

令和元年6月13日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19001

研究課題名(和文) ZIFsの特異な吸着特性を利用した相間移動吸着剤開発

研究課題名(英文) Development of phase transfer adsorbent utilizing specific adsorption properties of ZIFs

研究代表者

増田 隆夫 (MASUDA, Takao)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：20165715

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：ZIFsの特異的な吸着特性や吸着速度の制御により新しい分離プロセスの可能性を見出すことに挑戦した。ZIF-8は芳香族化合物および含酸素環状炭化水素を良く吸着する一方、飽和環状炭化水素は吸着が少ないことを明らかにした。ZIF-8粒子径の微小化によりZIF-8への1,4-ジオキサン吸着の吸着平衡到達時間が短くなることを確認した。有機溶媒および水中での1,4-ジオキサンの吸着測定を実施した。溶媒種により環状炭化水素の吸着特性が異なることが明らかになった。本研究から得られた知見に基づき、ZIFsの有機相、水相の相間移動により環状炭化水素を連続的に吸着除去できるプロセスの可能性を見出すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

不飽和度、ヘテロ原子数の異なる環状炭化水素の吸着剤としてのZIFsの活用に関する研究例は少ない。本研究では環状炭化水素の不飽和度、ヘテロ原子数により選択的な分離の可能性を示すとともに、溶媒種により吸着特性が変化することを明らかにした。本研究で検討している分離プロセスが実用化できればエネルギー消費の少ない温和な条件で定期的に選択的な分離操作が可能となると期待される。

研究成果の概要(英文)：This study challenged to find possibilities of new separation process using specific adsorption properties of ZIFs (zeolitic Imidazolate Frameworks) and controlling adsorption velocity. Although aromatics and oxygenated cyclic hydrocarbons adsorbed on ZIF-8 well, saturated cyclic hydrocarbons hardly adsorbed on ZIF-8. By decreasing particle size of ZIF-8, adsorption equilibrium time for 1,4-dioxane adsorption on ZIF-8 is confirmed to be shorter. 1,4-dioxane adsorption using ZIF-8 was carried out in water and in organic solution. Adsorption isotherm of 1,4-dioxane on ZIF-8 in low equilibrium concentration region depended on the solvent. Based on the information obtained in this study, possibility of continuous adsorptive separation system of cyclic organics using phase transfer of ZIFs between organic phase and water phase.

研究分野：化学工学

キーワード：ZIFs 環状炭化水素 吸着 拡散速度

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

金属イオンと有機配位子との配位結合により形成される金属-有機構造体の一種である ZIF (Zeolitic Imidazolate Framework) は、石油化学の分野で広く用いられるゼオライトに似た結晶構造、高表面積、耐熱性を有しており、ガス吸着剤や触媒としての応用が注目されている。申請者が実施した予備検討から、ZIFs は従来の吸着剤にはない環状炭化水素に対する特異的な吸着特性を有している可能性があることがわかった。また、ZIF は吸着剤として一般的によく用いられる活性炭やゼオライトに比べて見かけ密度が低い疎水性の多孔質材料であるが、水溶液中で合成可能な材料でもあるため、有機相だけでなく水相に対してもある程度分散することができる。そこで申請者は、ZIFs に対する環状炭化水素の吸脱着速度を制御し、ZIFs の特性を有効に活用することで ZIFs が水相と有機相の二相間を移動しながら水相中の有機物を吸着分離する新しい分離プロセス可能性のあるのではないかと着想するに至るとともに本研究実施を計画した。

### 2. 研究の目的

#### (1) 金属種、有機配位子の異なる ZIFs の合成と環状炭化水素吸着特性評価

金属種、有機配位子の異なる ZIFs を合成するとともに、合成したこれらの ZIFs の環状炭化水素の吸着特性評価を行う。

#### (2) ZIFs に対する環状炭化水素の吸着速度 (拡散速度) 測定

ZIF-8 結晶内の細孔径は、0.3~0.4nm と環状炭化水素の分子径に比べて小さい。しかし、ZIF-8 は環状炭化水素を吸着することができる。これは、ZIF-8 が金属イオン ( $Zn^{2+}$ ) と有機配位子 (2-メチルイミダゾレートイオン) との配位結合によって構成されており、細孔の柔軟性が高いためである。環状炭化水素は ZIF-8 の結晶内細孔を押し広げながら移動すると考えられるため、拡散抵抗が大きいと予想される。モデル環状炭化水素を選定し、ZIFs 内での環状炭化水素の拡散係数を明らかにする。

