

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14529

研究課題名（和文）グリーン水素精製に向けた新規配向性ナノポーラスWO₃膜の開拓研究課題名（英文）Development of Novel Crystal Oriented Nano-porous WO₃ Membrane for Green Hydrogen Purification

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） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：分離膜は、グリーン水素製造の過程で必要となる水素の省エネルギーな分離・精製に有用なツールである。そこで、水蒸気や酸素・大気共存下で水素が分離可能な新規の結晶配向ナノポーラス六方晶WO₃分離膜を提案し、その開発およびガス透過・分離メカニズムの解明を試みた。膜合成時原料組成や合成環境影響を調査し、ナノポーラス構造を有する六方晶WO₃結晶の細孔が存在するc面に配向した緻密膜形成の合成条件を見出した。また、複数回の繰り返し合成による欠陥低減とイオン交換による細孔内Na⁺除去により、膜性能を向上することに成功した。同膜で単成分ガス透過特性および水素分離試験を行い、開発膜が水素を優先透過すると確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、ナノポーラス六方晶WO₃膜という新規な膜材料のガス分離への適用可能性を明らかにしたものであることから学術的価値があり、膜分離という省エネルギーな分離技術の発展に寄与するという面で社会的意義もある。更に、本研究を通して開発した六方晶WO₃の高度な結晶配向制御技術は、六方晶WO₃の結晶成長メカニズムや成膜挙動に関する知見を提供するものであり、材料合成技術の面からも学術的意義があると考えられる。更に、同技術はグリーン水素製造に貢献するとともに、他の省エネルギー技術であるスマートウィンドウ等にも活用できるカーボンニュートラルに貢献する技術であり、社会的意義もあると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Separation membrane is a useful tool for energy-saving purification of hydrogen, required in the process of green hydrogen production. We proposed and attempted to develop a new crystal-aligned nanoporous hexagonal WO₃ separation membrane that can separate hydrogen in the coexistence of water vapor and oxygen and further challenged to clarify its gas separation mechanisms. We investigated the effect of precursor sol composition and synthesis environment for membrane synthesis and found such conditions necessary to form a dense membrane aligned against c-plane of nanoporous hexagonal WO₃, where sub-nanopores exist. In addition, we succeeded improving membrane performance by reducing defects through repeated hydrothermal synthesis and by removing sodium ions remaining in WO₃ pores. Single-component gas permeation tests and hydrogen separation tests using these membranes revealed that the developed membrane shows selective permeation against hydrogen.

研究分野：材料工学

キーワード：水素分離 膜分離 ナノポーラス六方晶酸化タングステン 結晶配向 緻密化 分子ふるい

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水素(H₂)は次世代を担うクリーンエネルギー資源であり、カーボンニュートラルに向けて H₂ 関連技術の開発が世界中で進められている。中でも光触媒などを利用した水を出発源とするグリーン H₂ 製造は重要な位置を占める。しかし、H₂ 製造では H₂ 以外の成分も混在するため、省エネルギーな分離・精製技術の重要性が増している。分離膜は省エネルギーな分離・精製技術として期待されているが、主流の高性能なパラジウム系分離膜は高コストであり、耐久性に課題が残る^[1]。

一方、近年、ゼオライト等の分子サイズの細孔を有する多孔質結晶を膜状にすることで、分子をサイズによって篩い分ける分離膜 (図 1) 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]。特に H₂ は高純度が求められるため、膜適用を H₂ 分離に拡大するためには、共存成分影響も含めた耐久性と高分離性能を両立しうる膜の開発が必要である。しかし、僅かな分子サイズの差で分離するため、分離性能が不十分であり、現状の産業利用は実現していない。

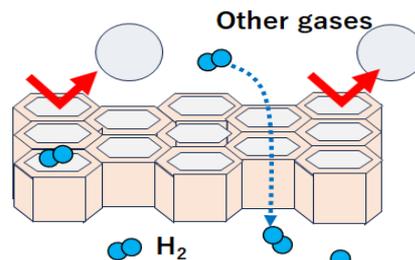


図 1 分子ふるい膜のイメージ

六方晶 WO₃ (ナノポーラス hWO₃) は、光触媒やエレクトロクロミック膜等の材料として知られ、c 面に 0.368 nm^[3] のナノ細孔を有する。このため、ナノポーラス hWO₃ の c 面配向膜は有望な分離膜となり得る。しかし、一般的に結晶化が針状形態やナノ粒子形態を呈するため膜形成が困難であり、これまで分子レベルの分離ができる膜の報告はなかった。一方、この hWO₃ を酢酸含有前駆体溶液にて成長させることで、混合液に対して分子レベルの分離を実現する緻密膜を合成できることを見出した^[4]。同ナノポーラス hWO₃ 膜は、H₂/メタン(CH₄)系で高性能を示すガス分離膜である既存の DDR ゼオライト膜^[2]と比較して、以下の特徴が見られた。

