

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：34416

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18836

研究課題名（和文）ZIFフラグメントを利用したゼオライトの新規細孔径・親和性制御技術の確立

研究課題名（英文）Pore size and affinity control of zeolite by the decoration of ZIF fragments

研究代表者

荒木 貞夫（Araki, Sadao）

関西大学・環境都市工学部・准教授

研究者番号：00599152

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、ゼオライト細孔の実効サイズを制御する新たな手法として、ゼオライト細孔の壁面にゼオライト型イミダゾレート構造体（Zeolitic imidazolate framework: ZIF）の一部（フラグメント）の導入を試みた。FAU型、MOR型、MFI型ゼオライト膜をコバルトイオンまたは亜鉛イオンでそれぞれ交換し、2-メチルイミダゾールで処理することでZIFフラグメント修飾を行った。Coイオン交換FAU膜をZIFフラグメント修飾した膜はSF₆の透過係数が大きく減少し、H₂/SF₆やN₂/SF₆の理想分離係数が大きく増加したことから、細孔の制御技術として有効性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

FAU型、MOR型、MFI型ゼオライト膜をコバルトイオンまたは亜鉛イオンでそれぞれ交換し、2-メチルイミダゾールで処理することでZIFフラグメント修飾を行った。中でも、Coイオン交換FAU膜をZIFフラグメント修飾した膜はSF₆の透過係数が大きく減少することを見出し、ZIFフラグメント修飾がゼオライト膜の細孔径制御技術として有効である可能性を示したことは学術的意義が高いと考えられる。今後も様々なイオン種による交換やイミダゾール種の違いにより精緻な細孔径制御技術として発展することが期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, as new strategy for the control of the effective zeolite pore size, introducing a zeolites imidazolate framework (ZIF) fragment onto the walls of zeolite pores. ZIF fragment decoration was carried out by cation-exchanged FAU type, MOR type, and MFI type zeolite membranes with cobalt ions or zinc ions, respectively, and react with 2-methylimidazole (mIM). Co-FAU membrane modified with mIM showed the decrease of SF₆ permeance and the increase of ideal separation factor for H₂/SF₆ and N₂/SF₆, significantly, which suggest that the ZIF fragment decoration is effective as a pore size control method of zeolite membranes.

研究分野：膜分離工学

キーワード：ゼオライト 分離膜 イミダゾール ZIF フラグメント修飾

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ゼオライト膜は、海水の淡水化などで実用化されている高分子膜と比較して、一般的に化学的安定性および機械的強度に優れているとともに、均一な細孔径、大きな細孔容積、および優れた熱安定性を有しており、分子ふるい的にガスを分離できる材料として期待されている。ゼオライトは多孔質のアルミノケイ酸塩の総称であり、広義にはアルミニウムを含まないケイ酸塩やアルミノフォスフェートなどのミクロ多孔性物質もゼオライトと呼ばれている。ゼオライト膜による分離には細孔径と親和性の制御による細孔内の拡散性の制御が重要になる。

これまで、細孔径の制御はゼオライトの構造やイオン交換で行われてきた。例えば、天然ガスなどから不純物である CO₂ を除去するゼオライト膜として、MFI(K. Ueno *et al.*, *Membranes*, 9 (2019) 46.)、FAU(C. Zhou *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, 234 (2016) 377.)、CHA(J. Jiang *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.* 273 (2019) 196.)、DDR(L. Wang *et al.*, *J. Membr. Sci.*, 539(2017)152.)、および NaA(Y. Cao *et al.*, *J. Membr. Sci.*, 570-571 (2019) 445.)など、さまざまな構造型のゼオライト膜が研究されている。さらに、ゼオライト膜には分子サイズの近い物質、(例えば、窒素とメタンで 0.016 nm)、性質が近い物質(有機溶媒同士)の分離性能の向上が期待されている。また、親和性の制御はゼオライトの構成元素である Si/Al 比によって行われている。例えば、プロパン/プロピレンの分離において、Na から Ag にイオン交換した X 型ゼオライト膜はプロピレン選択性が向上する(M. Sakai *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12 (2020) 24086.)。しかしながら、より高い選択性およびより物性値の近い物質の分離が求められている。

2. 研究の目的

本申請コンセプトはゼオライト細孔の壁面にイミダゾール誘導体を導入することにより、細孔の実効サイズのコントロールとイミダゾール誘導体の配位子を変更することにより目的に応じて、細孔径や親和性を細かに制御することである。ゼオライト膜への ZIF フラグメント導入の優れている点は、ZIF の比較的高い化学的安定性とイミダゾール誘導体の種類の多様性にあり、従来の方法では対応できない新たな分離系にゼオライト膜の応用範囲を拡大できる可能性がある。