#### (3) 水相、有機相中での環状炭化水素の吸着特性評価

ZIFs の水相-有機相二相間移動による環状炭化水素の吸着分離プロセスの可能性を検討する上で、水相、有機相中における ZIFs に対する環状炭化水素の吸着特性を明らかにする必要がある。水相、有機相中での吸着特性評価を実施するとともに、上述の分離プロセスの可能性を検討する。

### 3. 研究の方法

#### (1) 金属種、有機配位子の異なる ZIFs の合成と環状炭化水素吸着特性評価

ZIFs の調製方法を文献調査により得るとともに、必要な金属無機試薬、有機配位子を購入し調査した手法により ZIFs を合成した。得られた ZIFs は X 線回折による構造評価、窒素吸着測定を用いた BET 表面積評価、電子顕微鏡を用いた形態観察を実施した。良好な結晶性、BET 表面積が得られた ZIFs を用いて、環状炭化水素の蒸気吸着等温線を 25°C で測定した。測定には研究室既存の吸着測定装置を用いた。得られた吸着等温線の比較から吸着特性を評価した。

#### (2) ZIFs に対する環状炭化水素の吸着速度 (拡散係数) 評価

ZIF-8 を吸着剤に、環状炭化水素に 1,4-ジオキサンを用い、ZIF-8 への 1,4-ジオキサン吸着量の経時変化を気相、液相において実測した。得られた吸着量の経時変化から、Fick の拡散方程式の級数解を用いて拡散係数を評価した。

##### ・気相

研究室既存の気相固体触媒結晶内拡散係数測定装置を用いた。予め所定温度、真空雰囲気下で一晩処理した所定量の ZIF-8 を試料管に入れ、装置に取り付けた。その後、試料部を含む装置系内をロータリーポンプにより真空引きを行った。試料部を除く装置系内に 1,4-ジオキサン蒸気を所定圧まで導入し、ZIF-8 への吸着による装置系内の全圧の経時変化を測定することにより吸着量の経時変化を得た。

##### ・液相

所定濃度の 1,4-ジオキサン水溶液中に合成した吸着剤を加え、40°C で所定時間攪拌することで吸着実験を行った。所定時間攪拌後、購入した高速遠心機を用いて溶液と ZIFs を分離した。回収した液中の 1,4-ジオキサン濃度をガスクロマトグラフィー (GC-2014, Shimadzu Co. Ltd.) を用いて分析し、所定時間後の吸着剤への 1,4-ジオキサン吸着量を得た。吸着時間を変化させることで吸着量の経時変化を得た。

#### (3) 水相、有機相中での環状炭化水素の吸着特性評価

所定濃度の 1,4-ジオキサン水溶液あるいは有機溶媒中に合成した吸着剤を加え、(2) で得られた吸着平衡到達時間まで 40°C で攪拌することで吸着実験を行った。混合液中の 1,4-ジオキサン濃度はガスクロマトグラフィー (GC-2014, Shimadzu Co. Ltd.) を用いて分析し、吸着等温線を得た。吸着等温線の測定結果に基づき分離プロセスの可能性を検討した。

#### 4. 研究成果

(1) 金属種, 有機配位子の異なる ZIFs の合成と環状炭化水素吸着特性評価

金属種, 有機配位子の異なる ZIF として ZIF-8 (金属種: 亜鉛, 有機配位子: 2-メチルイミダゾール), ZIF-67 (金属種: コバルト, 有機配位子: 2-メチルイミダゾール), ZIF-90 (金属種: 亜鉛, 有機配位子: イミダゾール-2-カルバルデヒド) を含むいくつかの ZIFs を合成した. 粉末 X 線回折測定によりいずれの ZIF も既報の XRD パターンと同様のパターンを得た. また, 窒素吸着測定によりいずれの試料もその試料内にマイクロ孔を有していることを確認した. 本研究では, XRD パターン, 窒素吸着測定の結果および既報論文より結晶性が高いと判断した ZIF-8, ZIF-67, ZIF-90 を研究に用いることとした. 図 1 は調製した ZIF-8, ZIF-67, ZIF-90 の電子顕微鏡像を示す. 粒子径がおよそ 2  $\mu\text{m}$  程度の ZIF-8, ZIF-67, ZIF-90 が得られたことを確認した. また, ZIF-8 に対しては異なる調製方法を用いることでおよそ 100 nm の粒子径を有する ZIF-8 が得られたことを確認した.

