

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04810

研究課題名(和文) 金属有機構造体UiO-66への官能基導入による新規分離膜の開発

研究課題名(英文) Development of novel UiO-66 membranes by functionalization of organic groups

研究代表者

宮本 学 (Miyamoto, Manabu)

岐阜大学・工学部・准教授

研究者番号：60538180

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：Zr系MOFであるUiO-66の分離膜への応用において、官能基導入による膜性能の向上目的とした。アミノ基を導入したUiO-66-NH₂膜およびカルボキシル基を導入したUiO-66-(COOH)₂膜の合成を試み、いずれも大きな欠陥のない膜を得ることに成功した。特に、UiO-66-NH₂膜は比較的高いCO₂選択性を示すとともに、優れたCO₂透過性能を示した。さらに、本膜は水蒸気共存下においても乾燥条件と遜色ない性能を示したことから、CO₂分離膜として有望である。UiO-66にシランカップリング処理を施したところ、吸着性能が大きく変化した。本手法は簡便であり、吸着特性制御法として期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究において開発したUiO-66膜は、CO₂分離の実条件において重要な特性を有しており、温室効果ガス削減の鍵となるCO₂分離膜開発に繋がる成果を得た。また、既存表面処理技術による吸着性能制御は簡便かつ多様性を有しており、UiO-66の各種吸着プロセス開発に貢献できる。

研究成果の概要(英文)：Effect of functional groups on the performance of UiO-66 membranes was investigated. amino and carboxy groups could be successfully functionalized on the UiO-66 membrane without large defects. Amino-functionalized UiO-66 membrane (UiO-66-NH₂) showed very high CO₂ permeance with a moderate CO₂ selectivity over N₂ and CH₄. Interestingly, this membrane demonstrated comparable CO₂ separation performance even under a wet condition to the performance under a dry condition. Thus, UiO-66-NH₂ membrane is expected to be a promising candidate for CO₂ separation membrane.

Postsynthetic modification by organosilanes on UiO-66 was investigated. Organosilane modification on UiO-66 resulted significant change in the adsorption property of UiO-66. Organosilica modification would be a simple and powerful method for controlling the adsorption performance of UiO-66.

研究分野：化学工学

キーワード：MOF UiO-66 膜分離 吸着 CO₂

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

膜分離技術は省エネルギー分離プロセス技術として期待されているが、膜分離プロセス性能は膜素材の特性に大きく依存する。そのため、膜分離プロセス開発には膜素材の選定が重要と言える。Metal Organic Frameworks (MOF) と呼ばれる物質群は無機-有機の配位結合からなる結晶性多孔質物質であり、その組み合わせの多様性から、ゼオライトや活性炭に代わる新しい多孔質材料として注目されている。2010年代以降、MOFを多孔質支持体に製膜した例が数多く報告され、その進展には目覚ましいものがある一方で、MOF膜による分離例は分子ふるいが比較的容易な水素分離が主であり、ゼオライト膜や炭素膜などの従来の無機多孔質分離膜の性能を超えるものは少ない。さらに、MOF膜を用いた液体分離への応用例は限定的である。これは、配位結合性結晶であるMOFの低い科学的安定性が原因と言える。このようにMOFは新規な多孔質材料として期待されているものの、分離膜としてその期待に応える成果が得られているとは言い難く、MOFが膜素材として将来性を有していることを示すことは、膜分離技術の発展に強く寄与するものと考えられる。

2. 研究の目的

Zr系MOFのひとつであるUiO-66は、MOFの中でも優れた化学的安定性を示すことで知られており、高い化学的安定性は実用面で極めて重要である。そこで、本研究では化学的安定性に優れたUiO-66への官能基導入による膜性能の向上を目標に、以下の2点について検討した。

- ① In situ 法により官能基を導入したUiO-66 (UiO-66-NH₂ および UiO-66-(COOH)₂) 膜の開発とCO₂分離への応用
- ② ポストシンセシスによるUiO-66への官能基導入手法の開発