本申請ではこの ZIF フラグメント修飾技術をゼオライト膜におけるイオン交換、Si/Al 比に次ぐ、新たな細孔径・親和性の制御方法として可能性を検証することを目的とする。

3. 研究の方法

3.1 ZIF フラグメント修飾ゼオライト粒子の調製および評価

FAU 型ゼオライト(東ソー、HSZ-320NAA)を 0.1~100 mmol/L 硝酸亜鉛水溶液または 0.1 mol/L 硝酸コバルト水溶液で室温、1 時間攪拌し、110°C~120°C で乾燥した。Zn イオン交換 FAU 型ゼオライト(Zn-FAU)および Co イオン交換 FAU 型ゼオライト(Co-FAU)をそれぞれ、2-メチルイミダゾール水溶液に浸漬し、純水後に乾燥させた。得られたサンプルは、元素分析をエネルギー分散型 X 線分光法(EDX)によりイオン交換率を、イミダゾール導入量を熱重量示差熱分析(TG-DTA)により算出した。

3.2 ZIF フラグメント修飾ゼオライト膜の調製

FAU 型ゼオライト膜を 0.01~3.0 mmol/L の硝酸亜鉛水溶液に浸漬し、25°C で 1 時間攪拌し、溶液から取り出して純水で洗浄し、Zn イオン交換 FAU 型ゼオライト(Zn-FAU)膜を調製した。粒子と同様に FAU 型ゼオライト膜と MOR 型ゼオライト膜(K. Sawamura *et al.*, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 41 (2008) 870.)を Co-FAU 膜および Co-MOR 膜を調製した。

Zn-FAU 膜、Co-FAU 膜、Co-MOR 膜を 2-メチルイミダゾール(mIM)で修飾した Zn-FAU 膜(mIM-Zn-FAU 膜)、mIM-Co-FAU 膜および mIM-Co-MOR 膜をそれぞれ調製した。

3.3 ガス透過試験

膜の気体透過実験は、膜間差圧 100kPa、透過側大気圧で行った。また、Zn でイオン交換した膜は操作温度 40°C で、Co の膜は 200°C で行った。透過側は不活性ガスでスweepし、流量を石鹼膜流量計により、濃度は TCD 検出器を備えたガスクロマトグラフ(GC-2024、島津製作所)により求めた。

4. 研究成果

図 1 に FAU 型ゼオライト粒子のイオン交換時における Zn²⁺濃度の影響を示す。Zn²⁺濃度が 10 mmol/L でほぼ飽和に達し、そのイオン交換率は 65%であった。図 2 に各濃度でイオン交換した FAU 型ゼオライトを mIM 処理した際の導入量を示す。イオン交換率と同様に Zn²⁺濃度の増加とともに mIM 導入量が増加した。特に Zn²⁺濃度が 1 mmol/L から 10 mmol/L で mIM 導入量が大きく増加し、10 mmol/L から 100 mmol/L では増加量は緩やかとなった。イオン交換した Zn に対

する mIM 比は Zn^{2+} 濃度の増加とともに低下し、10 mmol/L 以降でほぼ一定の値(2.3~2.5)となった。ZIF-8 では Zn に対して mIM が 2 分子配位するため、10 mmol/L でイオン交換した FAU 型ゼオライト粒子の Zn に対してはほぼ、理論通り配位していると推察される。一方で、それ以下の濃度でイオン交換した場合は、mIM/Zn が大きく 2 を上回っていたことから細孔内やゼオライト表面に mIM が吸着している可能性が示唆された。これらの結果から、ZIF フラグメント修飾では 10 mmol/L 以上でイオン交換を行うことが必要であると考えられる。また、FAU 型ゼオライト粒子を硝酸コバルトでイオン交換した場合もイオン交換率は約 64% であり、mIM/Co はおよそ 1.6 であった。

