

令和 3 年 5 月 31 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15336

研究課題名(和文) Nano Pore WO₃分離膜の開発およびその膜形成メカニズムの解明研究課題名(英文) Development and Investigation on Formation Mechanism of Nano Pore WO₃ Membrane

研究代表者

萩尾 健史 (Hagio, Takeshi)

名古屋大学・未来社会創造機構・助教

研究者番号：40808648

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：六方晶酸化タンゲステン(Nano Pore WO₃)は分子サイズの細孔を有し、耐酸性も高いため、気体/気体や液体/液体、特に酸性溶液からの脱水に有望な膜材料である。しかし、Nano Pore WO₃の分離膜は未だ報告例がない。本研究では、Nano Pore WO₃膜の合成方法を検討し、主に酢酸脱水膜としての可能性を調査した結果、分子をサイズで分ける分離膜として機能することを明らかにした。また、水/酢酸混合溶液から水を選択的に抜くことができ、pH<0の同溶液内で500時間以上浸漬しても分離性能を発現すると分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

溶媒の分離・精製には蒸留法が適用されるが、沸点差を利用する蒸留法は、産業活動で消費されるエネルギーの50%近くを消費する。近年、ナノ細孔を利用して分子をサイズによって分離する分離膜が開発され、蒸留法に代わる省エネルギー技術として期待されるが、膜材料の耐酸性等の性質が不十分といった課題が残されており、現状の産業利用は限定的であった。今回の分子をサイズで分けることが可能で、耐酸性も高い新たな膜材料の開拓は更なる産業利用や新規用途の開拓のために重要である。

研究成果の概要(英文)：Hexagonal tungsten oxide (Nano Pore WO₃) is a promising membrane material for separation of gas/gas or liquid/liquid mixtures; especially for dehydration of acidic solutions, owing to its pores with molecular size and high acid resistance. However, separation membranes made of Nano Pore WO₃ have not been reported to date. Here, we investigated the synthesis conditions to prepare Nano Pore WO₃ membranes and its dehydration performance against water/acetic acid mixtures. We found that the membrane can separate molecules by size. Water selectively pass through the membrane and it showed water/acetic acid separation ability even after immersion in a water/acetic acid mixture with a pH below 0 for more than 500 hours.

研究分野：分離工学

キーワード：分離 分離膜 ナノポーラス材料 酸化タンゲステン 耐酸性 結晶成長制御 膜形成技術

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

物質の分離・精製はあらゆる産業において必須の技術であり、中でも、混合ガスや混合溶媒の分離・精製は極めて重要な技術である。蒸留法は混合ガスや混合溶媒の分離に使用されている有用な手法であるが、物質の沸点の差を利用するため、加熱または冷却が必要であり、特に沸点が近い、または共沸する物質においては複雑な多段階の蒸留プロセスが必要となる。このため、産業活動に消費されるエネルギーのうち、50%程度がこの分離プロセスにて消費されている[1]。

一方、近年、ゼオライトや多孔質金属錯体等の分子サイズの細孔を有する多孔質結晶を膜状に形成することで、分子をサイズによって篩い分ける分離膜を利用する膜分離法が次世代の省エネルギー分離・精製技術として大学・企業共に活発に検討されている[2]。分子レベルの分離・精製用分離膜の多くは膜材料の有する分子サイズの細孔を利用して成分を分子サイズの違いで分離するため、共沸等の問題が生じない省エネルギーな分離技術である。しかしながら、膜材料の耐酸性等の性質が不十分といった課題が残されており、現状の産業利用は限定的である。更なる産業利用や新規用途開拓には、高い耐酸性等の特性を有する新たな膜材料の開拓が重要と考える。

触媒としても知られる c 軸方向に分子レベルのナノ細孔を有する六方晶酸化タングステン (Nano Pore WO_3) は、高い耐酸性と分子サイズの均一な細孔を有する[3]ため、有望な膜材料と考えられる。しかし、分子レベルの分離が可能な分離膜の膜材料として Nano Pore WO_3 を検討した研究は皆無であった。

2. 研究の目的

本研究では、混合ガスや混合溶媒中、特に酸性溶媒中から特定成分を分子サイズの違いを利用して選択的に分離可能な Nano Pore WO_3 分離膜を実現することを目的とした。また同時に、その膜形成メカニズムを解明することを目的とした。

3. 研究の方法

膜材料として Nano Pore WO_3 を検討した研究が皆無である理由は、既存の合成法や合成条件では、核生成が優勢であるため微細粉末として析出しやすく、結晶同士が欠陥なく接合するように結晶成長が進む状況を作ることが難しいためと考えられた。そこで、多孔質支持体表面に核を選択的に精製するために多支持体表面へのアモルファス WO_3 粉末の事前塗布および核生成が抑制され、結晶成長が促進される原料組成および合成条件を検討し、最適化を試みた。また、Nano Pore WO_3 の細孔が c 軸方向に貫通していることから、作製条件の c 面配向性への影響も調査し、最適化した。その後、最適化した条件において合成時間を変更することによって生成した膜の形成過程を観察し、メカニズムの推定も試みた。更に、得られた膜の水/酢酸の二成分混合溶液を利用した分離試験をパーペレーション(PV)法にて実施し、分子レベルの分離が可能か検証した。また、透過メカニズムを推定するため、単成分液分子透過特性と液滴接触角測定による表面親水性も調査した。

