

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7706111号
(P7706111)

(45)発行日 令和7年7月11日(2025.7.11)

(24)登録日 令和7年7月3日(2025.7.3)

(51)国際特許分類 F I
B 0 1 D 71/02 (2006.01) B 0 1 D 71/02 5 0 0

請求項の数 9 (全22頁)

(21)出願番号	特願2021-574031(P2021-574031)	(73)特許権者	592243553 株式会社タカギ 福岡県北九州市小倉南区堀越4 1 3
(86)(22)出願日	令和3年1月25日(2021.1.25)	(73)特許権者	504180239 国立大学法人信州大学 長野県松本市旭三丁目1番1号
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/002492	(74)代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(87)国際公開番号	WO2021/153515	(74)代理人	100145012 弁理士 石坂 泰紀
(87)国際公開日	令和3年8月5日(2021.8.5)	(74)代理人	100153969 弁理士 松澤 寿昭
審査請求日	令和6年1月23日(2024.1.23)	(72)発明者	高城 壽雄 福岡県北九州市小倉北区足立二丁目3 - 1 リビエールブリマクラッセ8 0 1号 最終頁に続く
(31)優先権主張番号	特願2020-12651(P2020-12651)		
(32)優先日	令和2年1月29日(2020.1.29)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

(54)【発明の名称】 気体分離膜の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

M F I ゼオライトからなるゼオライト微結晶体及び酸化グラフェンを純水と混合した分散液を静置し、前記ゼオライト微結晶体の周囲を前記酸化グラフェンにより覆う工程と、
静置後の前記分散液を乾燥し粉末化する工程と、
前記粉末に対して、加熱による前記酸化グラフェンの還元処理を行う工程と、
前記還元処理後の粉末を加圧成形して膜状にする工程と、
を有し、

前記酸化グラフェンの還元処理を行う工程の後であって前記膜状にする工程の前に、前記還元処理における加熱温度よりも高い温度で加熱処理を行ない、還元後のグラフェンにナノウindowを形成する工程をさらに有する、気体分離膜の製造方法。

10

【請求項2】

前記分散液は、p H調整剤によりp H 3 . 6 - 1 1 . 0 の範囲に調整した状態で静置する、請求項1に記載の気体分離膜の製造方法。

【請求項3】

前記p H調整剤は、塩化アンモニウムであって、
前記p H調整剤により前記分散液のp Hを3 . 6 - 4 . 0 の範囲に調整する、請求項2に記載の気体分離膜の製造方法。

【請求項4】

ナノウindowの形成のための加熱処理は、2 0 0 ~ 6 0 0 の温度範囲で5分~ 5

20

0 時間程度行われる、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の気体分離膜の製造方法。

【請求項 5】

前記加圧成形して膜状にする工程において、5 M P a ~ 4 0 M p a の圧力をかけて圧縮成形を行う、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の気体分離膜の製造方法。

【請求項 6】

ヒドロキシアパタイトからなるアパタイト微結晶体及び酸化グラフェンを純水と混合した分散液を静置し、前記アパタイト微結晶体の周囲を前記酸化グラフェンにより覆う工程と、

静置後の前記分散液を乾燥し粉末化する工程と、

前記粉末に対して、加熱による前記酸化グラフェンの還元処理を行う工程と、

前記還元処理後の粉末を加圧成形して膜状にする工程と、

を有する、気体分離膜の製造方法。

10

【請求項 7】

前記酸化グラフェンの還元処理を行う工程の後であって前記膜状にする工程の前に、前記還元処理における加熱温度よりも高い温度で加熱処理を行ない、還元後のグラフェンにナノインドウを形成する工程をさらに有する、請求項 6 に記載の気体分離膜の製造方法。

【請求項 8】

前記分散液は、p H 調整剤により p H 3 . 6 - 1 1 . 0 の範囲に調整した状態で静置する、請求項 6 または 7 に記載の気体分離膜の製造方法。

【請求項 9】

前記 p H 調整剤は、塩化アンモニウムであって、

前記 p H 調整剤により前記分散液の p H を 6 . 0 - 9 . 3 の範囲に調整する、請求項 8 に記載の気体分離膜の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、気体分離膜の製造方法及び気体分離膜に関する。

【背景技術】

【0002】

ゼオライト微結晶を用いたゼオライト膜の製造方法として、特許文献 1 には、アルミナ等の多孔質の支持体上に、シリカ及びアルミナを出発材料とした水熱合成法または気相法によりゼオライト膜を析出させる方法が記載されている。また、特許文献 2 には、ゼオライト微結晶を種結晶として支持体上にゼオライト膜を形成する方法が記載されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開 2 0 0 3 - 2 1 0 9 5 0 号公報

【文献】特開 2 0 1 6 - 1 7 4 9 9 6 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0004】

本開示は上記を鑑みてなされたものであり、気体分離性能が高められた気体分離膜の製造方法及び気体分離膜を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記目的を達成するため、本開示の一形態に係る気体分離膜の製造方法は、M F I ゼオライトからなるゼオライト微結晶体及び酸化グラフェンを純水と混合した分散液を静置し、前記ゼオライト微結晶体の周囲を前記酸化グラフェンにより覆う工程と、静置後の前記分散液を乾燥し粉末化する工程と、前記粉末に対して、加熱による前記酸化グラフェンの還元処理を行う工程と、前記還元処理後の粉末を加圧成形して膜状にする工程と、を有す

50

る。

【0006】

上記の気体分離膜の製造方法によれば、ゼオライト微結晶体及び酸化グラフェンを含む分散液を静置し、ゼオライト微結晶体の周囲を酸化グラフェンにより覆った後に粉末化し、還元処理により酸化グラフェンを還元する。そして、還元処理後の粉末を加圧成形して膜状にすることで、気体分離膜が得られる。このような方法により気体分離膜を製造することで、隣接するゼオライト微結晶体の間がグラフェンにより適切に埋められた気体分離膜が得られるため、気体分離性能を高めることができる。

【0007】

ここで、前記酸化グラフェンの還元処理を行う工程の後であって前記膜状にする工程の前に、前記還元処理における加熱温度よりも高い温度で加熱処理を行ない、還元後のグラフェンにナノウインドウを形成する工程をさらに有する態様とすることができる。

10

【0008】

膜状にする工程の前に、グラフェンにナノウインドウを形成する工程を有することで、ゼオライト微結晶体の周囲を覆うグラフェンにナノウインドウが設けられる。これにより、特に分子径に基づく気体の選択性が高められるため、分離性能を更に高めることができる。

【0009】

前記分散液は、pH調整剤によりpH3.6 - 11.0の範囲に調整した状態で静置する態様とすることができる。上記のように、pH調整剤によって分散液のpHを調整することで、ゼオライト微結晶体の周囲を酸化グラフェンによる被覆量を増やすことができる。

20

【0010】

前記pH調整剤は、塩化アンモニウムであって、前記pH調整剤により前記分散液のpHを3.6 - 4.0の範囲に調整する態様とすることができる。

【0011】

MFIゼオライトからなる複数のゼオライト微結晶体の表面がグラフェンにより被覆されると共に、前記グラフェンを介して前記ゼオライト微結晶体同士が結合したシート状の気体分離膜であって、前記表面が前記グラフェンにより被覆された前記ゼオライト微結晶体を加圧成形することにより、隣接する前記ゼオライト微結晶体の間が、前記グラフェンにより埋められている。

30

【0012】

上記の気体分離膜では、グラフェンにより被覆されたゼオライト微結晶体が加圧成形により隣接する前記ゼオライト微結晶体の間がグラフェンにより埋められた膜とされている。上記の気体分離膜では、隣接するゼオライト微結晶体の間がグラフェンにより適切に埋められているため、気体分離性能を高めることができる。

【0013】

前記グラフェンはナノウインドウを有する態様とすることができる。グラフェンにナノウインドウが形成されていることにより、特に分子径に基づく気体の選択性が高められるため、分離性能を更に高めることができる。

【0014】

また、本開示の他の形態に係る気体分離膜の製造方法は、ヒドロキシアパタイトからなるアパタイト微結晶体及び酸化グラフェンを純水と混合した分散液を静置し、前記アパタイト微結晶体の周囲を前記酸化グラフェンにより覆う工程と、静置後の前記分散液を乾燥し粉末化する工程と、前記粉末に対して、加熱による前記酸化グラフェンの還元処理を行う工程と、前記還元処理後の粉末を加圧成形して膜状にする工程と、を有する。

40

【0015】

上記の気体分離膜の製造方法によれば、アパタイト微結晶体及び酸化グラフェンを含む分散液を静置し、アパタイト微結晶体の周囲を酸化グラフェンにより覆った後に粉末化し、還元処理により酸化グラフェンを還元する。そして、還元処理後の粉末を加圧成形して膜状にすることで、気体分離膜が得られる。このような方法により気体分離膜を製造する