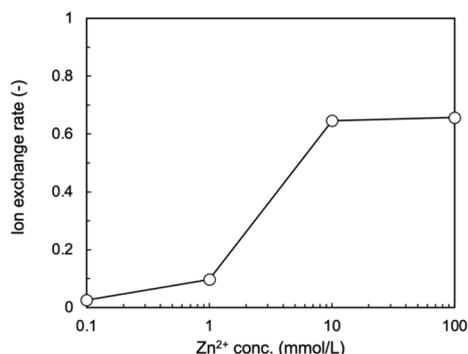


図1 FAU ゼオライトのイオン交換率に及ぼす Zn^{2+} 濃度の影響

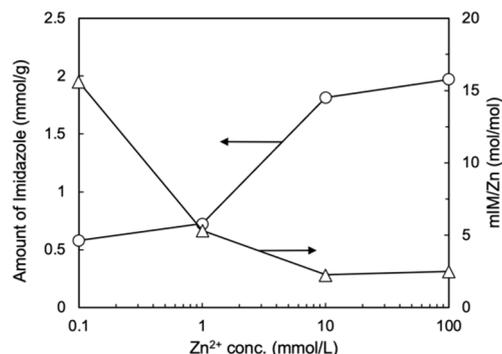


図2 イミダゾール修飾量に及ぼす Zn^{2+} 濃度の影響

図3に、それぞれ、硝酸亜鉛濃度 0.01 mmol/L、0.1 mmol/L、3 mmol/L でイオン交換し、イミダゾール修飾した膜の気体透過特性を示す。硝酸亜鉛濃度 0.01 mmol/L で調製した mIM-Zn-FAU 膜では FAU 型ゼオライト膜と比較すると CO_2 の透過係数は減少したものの、 $i-C_4H_{10}$ や SF_6 については増加した。イオン交換やイミダゾール修飾時による脱アルミニウムや ZIF フラグメント修飾による細孔径変化によるものと考えられる。硝酸亜鉛濃度 0.1 mmol/L で調製した mIM-Zn-FAU 膜では FAU 型ゼオライト膜と比較して、すべてのガスで透過係数が減少した。ZIF フラグメント修飾による細孔径や細孔容積の減少が原因と考えられる。また、特に CO_2 の透過係数が大きく減少したのは、 CO_2 の四重極モーメントとゼオライトのカチオンが相互作用するが、イ

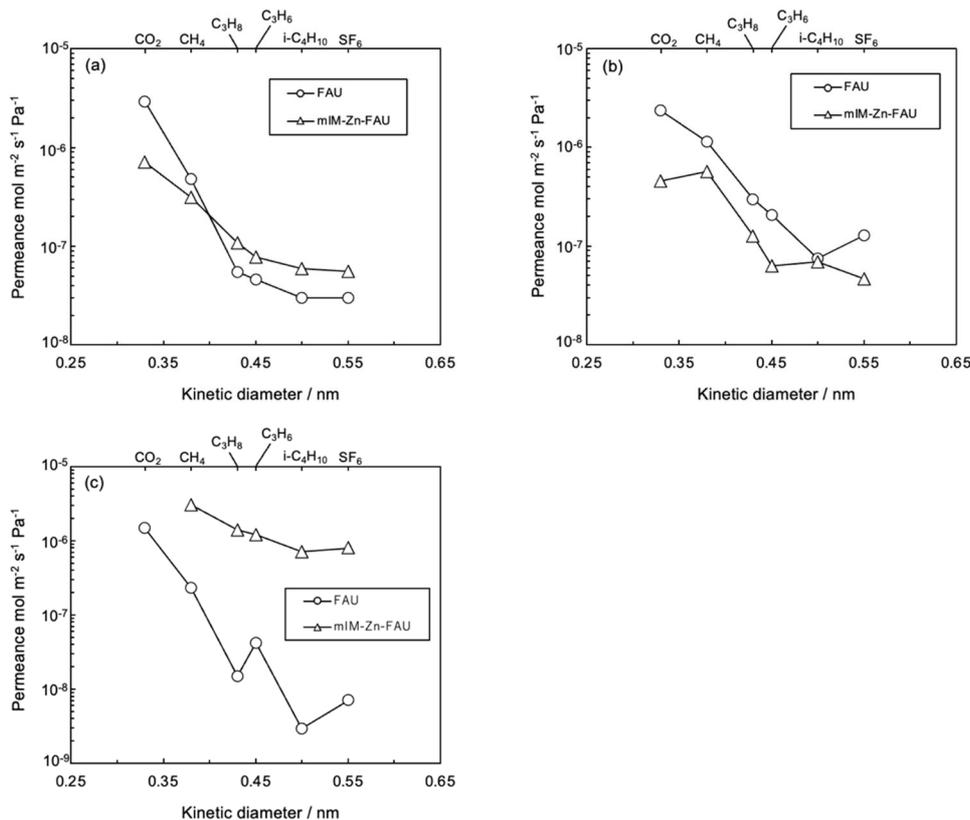


図3 FAU ゼオライト膜および Zn^{2+} 濃度(a) 0.01mmol/L、(b) 0.1 mmol/L、(c) 3 mmol/L でイオン交換後 ZIF フラグメント修飾した FAU ゼオライト膜の気体透過係数