水(H₂O)透過量に対するメタノール(CH₃OH)透過量が小さく、CH₃OH より大きい分子の透過量がほぼ一定となっていること、

c 面配向 hWO₃ 膜の表面が比較的疎水的な性質を示すこと

前者は、現状のナノポーラス hWO₃ 膜では CH₃OH が細孔内は透過しておらず、欠陥のみを透過しているためと予想されたことから、高度に結晶配向させて透過量を増大させつつ欠陥を低減することで、既存の DDR 型ゼオライト膜よりも更に高い分離性能が見込めるとともに、窒素(N₂)や酸素(O₂)のサイズから H₂/空気でも高分離性能が期待できると考えた。そこで、ナノポーラス hWO₃ 分離膜の性能改善を図るとともに、その H₂ 分離への適用可能性について検討した。

2. 研究の目的

本研究は、カーボンニュートラルの実現に向けて、ナノポーラス hWO₃ の結晶配向した緻密膜を形成し、水分解から得たグリーン水素を分離・精製するナノポーラス hWO₃ 分離膜を開発するとともに、この新規膜のガス透過・分離メカニズムの解明を目的とした。

3. 研究の方法

所定量のタングステン酸ナトリウム二水和物(Na₂WO₄・2H₂O)を蒸留水に完全に溶解させ、続いて、酢酸(CH₃COOH)をゆっくりと滴下しながら室温で攪拌を行い、前駆体溶液を得た。外側をマスキングしたチューブ状多孔質アルミナ(Al₂O₃)支持体を先の前駆体溶液に浸漬し、電気乾燥炉にて 180 °C で 24 h 水熱合成を行った。一段階合成のみの条件の膜はこの時点で容器から取り出し、蒸留水とエタノールでそれぞれ数回超音波洗浄を行った後、70 °C で 24 h 乾燥させ、サンプルを得た。二、三段階目合成では、一段階の水熱合成をしたサンプルを洗浄せずに新たな前駆体溶液に移し替えた。この際、Na₂WO₄・2H₂O 量を必要に応じて調整した上、支持体内側での前駆体溶液の対流を滞らせず結晶成長を促すため、PTFE 製の固定具で容器の底面から少し浮かし、結晶間隙に残存する溶液を入れ替えるため 30 min の超音波印可を行った上で水熱合成を行った。多段階合成が終了した膜も、先の一段階合成膜と同様に、蒸留水とエタノールでそれぞれ数回超音波洗浄を行った後、70 °C で 24 h 乾燥させた。

得られた膜は切断し、XRD 測定によって結晶相の同定、SEM 観察によって表面及び断面の微構造を確認した。また、エネルギー分散型 X 線分光法(EDS) によって膜の元素分析を行った。更に、作製した膜試料をガス透過装置に設置し、動的分子径の異なる様々なガス成分(He: 0.26 nm、H₂: 0.289 nm、CO₂: 0.33 nm、N₂: 0.364 nm、CF₄: 0.47 nm、SF₆: 0.55 nm)を用いて、単成分ガス透過試験および混合ガス H₂ 分離試験を行った。

4. 研究成果

本研究のポイントはいかに細孔のある c 面を膜表面に配向させつつ、成長しにくい a 軸方向にナノポーラス hWO₃ を結晶成長させ、ガス分離が可能なレベルまで欠陥の発生を抑制しながら隙間なく緻密なナノポーラス hWO₃ 膜を多孔質支持体上に形成することであった。

そこで、1 年目は膜合成用前駆体組成、合成温度や時間などの合成環境、支持体の表面改良等の効果を調査し、ナノポーラス hWO₃ の配向した緻密膜形成に必要な a 軸方向に結晶成長が促進され、かつチューブ状多孔質 Al₂O₃ 支持体内壁での結晶成長に適用できる作製条件を調査した。その結果、特に膜合成用前駆体溶液を作製した際の Na₂WO₄·2H₂O の添加量が膜の緻密性や結晶配向性に極めて大きく影響すると分かった。ある条件下における膜の結晶配向性に及ぼす前駆体溶液中の Na₂WO₄·2H₂O 量の効果を図 2 に示す。前駆体溶液中の Na₂WO₄·2H₂O 量が増えるに従い、配向性が向上し、過剰になると再度低下する傾向が見られた。このことから、最適な Na₂WO₄·2H₂O 量があることが分かった。また、欠陥評価等も並行実施した結果、主だった欠陥として支持体欠陥由来の膜欠陥、初期の膜形成不全、結晶間隙の残存、放射状成長結晶の脱離の存在が確認された。

2 年目は、1 年目にて調査する欠陥種に対する具体的な対策を検討しつつ、H₂ 分離への同膜の適用可能性を単成分ガス透過特性および H₂ 分離試験を行った。欠陥対策としては、合成時間の長時間化や繰り返し合成を主に検討した。その中で先の一段階の水熱合成で作製した膜を低い Na₂WO₄·2H₂O 量の前駆体溶液に移し、繰り返し合成することで、配向性と緻密性を更に向上できることを見出した。二段階目以降の合成を希薄な合成溶液で合成することで柱状結晶が太く成長す