50

ことで、隣接するアパタイト微結晶体の間がグラフェンにより適切に埋められた気体分離膜が得られるため、気体分離性能を高めることができる。

【0016】

ここで、前記酸化グラフェンの還元処理を行う工程の後であって前記膜状にする工程の前に、前記還元処理における加熱温度よりも高い温度で加熱処理を行ない、還元後のグラフェンにナノウインドウを形成する工程をさらに有する態様とすることができる。

【0017】

膜状にする工程の前に、グラフェンにナノウインドウを形成する工程を有することで、アパタイト微結晶体の周囲を覆うグラフェンにナノウインドウが設けられる。これにより、特に分子径に基づく気体の選択性が高められるため、分離性能を更に高めることができる。

10

【0018】

前記分散液は、pH調整剤によりpH3.6 - 11.0の範囲に調整した状態で静置する態様とすることができる。上記のように、pH調整剤によって分散液のpHを調整することで、アパタイト微結晶体の周囲を酸化グラフェンによる被覆量を増やすことができる。

【0019】

前記pH調整剤は、塩化アンモニウムであって、前記pH調整剤により前記分散液のpHを6.0 - 9.3の範囲に調整する態様とすることができる。

【0020】

ヒドロキシアパタイトからなる複数のアパタイト微結晶体の表面がグラフェンにより被覆されると共に、前記グラフェンを介して前記アパタイト微結晶体同士が結合したシート状の気体分離膜であって、前記表面が前記グラフェンにより被覆された前記アパタイト微結晶体を加圧成形することにより、隣接する前記アパタイト微結晶体の間が、前記グラフェンにより埋められている。

20

【0021】

上記の気体分離膜では、グラフェンにより被覆されたアパタイト微結晶体が加圧成形により隣接する前記アパタイト微結晶体の間がグラフェンにより埋められた膜とされている。上記の気体分離膜では、隣接するアパタイト微結晶体の間がグラフェンにより適切に埋められているため、気体分離性能を高めることができる。

【0022】

前記グラフェンはナノウインドウを有する態様とすることができる。グラフェンにナノウインドウが形成されていることにより、特に分子径に基づく気体の選択性が高められるため、分離性能を更に高めることができる。

30

【発明の効果】

【0023】

本開示によれば、気体分離性能が高められた気体分離膜の製造方法及び気体分離膜が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】図1は、本開示の一形態に係る気体分離膜の構造を模式的に説明する図である。

40

【図2】図2は、本開示の一形態に係る気体分離膜の製造方法を説明する図である。

【図3】図3は、気体分離膜（ゼオライト分離膜）の製造方法におけるpHとグラフェンの被覆量との関係を示す図である。

【図4】図4は、気体分離膜（ゼオライト分離膜）のSEM画像である。

【図5】図5(a)及び図5(b)は、気体分離膜（ゼオライト分離膜）に係る窒素吸着等温線を示す図である。

【図6】図6は、気体分離膜（ゼオライト分離膜）に係る実施例及び比較例の粉末試料のTG曲線を示す図である。

【図7】図7は、気体分離性能を評価する際に用いた装置を説明する図である。

【図8】図8は、透過性の測定結果を説明する図である。

50

【図 9】図 9 は、気体分離性能の評価結果を示す図である。

【図 10】図 10 は、気体分離膜（ゼオライト分離膜）に係るガス透過性の評価結果を示す図である。

【図 11】図 11 は、気体分離膜（アパタイト分離膜）の SEM 画像である。

【図 12】図 12 (a) 及び図 12 (b) は、気体分離膜（アパタイト分離膜）に係る窒素吸着等温線を示す図である。

【図 13】図 13 は、気体分離膜（アパタイト分離膜）に係るガス透過性の評価結果を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下、添付図面を参照して、本開示に係る実施形態を詳細に説明する。なお、図面の説明においては同一要素には同一符号を付し、重複する説明を省略する。

【0026】

<第 1 実施形態：ゼオライト分離膜>

(ゼオライト分離膜)

第 1 実施形態として、ゼオライト分離膜について説明する。一実施形態に係るゼオライト分離膜は、ゼオライトの結晶の微小な細孔構造を利用して複数種類の気体を分離する機能を有した気体分離膜である。分離する対象となる気体の種類は限定されないが、一例として、本実施形態で説明するゼオライト分離膜は、水素とメタンもしくは水素と一酸化炭素との分離に用いられ得る。そのほかの用途として、水素と酸素との分離、二酸化炭素と窒素、メタンと窒素との分離等に用いることもできる。ゼオライト分離膜は、ゼオライト微結晶の表面にグラフェンを被覆することで、グラフェンを介してゼオライト微結晶が結合したシート状の膜とされている。

【0027】

図 1 は、ゼオライト分離膜の構造を説明する図である。気体分離膜 1 は、ゼオライト微結晶 10 と、グラフェン 20 と、を含んで構成される。また、気体分離膜 1 は、支持体 30 等によって支持した状態で使用され得る。

【0028】

気体分離膜 1 は、例えば、厚みが $10\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 程度のシート状の膜である。また、主面の大きさ（直径）は、例えば、 $500\ \mu\text{m} \sim 13\ \text{mm}$ 程度とすることができる。気体分離膜 1 は、主成分が複数のゼオライト微結晶 10 であり、その周辺を覆うように複数のグラフェン 20 が配置する構造とされる。気体分離膜 1 の主面の形状は特に限定されず、例えば、四角形等の多角形状、円形状等とすることができる。

【0029】

ゼオライト微結晶 10 は、MFI ゼオライトの結晶である。ゼオライトは、骨格構造が異なる多数のゼオライトが知られている。本実施形態で説明するゼオライト分離膜に用いられるのは MFI ゼオライト (ZSM-5) であり、単位格子の化学式が $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ($0 < n < 27$) である。なお、MFI ゼオライトの骨格構造は、国際ゼオライト学会により規定されている。MFI ゼオライトは粒子径数 μm 程度の大きさのもので合成が可能であるが、本実施形態で用いられるゼオライト微結晶 10 の大きさ（粒子径）は、 $50\ \text{nm} \sim 150\ \text{nm}$ の範囲とされる。なお、気体分離膜 1 では、ゼオライト微結晶 10 は略球状となっているが、図 1 では、模式的に多角形状（六角形状）で示している。

【0030】

また、ゼオライト微結晶 10 は、その表面に構造に由来する細孔を多数有している。ゼオライト微結晶 10 における細孔は、その径が $0.54\ \text{nm} \sim 0.56\ \text{nm}$ とされている。一例として、結晶の粒子径が $100\ \text{nm}$ 以下であり、細孔径が $0.55\ \text{nm}$ 程度の MFI ゼオライト（三菱ケミカル社製 MFI ゼオライト）をゼオライト微結晶 10 として用いることができる。

【0031】

10

20

30

40

50

グラフェン20は、隣接するゼオライト微結晶体10間を接続するように設けられる。また、グラフェン20は、ゼオライト微結晶体10の周囲を覆う。ただし、「ゼオライト微結晶体10の周囲を覆う」とは、ゼオライト微結晶体10の全面がグラフェン20に覆われることをいうのではなく、その一部ではゼオライト微結晶体10が露出しているもよい。グラフェン20は、炭素原子がベンゼン環状に強固に結合した単原子の厚さを有するシート状の物質である。

【0032】

図1に示すように、気体分離膜1では、複数のゼオライト微結晶体10それぞれについて、複数のグラフェン20によって被覆されつつ、且つ、グラフェン20を介して隣接するゼオライト微結晶体10と結合されている。したがって、例えば、1つのグラフェン20の一对の主面の両方にゼオライト微結晶体10が存在する場合もある。また、グラフェン20は、隣接するゼオライト微結晶体10同士の間を埋めるように配置される。したがって、平面視において隣接するゼオライト微結晶体10の間を貫通するような細孔は形成されず、隣接するゼオライト微結晶体10の間にはグラフェン20が設けられた状態とされる。

10

【0033】

なお、グラフェン20の大きさ（シート状の構造体の主面の大きさ）はゼオライト微結晶体10の粒子径よりも小さく、例えば、5nm～50nmの範囲とされる。したがって、ゼオライト微結晶体10は、その表面を複数のグラフェン20が覆っている。グラフェン20は、単層でゼオライト微結晶体10を覆っていてもよいし、複数のグラフェン20が重なった状態（多層の状態）でゼオライト微結晶体10を覆っていてもよい。なお、図1では、グラフェン20が多層となる構造については示しておらず、複数のグラフェン20が単層でゼオライト微結晶体10を覆っている状態を模式的に示している。

20

【0034】

グラフェン20には、ナノウindow（孔径が0.3nm～1.5nm程度の細孔）が多数形成される。このナノウindowが設けられることで、気体分離性能のうち、特に選択性がさらに高められる。

