

平成 25 年度工学系共通経費による顕彰と研究助成 成果報告書

所 属	化学工学専攻
研究者 (ふりがな)	廣田雄一郎 (ひろたゆういちろう)
タイトル	リン酸系ゼオライトナノブロックを用いた水素分離膜の開発
助 成 名	工系若手奨励賞
採択金額	1,000,000 円

研究の背景

結晶性多孔質材料「ゼオライト」は、その特徴から分離膜材料としての研究開発、実用化がなされているが、ガス分離用途では実用化に至っていない。その理由の1つは、「精密膜合成の難しさ」にある。研究者は、「ゼオライト由来の高い水熱安定性」と「容易な製膜法」を両立するアプローチとしてゼオライトナノブロック膜を開発している。本研究では、既存研究で課題となった製膜溶液の安定性改善を目的とし、リン酸系ゼオライト由来パーツ (ナノブロック) を膜材料とした水素分離膜の開発を目指す。

結果と考察

1. ホウ素導入 SAPO-34 (B-SAPO-34) のキャラクタリゼーション

研究者はリン酸系ゼオライトの一つ SAPO-34 の骨格にホウ素を導入することで、酸に容易に溶解することを見出している。B-SAPO-34 を塩酸 (5N) に溶解させた溶液と、既往のゼオライトナノブロック膜の製膜溶液の粘度変化を測定し、製膜溶液の安定性を比較した (Fig. 1)。また、ゼオライトナノブロック膜はゼオライト骨格を構成する多孔質パーツを利用する。そのため、酸への溶解後もゼオライト骨格の一部が残存していなければならない。そこで、B-SAPO-34 を塩酸に溶解後、乾燥し得られた粉末の  $^{31}\text{P}$  MAS NMR 測定を行った (Fig. 2)。Fig. 1 より、B-SAPO-34 を塩酸に溶解させた溶液は、既往製膜溶液と比較し、粘度上昇が大きく抑制できることを確認した。また、Fig. 2 より、塩酸に溶解後の B-SAPO-34 は、溶解前の B-SAPO-34 構造である  $\text{P}(\text{OAl})_4$  構造を有していることが確認できた。以上の結果より、B-SAPO-34 はゼオライトナノブロック膜の材料として有望な材料であることを確認した。

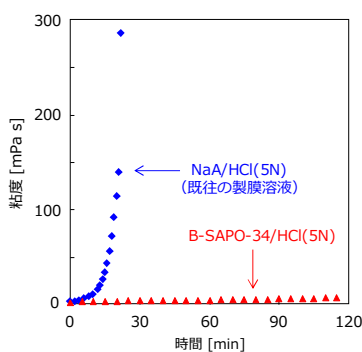


Fig. 1 製膜溶液粘度の経時変化

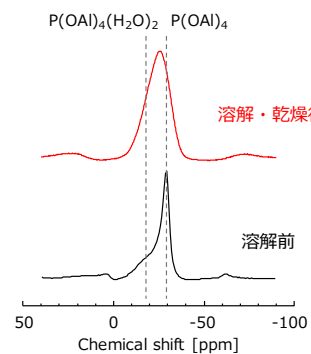


Fig. 2  $^{31}\text{P}$  MAS NMR スペクトル

次に、骨格へのホウ素導入により酸への溶解性が変化した要因を考察するため、B-SAPO-34 骨格中の Al, B, P, Si の組成比を ICP により測定した (Table 1)。また、B-SAPO-34 合成溶液でホウ素を加えずに合成した SAPO-34(A) と、塩酸に完全溶解しない SAPO-34(B) の骨格組成も比較のため測定した。ICP 測定より B-SAPO-34 骨格中のホウ素含有率は僅か 0.1 mol% であることが確認でき、Al, P, Si の含有率は SAPO-34(A) と大きな違いが確認できなかった。一方、塩酸に完全溶解しない SAPO-34(B) は Al の含有率が高いことが確認できた。

B-SAPO-34 合成では骨格中へのホウ素導入率を高くするため、同じ三価の金属である Al を減らした溶液から合成を行った。ICP の測定結果と各サンプルの合成溶液の組成から、B-SAPO-34 が酸に容易に溶解する要因はホウ素導入による効果ではなく、合成溶液中の Al を減らした結果、SAPO-34 へと結晶化しなかった Al 主体の不純物が含まれていないことによると考えられる。

Table 1 B-SAPO-34 と SAPO-34 の ICP 組成分析結果

サンプル	Al	B	P	Si
B-SAPO-34	0.473	0.407	0.118	0.001
SAPO-34(A)	0.485	0.402	0.113	-
SAPO-34(B)	0.540	0.343	0.117	-

2.  $\gamma$ -アルミナ支持体への SAPO-34 ナノブロック膜の製膜と H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ガス透過試験

SAPO-34(A)を塩酸（5N）に 0.15 g : 1.0 g の割合で混合、溶解させ無色透明溶液を調製した。この溶液を  $\gamma$ -アルミナ支持体（1 cm×1 cm、平均細孔径 8 nm）にスピコート法により塗布後、デシケーター中で乾燥した。塗布・乾燥を 2 回行った後、H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ガス透過試験を行った。SAPO-34 ナノブロックを含む溶液を塗布することで、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> ともに透過量は下がったが、高い分離係数は得られなかった。

Table 2.  $\gamma$ -アルミナ支持体と SAPO-34 ナノブロック膜の H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ガス透過試験

サンプル	Permeance [mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> ]		H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 分離係数
	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
$\gamma$ -アルミナ	1.2×10 <sup>-6</sup>	3.4×10 <sup>-7</sup>	3.5
ナノブロック膜	2.8×10 <sup>-10</sup>	2.1×10 <sup>-10</sup>	1.4

結論と今後の課題

ICP による B-SAPO-34 の組成分析より、SAPO-34 骨格へのホウ素導入量は 0.1%であることが確認できた。また、B-SAPO-34 合成溶液でホウ素を加えずに合成した SAPO-34(A)の骨格組成と大きな変化が確認できなかった。これらの結果から、B-SAPO-34 の酸への高い溶解性は骨格へのホウ素導入効果ではなく、合成溶液中の Al がすべて SAPO-34 へと結晶化した効果であると考えられた。既報告を参考とし、SAPO-34(A)を原料としたナノブロック膜の作製に取り組んだが、H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> の分離を可能とする膜の作製には至らなかった。作成した膜の SEM 観察から、膜表面のナノブロック層に亀裂が確認できた。今後の課題として、支持体との密着性、乾燥条件、ナノブロック同士のネットワーク形成の促進する必要がある。

使用内訳書

費目	内訳	金額
備品 1	スピコーター（押鐘 SC-200）	325,500
備品 2		
消耗品		643,360
旅費	第 12 回無機膜研究会	16,140
その他	第 12 回無機膜研究会参加費	15,000
合計		1,000,000

記入上の注意：

備品は、品名ごとに記入。

差額が生じた場合は、消耗品で調整。

消耗品を購入しなかった場合は、経費の差額と補填した予算科目名を合計額の内訳欄に記入。