

報告番号	甲 第 13599 号
------	-------------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 酸化タングステン結晶の構造制御による高機能分離材料の創製  
(Development of High Performance Separation Material via Structure Control of Tungsten Oxide Crystals)

氏 名 國司 寛人

## 論 文 内 容 の 要 旨

本研究では、化学産業で必要とされている水と酢酸を分離する酢酸脱水プロセスの省エネルギー化を実現する新規な分離膜の開発を目指し、酢酸脱水に耐え得る新たな分離膜材料として六方晶型酸化タングステン( $h\text{-WO}_3$ )を提案し、その分離膜の形成方法と水/酢酸分離特性について調査することで、 $h\text{-WO}_3$  膜の酢酸脱水膜としてのポテンシャルを明らかにすることを試みた。

第 1 章では、現代社会において必要不可欠な技術である分離技術が産業界で利用されるエネルギーの多くを消費していることを示し、その有望な解決策として、省エネルギーな分離技術である膜分離法の優位性を紹介した。特に、産業界で使用するエネルギーの約半分を消費する化学産業では、消費エネルギーのおよそ半分は分離のために利用されている。このことから、分離に要するエネルギーを削減する技術が求められている。有機溶媒の脱水は、化学産業の主流なプロセスであり、最もエネルギー削減が求められている分野の一つである。有機溶媒の脱水には一般的に蒸留法が利用されているが、共沸混合液や水と酢酸のように沸点が近い物質の混合液の分離には、多段蒸留等が必要になり、エネルギー消費が極めて大きい。このような課題を擁する蒸留に対して、省エネルギーな分離技術として膜分離が注目されている。膜分離の中核部品である分離膜は、適切な膜材料を選定することで、共沸混合液や沸点の近い物質から成る混合溶液の効率的な分離が可能となる。分離系や条件によっては、必要なエネルギーが蒸留に比べて約 80%削減できるといわれている。分離膜の中でも、分子ふるい機能を示すゼオライト膜などの無機分離膜は、分離精度が高く、高分子膜

に比べて有機溶媒へ耐久性も高いため、有機溶媒の脱水に有望である。しかしながら、酢酸脱水では極めて高い耐酸性が求められることから、同分野の分離膜開発は極めて難度が高い。そこで、酢酸脱水用の新たな膜材料として  $\text{h-WO}_3$  に着目した。 $\text{h-WO}_3$  は酸性溶液中で安定な物質であるとともに、 $c$  軸方向に貫通する水分子より大きく、酢酸分子より小さい細孔を有していることから、水と酢酸の分離に適した材料であると考えられる。しかし、 $c$  面の小さい針状に結晶化しやすく、膜状に成長させることが困難であったため、膜材料としては検討されてこなかった。そこで、 $\text{h-WO}_3$  の  $c$  面成長を促進する結晶形状制御、多孔質支持体上に緻密な連続膜を形成する成長形態制御、膜を  $c$  面配向した状態で成長させる結晶配向制御という 3 種の構造制御を行うことによって、酢酸脱水に適用できる  $c$  面配向した  $\text{h-WO}_3$  の緻密膜の形成を実現するという本研究の目的を明らかにした。

