

研究成果報告書

研 究 題 目		結晶性層状ケイ酸塩分離膜の成膜と分子ふるいによる水素分離特性の評価	実 施 年 度 H28～29 年度
代 表 研 究 者	所 属	広島大学・工学研究院・応用化学専攻	
	氏 名	津野地 直	印
<p>1. 研究の目的・背景</p> <p>水素は環境負荷の小さい理想的なエネルギー媒体であり、その効率的な製造、貯蔵技術は、多様な分野の研究者による革新的な材料および新規な方法論の創生によって発展してきた。同時に、合理的な水素分離プロセスは、産業プロセスの効率化、省スペース化、省エネ化の観点から、水素社会構築の根幹を成す技術である（NEDO 平成 14～18 年度事業 P02010）。分子ふるい作用は、文字通り多孔質材料の孔の入り口より小さい分子を取り込み、大きな分子からふるい分ける機能である。その作用を利用した分子ふるい膜は、分離対象とする生成物の大きさに応じた孔径をナノスケールで制御することで選択的な分離を可能とし、さらには、分離工程において、膜自体の物理、化学的な相変化を伴わない、省スペース、省エネルギーな合理的分離プロセスである。分子ふるいの代表格であるゼオライトはその結晶構造中に分子大の規則的細孔を有している。それらを膜素材としたゼオライト分離膜は、その結晶構造由来のナノレベルの構造規則性によって高い分離選択性を示し、耐熱性・耐薬品性も兼ね備えていることから、有機化合物の脱水やキシレンの異性化などの用途に代表される化学産業の中心を支える分離工程の一つとして利用されてきた（<i>J. Membr. Sci.</i> <b>2008</b>, <i>307</i>, 181）。しかし、ゼオライトの孔径は 4～8 Å 程度と水素分子よりも大きく、<u>水素分離に適した微細孔を持つ新規膜素材の開拓が強く求められる。</u></p> <p>本課題では、<u>構造中に水素を透過できる極微細孔を持つ、結晶性の層状化合物（層状ケイ酸塩）に着目し、その成膜技術を開発する。</u>申請者は、新規構造を持った層状ケイ酸塩「Hiorhima University Silicate (HUS)」の合成に成功しており（例えば、<i>J. Mater. Chem.</i> <b>2012</b>, <i>22</i>, 13682）、それらの触媒、吸着剤および多孔質材料前駆体としての性質を明らかにしてきた（例えば、<i>ACS Appl. Mater. Interfaces</i> <b>2014</b>, <i>6</i> 4616）。この HUS 膜素材の基礎構造となる 2 次元ケイ酸塩シート中の細孔（約 3 Å）に小さな水素分子を透過させることで、合理的で効率的な分離が可能となり、<u>結晶学的根拠に基づいた水素分離膜設計手法を確立できる。</u>実際に、非多孔質シリカにはほとんど吸着しない水素が、層状ケイ酸塩には明確に導入されている。本研究の達成によって、新規の膜素材を用いた革新的な水素分離技術を創出できるのはもちろんのこと、2 次元シートの規則的構造を最大限に活かすことで、<u>分離膜の構造設計と性能向上プロセスの明確な一体化、さらには、要望に応じた水素分離膜のテーラーメイドが可能となる。</u></p>			

## 2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

緻密で欠陥の無い成膜手法を確立するために、層状ケイ酸塩膜の水熱合成条件、層状ケイ酸塩種結晶の塗布方法を検討し、得られた膜の成膜状態を簡易な水の気化透過試験にて評価した。初期段階は水素/窒素および水素/メタンの単成分透過試験を主に行い、分離膜の水素透過性能評価結果をもとに、水素分離性能向上のための成膜の最適条件を検討した。単成分の水素分離性能の評価結果、合成条件と成膜状態の因果関係から、分離膜のどのような局所構造が最も分離膜としての性能に影響を及ぼしているか明らかにしたうえで、効率的な水素分離膜の構造設計手法を考察した。支持体上の膜の局所構造は X 線回折測定および走査型電子顕微鏡による観察により行った。より応用的な利用を念頭に入れ、単成分の透過試験だけでなく、窒素またはメタン共存下での多成分の透過分離試験も検討した。