3. 研究の方法

- ① In situ 法により官能基を導入したUiO-66 (UiO-66-NH₂ および UiO-66-(COOH)₂) 膜の開発とCO₂分離への応用

UiO-66-NH₂ 膜の合成 UiO-66にアミノ基を導入したUiO-66-NH₂膜は、多孔質アルミナ支持体上へ二次成長法を用いて合成した。合成条件として、種結晶塗布条件、合成溶液組成、ソルボサーマル合成回数等について最適条件を検討した。

UiO-66-(COOH)₂ 膜の合成 カルボキシル基を導入したUiO-66-(COOH)₂膜の合成は、UiO-66-NH₂膜と同様に二次成長法を用いた。合成条件として、種結晶塗布条件、合成溶液組成、合成温度等について検討した。

膜性能評価 合成した膜の膜性能評価は単成分ガス透過試験および多成分ガス透過試験により評価した。

- ② ポストシンセシスによるUiO-66への官能基導入手法の開発

UiO-66の修飾にはシランカップリング剤である methyltriethoxysilane (MTES)を用い、脱水トルエン中、120°Cで24時間還流することで処理した。修飾前後のUiO-66の吸着特性は、メチルオレンジ (MO)、メチレンブルー (MB)および鉛イオンの吸着量により評価した。

4. 研究成果

In situ 法により官能基を導入したUiO-66膜の開発

UiO-66-NH₂膜の合成と膜性能評価

合成条件を種々検討した結果、合成溶液組成を 1 ZrCl₄: 1 amino terephthalic acid: 1 H₂O: 300 acetic acid: 500 N,N-dimethylformamide (DMF)とし、120°C、24時間のソルボサーマル合成を3回繰り返すことで最も良い性能の膜が得られた。SEM観察より得られた膜の膜厚はおよそ1.5 μmであった。単成分ガス透過試験 (25°C) により膜性能を評価したところ、H₂透過度は 1.6 × 10⁻⁶ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ であり、H₂/N₂理想分離係数は6.7とKnudsen拡散支配の理論値3.7を超える結果を示した。このことは得られた膜には大きな欠陥が存在していないことを示している。そこで、CO₂/CH₄二成分系ガス透過試験 (50%CO₂、25°C、供給側圧力0.15 MPa、透過側圧力0.03 MPa) を実施したところ、CO₂/CH₄分離係数は24.6、CO₂透過度は 7.8 × 10⁻⁷ mol⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ と比較的高いCO₂選択性と優れたCO₂透過性を示した。分離性能の温度依存性を評価したところ、興味深いことに、温度上昇に従いCO₂透過度は低下する一方で、CH₄透過度はほとんど変化が認められなかった (図1)。単成分ガス透過試験と比較し、二成分系のCO₂透過度はほとんど変化がない一方で、CH₄透過度が著しく低下していたことから、二成分系における温度依存性は、UiO-66-NH₂膜のCO₂選択性はCO₂が選択的に吸着し、CH₄の透過を阻害する競争吸着によるものと推察した。次に、実用上重要な要素である水蒸気共存効果について検討した。測定温度における飽和水蒸気を共存させたところ、乾燥条件と比較するとCO₂透過度、CO₂/CH₄分離係数ともにわずかな低下が認められたが、その影響は軽微であった。また、膜性能の経時変化についても評価したところ、水蒸気共存かにおける膜性能は測定期間中安定していた。以上の結果より、UiO-66-NH₂膜はCO₂分離膜として実用的な条件においても優れた性能を示すことを実証した。