第 2 章では、3 種の構造制御の中の  $\text{h-WO}_3$  の  $c$  面成長を促進する結晶形状制御について検討した。従来、 $\text{h-WO}_3$  は  $c$  面が成長しにくく、 $c$  軸方向に成長した針状結晶が生成しやすいことが報告されている。しかしながら、 $c$  面の小さい針状形態では、 $c$  面に存在するナノ細孔を利用した分離膜を形成することは極めて困難である。 $c$  面配向した緻密な  $\text{h-WO}_3$  膜を成長させるためには、 $c$  面の成長を促進させることが重要である。先行研究では、無機イオンなどを無機構造規定剤として用いることで、 $\text{h-WO}_3$  の形状を針状に制御する試みが多くなされてきた。しかし、 $\text{h-WO}_3$  の  $c$  面の成長を促進する報告例は殆ど見られない。そこで、本章では、 $\text{h-WO}_3$  の  $c$  面成長を促進できる新たな合成技術を開発することを試みた。 $\text{h-WO}_3$  の合成では、前駆体溶液を酸で pH2 付近に調整する報告が多いことから、pH 調整時に無機酸の代わりに有機酸を使用することで、従来の無機構造規定剤に代わる有機構造規定剤として利用できる可能性を調査した。その結果、酸として酢酸を用いることで  $\text{h-WO}_3$  の  $c$  面の成長が促進され、従来の無機酸で見られた針状結晶から  $c$  面の成長した柱状結晶に変化することを明らかにした。さらに、 $\text{h-WO}_3$  の  $c$  面成長を促進させるためには、前駆体溶液内の酢酸/タングステン酸イオン比が大きく影響することも見出した。これは、 $\text{h-WO}_3$  の結晶成長の過程で、結晶の  $c$  面に酢酸が吸着することにより、原料であるタングステン酸イオンが選択的に  $a$  面に供給されたためと考えられた。このように、前駆体溶液への酢酸の適切な添加によって、 $\text{h-WO}_3$  の  $c$  面成長を促進する結晶形状制御を実現した。

第 3 章では、第 2 章で見出した  $\text{h-WO}_3$  の  $c$  面成長が促進される条件を膜合成に応用することで、平板型多孔質支持体上に緻密な  $\text{h-WO}_3$  の連続膜を形成する成長形態制御および  $\text{h-WO}_3$  膜を  $c$  面配向した状態で成長させる結晶配向制御を検討した。有機構造規定剤となる酢酸添加をはじめとして、他の膜種で膜成長を容易にすることで知られる支持体表面への種付け、更には  $\text{h-WO}_3$  の原料となる前駆体溶液中のタングステン源添加量や合成時間の  $\text{h-WO}_3$  膜の緻密化や  $c$  面配向性に対する影響を調査し、条件を最適化することで、 $c$  面配向した緻密な  $\text{h-WO}_3$  膜へと成長させることに成功した。具体的には、酢酸を含む前駆体溶液を用いて  $\text{h-WO}_3$  膜を合成することで、従来の無機酸を添加した前駆体溶液で合成した場合に比べて  $\text{h-WO}_3$  の  $c$  面成長が促進され、膜の緻密化が進行するとともに  $c$  面への配向性が向

上することを明らかにした。また、アモルファス構造の  $\text{WO}_3$  を種として事前に支持体表面に塗布すると、膜の緻密化や c 面配向を促進し、更には膜の均質化にも有効であることを見出した。合成時間の影響調査では、連続膜を得るためには 6 h 以上の合成が必要であることや膜の緻密化と c 面配向性の向上には 24 h まで膜合成時間を延長することが有効であることを明らかにした。加えて、前駆体溶液中のタングステン源添加量の影響調査では、タングステン源添加量が少ない領域では、緻密膜が得られないか c 面配向性の低い膜が形成されるかであった。しかし、タングステン源添加量が一定以上になると緻密かつ c 面配向性の高い  $\text{h-WO}_3$  膜が得られ、さらにタングステン源添加量が過剰な領域では、緻密化はするものの c 面配向性が再度低下してしまうことを見出した。これらの結果から、c 面配向した緻密な  $\text{h-WO}_3$  膜が得られる膜形成メカニズムも提案した。具体的には、前駆体溶液中のタングステン源添加量が少なく、支持体表面での  $\text{h-WO}_3$  の核生成密度が低い場合は、支持体上で  $\text{h-WO}_3$  結晶がそれぞれ自由に成長するため、ランダムに結晶が成長して c 面配向性の低い  $\text{h-WO}_3$  膜が成長するのに対し、 $\text{h-WO}_3$  の核生成密度が高い前駆体溶液中のタングステン源添加量が適切である場合は、支持体上で隣り合う  $\text{h-WO}_3$  結晶が成長中に互いに衝突し、支持体表面に対して水平な方向への成長が制限されるため、c 面配向性の高い膜が成長すると考えた。一方で、前駆体溶液中のタングステン源添加量が過剰な場合、支持体表面での  $\text{h-WO}_3$  の核生成密度は高いものの前駆体溶液中での核生成が多発するようになる。その結果、膜合成の過程で液中核生成した  $\text{h-WO}_3$  粒子が  $\text{h-WO}_3$  膜の表面に付着し、c 面配向性が大幅に低下することが示された。以上の結果から、種となるアモルファス構造の  $\text{WO}_3$  を支持体表面に事前に塗布し、適切な量のタングステン源を含む前駆体溶液を用いて、24 h 合成を行うことで、c 面配向した緻密な  $\text{h-WO}_3$  膜が形成できることを明らかにした。

