

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 13599 号
------	---------------

氏 名 國司 寛人

### 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)

### 論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	市野 良一
委員	名古屋大学	教授	齋藤 永宏
委員	名古屋大学	教授	片山 新太
委員	名古屋大学	准教授	神本 祐樹

## 論文審査の結果の要旨

國司寛人君提出の論文「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」は、現代の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において、省エネルギー化を実現する既存の脱水用分離膜の課題を解決する新規な分離膜材料および脱水用分離膜の設計、合成、評価を行っている。既存の分離膜材料では不足とされる耐酸性という課題に対して、均一なサブナノオーダーの細孔と高い耐酸性を持つ六方晶型酸化タングステン ( $h\text{-WO}_3$ ) に着目し、細孔による高精度な分面特性と耐酸性を維持する分離膜作製を試みている。 $h\text{-WO}_3$ の細孔はc軸方向に貫通する一次元細孔であることから、細孔の利用を可能にするための $h\text{-WO}_3$ の形態制御、緻密かつc面配向性を有するといった膜構造の設計や同構造を実現する合成手法の開発を行い、最終的には耐酸性と酢酸脱水性能の評価を通して同分離膜の有用性を議論している。博士論文を構成する各章の概要は以下の通りである。

第1章では、本論文で取り組む研究の全体概要を述べている。現代社会において必要不可欠な分離技術が化学産業で利用されるエネルギーの多くを消費しており、その省エネルギー化の実現に分離膜の適用が有用であることを紹介している。そして、化学産業の中でも、ニーズは高いが耐酸性に課題が残る酢酸脱水用分離膜に対して、新たな膜材料として $h\text{-WO}_3$ を提案し、その利点・課題を整理し、現状把握を行うとともに、本研究を遂行する意義について説明している。

第2章では、 $h\text{-WO}_3$ のサブナノオーダーの細孔が存在するc面の結晶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、合成用の前駆体溶液に酢酸を添加して水熱合成することで $h\text{-WO}_3$ のc面の拡大成長が促進できることを見出している。また、 $h\text{-WO}_3$ のc面の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ている。同手法は、 $h\text{-WO}_3$ の結晶形態を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させることができ、 $h\text{-WO}_3$ のc面に存在する細孔の効果的な利用を可能にし、緻密な膜状態への合成を実現する前駆体溶液の組成に対する重要な知見を提供している。

第3章では、第2章で見出した $h\text{-WO}_3$ のc面拡大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 $h\text{-WO}_3$ の連続的かつ緻密な膜を形成する結晶成長制御および $h\text{-WO}_3$ 膜をc面配向した状態で成長させる結晶配向制御を試みている。 $h\text{-WO}_3$ 膜の緻密化およびc面配向性に対する多孔質支持体表面へのアモルファス状 $\text{WO}_3$ 粉末の塗付、 $h\text{-WO}_3$ の原料となる前駆体溶液中のタングステン源添加量、更には水熱合成の時間の影響を調査し、それぞれの条件を最適化することで、c面配向した緻密な $h\text{-WO}_3$ 膜に成長させることに成功している。

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 $h\text{-WO}_3$ 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成膜に展開することを試みている。円筒型支持体上にもc面配向した緻密な $h\text{-WO}_3$ 膜を合成するために合成条件の調整を行い、最終的に得られたc面配向した緻密な $h\text{-WO}_3$ 膜の水/酢酸分離特性を調査している。その結果、アモルファス状 $\text{WO}_3$ の塗付方法の改善と前駆体溶液中のタングステン源添加量の調整によって、円筒型支持体上でもc面配向した緻密な $h\text{-WO}_3$ 膜が形成できることを明らかにしている。また、10/90wt%の水/酢酸混合溶液にて分離試験を行い、500時間浸漬後も試験開始時と同等の分離性能を維持することを示し、開発した $h\text{-WO}_3$ 膜が高い耐酸性を有する酢酸脱水膜であることを明らかにしている。

第5章では、本研究の結論を述べている。

以上のように本論文では、現代の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において、省エネルギー化を実現する脱水用分離膜の耐酸性不足という課題を解決する新規膜材料の開発に成功している。更に、同材料の結晶形態の制御、緻密膜形成、膜の配向制御に成功し、その優れた耐酸性と酢酸脱水性能を明らかにしている。これらの知見は学術的に重要なものであり、工学の発展にも寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者である國司寛人君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。