

# セラミックス系多孔質ガス分離膜の開発に関する研究

著者	本多 沢雄
学位名	博士(工学)
学位授与番号	13903乙第311号
学位授与年月日	2022-03-31
URL	<a href="http://id.nii.ac.jp/1476/00006820/">http://id.nii.ac.jp/1476/00006820/</a>

ホンダ サワオ

氏 名 本多 沢雄

学位の種類 博士（工学）

学位記番号 博第311号

学位授与の日付 2022年3月31日

学位授与の条件 学位規則第4条第2項該当 論文博士

学位論文題目 セラミックス系多孔質ガス分離膜の開発に関する研究  
(Development and Characterization of Gas Permselective Porous Ceramic Membranes)

論文審査委員 主査 教授 岩本 雄二  
教授 橋本 忍  
教授 伴 隆幸  
(岐阜大学)

## 論文内容の要旨

本論文では、セラミックス系多孔質ガス分離膜の性能向上に向けた開発を目的として、その構成材料となる分離膜層および多孔質支持体に関する研究を行った。各章は次のように要約される。第1章は序論であり、セラミックス系ガス分離膜に対する用途や求められる性能について記述するとともに、分離膜の構造および用いられる多孔質材料について述べている。さらに分離活性層材料として用いられているベータ型ゼオライトの物性およびその合成方法について、また多孔質支持体であるアルミナ多孔体の各種作製法および必要とされる物性と微細構造のパラメータとの関係について記述した。

第2章では、ドライゲルから合成されたベータ型ゼオライトの結晶化挙動を調査した。合成後2時間という早期の結晶化が起これ、結晶化曲線の数値論的解析により合成時間とともない3つの異なるメカニズム、Ⅰ：ゼオライト骨格構成物の初期配置形成、Ⅱ：拡散律速反応下での結晶成長速度の増加、Ⅲ：脱水縮合反応の抑制による結晶成長速度の低下により結晶化が進行していくことを新たに見いだした。また、ベータ型ゼオライトの直接加熱法における結晶化の見かけの活性化エネルギーは  $31 \text{ kJ/mol}$  と計算され水熱合成の場合よりも低くなることを明らかとした。

第3章では、多孔質支持体に用いられる部分焼結法により作製されたアルミナ多孔体について熱機械的物性および耐熱衝撃性を赤外線加熱法により評価した。その耐熱衝撃性は実験的な熱衝撃パラメータによって定量的に評価することができ、気孔率の増加によって破壊強度、破壊靱性、および熱伝導率の低下することで減少することがわかった。実験的な熱衝撃強度は、材料特性によって評価された計算値とよく一致した。

また、アルミナ多孔体の粒子間ネッキングに着目した検討においてはネッキングサイズの異なる 2 種類のアルミナ多孔体を同様の手法にて評価を行った。結晶粒径と粒子間ネッキングサイズは SEM 観察より測定し、その相違を定量的に評価した。ガス透過性は、気孔率と気孔径サイズの増加とともに増加した。同じ気孔径の多孔体では、気孔率が高くなると、破壊強度、弾性率、熱伝導率、および熱衝撃強度が低下した。ただし、アルミナ粒子間のネッキングが大きな多孔体は、気孔径が大きいにもかかわらず優れた物性を示した。特に高い熱伝導率の原因については、界面熱抵抗による解析により、粒径と粒界ネッキングサイズの寄与を定量的に評価することができた。粒子間ネッキングを増大させることで、ガス透過率および破壊強度を低下させることなく、熱伝導率の向上により耐熱衝撃性の改善ができることを明らかとした。

第 4 章では、さまざまなサイズとアスペクト比の板状アルミナ粒子を使用して高気孔率多孔体の作製を行った。カードハウス構造の形成とともにさらなる気孔率の増大を目指して酵母菌を造孔剤として使用した。微細板状粒子の凝集体に酵母菌を添加して焼成された多孔体および、粗大板状粒子に酵母菌を添加した多孔体はともに気孔率 72% を示したが、熱伝導率は前者の方が高くなった。この熱伝導率の相違は粒径およびアスペクト比の大きな粗大板状粒子がより長い伝導熱伝達の経路長を持っているためであると示唆された。また、板状アルミナ粒子を使用してカードハウス構造多孔体を作製し、粒子間ネッキングの強化を目的としてケイ素アルコキシド改質処理を行った多孔体は熱伝導率および圧縮強度が向上した。XRD 解析結果から、添加したケイ素アルコキシドは熱処理によりクリストバライト相のみを形成しており、この相が板状粒子間ネッキング部のアルミナ相の拡散を促進する助剤の働きをすることで、ネッキング部が優先的に増大し、強度および熱伝導率の向上を達成できた。