【0035】

気体分離膜1では、ゼオライト微結晶体10とグラフェン20との質量比は、例えば、6:100～20:100程度とされる。ゼオライト微結晶体10とグラフェン20との質量比は、熱重量分析により求めることができる。例えば、空気中での熱重量分析により得られるTG曲線では、質量減少の割合を確認することができる。この結果から、気体分離膜1におけるゼオライト微結晶体10とグラフェン20との質量比を求めることができる。

30

【0036】

上記の気体分離膜1は単体でも使用することができるが、一例として、支持体30によって支持した状態で使用され得る。支持体30は、気体分離膜1を支持可能であって、且つ、ゼオライト微結晶体10が有する細孔の孔径よりも十分大きな開口を有していれば、特に限定されない。支持体30は、例えば、気体分離膜1の外周を支持する枠材等であってもよい。

40

【0037】

（ゼオライト分離膜の製造方法）

ゼオライト分離膜は、概略ゼオライト微結晶体の表面を酸化グラフェンで被覆した後、これらを相互に結合させて形成される。そのため、ゼオライト分離膜の製造方法は、図2に示すように、ゼオライト微結晶体と酸化グラフェンとを含む分散液を作製する工程（ステップS01）と、分散液を所定のpHに調整して所定時間放置する工程（ステップS02）と、凍結乾燥を行う工程（ステップS03）と、加熱して還元処理を行う工程（ステップS04）と、ナノウindowの作製を行う工程（ステップS05）と、加圧成形を行う工程（ステップS06）と、を有する。

【0038】

50

ステップS01では、ゼオライト微結晶体と酸化グラフェンとを純水中で混合して分散液を作製する。ゼオライト微結晶体としては、上述のように粒子径が50nm~150nmの範囲であって、細孔径が0.54nm~0.56nmのMFIゼオライトが用いられる。

【0039】

また、酸化グラフェンは、ゼオライト微結晶体同士を結合させることを目的として用いられる。酸化グラフェンは、グラフェンを酸化した構造を有し、ヒドロキシ基、カルボキシ基、及びエポキシ基等を含む。ゼオライト分離膜の製造に用いられる酸化グラフェンとしては、例えば、積層される層の数が5層以下であって、粒子径が5nm~50nm程度ともものが使用される。酸化グラフェンが単層に分離されているか、または、積層数が小さい場合、ゼオライト微結晶の被覆及びゼオライト微結晶体同士の結合を適切に行うことができる。なお、分散液に投入する際の酸化グラフェンの性状は特に限定されない。

10

【0040】

ゼオライト微結晶体及び酸化グラフェンの分散液は、ゼオライト微結晶体と酸化グラフェンとを純水に混合することで作製することができる。ゼオライト微結晶体及び酸化グラフェンと純水との混合量は、例えば、純水10mlに対してゼオライト微結晶体を10mg~20mg程度とすることができ、酸化グラフェンを0.6mg~4.0mg程度とすることができる。また、ゼオライト微結晶体と酸化グラフェンとの混合比は、例えば、質量比として6:100~20:100程度とすることができる。

【0041】

ステップS02では、ゼオライト微結晶体及び酸化グラフェンの分散液のpHを調整する。これにより、分散液中でゼオライト微結晶体と酸化グラフェンとの静電相互作用が促進される。この結果、ゼオライト微結晶体の表面が酸化グラフェンによって被覆された状態が形成される。酸化グラフェンの表面電荷密度を調べた結果によると、pH2~10程度の範囲では表面電荷密度がほとんど変化しない。一方、ゼオライト微結晶体は、pHが変化すると表面電荷密度が変化するため、分散液のpHを調整することでゼオライト微結晶体と酸化グラフェンとの間のイオン強度を変化させることができる。

20

【0042】

分散液のpH調整のために添加するpH調整剤の種類によって、分散液の調整目標となるpHは異なる。例えば、塩化アンモニウム等の塩類によってpHを調整する場合には、調整目標となるpHは3.6~4.0程度とされる。

30

【0043】

なお、上記のpHの調整に用いられる塩類としては、塩化アンモニウムのほか、炭酸水素アンモニウム、硝酸アンモニウム等が用いられる。一方、アンモニア水等の弱塩基によってpHを調整する場合には、調整目標となるpHは3.6~11.0程度とされる。pHの調整に用いられる弱塩基としては、アンモニウム水のほか、水酸化テトラメチルアンモニウム等が用いられる。

【0044】

pH調整剤を用いて分散液のpHを上記の範囲のpHとし、さらに数時間~数十時間静置することで、ゼオライト微結晶体と酸化グラフェンとの静電相互作用によってゼオライト微結晶体の周囲が酸化グラフェンによって覆われる。所定のpHに調整された分散液は所定時間静置することで、分散液中でのゼオライト微結晶体と酸化グラフェンとの相互作用が進行する。静置時間は、分散液中での相互作用が十分に進行可能な条件であれば特に限定されないが、一例として、塩化アンモニウムによってpH4.6に調整された分散液を24時間静置することで、分散液中のゼオライト微結晶体と酸化グラフェンとの相互作用が十分に進行することが確認されている。相互作用が十分に進行しているかどうかは、例えば、ゼオライト粒子を含むコロイド分散系の相と、これらの含まない水溶液の相とに分離することで確認をすることができる。

40

【0045】

なお、先にpH調整を行った液体に対してゼオライト微結晶体及び酸化グラフェンを混

50

合することでpH調整がなされた分散液を形成してもよい。すなわち、ステップS01とステップS02とを同時に行うこととしてもよい。例えば、0.05Mの塩化アンモニウム水溶液を作製し、この水溶液に対してゼオライト微結晶体9.2mgと酸化グラフェン0.8mgとを混合すると、pH4.6に調整された分散液を得ることができる。このような手順によりpH調整が行われた分散液を作製してもよい。

【0046】

ステップS03では、上記の分散液を乾燥することで、酸化グラフェンが被覆されたゼオライト微結晶体の粉末を作製する。一例として、分散液を真空凍結乾燥機において温度-40~-30(233K~243K)、圧力5Pa~20Paの条件で乾燥させることで、分散液中の水分が除去され、酸化グラフェンが被覆されたゼオライト微結晶体の粉末を得ることができる。なお、真空凍結乾燥に代えて、加熱乾燥によって酸化グラフェンが被覆されたゼオライト微結晶体の粉末を得てもよい。

10

【0047】

ステップS04では、酸化グラフェンが被覆されたゼオライト微結晶体の粉末に対して加熱処理を行う。これにより、ゼオライト微結晶体を覆う酸化グラフェンの還元(熱還元)が行われる。

【0048】

加熱処理は、例えば、220~300(493K~573K)の温度範囲で10分~6時間程度行われる。加熱温度及び加熱時間に関する上限はないが、上述の条件で加熱を行うことで、酸化グラフェンの還元を十分に行うことができる。加熱処理時の雰囲気としては、例えばアルゴン雰囲気とすることができる。一例として、酸化グラフェンが被覆されたゼオライト微結晶体の質量が20mg程度の場合に、アルゴン雰囲気の加熱炉において、1K/minの昇温速度で573Kまで加熱し30分間温度を維持した後に、333K以下まで冷却することで、酸化グラフェンが還元される。上記の条件で加熱処理を行うことで、ゼオライト微結晶体の周囲の酸化グラフェンがグラフェンに還元される。これにより、ゼオライト微結晶体の周囲がグラフェンに覆われた状態となる。なお、酸化グラフェンが完全に還元されていることで気体分離膜としての性能を十分に発揮することができる。

20

【0049】

熱還元処理がある程度進むことにより、ゼオライト微結晶体とグラフェンとの密着度が上がる。そのため、後述の分離膜の形成を行った後の分離膜を安定に形成することができる。

30

【0050】

ステップS05では、還元後のグラフェンに対してさらに加熱処理を行うことで、グラフェンに対してナノインドウ(孔径が0.3nm~1.5nm程度の細孔)を形成する。

【0051】

ナノインドウの形成のための加熱処理は、例えば、200~600(473K~873K)の温度範囲で5分~50時間程度行われる。加熱処理時の雰囲気としては、例えば大気とすることができる。一例として、グラフェンが被覆されたゼオライト微結晶体の質量が20mg程度の場合に、大気雰囲気の加熱炉において、1K/minの昇温速度で623Kまで加熱し10分間温度を維持した後に、333K以下まで冷却することで、グラフェンに対して細孔を形成することができる。なお、加熱温度を大きくするほど、ナノインドウの孔径を大きくすることができる。