ることが確認できた(図 3)。また、前駆体溶液を交換する際に、新しい前駆体溶液内で膜を超音波に晒すことで、粒子間隙欠陥が大幅に減らせることが分かった。更に、最後に酸性溶液で膜中の Na⁺ を除去することで、細孔が解放され、より H₂ が通りやすくなることも見出した。最終的に最も高い特性を示した膜は、欠陥量の指標ともなる SF₆ 透過量が 3.73 nmol/m²·s·Pa と低く、単成分ガス透過試験で得られた理想的な分離比 H₂/SF₆ 比が約 50 となり、CO₂ 以上の大きさの分子からカットオフが見られる分子ふるい膜としての機能を発現した。また、H₂/大気や H₂/CO₂ の混合ガスでの分離試験を行った結果、いずれも H₂ を優先的に透過することが確認された。

以上の結果より、まだ欠陥対策は引き続き実施が必要なものの、ナノポーラス hWO₃ 分離膜の緻密性、ガス分離特性の改善が条件調整によって可能なことや H₂ 分離への適用可能性が示された。

参考文献

- [1] G. Bernardo et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **45** (2020) 7313-7338
- [2] 谷島健二ら、*ゼオライト学会誌*, **31** 巻 4 (2014) 125-130
- [3] W. Sun et al., *Nano Lett.*, **15** (2015) 4834-4838.
- [4] H. Kunishi et al., *J. Membr. Sci.*, **620**, (2021) 118860

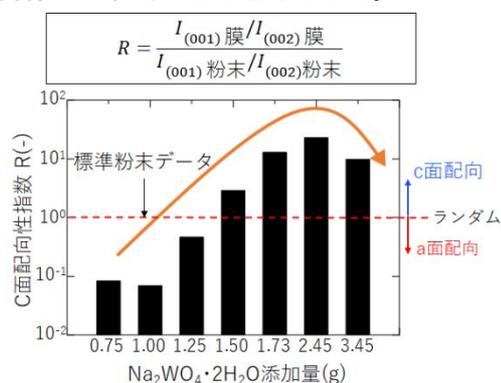


図 2 Na₂WO₄·2H₂O 量と配向性の関係

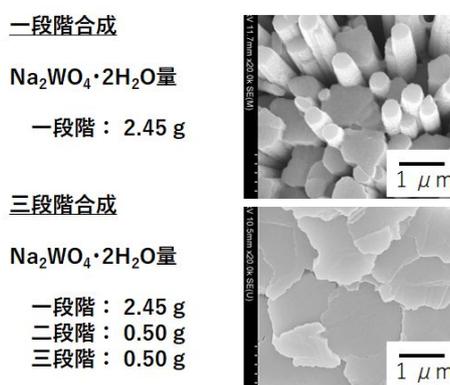


図 3 複数回繰り返し合成による膜形態変化

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 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Wada Shintaro, Hagio Takeshi, Kunishi Hiroto, Park Jae-Hyeok, Phouthavong Vanpaseuth, Yamada Yuta, Terao Toshihiro, Li Xinling, Nijpanich Supinya, Ichino Ryoichi	4. 巻 60
2. 論文標題 Gas permeation properties of c-plane aligned hexagonal tungsten oxide membranes formed by multi-stage synthesis	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the Korean Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 967 ~ 978
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s43207-023-00321-5	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 該当する

1. 著者名 萩尾 健史、國司 寛人、和田 慎太郎、寺尾 年弘、木下 空、ブッタヴーン ワンバサート、ニッチパーニッチ スーピンヤー、パク ジェヒョク、市野 良一	4. 巻 41
2. 論文標題 c面配向六方晶酸化タングステン膜の分子ふるい型分離膜としての可能性	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ゼオライト	6. 最初と最後の頁 9 ~ 19
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.20731/zeorai to.41.1.9	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 該当する

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 寺尾 年弘、和田 慎太郎、山田 雄太、萩尾 健史、國司 寛人、パク ジェヒョク、ブッタヴーン ワンバサート、李 新令、ニッチパーニッチ スーピンヤー、市野 良一
2. 発表標題 六方晶酸化タングステン膜のガス透過特性に対する繰り返し合成の影響
3. 学会等名 第33回日本MRS年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 木下 空、寺尾 年弘、山田 雄太、和田 慎太郎、國司 寛人、パク ジェヒョク、萩尾 健史、市野 良一
2. 発表標題 六方晶酸化タングステン膜のメタノール脱水への適用可能性
3. 学会等名 第33回日本MRS年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takeshi Hagio, Hiroto Kunishi, Shintaro Wada, Toshihiro Terao, Sora Kinoshita, Vanpaseuth Phouthavong, Supinya Nijpanich, Jae-Hyeok Park, Ryoichi Ichino
2. 発表標題 Development of Hexagonal Tungsten Oxide Membranes for Energy Saving Separation Processes
3. 学会等名 The 4thSymposium on Socio-technical Innovation for Zero Carbon in Asian Countries (国際学会)
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------