4. 研究成果

まず、核生成が抑制され、結晶成長が促進される Nano Pore WO_3 の膜形成に適切な合成条件を調査した。原料組成・濃度、合成温度・時間等が Nano Pore WO_3 の結晶成長に影響を与える影響因子を調査し、酸の種類や酢酸濃度、タングステン濃度、pH 等が顕著な影響を及ぼす因子であることを明らかにした。特に、酸の種類では、c 面が拡大する特異な結晶成長が、酢酸を利用した系でのみ顕著に見られることが確認された。また、その効果は酢酸が高濃度ほど高いことも見出した。このように、酢酸を利用した Nano Pore WO_3 の結晶成長メカニズムを考察するための有力な情報を得た。

次に、Nano Pore WO_3 の膜合成に関して、アモルファス状の WO_3 粉末を多孔質支持体表面にディップコーティング法で塗布し、前述の結晶成長に対する影響因子に関する知見を生かした合成条件を選定することで、c 面配向した緻密な Nano Pore WO_3 膜を形成することに成功した。また、この膜に対して水/酢酸の二成分混合溶液を用いて PV 試験を実施したところ、水が選択的に透過することが確認できた。事前にアモルファス WO_3 粉末を塗布した多孔質支持体を、 $\text{Na}_2\text{O}:\text{WO}_3:\text{AcOH}:\text{H}_2\text{O}=1:1:0.88:201$ に調整した溶液中にて 180 で 24 h 合成した結果、80 の水/酢酸=10/90 の混合溶液を用いた PV 試験にて、透過量 $0.0312 \text{ kg/m}^2\cdot\text{h}$ で最大分離性能 42.6 を発現した[4]。また、同条件で作製した膜にて単成分での液分子透過特性と液滴接触角の測定による表面親水性を調査した結果、濡れ性は酢酸の方が水より高いが、水、メタノール、エタノール、酢酸、アセトンでは、水のみが特異的に高い透過特性を発現した[4]。このことから、新たに開発した Nano Pore WO_3 分離膜は細孔を利用した分子ふるいにて分子を分離していることが示唆された。

更に、多孔質支持体表面へのアモルファス WO_3 粉末の塗布方法を工夫し、膜を合成する表面のみに選択的に塗布し、膜合成条件を調整することで、分離性能約 40 を維持したまま、水透過

量を 2 倍程度まで向上することに成功した[5]。また、pH<0 の水/酢酸=10/90 の混合溶液に浸漬し、耐酸性を調査したところ、500h 以上は分離性能を維持できることも明らかになり、高い耐酸性を有することも明らかにできた[5]。

[1] D. S. Sholl and Ryan P. Lively, NATURE / COMMENT 532 (2016) 435-437

[2] 谷島健二、萩尾健史、宮原誠、高橋直子、新野真紀子、磯村学、吉田修一、ゼオライト学会誌 31 巻 4 (2014) 125-130

[3] M. Zhu, W. Meng, Y. Huang, and C. Zhi, ACS Appl. Mater. Interfaces 6 (2014) 18901-18910

[4] H. Kunishi, T. Hagio, S. Wada, Y. Kamimoto, R. Ichino, J. Membr. Sci. 620 (2021) 118860

[5] H. Kunishi, S. Wada, Y. Kamimoto, R. Ichino, Y. Lin, L. Kong, L. Li, T. Hagio, Membranes 11 (2021)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kunishi Hiroto, Hagio Takeshi, Wada Shintaro, Kamimoto Yuki, Ichino Ryoichi	4. 巻 620
2. 論文標題 Development of novel nanoporous hexagonal tungsten oxide membrane for separation of water/acetic acid mixtures via pervaporation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Membrane Science	6. 最初と最後の頁 118860 ~ 118860
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.memsci.2020.118860	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kunishi Hiroto, Wada Shintaro, Kamimoto Yuki, Ichino Ryoichi, Lin Yan, Kong Long, Li Liang, Hagio Takeshi	4. 巻 11
2. 論文標題 Synthesis of C-Plane Oriented Hexagonal Tungsten Oxide Membranes on Tubular Substrates and Their Acetic Acid/Water Separation Performances	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Membranes	6. 最初と最後の頁 38 ~ 38
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/membranes11010038	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 國司寛人、萩尾健史、神本祐樹、市野良一
2. 発表標題 有機酸を用いた酸化タングステンの形態制御
3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 國司寛人、萩尾健史、神本祐樹、市野良一
2. 発表標題 h-WO3結晶の成長方位制御とc面配向膜の形成
3. 学会等名 資源・素材学会 第16回「若手研究者・学生のための研究発表会」
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 和田慎太郎、國司寛人、萩尾健史、神本祐樹、市野良一
2. 発表標題 多孔質支持体上へのc面配向マイクロポーラス酸化タングステン膜の形成とその分子分離特性
3. 学会等名 令和2年度表面技術若手研究者・技術者研究交流発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takeshi Hagio、Hiroto Kunishi、Yuki Kamimoto、Ryoichi Ichino
2. 発表標題 Novel Microporous Tungsten Oxide Membranes for Dehydration of Organic Solvents
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

受賞：Award for Encouragement of Research in the 30th Annual Meeting of MRS-J Symposium, 30th Annual Meeting of MRS-J (2021.1) Oral Presentation “Novel Microporous Tungsten Oxide Membranes for Dehydration of Organic Solvents”

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------