40

【0052】

ステップS06では、ナノインドウが作製に係る処理が行われた後のゼオライト微結晶体とグラフェンとの混合物を加圧成形することでゼオライト分離膜を形成する。ここまでの段階で、ゼオライト微結晶体はグラフェンに覆われた状態となっているが、グラフェン同士の結合を促進することで、ゼオライト微結晶体同士がグラフェンを介して近接配置した状態の分離膜を形成する。具体的な手順としては、圧縮成形により5MPa~40MPaの圧力をかけて、膜状に成形を行う。膜状の形成の際には、例えば、錠剤成形器を用

50

いることができる。これにより、ゼオライト分離膜を得ることができる。加圧時の圧力を 5 MPa 以上とすることで、シート状の分離膜の形成が行われる。一方、圧力を 40 MPa 以下とすることで、加圧に伴うゼオライト微結晶体の細孔の破損（細孔の潰れ）を防ぐことができる。なお、加圧成形時の圧力は、例えば、10 MPa ~ 20 MPa とした場合、膜としての強度が高められ、且つゼオライト微結晶体の細孔の破損が抑制された分離膜を得ることができる。

【0053】

上記の加圧成形の工程を経ることで、ゼオライト微結晶体の周囲を覆うグラフェン同士が強固に結合したゼオライト分離膜を得ることができる。

【0054】

上記の手順で得られたゼオライト分離膜は、例えば、図 1 に示す支持体 30 等で支持することで、剛性が高められた気体分離膜として使用することができる。

【0055】

（ゼオライト分離膜の特性）

本実施形態で説明した気体分離膜 1 は、ゼオライト微結晶体 10 に設けられた多数の細孔 11 を利用して分子の大きさが異なる混合ガスを分離することができる。具体的には、分子径が小さな分子は、ゼオライト微結晶体 10 の細孔を通過することができるため、気体分離膜 1 を通過することができる。一方、分子径が大きな分子は、ゼオライト微結晶体 10 の細孔を通過することができるため、気体分離膜 1 を通過することができない。気体分離膜 1 では、このような混合ガスを構成する分子の分子径の差を利用して混合ガスの分離を精度良く行うことができる。なお、気体分離膜 1 の細孔径を調整すると、ゼオライト分離膜における分離の対象となるガスを選択することができる。

【0056】

特に、本実施形態で説明した気体分離膜 1 は、メタンと水素との分離に用いることができる。気体分離膜 1 に対してメタンと水素との混合ガスを通過させた場合、水素は気体分離膜 1 を通過する一方、メタンは気体分離膜 1 を通過しないため、気体分離膜 1 を用いることでメタンと水素との分離を好適に行うことができる。また、気体分離膜 1 では、気体の分離の速度が従来の気体分離膜よりも速いという特徴も有する。

【0057】

上記のように、本実施形態に係る気体分離膜の製造方法は、MFI ゼオライトからなるゼオライト微結晶体及び酸化グラフェンを純水と混合した分散液を静置し、ゼオライト微結晶体の周囲を酸化グラフェンにより覆う工程と、静置後の分散液を乾燥し粉末化する工程と、粉末に対して、加熱による酸化グラフェンの還元処理を行う工程と、還元処理後の粉末を加圧成形して膜状にする工程と、を有する。上記の気体分離膜の製造方法で気体分離膜を製造することで、隣接するゼオライト微結晶体の間がグラフェンにより適切に埋められた気体分離膜が得られるため、気体分離性能を高めることができる。

【0058】

また、酸化グラフェンの還元処理を行う工程の後であって膜状にする工程の前に、還元処理における加熱温度よりも高い温度で加熱処理を行ない、還元後のグラフェンにナノウインドウを形成する工程をさらに有する場合、ゼオライト微結晶体の周囲を覆うグラフェンにナノウインドウが設けられる。これにより、特に分子径に基づく気体の選択性が高められるため、分離性能を更に高めることができる。

【0059】

分散液は、pH 調整剤により pH 3.6 - 11 の範囲に調整した状態で静置する態様とすることができる。上記のように、pH 調整剤によって分散液の pH を調整することで、ゼオライト微結晶体の周囲を酸化グラフェンによる被覆量を増やすことができる。特に、pH 調整剤は、塩化アンモニウムであって、pH 調整剤により分散液の pH を 3.6 - 4 の範囲に調整する態様とすることができる。

【0060】

MFI ゼオライトからなる複数のゼオライト微結晶体の表面がグラフェンにより被覆さ

10

20

30

40

50

れると共に、グラフェンを介してゼオライト微結晶体同士が結合したシート状の気体分離膜であって、表面がグラフェンにより被覆されたゼオライト微結晶体を加圧成形することにより、隣接するゼオライト微結晶体の間が、グラフェンにより埋められている。

【0061】

上記の気体分離膜では、グラフェンにより被覆されたゼオライト微結晶体が加圧成形により隣接するゼオライト微結晶体の間がグラフェンにより埋められた膜とされている。上記の気体分離膜では、隣接するゼオライト微結晶体の間がグラフェンにより適切に埋められているため、気体分離性能を高めることができる。

【0062】

グラフェンはナノウインドウを有する態様とすることができる。グラフェンにナノウインドウが形成されていることにより、特に分子径に基づく気体の選択性が高められるため、分離性能を更に高めることができる。

10

【0063】

以上、幾つかの実施形態について説明したが、本開示は上記実施形態に何ら限定されるものではない。また、上述した実施形態についての説明内容は、互いに適用することができる。

【0064】

<第2実施形態：アパタイト分離膜>

(アパタイト分離膜)

第2実施形態に係る気体分離膜として、ゼオライト微結晶体をアパタイト微結晶体に変更したアパタイト分離膜について説明する。第2実施形態に係るアパタイト分離膜に用いられるアパタイト微結晶体は、ゼオライト微結晶体と比較すると、微小な細孔構造を有していない点で相違する。しかしながら、アパタイト分離膜についても、アパタイト微結晶体の表面をグラフェンによって被覆することで、ゼオライト分離膜と同様の気体分離性能を得ることができる。すなわち、本実施形態で説明するアパタイト分離膜についても、水素とメタンもしくは水素と一酸化炭素との分離、水素と酸素との分離、二酸化炭素と窒素との分離、メタンと窒素との分離等に用いることもできる。アパタイト分離膜についても、図1に示すゼオライト分離膜の構造と同様の構造を有する。ただし、上述のように、アパタイト微結晶体は細孔を有していないため、その点はゼオライト分離膜とは異なる部分である。

20

30

【0065】

なお、第2実施形態では、アパタイト分離膜がゼオライト分離膜と異なる点について説明するが、アパタイト分離膜について説明を記載していない部分については、ゼオライト分離膜と同様である。

【0066】

アパタイト分離膜に用いられるアパタイト微結晶体は、ヒドロキシアパタイトの結晶である。化学式が $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ である。なお、ヒドロキシアパタイトは六方晶系の構造を有している。本実施形態で用いられるアパタイト微結晶体の大きさ(粒子径)は、 $2\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ の範囲とされる。なお、気体分離膜1では、ヒドロキシアパタイト微結晶体は、その外形が板状となっている。

40

【0067】

アパタイト分離膜においても、図1に示す気体分離膜1と同様に、複数のアパタイト微結晶体(図1に示すゼオライト微結晶体10に対応)それぞれについて、複数のグラフェン20によって被覆されつつ、且つ、グラフェン20を介して隣接するアパタイト微結晶体と結合されている。その結果、第1実施形態に係るゼオライト分離膜と同様の形状を有している。

【0068】

なお、グラフェン20に、ナノウインドウ(孔径が $0.3\ \text{nm} \sim 1.5\ \text{nm}$ 程度の細孔)が多数形成される点も同様である。

【0069】

50

また、アパタイト分離膜では、アパタイト微結晶体とグラフェンとの質量比は、例えば、4 : 100 ~ 20 : 100程度とされる。

【0070】

(アパタイト分離膜の製造方法)

アパタイト分離膜は、概略アパタイト微結晶体の表面を酸化グラフェンで被覆した後、これらを相互に結合させて形成される。この点はゼオライト分離膜と同様である。そのため、アパタイト分離膜の製造方法は、第1実施形態で説明したゼオライト分離膜の製造方法と同様である。ゼオライト分離膜の製造方法は図2に示したとおりであり、ゼオライト微結晶体と酸化グラフェンを含む分散液を作製する工程(ステップS01)と、分散液を所定のpHに調整して所定時間放置する工程(ステップS02)と、凍結乾燥を行う工程(ステップS03)と、加熱して還元処理を行う工程(ステップS04)と、ナノウインドウの作製を行う工程(ステップS05)と、加圧成形を行う工程(ステップS06)と、を有する。各ステップにおいて使用するゼオライト微結晶体をアパタイト微結晶体に変更することによって、アパタイト分離膜の製造方法を得ることができる。