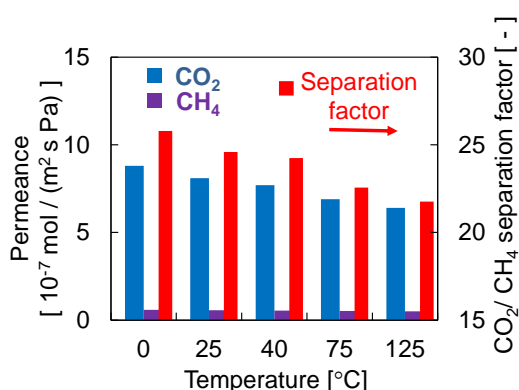


Fig. 1 Temperature effect on CO₂/CH₄ separation performance of UiO-66-NH₂ membrane. Feed: CO₂/CH₄= 50/50, P_{feed}: 0.15 MPa, P_{permeate}: 0.03 MPa

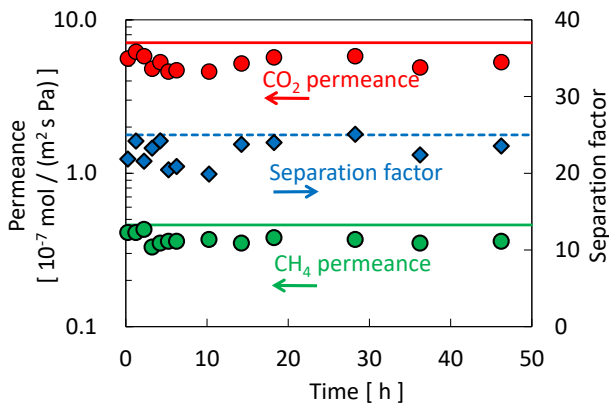


Fig. 2 CO₂/CH₄ separation performance of UiO-66-NH₂ membrane at 25°C under wet condition. Feed: CO₂/CH₄= 50/50, P_{feed}: 0.15 MPa, P_{permeate}: 0.03 MPa, PH₂O= 3 kPa. Lines: dry condition

UiO-66-(COOH)₂ 膜の合成と膜性能評価

一般に、UiO-66 とその類縁体の合成では溶媒に DMF が用いられる。UiO-66-(COOH)₂ の合成においても既報では DMF を用いたソルボサーマル合成が用いられている。しかしながら、得られる UiO-66-(COOH)₂ の結晶性はそれほど高くないことから、UiO-66-(COOH)₂ 結晶合成条件の最適化を目指した。検討の結果、溶媒に酢酸を用い、還流法により合成することで結晶性が大幅に向上することを確認した。還流合成法を用いた膜合成条件について検討した結果、合成温度の影響が顕著であった。Fig. 3 に各合成温度における UiO-66-(COOH)₂ 膜表面の SEM 像を示す。UiO-66-(COOH)₂ 膜は広い温度範囲で二次成長が可能であることが確認されたが、150°C 以外の合成温度では膜表面に大きなクラックが観察された。SEM 観察においてクラックがなかった合成温度 150°C の膜について、単成分ガス透過試験により膜性能を評価したところ、N₂ 透過度は $3.6 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であり、H₂/N₂ 理想分離係数は 5.5 と Knudsen 拡散の理論値を上回る結果を得た。また、CO₂/N₂ 理想分離係数は 1.6 と僅かではあるが CO₂ 選択性を示した。

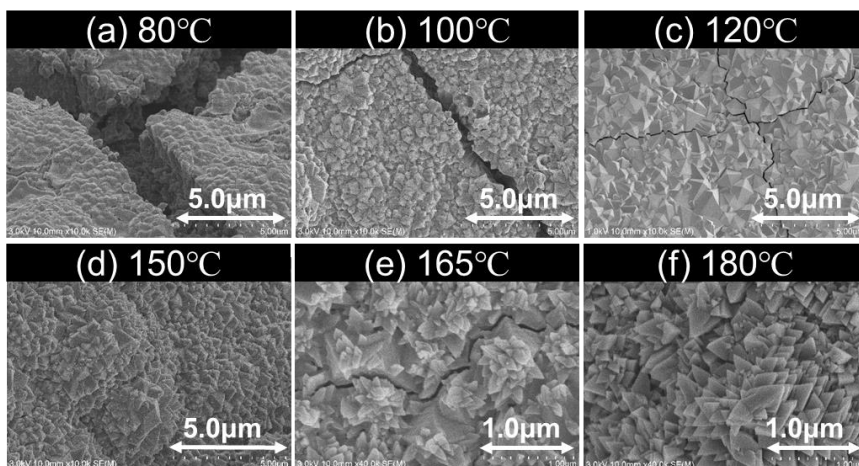


Fig. 3 SEM images of UiO-66-(COOH)₂ membranes synthesized with different temperature.