ZIFs に対する環状炭化水素の吸着特性を評価するため, ZIF-8 を選定し, ベンゼン, シクロヘキサンの蒸気吸着等温線を 25 $^{\circ}\text{C}$  で測定した. いずれの相対圧力領域においても飽和環状炭化水素であるメチルシクロヘキサンに比べてトルエン吸着量が多くなる結果が得られた. これより, ZIFs は飽和環状炭化水素に比べて芳香環を選択的に吸着することを確認した. 一方, 飽和環状炭化水素の分子内に酸素を含む含酸素環状炭化水素に着目して同様に吸着試験を行ったところ, 1,4-ジオキサンはシクロヘキサンに比べて ZIF-8 に良く吸着することがわかった (図 2). 比較として一般的な吸着剤である活性炭を用いてシクロヘキサン, 1,4-ジオキサンの吸着等温線を 25 $^{\circ}\text{C}$  で測定したところ, 吸着等温線に違いは見られなかった. これらの結果から, ZIF は環状炭化水素の選択的吸着剤としての活用の可能性が期待できることがわかった.

調製した ZIF-8, ZIF-67, ZIF-90 を吸着剤に用い, 1,4-ジオキサンの吸着測定を 40 $^{\circ}\text{C}$  で行った. ここでは溶媒に水を用いた. 1,4-ジオキサンの吸着量は ZIF-8 が最も高く, 次いで ZIF-67, ZIF-90 であった. 1,4-ジオキサン吸着等温線は Langmuir の吸着等温式を用いて表すことができることがわかった. Langmuir の吸着等温式を用いた 1,4-ジオキサン吸着等温線の解析から飽和吸着量を得た. 解析により得られた各試料に対する 1,4-ジオキサンの飽和吸着量は, ZIFs の窒素吸着測定により見積もられたマイクロ孔容積に相関される結果を得た (図 3). このことから, 1,4-ジオキサンの吸着量は ZIF を構成する金属イオンや有機配位子の種類よりマイクロ孔容積に影響を強

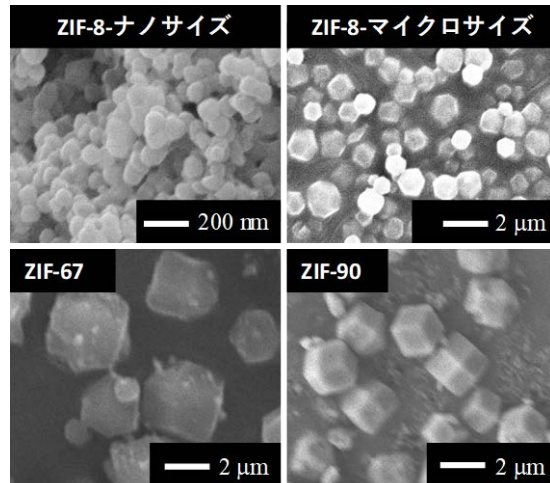


図 1 本研究で調製した ZIF-8 (ナノサイズ, マイクロサイズ), ZIF-67, ZIF-90 の電子顕微鏡像

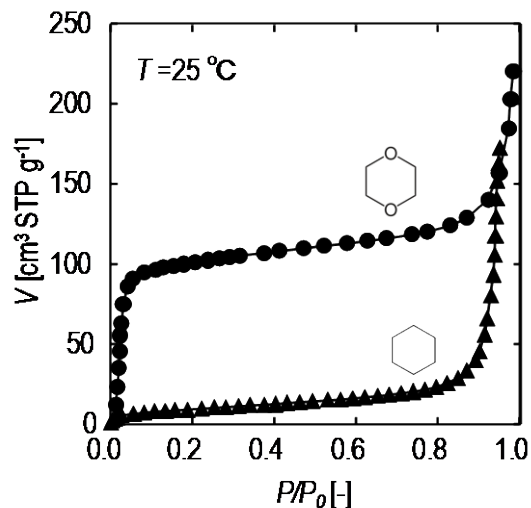


図 2 25 $^{\circ}\text{C}$ における 1,4-ジオキサン, シクロヘキサンの吸着等温線 (吸着剤: ZIF-8)

