

クリーンエネルギーの水素を超高速で分離できる グラフェン包接ゼオライト分離膜の開発

【研究成果のポイント】

膜分離は省エネルギーのため最も期待されている分離技術ですが、残念ながら省エネルギー技術として成り立つに必要な高速分離ができる分離膜は十分には開発されていません。本研究で開発されたグラフェン包接ゼオライト分離膜は、従来の分離膜の分離速度の約 100 倍程度の高速性を持ちながら、水素/メタン分離係数は 200 以上という高性能を示します。この分離膜は省エネルギーで水素を分離できますので、クリーンな水素エネルギー社会の創成に大きく貢献できます。また二酸化炭素の分離性も優れているため、二酸化炭素の省エネ分離技術実現にも有望です。

【概要】

燃焼時に水蒸気のみを生成する理想的なクリーン燃料である水素は、主として高温で天然ガスなどと水蒸気と反応させて作られています。このため生成物の水素を未反応メタンなどと高効率・省エネルギーで分離する必要があります。これまでの高分子分離膜を主体とする分離膜では、分離係数が 100 程度以上であっても、透過係数が小さく省エネルギープロセスとして成り立つ分離ができません。そのために、少なくともこれまでの分離膜の 50 倍以上の分離速度を実現する必要があります。本開発で得られたグラフェン包接ゼオライト分離膜は、分離係数が 245 でありながら、透過係数が 5.8×10^6 barrers と、従来の高分子分離膜の 100 倍以上の優れた分離性能を示します。今後、分離膜の大型化などを実現できると、水素分離はもとより、二酸化炭素、酸素など重要気体の分離に対する省エネルギーでの分離プロセスを構築することができます。

本研究の成果は米国科学振興協会の「Science Advances」誌に 2022 年 5 月 19 日 3 時 00 分（日本時間）に掲載されます。本研究は、信州大学（先鋭材料研究所など）が中心となり、早稲田大学、ファインセラミクスセンター、ミシガン大学の協力のもと実施されました。

【背景】

地球温暖化の影響が深刻になっており、二酸化炭素削減の実効性を上げる技術開発が強く求められています。燃焼すると水になる水素は理想的なクリーンエネルギーであるために、安全かつ簡便に利用できる関連技術の開発が必要です。水素エネルギー利用の促進には、その製造と貯蔵に関して安全で省エネルギーな技術の開発が不可欠です。現状では水素は天然ガスなどから製造されており、分離なども含めて十分な脱二酸化炭素技術とはなっていません。例えば、製造した水素を分離するのに、エネルギーをたくさん使うようでは、クリーンエネルギーとしては不十分です。そのために、原理的に一番省エネルギーの分離が可能な、優れた膜分離技術の開発が世界中で活発に行われています。特に高分子分離膜の開発を中心に検討されています。高分子分離膜は分離膜を大きくできること、分子設計の立場から分離係数を上げることができるなど、大きなメリットがあります。しかしながら、膜内を透過する速度が極めて小さく、透過速度を上げるためには高い圧力をかけなければなりません。そのため、高分子分離膜を用いる分離には多大なエネルギーが必要になってしまいます。省エネルギーの分離を実現するには、従来の高分子膜を主とする分離膜の 50 倍以上の分離速度が実現できる新たな分離膜技術が求められています。

本研究で開発されたグラフェン包接ゼオライト分離膜は分離能も十分高いうえに、分離速度は従来の各種分離膜の 100 倍以上です。

【研究手法・成果】

図 1 の透過電子顕微鏡像に見るように疎水性ゼオライトである MFI 型ゼオライト結晶の周りをグラフェンで包みます。

包むにはコロイド科学の原理を利用して、グラフェンとゼオライト結晶面が互いに近接するようにします。この図では 5 層程度のグラフェンがゼオライト結晶を包接しています。赤の矢印のあたりに水素のみが透過できる狭い空間があります。疎水性ゼオライトと書いてある部分にもグラフェンがありますので、ゼオライト結晶の構造はこれでは見えません。グラフェンとグラフェンの間には強い引力が働きますので、グラフェンで包接されたゼオライト結晶同士は、お互いに密に接触して

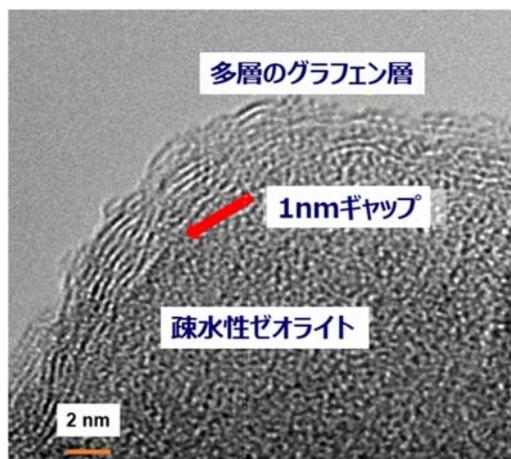


図 1. グラフェンで包接したゼオライトの電子顕微鏡像

いていかなる気体も通過できません。グラフェンで包接したゼオライト結晶が互いに接触したモデルを図 2 に示します。ゼオライト結晶の表面は構造由来の凹凸があり、グラフェンとの間に水素分子が選択的に透過できるチャンネルがあります。黒丸が連結したモデルはグラフェンであり、ところどころに空白で表したナノ窓があります。ナノ窓はいずれの気体も自由に透過できますが、グラフェンとゼオライト結晶面の凹凸によるチャンネルでは、優先的に水素が透過します。この構造により水素とメタンを効率的に分離できます。一方、グラフェン包接ゼオライト結晶同士の接触点は少なく、結晶粒子間には大きな空隙があるために、水素の移動は迅速です。この特異な集合構造故に、分離係数 200 以上を維持して、超高速透過が可能となります。図 3 はメタンに対する水素の分離係数と気体透過係数を、従来報告されている分離膜の特性と比較したものです。これによると、本分離膜は今までの分離膜より分離係数を高く保ったまま、100 倍程度高速で水素を分離可能であることがわかります。矢印の方向にあるほど分離性能が良いわけです。