ポストシンセシスによる UiO-66 への官能基導入手法の開発

MTES による合成後修飾前後における UiO-66 の吸着特性評価として、カチオン性の MB およびアニオン性の MO の吸着を試みた。修飾前はアニオン型の MO を選択的に吸着していたのに対し、修飾後はカチオン型の MB を選択的に吸着した。各試料の表面電位を測定したところ、修飾前の UiO-66 の等電点は pH=9 付近であったのに対し、修飾後では等電点が酸性側へシフトしていた。このことから、UiO-66 の配位欠陥が MTES により修飾され、新たに導入されたシラノール基により表面電位が変位したと考えられる。そこで、合成後修飾が重金属吸着におよぼす影響評価として鉛イオンの吸着量を測定したところ、修飾前の吸着量が 90 mg/g であったのに対し、修飾後は 349 mg/g と吸着量が 3 倍以上に向上することを確認した。シランカップリング剤による後修飾法は簡便であり、カップリング剤の種類も豊富なことから、汎用性の高い UiO-66 の後修飾法として期待できる。

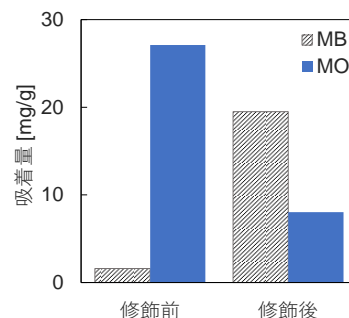


Fig. 4 Effect of organosilica modification on adsorption of MB and MO over UiO-66

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件）

| |
|---|
| 1. 発表者名 柱野拓也、宮本学、近江靖則、上宮成之 |
| 2. 発表標題 二次成長法を用いたUiO-66膜の合成と浸透気化分離への応用 |
| 3. 学会等名 膜学会シンポジウム2018 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 古川祥太、宮本学、近江靖則、上宮成之 |
| 2. 発表標題 高透過性能を有するUiO-66-NH ₂ 膜のCO ₂ /CH ₄ 分離性能評価 |
| 3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 宮川絢太郎、五島龍賢、宮本学、近江靖則、上宮成之 |
| 2. 発表標題 カルボキシル基を付与したUiO-66膜の合成方法の検討 |
| 3. 学会等名 日本膜学会第40年会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 馬淵香奈、宮本学、近江靖則、上宮成之 |
| 2. 発表標題 Healing処理によるUiO-66-NH ₂ 膜の脱塩性能向上 |
| 3. 学会等名 分離技術会年会2019 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 宮川 絢太郎、宮本学、近江靖則、上宮成之 |
| 2. 発表標題 Synthesis of UiO-66-(COOH) ₂ membrane and evaluation of its gas permeation property |
| 3. 学会等名 18th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE2019) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名 勝山 滉平、馬淵香奈、宮本学、近江靖則、上宮成之 |
| 2. 発表標題 UiO-66の表面電荷改質による吸着特性の制御 |
| 3. 学会等名 化学工学会第85年会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|----------------------------------|
| 1. 発表者名 宮本学 |
| 2. 発表標題 Zr系MOFを用いた膜合成とその膜分離性能 |
| 3. 学会等名 膜工学春季講演会・膜工学サロン(招待講演) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 宮本学 |
| 2. 発表標題 Synthesis of UiO-66-NH ₂ membrane and its CO ₂ separation performance |
| 3. 学会等名 化学工学会第86年会(招待講演) |
| 4. 発表年 2021年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|