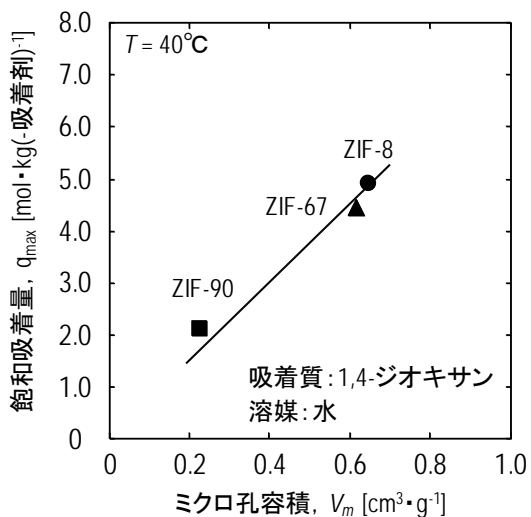


図 3 ミクロ孔容積と飽和吸着量の関係

く受けていることが確認された。

### (2) ZIFs に対する環状炭化水素の吸着速度 (拡散係数) 評価

ZIFs の細孔径は環状炭化水素の分子径に比べて小さい。そのため、ZIFs を用いた環状炭化水素の吸着プロセスを考える場合には ZIFs 細孔内における環状炭化水素の吸着速度 (拡散係数) の情報が必要になる。そこで、粒子径がおよそ  $2 \mu\text{m}$  の ZIF-8 を用い、1,4-ジオキサン (1,4-dioxane) の吸着量の経時変化を気相、液相 (水溶液) で測定した。測定温度は  $40^\circ\text{C}$  とし、測定は定容法により実施した。

平衡吸着量 ( $M_e$ ) に対する時間  $t$  における吸着量 ( $M_t$ ) の経時変化を図 4 に示す。気相では吸着開始から 5 時間以内に吸着平衡に到達したことがわかる。一方、1,4-ジオキサン水溶液を用いた液相での 1,4-ジオキサン吸着においては吸着平衡到達までにおよそ 15 時間を要することが確認された。溶媒である水分子が共存することにより、1,4-ジオキサンの ZIF-8 細孔内への拡散が抑制されたため吸着平衡到達時間が長くなったと考えられる。また、Fick の拡散方程式の級数解を用い、実験により得られた吸着量の経時変化の解析を行うことで拡散係数を推定した。多孔質材料の細孔内における拡散物質の拡散速度は拡散係数を拡散距離の二乗で割った値で評価できる。ここで、拡散距離は粒子半径と考えることができるため、用いる ZIF-8 の粒子径を小さくすることにより拡散速度は大きくなり吸着平衡到達時間が短縮可能と推測される。そこで、粒子径が約  $100 \text{ nm}$  の ZIF-8 を用いて同様の 1,4-ジオキサン吸着測定を実施したところ、吸着測定開始から約 1 時間程度で平衡吸着量の 90% 程度まで吸着され、4 時間程度で吸着平衡に到達しており、大幅な吸着速度向上が達成された。

以上の結果から、ZIF を用いた環状炭化水素の吸着においては ZIF 粒子の微小化が吸着速度向上に有効な手段であることが明らかになった。

### (3) 水相、有機相中での環状炭化水素の吸着特性評価

吸着剤の水相、有機相の相間移動により目的の物質を吸着分離するプロセスの可能性を検討する上で、水相および有機相中での環状炭化水素の吸着特性を明らかにする必要がある。本研究では、水、エタノール、メシチレンを溶媒に、ZIF-8 を吸着剤に用い  $40^\circ\text{C}$  における 1,4-ジオキサンの吸着測定を行った。水、メシチレンを溶媒に用いた時の 1,4-ジオキサン吸着は 1,4-ジオキサンの平衡濃度  $150 \text{ mol/m}^3$  以上の領域でほぼ等しい結果が得られた。一方で、平衡濃度が低い領域において溶媒種により異なる特性が確認された。また、エタノールを溶媒に用いた場合には 1,4-ジオキサン吸着量は大幅に低下した。これは、水、

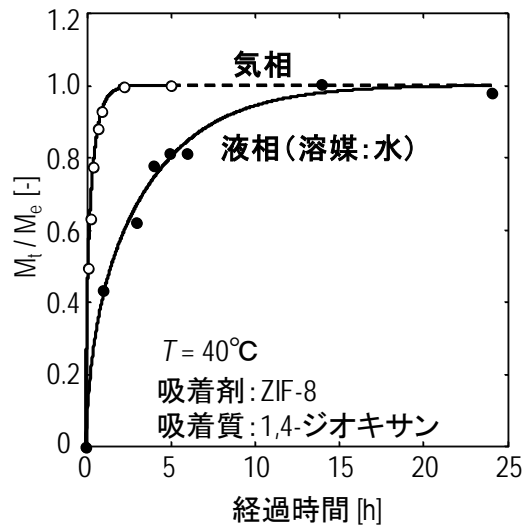


図 4 気相、水相中での 1,4-ジオキサン吸着量の経時変化 (吸着剤: ZIF-8)