第 5 章では、板状アルミナ粒子を用い、石膏型成形法およびパルス通電焼結により高い配向性をもつ配向構造アルミナ多孔体を作製することができた。焼結温度により気孔率が制御されて作製された多孔体の気孔率は最大で約 30 % であった。配向構造アルミナ多孔体の曲げ強度および熱伝導率は異方性を示し、一軸加圧方向に平行な曲げ強度は垂直な方向よりも高くなった。一方、熱伝導率はプレス方向に垂直な方向が平行方向より高くなった。両者の相違は気孔率によって変化するがいずれも約 2 倍の差を示した。異方性の発現機構は、板状粒子で構成される配向構造によって考察し、破壊強度においては亀裂進展の経路、熱伝導率では熱伝導パスの連続性の相違に起因するものと結論づけた。より高気孔率多孔体の作製を目的とし、加圧力制御法によってパルス通電焼結した配向構造多孔体の作製では気孔率 50 % までの多孔体を得ることができた。一軸加圧力に対して垂直方向の窒素ガス透過率および熱伝導率は平行方向よりも高かった。荷重負荷方向が板状粒子に沿っている場合、曲げ強度および弾性率はより高くなった。異方性の発現機構は、板状粒子で構成される配向構造によって同様に考察することができ、熱伝導率の異方性は気孔の異方性によることが示唆された。平行方向の熱衝撃強度は垂直方向より高い値を示し、測定物性を用いた熱衝撃試験時の熱応力解析結果からその異方性は熱伝導率と破壊強度の異方性に起因していることを明らかとした。

第 6 章は総括であり、本研究の成果をまとめた。

## 論文審査結果の要旨

本論文では、セラミックス系多孔質ガス分離膜の性能向上に向けた開発を目的として、その構成材料となる分離膜層および多孔質支持体に関する研究を行った。各章は次のように要約される。第1章は序論であり、セラミックス系ガス分離膜に対する用途や求められる性能について記述するとともに、分離膜の構造および用いられる多孔質材料について述べている。さらに分離活性層材料として用いられているベータ型ゼオライトの物性およびその合成方法について、また多孔質支持体であるアルミナ多孔体の各種作製法および必要とされる物性と微細構造のパラメータとの関係について記述した。第2章では、ドライゲルから合成されたベータ型ゼオライトの結晶化挙動を調査した。合成後2時間という早期の結晶化が起これ、結晶化曲線の数値論的解析により、合成時間にとまない3つの異なるメカニズムにより結晶化が進行していくことを新たに見いだした。また、ベータ型ゼオライトの直接加熱法における結晶化の見かけの活性化エネルギーは31 kJ / molと計算され水熱合成の場合よりも低くなることを明らかとした。第3章では、多孔質支持体に用いられる部分焼結法により作製されたアルミナ多孔体について熱機械的物性および耐熱衝撃性を赤外線加熱法により評価した。その耐熱衝撃性は実験的な熱衝撃パラメータによって定量的に評価することができ、気孔率の増加によって破壊強度、破壊靱性、および熱伝導率の低下することで減少することがわかった。また、アルミナ多孔体の粒子間ネッキングに着目した検討においてはネッキングサイズの異なる2種類のアルミナ多孔体を同様の手法にて評価を行った。ガス透過性は、気孔率と気孔径サイズの増加とともに増加した。同じ気孔径の多孔体では、気孔率が高くなると、破壊強度、弾性率、熱伝導率、および熱衝撃強度が低下した。ただし、アルミナ粒子間のネッキングが大きな多孔体は、気孔径が大きいにもかかわらず優れた物性を示した。特に高い熱伝導率の原因については、界面熱抵抗による解析により、粒径と粒界ネッキングサイズの寄与を定量的に評価することができた。粒子間ネッキングを増大させることで、ガス透過率および破壊強度を低下させることなく、熱伝導率の向上により耐熱衝撃性の改善ができることを明らかとした。第4章および第5章では、板状アルミナ粒子を用いた高気孔率、配向構造を有したアルミナ多孔体の作製と評価を行った。カードハウス構造を有した高気孔率多孔体の作製に成功し、ケイ素アルコキシド (Si(OEt)<sub>4</sub>) 由来のアモルファス相による粒子間ネッキング強化により強度および熱伝導率の向上も達成できることを明らかとした。また、独自の成形および焼結プロセスにより高配向構造多孔体の作製に成功し、そのガス透過性能および熱機械特性の異方性の評価および微細構造との関係を詳細に検討して、従来報告例のない耐熱衝撃性の異方性、およびその発現機構を明らかとすることができた。第6章は総括であり、本研究の成果をまとめた。

以上、本論文では、セラミックス系多孔質ガス分離膜の性能向上に関する新たな知見および開発指針が示されている。これらの成果は、6編の有審査論文（うち、第1著者6編）としてまとめられている。よって、本論文は学位論文として十分価値あるものと認められる。