10

【0071】

なお、ステップS01で用いられるアパタイト微結晶体としては、上述のように粒子径が2 μm ~ 3 μmの範囲のヒドロキシアパタイトが用いられる。また、分散液を所定のpHに調整して所定時間放置する工程(ステップS02)では、アパタイト微結晶体と酸化グラフェンを純水中で混合して作製された分散液のpHが9.3程度となり、ゼオライト微結晶体と酸化グラフェンとの分散液とは異なる。そのため、例えば、塩化アンモニウム等の塩類によってpHを調整する場合には、調整目標となるpHは6.0 ~ 9.3程度とされる。

20

【0072】

上記の第2実施形態に係る気体分離膜では、グラフェンにより被覆されたアパタイト微結晶体が加圧成形された結果、隣接するアパタイト微結晶体の間がグラフェンにより埋められた膜とされている。上記の気体分離膜では、隣接するアパタイト微結晶体の間がグラフェンにより適切に埋められているため、気体分離性能を高めることができる。

【0073】

グラフェンはナノウインドウを有する態様とすることができる。グラフェンにナノウインドウが形成されていることにより、特に分子径に基づく気体の選択性が高められるため、分離性能を更に高めることができる。

30

【0074】

以上、幾つかの実施形態について説明したが、本開示は上記実施形態に何ら限定されるものではない。また、上述した実施形態についての説明内容は、互いに適用することができる。

【実施例】

【0075】

以下、実施例及び比較例を参照して本開示の内容をより詳細に説明する。ただし、本開示は、下記の実施例に限定されるものではない。

【0076】

1. ゼオライト分離膜

(pH調整に係る検討)

本実施形態で説明する気体分離膜の製造方法では、上記のように、分散液に対してpH調整を行った後にこれを静置することで、ゼオライト微結晶体10の周囲が酸化グラフェンによって覆われる。このときのpHと酸化グラフェンの被覆量(重量)との関係を検討した。その結果を図3に示す。

40

【0077】

純水10mLに酸化グラフェン(信州大学製Hummer法酸化グラフェン)2.0mgとMFIゼオライト微結晶体(三菱ケミカル社製、粒子径100nm、細孔径0.55nm)20mgとを分散させた分散液を準備し、塩化アンモニウム水溶液(濃度1M)を

50

用いて図3に示す各pH (pH 3 . 4 0 , pH 3 . 4 5 , pH 3 . 5 0 , pH 3 . 5 5 , pH 3 . 6 0 , pH 3 . 6 5 , pH 3 . 7 0 , pH 3 . 7 5 , pH 3 . 8 0 , pH 3 . 8 5 , pH 3 . 9 0 , pH 3 . 9 5 , pH 4 . 0 0) の溶液を調製した。これらの各溶液を25 で24時間静置後、2相に分離した下層の溶液をマイクロピペットで回収し蒸発乾燥させた。このようにして得られた粉末について、空気中での熱重量分析を行ない、TG曲線を作成した。得られたTG曲線のうち750~800Kにおける重量の減少割合がグラフェンの重量であると想定して、グラフェンの割合(質量%)を推定した。

【0078】

図3では、分散液(調製溶液)のpHを横軸とし、縦軸をグラファイトの被覆割合(乾燥粉末に含まれるグラファイトの分量:質量%)を縦軸としている。

10

【0079】

(実施例1)

0.05Mの塩化アンモニウム水溶液10mLに酸化グラフェン(信州大学製Hummer法酸化グラフェン)1.6mgとMFIゼオライト微結晶体(三菱ケミカル社製、粒子径100nm、細孔径0.55nm)18.4mgとを分散させた分散液を準備した。このときの分散液のpHは4.6であった。この分散液を25 で24時間静置した溶液を真空凍結乾燥機に入れて温度223K、圧力10Paの条件で乾燥させることで、酸化グラフェンが被覆したゼオライト微結晶体の粉末20mgを得た。

【0080】

得られた粉末を石英ボートに載せて、アルゴン雰囲気の中に加熱炉に設置した。アルゴン気流中1K/minの昇温速度で加熱し、573Kの温度で30分間保持し、その後自然冷却した。加熱炉が333K以下の温度に冷却されたところで、アルゴン気流を止め、加熱炉から石英ボートを取り出した。加熱後に得られた粉末の質量は14mgであった。

20

【0081】

次に、加熱炉から取り出した粉末を石英ボートに載せて、電気炉に設置した。空気中1K/minの昇温速度で加熱し、623Kの温度で10分間保持したのち自然冷却した。電気炉内の温度が333K以下の温度に冷却されたところで、電気炉から石英ボートを取り出した。加熱後に得られた粉末の質量は13.8mgであった。

【0082】

電気炉から取り出した粉末を、錠剤成形器を使って膜状に加圧成形した。加圧時の圧力は15MPaとした。この結果、実施例1に係るゼオライト分離膜を得た。実施例1に係るゼオライト分離膜は平面視での外径が8mmである円形状であった。なお、実施例1に係るゼオライト分離膜の厚さは、密度に基づいた計算により90nmであると推定された。実施例1に係るゼオライト分離膜のSEM画像を図4に示す。

30

【0083】

(比較例1: MFIゼオライト)

MFIゼオライト(三菱ケミカル社製、粒子径100nm、細孔径0.55nm)18.4mgを準備し、錠剤成形器を使って膜状に加圧成形した。加圧時の圧力は15MPaとして、比較例1に係る分離膜を得た。

【0084】

(比較例2: 酸化グラフェン)

酸化グラフェン(信州大学製Hummer法酸化グラフェン)10mgを準備し、錠剤成形器を使って膜状に加圧成形した。加圧時の圧力は15MPaとして、比較例2に係る分離膜を得た。

40

【0085】

(比較例3)

0.05Mの塩化アンモニウム水溶液10mLに酸化グラフェン(信州大学製Hummer法酸化グラフェン)1.6mgとMFIゼオライト微結晶体(三菱ケミカル社製、粒子径100nm、細孔径0.55nm)18.4mgとを分散させた分散液を準備した。このときの分散液のpHは4.6であった。この分散液を25 で24時間静置した溶液

50

をアルミナフィルター（孔径 100 nm）でろ過した。この結果、アルミナフィルター上に酸化グラフェンが被覆した MFI ゼオライトが積層された膜状体を得た。この膜状体を 110 の乾燥機中で膜を乾燥させて、膜状体に残存する水分を除去した。

【0086】

乾燥させた膜状体を、アルゴン雰囲気加熱炉に設置した。アルゴン気流中 1 K/min の昇温速度で加熱し、573 K の温度で 30 分間保持し、その後自然冷却した。加熱炉が 333 K 以下の温度に冷却されたところで、アルゴン気流を止め、加熱炉から取り出した。この結果、比較例 3 に係る分離膜が得られた。

【0087】

（参考例 1）

比較例 2 に係る分離膜の作製に使用した成形前の粉末（酸化グラフェン粉末）を、石英ボートに載せて、アルゴン雰囲気加熱炉に設置した。アルゴン気流中 1 K/min の昇温速度で加熱し、573 K の温度で 30 分間保持し、その後自然冷却した。加熱炉が 333 K 以下の温度に冷却されたところで、アルゴン気流を止め、加熱炉から石英ボートを取り出し、参考例 1 に係る粉末を得た。この粉末は、酸化グラフェンが還元処理されたグラフェン粉末に相当する。

【0088】

<構造の比較>

上記の実施例 1 に係るゼオライト分離膜の作製に使用した加圧成形前の粉末（グラフェンが周囲を覆った状態のゼオライト微結晶体の粉末）と、比較例 1 に係る分離膜の作製に使用した成形前の粉末（ゼオライト微結晶体）と、参考例 1 に係る粉末（グラフェン粉末）とについて、SEM で観察を行なった。また、比表面積計（カンタクローム社製、型番：Autosorb iQ）を用いて、各粉末について比表面積の測定を行った。表 1 にその結果を示す。

【0089】

【表 1】

	形状	比表面積
実施例 1	球状粒子が膜に覆われている	380 m ² /g
比較例 1	直径 100nm 程度の球状	400 m ² /g
参考例 1	板状	3000 m ² /g

【0090】

<窒素吸着測定>

上記の実施例 1 に係るゼオライト分離膜の作製に使用した加圧成形前の粉末（グラフェンが周囲を覆った状態のゼオライト微結晶体の粉末）と、比較例 1 に係る分離膜の作製に使用した成形前の粉末（ゼオライト微結晶体）とについて、窒素吸着測定を行った。

【0091】

測定は試料の粉末に吸着している水分等を除去するための「吸着測定前処理」、「吸着等温線の吸着枝測定」、「脱着枝測定」の 3 工程をこの順で行った。使用した装置は、全自動ガス吸着量測定装置（カンタクローム社製、型番：Autosorb iQ）である。