第 4 章では、第 3 章で明らかにした平板型支持体上に c 面配向した緻密な  $\text{h-WO}_3$  膜を形成できる合成条件を、より実用的な円筒型支持体上への  $\text{h-WO}_3$  成膜に展開し、 $\text{h-WO}_3$  膜の水/酢酸分離特性を調査した。まず、平板型支持体で調整した膜作製条件をそのまま円筒型支持体に適用したところ、緻密な膜は得られたものの c 面配向性は平板型支持体の時に比べて低下してしまうことが確認された。一方、ここで得た c 面配向が不十分な  $\text{h-WO}_3$  膜を用いて、浸透気化法により、 $\text{h-WO}_3$  の細孔径より分子径が小さい水分子と細孔径より分子径が大きいメタノール、エタノール、酢酸、アセトンの単成分透過試験を行ったところ、細孔径のより大きい分子の透過量が顕著に減少する、明確なカットオフ挙動が生じることが分かった。また、実際に、 $\text{h-WO}_3$  膜を用いた水/酢酸分離試験を実施した結果、水を選択的に透過し、水/酢酸分離特性を示すことを見出した。 $\text{h-WO}_3$  膜に対する水および酢酸の液滴接触角測定により、酢酸の方が水より  $\text{h-WO}_3$  との親和性が高いことが示唆された。このことから、分離特性は親水性ではなく、分子ふるいによるものであることが示された。さらに、円筒型支持体に成膜した  $\text{h-WO}_3$  膜の c 面配向性を改善するため、円筒型支持体表面への種付け方法の改良および前駆体溶液組成の再調整を試みた。種付けは、膜を形成する支持体の外表面に選択的に種を塗布することで、改良前よりも厚い種層を形成することに成功し、 $\text{h-}$

WO<sub>3</sub>膜のc面配向性の大幅な向上を実現した。さらに、前駆体溶液のタングステン酸添加量をおよそ半量に減らすことで、前駆体溶液中の核生成を抑制し、緻密さを保ったまま、c面配向性を大幅に改善することができた。h-WO<sub>3</sub>の代表的なc面である(001)面と同a面である(200)のX線回折ピークの比によって定量的に配向性を評価したところ、改良後のh-WO<sub>3</sub>膜のc面配向性は、改良前の条件で作製したh-WO<sub>3</sub>膜の約5倍、標準的なh-WO<sub>3</sub>粉末の約10倍であった。これより、作製条件の改良によって大幅なc面配向性の向上を実現できることを示した。また、高度にc面配向した緻密なh-WO<sub>3</sub>膜を形成した試料では、従来の分離特性を維持したまま、2倍以上の水透過特性が得られると分かった。これはh-WO<sub>3</sub>膜のc面配向性が向上したことで、膜表面に存在するh-WO<sub>3</sub>の細孔が増加し、水の透過経路が増加したためと推定された。最後に、高度にc面配向した緻密なh-WO<sub>3</sub>膜の酢酸脱水への適用可能性を調査するため、耐酸性評価を行った。耐酸性評価はpH<0の10/90 wt%の水/酢酸混合溶液に膜を浸漬し、所定時間ごとに分離試験を行うことで、膜の分離性能の変化を確認することで行った。その結果、500 h浸漬後も試験開始時と同等の分離係数を維持し、水の透過係数も最初の180 hで20%程度低下したものの、それ以降は一定の値を示すことが分かった。これより、h-WO<sub>3</sub>膜が極めて高い耐酸性を有することが確認できた。以上の結果は、いずれもh-WO<sub>3</sub>膜の酢酸脱水膜としての高いポテンシャルを示すものである。

第5章では、本論文の総括として、各章で得られた結論をとりまとめ、今後の展望を示した。