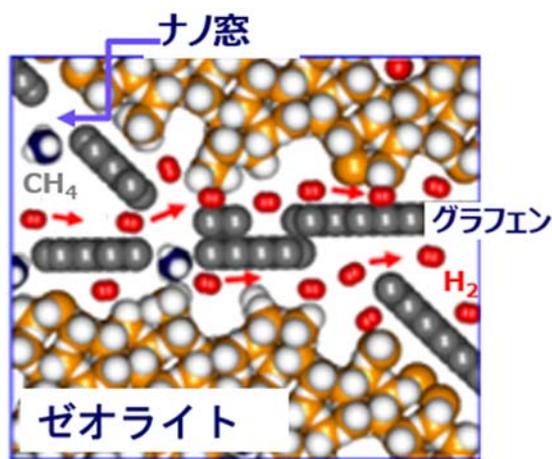


図 2. グラフェンで包接したゼオライト結晶間の水素分子の透過モデル。

黒丸の繋がりには 1 層のグラフェンのモデルで、ナノ窓のところは空白で表している。赤で示している水素はグラフェンとゼオライト結晶表面の隙間を透過する。一方、大きな CH₄ 分子はそこを透過しづらい。

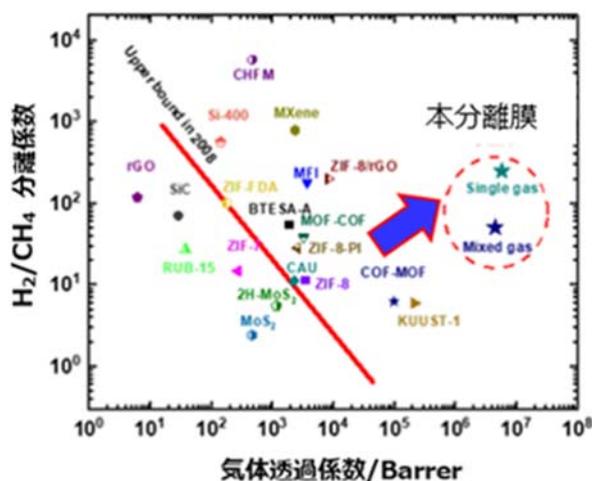


図 3. 分離係数と気体透過係数との関係

赤の点線内に本分離膜の測定点がある。

【波及効果・今後の予定】

本分離膜は分離膜法によって省エネルギー分離への道を初めて開いたと言えます。また、この分離原理が、従来の高分子での溶解機構、ゼオライト分離膜での細孔サイズによる分離機構とは異なっているところに特長があります。ゼオライトあるいは別の結晶の表面構造の選択によって、分離ターゲットに応じた高速分離膜を開発できると期待しています。このために、本分離膜の工業的製造と分離膜の大型化が、産業界との協力によって実現すると、化学工業をはじめ多くの産業での抜本的な省エネルギー化に寄与でき、大幅に二酸化炭素を削減できます。現在、空気から富化酸素を大量にかつ迅速に製造する基幹技術の確立に向けての研究を進めています。富化酸素製造技術ができると、鉄鋼業や化学工業だけでなく多くの産業にわたって甚大な量の二酸化炭素を削減できます。更に小型で携帯できる医療用の富化酸素供給器の開発にもつながります。

【論文タイトルと著者】

タイトル : Ultrapermeable 2D-channeled graphene-wrapped zeolite molecular sieving membranes for hydrogen separation
(水素分離のための超高速性の2次元グラフェン包接ゼオライト分子篩分離膜)

著者 : Radovan Kukobat, Motomu Sakai, Hideki Tanaka, Hayato Otsuka, Fernando Vallejos-Burgos, Christian Lastoskie, Masahiko Matsukata, Yukichi Sasaki, Kaname Yoshida, Takuya Hayashi, 責任著者 : Katsumi Kaneko 金子克美

掲載誌 : *Science Advances*, **2022**, 8, 3521, 1-11.

2022年5月19日(日本時間3時00分)

【謝辞】

本研究は JST-CREST「超空間制御 : JPMJCR1324」、JST-OPERA (JPMJOP1722) NEDO 先導研究および寿ホールディングスの支援を受けて行われました。

【関連論文】

タイトル : Apatite-Graphene Interface Channel-Aided Rapid and Selective H₂ Permeation
(アパタイト-グラフェン界面チャンネルによる高速・高選択的水素透過)

著者 : Radovan Kukobat, Motomu Sakai, Ayumi Furuse, Hayato Otsuka, Hideki Tanaka, Takuya Hayashi, Masahiko Matsukata, and Katsumi Kaneko*

掲載誌 : アメリカ化学会 *Journal Physical Chemistry C*

J. Phys. Chem. C **2022**, 126, 7, 3653-3660 ※表紙にも掲載

DOI : <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c08928>