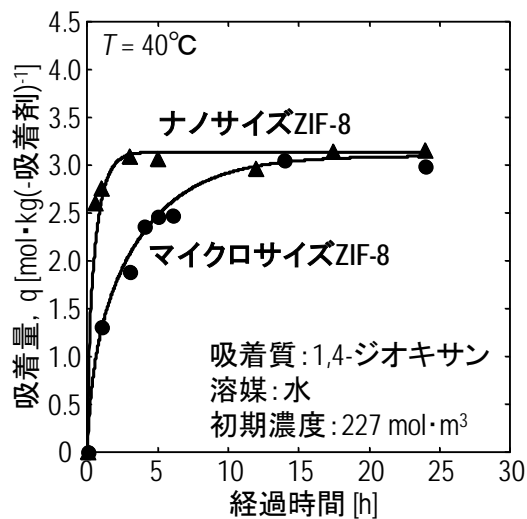


図 5 粒子径の異なる ZIF-8 を用いた時の 1,4-ジオキサン吸着量の経時変化

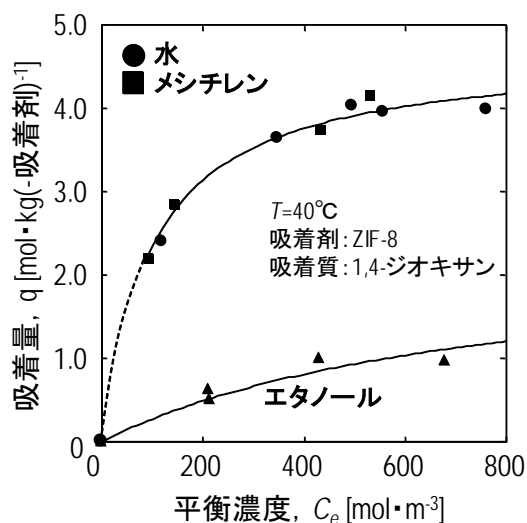


図 6 異なる溶媒を用いた時の 1,4-ジオキサン吸着等温線

メシチレンを溶媒に用いた系では溶媒分子が ZIF-8 にほとんど吸着しないが、エタノールは ZIF-8 に吸着するために 1,4-ジオキサンの吸着量が低下したと考えられる。

溶媒相が変わることで ZIF への環状炭化水素吸着特性が異なる本特性を利用することで、ZIF の相間移動により連続的に低濃度の環状炭化水素を吸着除去するプロセスの可能性を見出すことが出来たと考えられる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

- ① H. Konno, S. Sasaki, Y. Nakasaka, T. Masuda, “Facile Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) Particles Immobilized on Aramid Microfibrils for Water Treatment”, *Chemistry Letters*, 査読有, 47 (2018) 620

〔学会発表〕 (計 1 件)

- ① 佐々木聖弥, 中坂佑太, 今野大輝, 吉川琢也, 増田隆夫, “ZIFs による 1,4-ジオキサンの選択的吸着分離”, 第 28 回化学工学・粉体工学研究発表会, 2019 年

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 2 件)

名称：金属有機構造体の製造方法

発明者：増田隆夫, 中坂佑太, 今野大輝, 榎田英雄

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2017-011847

出願年：2017

国内外の別： 国内

名称：液体の清浄化方法, および吸着剤

発明者：増田隆夫, 中坂佑太, 斎藤睦仁, 今野大輝, 鍵本奉広, 榎田英雄

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2017-011848

出願年：2017

国内外の別： 国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：中坂 佑太

ローマ字氏名：(NAKASAKA, yuta)

所属研究機関名：北海道大学

部局名：大学院工学研究院

職名：助教

研究者番号 (8 桁)：30629548

研究分担者氏名：吉川 琢也

ローマ字氏名：(YOSHIKAWA, takuya)

所属研究機関名：北海道大学

部局名：大学院工学研究院

職名：助教

研究者番号 (8 桁)：20713267

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。