【0092】

吸着測定前処理では、実施例 1 及び比較例 1 に係る粉末試料のそれぞれについて、圧力 1 mPa 以下で温度 250 の条件で 3 時間保持した。

【0093】

次に、吸着枝測定として、実施例 1 及び比較例 1 に係る粉末試料を収容したサンプルセルを真空にして 77 K に保った状態で、窒素ガスを導入していくことで、低圧から順に窒素の吸着量を測定した。次に、脱着枝測定として、吸着枝測定後の圧力から、徐々に圧力を減じていくことで、高圧から順に粉末試料への窒素の吸着量を測定した。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 4 】

上記の測定の結果によって得られた窒素吸着等温線を図 5 (a) 及び図 5 (b) に示す。図 5 (a) は、窒素吸着等温線全体を示す図であり、図 5 (b) は立ち上がり部分 (低圧部分) を拡大した図である。図 5 では、黒塗りのマークが吸着枝、白抜きのマークが脱着枝を示す。ゼオライト分離膜を構成する M F I ゼオライトは、本来メソ孔 (2 ~ 5 0 n m の細孔) が無いので、相対圧 0 付近の急激な吸着量の立ち上がりのみであり、吸着ヒステリシスは見られないはずであるが、図 5 に示す結果では、細孔の存在を示唆する相対圧 0 . 2 付近の吸着ヒステリシスが確認された。これは、粉末製造時の加圧成形によって、粒子間の間隙が狭くなり、この粒子間の間隙が細孔の役目を果たしたと考えられる。さらに、実施例 1 のようにグラフェンによる被覆が形成されていると、相対圧 0 . 2 付近の吸着ヒステリシスがやや高圧に変化した結果が得られたことから、上記の粒子間の間隙がより効果的に細孔として作用していると考えられる。

10

【 0 0 9 5 】

< 熱重量分析 >

実施例 1 に係るゼオライト分離膜の作製に使用した加圧成形前の粉末 (グラフェンが周囲を覆った状態のゼオライト微結晶体の粉末) と、比較例 1 に係る分離膜の作製に使用した成形前の粉末 (ゼオライト微結晶体) と、比較例 2 に係る分離膜の作製に使用した成形前の粉末 (酸化グラフェン) と、塩化アンモニウムのそれぞれについて、空気中での熱重量分析を行ない、T G 曲線を作成した。その結果を図 6 に示す。

【 0 0 9 6 】

図 6 に示す結果から、7 5 0 ~ 8 0 0 K において、M F I - G r a p h e n e (実施例 1 に相当する粉末) の重量が 8 % 減少していることが確認された。この重量減少はグラフェンの燃焼に由来していると考えられる。したがって、M F I - G r a p h e n e (実施例 1 に相当する粉末) には 8 質量 % のグラフェンが含まれると推測できる。また、塩化アンモニウム (N H ₄ C l) を用いるが、図 6 に示す結果では、5 0 0 K ~ 5 7 0 K の範囲で重量が減少することが確認された。このことから、塩化アンモニウムは、加熱処理の過程で除去されることが確認された。

20

【 0 0 9 7 】

< 透過性の評価 >

図 7 に示す装置 5 0 を準備した。装置 5 0 は、体積変化がない容量 1 0 0 c m ³ のチャンバ 5 1 と、圧力計 5 2 と、バルブ V 1 を有する導入流路 L 1 と、バルブ V 2 を有する排気流路 L 2 とを有する。また、排気流路 L 2 上のバルブ V 2 よりも上流に評価対象の分離膜 M を取り付ける。

30

【 0 0 9 8 】

チャンバ 5 1 内は、温度が 3 0 2 K で一定とされている。このチャンバ 5 1 内に、導入流路 L 1 から水素 (H ₂) : メタン (C H ₄) の混合体積比が 1 : 1 である混合ガスを、圧力が 1 2 0 k P a となるまで導入した。チャンバ 5 1 内の圧力が 1 2 0 k P a となった時点で導入流路 L 1 のバルブ V 1 を閉じる。その後、排気流路 L 2 のバルブ V 2 を解放した。この状態で、チャンバ 5 1 内の圧力の時間変化を圧力計 5 2 により測定した。また、排気流路 L 2 から排出されたガスを質量分析計で測定し、ガスの濃度比を求めた。なお、水素 : メタンの混合ガスの場合、水素が気体分離膜を通過し、メタンがチャンバ 5 1 内に残存すると考えられる。

40

【 0 0 9 9 】

図 8 には、時間に対して圧力の値をプロットした結果を模式的に示している。図 7 にも示すように、時間に対する圧力の変化 dp/dt は、時刻 t_1 での圧力 p_1 と時刻 t_2 での圧力 p_2 とから求めることができる。すなわち、 dp/dt は、 $(p_2 - p_1) / (t_2 - t_1)$ とほぼ等しいので、 $(p_2 - p_1) / (t_2 - t_1)$ にほぼ等しいと考えて、この関係から算出することができる。一方、 dp/dt は、以下の数式 (1) として記述することもできる。ここで、 p はチャンバの圧力 (P a)、 A は膜の透過面積、 R は気体定数、 T は温度、 V はチャンバの体積、 N は流束である。

50

【 0 1 0 0 】

【数 1】

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{ART}{V} N \quad \dots (1)$$

この数式 (1) に示す関係に基づいて、透過性 (permeability) P は、以下の数式 (2) で求めることができる。

【 0 1 0 1 】

【数 2】

$$P = \frac{N}{\Delta p} = -\frac{dp}{dt} \times \frac{V}{ART} \times \frac{1}{\Delta p} \quad \dots (2)$$

10

【 0 1 0 2 】

実施例 1 及び比較例 1 ~ 3 に示す分離膜それぞれについて、上記の数式に基づいて水素の透過性を算出した。透過性は、気体分離膜において気体の分離がどの程度の速度で進行するかを示す指標となり得る。

【 0 1 0 3 】

図 9 は横軸を水素の透過性とし、縦軸を選択性として、実施例 1 及び比較例 1 ~ 3 の各気体分離膜の測定結果をプロットした。水素：メタンの混合ガスの場合、水素が気体分離膜を通過し、メタンがチャンバ 5 1 内に残存する。したがって、排出されたガスにおけるメタンに対する水素の濃度をプロットした。

20

【 0 1 0 4 】

図 9 に示す実験結果 (上の図) をモデル解析すると、「グラフェンが被覆したゼオライト微結晶体膜」を気体が透過するメカニズムは、Knudsen 拡散によるものが支配的と結論付けられた。Knudsen 拡散とは、拡散する分子 (ここでは膜を透過する分子) の平均自由行程が十分に大きく、分子同士の衝突がほとんど起こらなく、透過分子は透過する細孔体の壁面のみに衝突しながら細孔体を透過していく拡散メカニズムである。

【 0 1 0 5 】

このような Knudsen 拡散のプロセスでは、分子同士の衝突による透過速度の減速が起こらないため、通常分子拡散 (平均自由行程が小さく分子同士が衝突しながら拡散する) よりも拡散速度が大きくなる。ゼオライト微結晶体の大きさは 100 nm 程度である場合、常圧での分子の平均自由行程 (約 70 nm) に匹敵する大きさである。

30

【 0 1 0 6 】

また、ゼオライト微結晶体の細孔はおおよそ直径 0.55 nm のシリンダー形状であると考えられ、ゼオライトを貫通しているため、気体分離膜を透過する分子はこの直線上のシリンダー型細孔のみを透過する。したがって、分子は細孔壁面にほとんど衝突することなく、殆ど減速しないでゼオライト粒子を透過すると考えられた。

【 0 1 0 7 】

< ガス透過性 >

図 7 に示す装置 50 を用いて、ガスに対する透過性を評価した。装置 50 内のチャンバ 5 1 内は、温度が 303 K で一定とされている。このチャンバ 5 1 内に、導入流路 L 1 から水素 (H₂) : メタン (CH₄) : 六フッ化硫黄 (SF₆) の混合体積比が 1 : 1 : 1 である混合ガスを、圧力が 120 kPa となるまで導入した。チャンバ 5 1 内の圧力が 120 kPa となった時点で導入流路 L 1 のバルブ V 1 を閉じる。その後、排気流路 L 2 のバルブ V 2 を解放した。この状態で、チャンバ 5 1 内の圧力の時間変化を圧力計 5 2 により測定した。時間変化に対する圧力変化を図 10 に示す。図 10 に示す結果から、透過性は、 $6.02 \times 10^{-7} \text{ mol / m}^2 \text{ s Pa}$ と求められた。

40

【 0 1 0 8 】

2. アパタイト分離膜

50

(実施例 2)

