13}CH_4/^{12}CH_4$ 分離プロセスの設計と最適分離条件の検討
- ・分離プロセスの評価手法の検討と評価およびシステム化検討

§ 2. 研究実施の概要

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・低コスト化を達成するために、ゼオライトおよび炭素を研究対象として、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・集積した無機系高機能分離材料を創製することを目指す。本研究における研究項目は、「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材料の創製」および「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」である。これらの研究項目について、5 大学、2 社、1 財団法人の密接な共同研究により、無機系高機能分離材料を創製することを目的とする。

水素同位体およびメタン同位体の量子分子篩に最適の細孔体探索に関連して、ナノ細孔評価法と機械的強度があり細孔径が 0.7 nm と均一なグラフェン細孔体創製について成果を挙げた。ナノ細孔性カーボンをナノグラフェンからボトムアップでグラフェンモノリス細孔体を創製した。この細孔径評価について従来から用いられている窒素の沸点の 77 K での窒素吸着法とアルゴンの沸点である 87 K でのアルゴン吸着法で比較検討した。四重極モーメントを持つ窒素はアルゴンよりも一桁以上低い相対圧力で吸着が始まる。このために、細孔径が 0.7 nm にもかかわらず、窒素吸着では 0.05 から 0.09 nm も小さな細孔径を与えてしまう。このために、0.7 nm 程度の細孔径評価には 87 K でのアルゴン吸着が必須であると言える。また、ナノ細孔性グラフェンモノリスは高度に細孔が発達しているために、機械的強度が弱い。適した高分子を添加して炭素化すると機械的強度を有し、0.7 nm 細孔径のウルトラマイクロ細孔のみのグラフェンベース細孔体を創製することができた。これらについて将来的には同位体の量子分子篩特性を検討する必要がある。

分子ふるい炭素(CMS)を用いた圧カスイング吸着 PSA によるバイオガス分離を対象に分離プロセスの効率化検討を行った。二酸化炭素吸着剤の多くが水蒸気存在下で吸着能が低下するが、分子ふるい炭は水蒸気存在下でも二酸化炭素吸着能が消失しない特長を有する。一般に PSA では吸着と再生の圧力差が大きいほど有効吸着量が多く、吸着分離能力も高い。その一方で減圧脱着に要するエネルギーは大きい。よって、圧力差と分離能力の関係を把握することは分離エネルギーの削減に重要である。そこで、疑似バイオガス(CH₄/CO₂/H₂O系)の分離について、脱着圧とサイクル時間、共存水蒸気の影響を調べた。この結果、(1)サイクル時間を短くすることで高脱着圧でも 90%以上のメタン濃縮が可能であるが、吸着初期にはメタンが吸着され、回収率が低くなること、(2)CMS に吸着した水蒸気は二酸化炭素吸着能に影響を与えるが、脱着圧が高くても最適なサイクル時間に設定すれば、高いメタン濃縮性能を維持できることが判明するなど、設計・運転指針構築のための基礎を得ることができた。

【代表的な原著論文】

1. S. Wang, D. Minami, K. Kaneko, “Comparative pore structure analysis of highly porous graphene monoliths treated at different temperatures with adsorption of N₂ at 77.4 K and of Ar at 87.3 K and 77.4 K”, *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 209, pp.72-28,2015
(DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.01.014)

2. T. J. Bandosz, S. Wang, D. Minami, K. Kaneko, “Robust graphene-based monoliths of homogeneous ultramicroporosity”, *Carbon*, vol.87, pp. 87–97, 2015.
(DOI:10.1016/j.carbon.2015.01.045)
3. Takuya Tsujiguchi, Yuichi Miyashita, Yugo Osaka, Akio Kodama, “Separation of a simulated biogas mixture (methane-carbondioxide-water vapor) by pressure swing adsorption”, *Proc. of Grand RENEWABLE ENERGY 2014*, pp. , 2014