ミダゾールが Zn と配位したことによって CO₂ の吸着量の低下が起因していると考えられる(W. Shao et al., *Adsorption*, 15 (2009)497.)。一方で、硝酸亜鉛濃度 3 mmol/L で調製した mIM-Zn-FAU 膜においては、すべての気体で透過係数の向上が確認された。図に示していないが、イオン交換時に透過係数が大きく増加したことから、イオン交換時に脱アルミニウムなどが生じ、欠陥が生成したと考えられる。

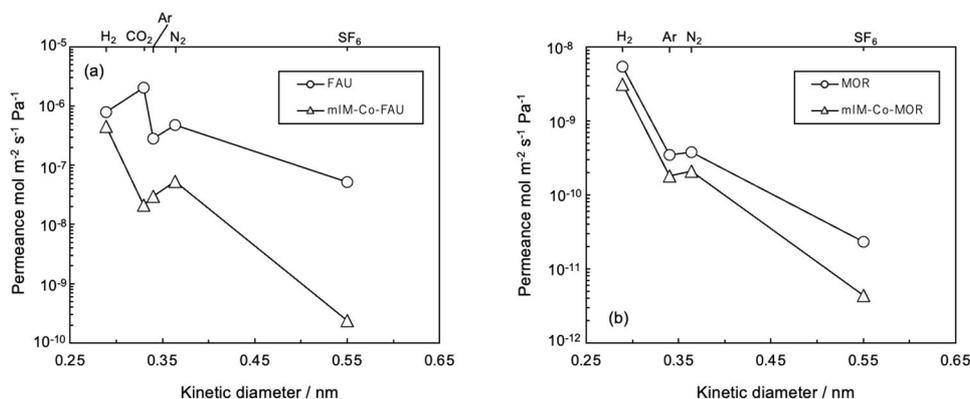


図 4 FAU 型ゼオライト膜(a)および MOR 型 ZIF フラグメント修飾した FAU 型ゼオライト膜の気体透過係数

FAU 型ゼオライト膜を硝酸亜鉛でイオン交換すると、3 mmol/L 以上で膜に欠陥が生じたため、0.1 mol/L 硝酸コバルトでイオン交換を行った。図 4 に Co でイオン交換した FAU 型ゼオライト膜と MOR 型ゼオライトのイミダゾール修飾の影響を示す。FAU 型ゼオライトを Co でイオン交換した場合は、イオン交換時の膜の欠陥の生成は確認されなかった。また、イミダゾール処理すると、水素を除いて透過係数が大きく減少した。特に、CO₂ はイオン交換前の透過係数と比較して約 1/100 に、SF₆ は約 1/200 程度まで低下した。イミダゾール処理することで、ゼオライトの細孔径の減少や粒界を埋めるなどの効果があったと考えられる。結果として、H₂/SF₆ と N₂/SF₆ の理想分離係数が、それぞれ 9 と 15 から 1820 と 236 まで増加した。

MOR ゼオライトについては、FAU 型ゼオライトと比較するとほぼ一様に透過係数が減少した。しかしながら、SF₆ は透過係数が他のガスと比較すると低下率が大きく、H₂/SF₆ と N₂/SF₆ の理想分離係数が、それぞれ 227 と 16 から 717 と 48 まで増加した。

これらのことから、ゼオライトに ZIF フラグメントを修飾がゼオライトの細孔径や細孔構造を制御することができる可能性を確認した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Araki Sadao, Maekawa Koki, Tsunoji Nao, Hirota Yuichiro, Ikeda Ayumi, Hasegawa Yasuhisa, Yamamoto Hideki	4. 巻 357
2. 論文標題 Synthesis and gas permeation properties of phosphorous-modified chabazite membranes	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 135650
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.matlet.2023.135650	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 中居 雅稀, 池田歩, 荒木貞夫, 長谷川泰久, 廣田雄一郎
2. 発表標題 カチオン交換 ZSM-5膜のガス・水蒸気透過分離特性
3. 学会等名 化学工学会第89年会
4. 発表年 2024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
研究分担者	山本 秀樹 (Yamamoto Hideki) (30174808)	関西大学・環境都市工学部・教授 (34416)	
研究分担者	廣田 雄一郎 (Hirota Yuichiro) (60632437)	名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授 (13903)	
研究分担者	長谷川 泰久 (Hasegawa Yasuhisa) (90392646)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・研究グループ長 (82626)	

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
---------	---------