0.01 Mの塩化アンモニウム水溶液 100 mLに酸化グラフェン(信州大学製 H u m m e r 法酸化グラフェン) 0.99 mgとヒドロキシアパタイト微結晶体(シグマ - アルドリッチ社製、粒子径 2.5 μ m) 50 mgとを分散させた分散液を準備した。このときの分散液の pHは 7.63であった。この分散液を 25 で 24 時間静置した溶液を真空凍結乾燥機に入れて温度 223 K、圧力 10 Paの条件で乾燥させることで、酸化グラフェンが被覆したアパタイト微結晶体の粉末 51 mgを得た。

【0109】

得られた粉末を石英ボートに載せて、アルゴン雰囲気加熱炉に設置した。アルゴン気流中 1 K/minの昇温速度で加熱し、573 Kの温度で 30 分間保持し、その後自然冷却した。加熱炉が 333 K以下の温度に冷却されたところで、アルゴン気流を止め、加熱炉から石英ボートを取り出した。加熱後に得られた粉末の質量は 48 mgであった。

【0110】

次に、加熱炉から取り出した粉末を石英ボートに載せて、電気炉に設置した。空気中 1 K/minの昇温速度で加熱し、623 Kの温度で 10 分間保持したのち自然冷却した。電気炉内の温度が 333 K以下の温度に冷却されたところで、電気炉から石英ボートを取り出した。加熱後に得られた粉末の質量は 47.2 mgであった。

【0111】

電気炉から取り出した粉末を、錠剤成形器を使って膜状に加圧成形した。加圧時の圧力は 15 MPaとした。この結果、実施例 2 に係るアパタイト分離膜を得た。実施例 2 に係るアパタイト分離膜は平面視での外径が 8 mmである円形状であった。なお、実施例 2 に係るアパタイト分離膜の厚さは、密度に基づいた計算により 90 nmであると推定された。実施例 2 に係るアパタイト分離膜の SEM画像を図 11 に示す。

【0112】

(比較例 4 : ヒドロキシアパタイト)

ヒドロキシアパタイト(シグマ - アルドリッチ社製、粒子径 2.5 μ m) 18.4 mgを準備し、錠剤成形器を使って膜状に加圧成形した。加圧時の圧力は 15 MPaとして、比較例 4 に係る分離膜を得た。

【0113】

<窒素吸着測定>

ゼオライト分離膜に係る評価と同様に、上記の実施例 2 に係るアパタイト分離膜の作製に使用した加圧成形前の粉末(グラフェンが周囲を覆った状態のアパタイト微結晶体の粉末)と、比較例 4 に係る分離膜の作製に使用した成形前の粉末(アパタイト微結晶体)とについて、窒素吸着測定を行った。操作の手順は上述の実施例 1 及び比較例 1 に係る手順と同様である。

【0114】

上記の測定の結果によって得られた窒素吸着等温線を図 12 (a) 及び図 12 (b) に示す。図 12 (a) は、窒素吸着等温線全体を示す図であり、図 12 (b) は立ち上がり部分(低圧部分)を拡大した図である。図 12 では、黒塗りのマークが吸着枝、白抜きのマークが脱着枝を示す。比較例 4 に係るアパタイト微結晶体は、結晶内、粒子内に細孔が存在しないため低圧~中圧部分(0.1~0.7 付近)には吸着ヒステリシスが存在せず、吸着量も大きくはないことが確認された。そして相対圧 0.8 を超えたあたりから吸着量が大きく立ち上がりまた吸着ヒステリシスが存在することが確認された。これは細孔として作用する粒子間の間隙があることを示している。なお、MFIゼオライトよりも高压側に吸着ヒステリシスが存在することから、間隙の細孔径はMFIゼオライトの間隙の細孔径よりも大きいと推定される。

【0115】

なお、上記の測定結果から、実施例 2 に係るアパタイト分離膜の作製に使用した加圧成形前の粉末(グラフェンが周囲を覆った状態のアパタイト微結晶体の粉末)の比表面積は、110 m²/gであることが確認された。一方、比較例 4 に係る分離膜の作製に使用し

10

20

30

40

50

た成形前の粉末（アパタイト微結晶体）の比表面積は、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ であることが確認された。

【0116】

<ガス透過性>

図7に示す装置50を用いて、ガスに対する透過性を評価した。装置50内のチャンバ51内は、温度が303Kで一定とされている。このチャンバ51内に、導入流路L1から水素（ H_2 ）：メタン（ CH_4 ）：六フッ化硫黄（ SF_6 ）の混合体積比が1：1：1である混合ガスを、圧力が120kPaとなるまで導入した。チャンバ51内の圧力が120kPaとなった時点で導入流路L1のバルブV1を閉じる。その後、排気流路L2のバルブV2を解放した。この状態で、チャンバ51内の圧力の時間変化を圧力計52により測定した。時間変化に対する圧力変化を図10に示す。図13に示す結果から、透過性は、 $1.34 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{m}^2 \text{ s Pa}$ と求められた。

10

【0117】

<選択性の評価>

図7に示す装置50を用いて、ガス種類毎による透過性及び選択性を評価した。チャンバ51内は、温度が303Kで一定とされている。このチャンバ51内に、対象ガス（分離対象のガス）を圧力が120kPaとなるまで導入した。チャンバ51内の圧力が120kPaとなった時点で導入流路L1のバルブV1を閉じる。その後、排気流路L2のバルブV2を解放した。この状態で、チャンバ51内の圧力の時間変化を圧力計52により測定した。この結果から、対象ガスに対する水素の透過性を求めた。

20

【0118】

また、装置50を用いて、温度が303Kで一定のチャンバ51内に、導入流路L1から水素（ H_2 ）：対象ガス（分離対象のガス）の混合体積比が1：1である混合ガスを、圧力が120kPaとなるまで導入した。チャンバ51内の圧力が120kPaとなった時点で導入流路L1のバルブV1を閉じる。その後、排気流路L2のバルブV2を解放した。この状態で、チャンバ51内の圧力の時間変化を圧力計52により測定した。また、排気流路L2から排出されたガスを質量分析計で測定し、ガスの濃度比を求めた。なお、対象ガスがメタンである場合、水素が気体分離膜を通過し、メタンがチャンバ51内に残存すると考えられる。

30

【0119】

対象ガスによって、kinetic diameterが変化する。対象ガス毎の選択性及び透過性の評価結果を下記の表2に示す。表2の結果から、少なくともkinetic diameterが0.35nm以上のガスを対象ガスとした場合、実施例2に係るアパタイト分離膜は、比較例4に係るアパタイト単体の分離膜と比較して高い性能が得られることが確認された。なお、透過性の算出方法は、ゼオライト分離膜と同様とした。

【0120】

【表2】

対象ガス	Kinetic diameter	実施例2		比較例4	
		透過性	選択性	透過性	選択性
N_2	0.36nm	$8 \times 10^{-8} \text{ mol}/\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$	7	$3 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$	3
SF_6	0.55nm	$8 \times 10^{-9} \text{ mol}/\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$	30	$3 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$	3