成膜手法としては主に塗布による成膜を主に検討した。手法としては、粉末状の層状ケイ酸塩サンプルの層間拡張→水溶液へのサンプルの分散処理→モジュールに固定したアルミナ支持体上への塗布→後処理（焼成など）と多段階の工程を経ている。これら手法で検討するパラメータと成膜状態の関係、さらには水素透過性能の因果関係を整理し、最も性能に影響のある因子の抽出を行った。一方で、水熱合成による一段階での膜合成も検討している。一段階の膜処理の手法は、アルミナ支持体を層状ケイ酸塩合成用の水性ゲル内で水熱合成することにより行っている。成膜前に、アルミナ支持体上に膜の成長を促す目的で層状ケイ酸塩の種結晶を塗布しているが、その塗布の手法によって大幅に膜の形態と膜性能が異なることが判明している。成膜における塗布は、水溶液中に分散させた層状ケイ酸塩（種結晶）を、引き上げ法、または透過側から真空中で癒着させる手法を用いた。塗布回数を増加させることで、表面を一部覆っていた板状の粒子がアルミナ支持体全体を覆い、3回の塗布後に、支持体全体を被覆していることを確認した。また、塗布に伴う支持体の重量変化を調べたところ、塗布回数の増加に伴って徐々に支持体重量が増加し、付着した層状ケイ酸塩の増加が示唆された。

分離膜の解析として、通常の X 線回折装置を行って評価を試みたが、支持体の形状は通常の粉末測定用ホルダーに合わず適切に測定ができなかった。そこで、キャピラリー用のホルダーを備えた X 線回折測定用の非晶質ガラスを作成し、支持体を固定し XRD 測定を行った。測定用のガラスホルダーは通常のホルダーの表面をアルミナ支持体のサイズに合うよう成型した。また、正確な測定のため、アルミナ支持体の円の頂点部が X 線の回折位置と一致するように深さ方向の距離を調整した。成膜を行ったサンプルには層状ケイ酸塩のシリケートシート積層方向に由来する回折ピーク（002 面）が観察された。これは、層状ケイ酸塩が高い配向性をもって成膜がされているためである。分離膜の透過性能は膜厚が薄くなるほど向上するため、SEM による表面の微細構造分析を行い、膜厚を見積もったところその値は約 200 nm であった。

### 3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

水素透過試験装置の立ち上げを行い。装置の組み立て費を計上した。また、成膜用の乾燥オーブンが突発的に故障したため、新規に購入費用が必要となり、それに関しても予算に計上した。

膜分離装置及び解析装置で使用するガス類を予算に計上した。

成膜用の試薬やその他実験にかかわる消耗品を計上した。

実験用のガラス器具作成のため、製作費を計上した。

実験の更なる進捗のために、研究分野への情報収集および成果発表が必要となった。国内学会への参加費、旅費、滞在費を計上した。

### 4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

おおむね計画通りの実験を遂行でき、成膜手法の確立、解析、単成分での性能評価を行える装置の立ち上げに成功した。今後は、性能にかかわる成膜パラメータを探し出し、構造解析と合わせて膜状のどのような物性が性能にかかわっているかを評価していく。特に、塗布による膜形成に着目し、塗布後の構造と性能の因果関係から最適な成膜手法を洗い出す。性能評価では、現在立ち上げた加熱システム、多成分、温度変化、および異種ガスの透過を引き続き行っていく。また、ガスに限らず、水、有機化合物蒸気も実際の水素分離系には混在するため、気化器による、それら蒸気ガスの導入システムの構築も着手する。最終的に、得られた基礎知見から、層状ケイ酸塩を母体とした分子ふるい的な水素分離膜設計の指針を構築し、現在の膜性能を実用利用に耐えうる性能まで引き上げ、水素活用社会の礎として、現在の研究成果が活かせるように研究指針を構築していく。

合理的な水素分離プロセスは、産業プロセスの効率化、省スペース化、省エネ化の観点から、水素社会構築の根幹を成す技術である。本研究課題である分子ふるい膜は、分離対象とする生成物の大きさに応じた孔径をナノスケールで制御することで選択的な分離を可能とし、さらには、分離工程において、膜自体の物理、化学的な相変化を伴わない、省スペース、省エネルギーな合理的分離プロセスである。そのため、本課題の技術が成熟し水素の合理的かつ効率的な分離が可能となれば、水素を根幹とした低環境負荷の循環型社会の構築に多大な貢献が期待される。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）  
平成 30 または 31 年度ゼオライト学会発表予定（データを精査中）