40

【符号の説明】

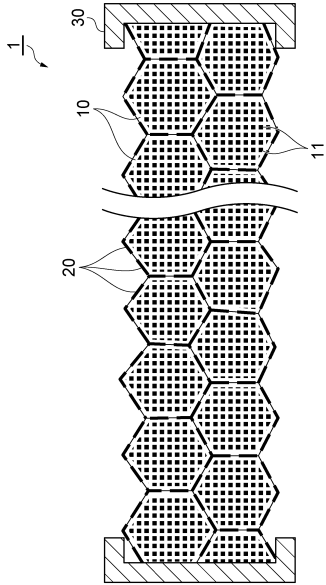
【0121】

1...気体分離膜、10...ゼオライト微結晶体、11...細孔、20...グラフェン、30...支持体、50...装置、51...チャンバ、52...圧力計。

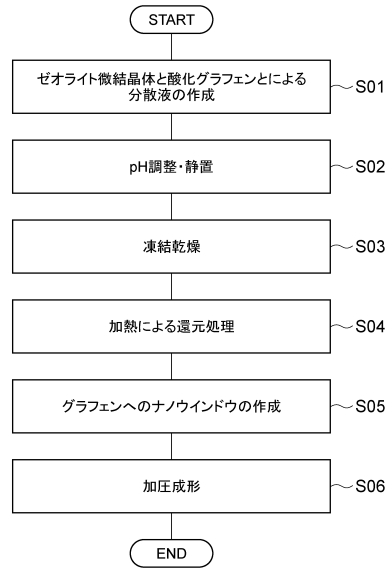
50

【図面】

【図 1】



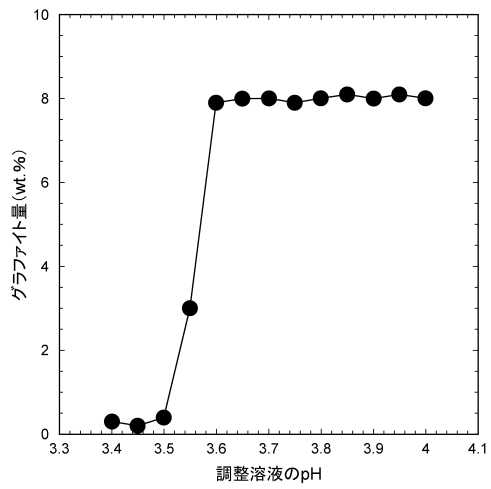
【図 2】



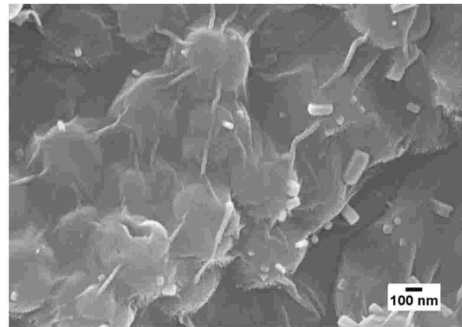
10

20

【図 3】



【図 4】

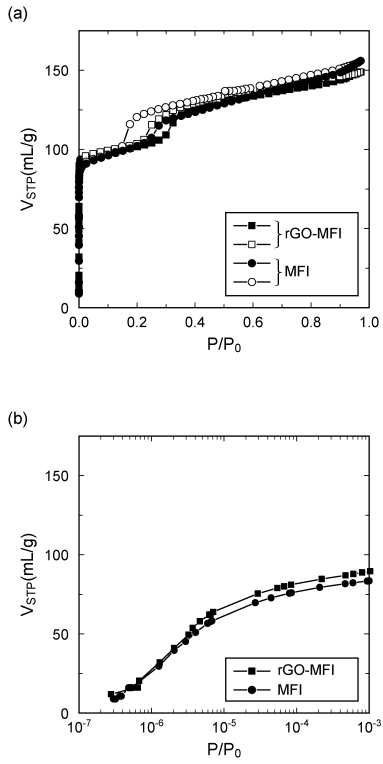


30

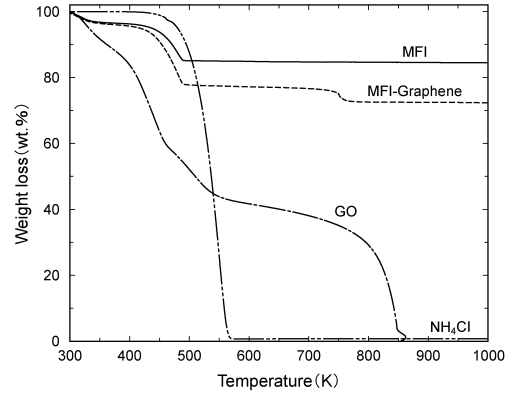
40

50

【 図 5 】



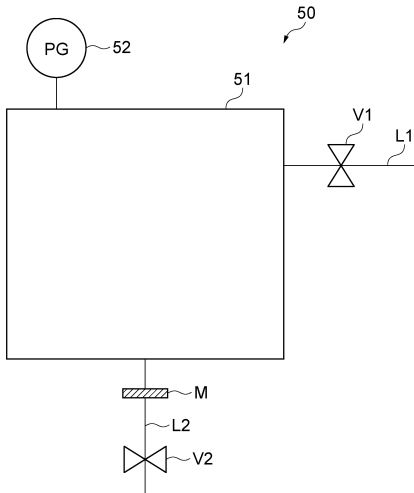
【 図 6 】



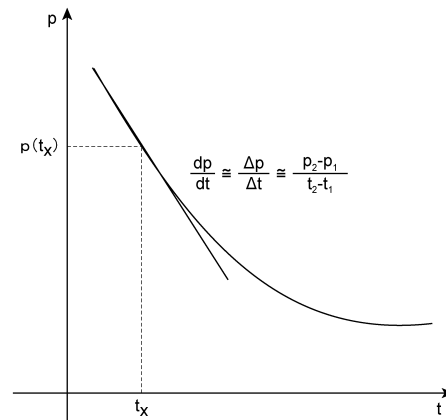
10

20

【 図 7 】



【 図 8 】

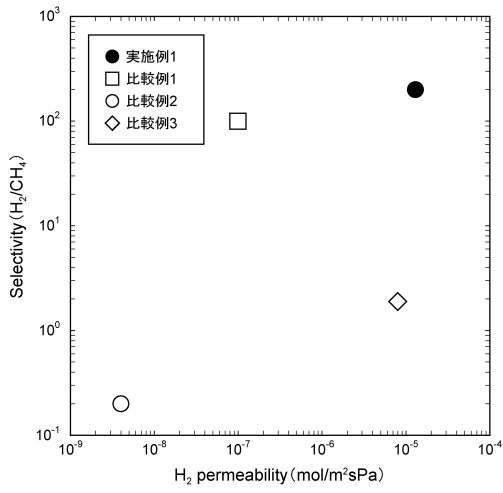


30

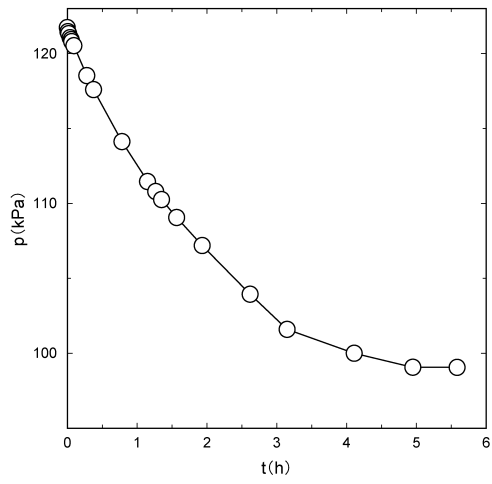
40

50

【 図 9 】



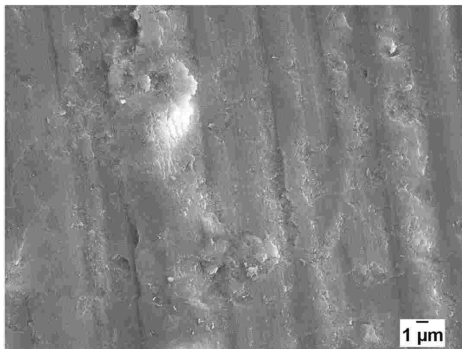
【 図 10 】



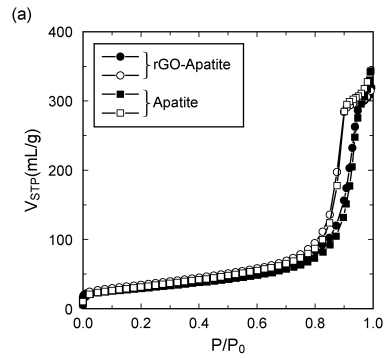
10

20

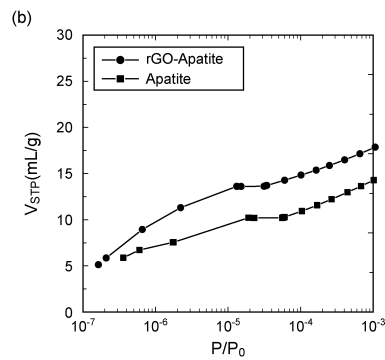
【 図 11 】



【 図 12 】



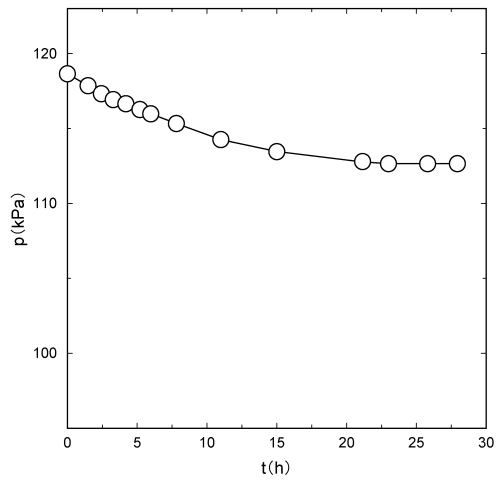
30



40

50

【 図 13 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 清水 恭
福岡県北九州市小倉南区石田南2丁目4番1号
- (72)発明者 村田 克之
福岡県北九州市小倉南区石田南2丁目4番1号
- (72)発明者 金子 克美
長野県長野市若里四丁目17番1号 国立大学法人信州大学工学部内
- (72)発明者 クコバット ラドバン
長野県長野市若里四丁目17番1号 国立大学法人信州大学工学部内
- 審査官 永井 友子
- (56)参考文献 特開2018-192378(JP,A)
特開2018-115010(JP,A)
国際公開第2019/013059(WO,A1)
中国特許出願公開第110496609(CN,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
B01D 71/02