

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：13701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760620

研究課題名(和文) エタノール選択透過用多孔性配位高分子 ZIF-8 膜の開発

研究課題名(英文) Preparation of ZIF-8 membrane for ethanol/water separation

研究代表者

宮本 学 (Miyamoto, Manabu)

岐阜大学・工学部・助教

研究者番号：60538180

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000 円、(間接経費) 1,050,000 円

研究成果の概要(和文)：多孔質支持体上へZIF-8膜を合成した。ZIF-8膜の合成は二次成長法を用いた。支持体への種結晶塗布方法、合成条件を検討することで1~2 μmのZIF-8を得た。ガス透過試験の結果、理想分離係数はおよそKnudsen拡散支配と同等であったことから、微小な欠陥が存在していることがわかった。エタノール/水浸透気化試験を実施したところ、分離係数は0.69と疎水的なZIF-8の物性に反し、水が選択的に透過することがわかった。これはエタノールの吸着により、いわゆるGate-opening効果が発生し、分子径の小さな水の拡散が促進された結果、水選択的になったと推察した。

研究成果の概要(英文)：ZIF-8 membrane was prepared on the porous alumina support by the secondary growth method. The prepared membrane with a thickness of 1-2 μm showed the comparable selectivity with Knudsen diffusion in gas permeation tests. From the ethanol/water pervaporation tests, the membrane was slightly water selective. This result unexpected from the hydrophobic nature of ZIF-8 might be caused by high water diffusivity in ZIF-8 resulted by the 'gate-opening' effect.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学 化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：膜分離 浸透気化 Metal organic framework ZIF-8

1. 研究開始当初の背景

Porous Coordination Polymer (PCP) もしくは Metal Organic Framework (MOF) と呼ばれる多孔性配位高分子は、近年、ゼオライトや活性炭に匹敵する新しい多孔体として注目を浴びている。MOF は従来の無機多孔体と同等もしくはそれ以上の大きな比表面積および細孔容積を有している。さらに金属と有機配位子を自由に制御することにより、様々な機能を発現させることが可能である。その特性を利用して、水素貯蔵や二酸化炭素の吸着分離に関する研究が国内外において盛んに進められている。さらに、2000 年代半ばには、PCP を分離膜として利用した研究例が報告されたことは注目に値する。膜分離技術への応用では、現在のところ無機ガス分離や軽質炭化水素の分離などの例があるが、その報告例は限られている。

一方、従来の多孔質材料を用いた膜分離技術に注目してみると、無機多孔質材料であるゼオライトや多孔質炭素を用いた分子ふるいによる分離や、吸着能の差を利用した分離が長い間研究されてきた。特に近年の環境問題、エネルギー問題への関心の高まりから、バイオエタノールの精製を目的としたエタノール分離膜は盛んに研究されている分野の一つである。多孔質材料を用いたエタノール分離膜は、親疎水性を利用したゼオライト膜が代表的である。特にエタノールを選択的に透過する膜材料としては、疎水性ゼオライトである silicalite-1 を用いた例などが報告されているものの、実用化にはエタノール選択性や透過流速の向上が必要である。

2. 研究の目的

MOF がエタノール選択透過膜の膜材料となる可能性に着目し、報告されている多くの MOF の中でも ZIF-8 と呼ばれる物質に注目した。ZIF-8 は Zeolitic Imidazolate Frameworks と呼ばれる亜鉛とイミダゾール類から構成される MOF の 1 つである。また、ZIF-8 は、(1) 既に膜材料としての研究例があり、膜合成の指針があること、(2) 数ある MOF の中でも高い疎水性を有していること、(3) 水および各種溶媒に安定であることといった特徴があり、エタノール分離膜として高い性能を発現する可能性を有している。そこで、ZIF-8 膜の合成方法の確立および浸透気化法によるエタノール/水分離への適用可能性について検討することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) ZIF-8 膜の合成と膜性能評価

分離機能層である ZIF-8 層の薄膜化による透過速度の向上および機械的強度を担保するため、ZIF-8 膜は多孔質セラミックス支持体上へ製膜した。ZIF-8 膜の合成法は、種結晶を多孔質セラミックス支持体上へ担持させた後、粉末状結晶の合成と同様にソルボサーマル法を用いた。なお、種結晶担持には

種結晶の支持体への付着性を上げる目的でポリエチレンイミン (PEI) を加えたものを用いた。

合成した ZIF-8 膜の緻密性評価 (膜欠陥の有無の評価) には各種ガス透過試験を実施する。ZIF-8 の細孔径は 3.4 \AA と報告されている。そこで、分子径の異なる He, N_2 , Ar の透過速度を比較し、膜の緻密性を評価した。

エタノール/水分離試験は浸透気化法を用い、ZIF-8 膜の浸透気化性能の基礎データを得ることとした。

(2) 水溶媒法による膜合成

MOF は一般に有機溶媒下で合成されるが、環境負荷を考慮した場合、水溶媒による合成が望ましい。そこで、水溶媒下での製膜条件の検討と膜性能評価を実施した。製膜条件については、透過速度と緻密性の向上を目的に、種結晶担持方法および合成温度、合成時の昇温速度について検討した。

4. 研究成果

(1) ZIF-8 膜の合成と膜性能評価

ソルボサーマル法により得られた種結晶は図 1 に示すようにおよそ $50\text{--}100 \text{ nm}$ であった。この種結晶を用いてソルボサーマル合成により得た膜の SEM 像を図 2 に示す。膜の大部分は ZIF-8 結晶が成長し、緻密にインターグロースしていることが確認できた。一方で、結晶粒界に沿った形でクラックが発生している箇所も散見された。膜厚は $20\text{--}30 \text{ \mu m}$ であり厚膜であることがわかった。

膜の緻密性の一次評価として単ガス透過試験を実施したところ、表 1 に示すように、各種ガスの透過係数比は Knudsen 拡散支配と仮定した際の理論値よりも低い値を示しており、SEM 観察におけるクラックなどが欠損として膜性能を低下させていると思われる。また、各ガスの透過速度は膜厚を考慮しても小さな値となった。これは種結晶担持の際に用いた PEI が ZIF-8 と支持体界面に残存し、拡散抵抗として働いていることが予想される。

表 1 ZIF-8 膜のガス透過性能

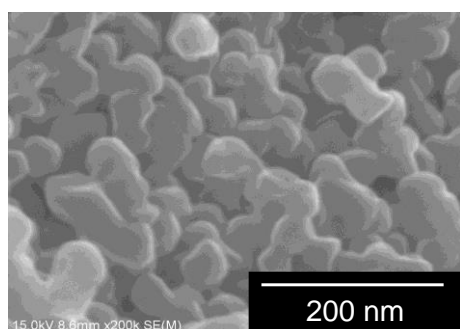
	透過度 [$\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$]	透過係数比
He	1.3×10^{-8}	
N_2	5.7×10^{-9}	2.24 (He/ N_2)
Ar	5.3×10^{-9}	2.39 (He/Ar)

本膜をエタノール/水 (50/50) 浸透気化実験に用いたところ、得られた ZIF-8 膜の透過流速およびエタノール/水分離係数はそれぞれ、 $0.71 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ および 0.47 であり、水を選択的に透過することがわかった。また、エタノール/水 (90/10) では、透過流速 $1.18 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 、分離係数 0.58 と前述と同様に水選択的であった。単成分蒸気吸着では、エタノールに比べ水の吸着量は小さく疎水的で

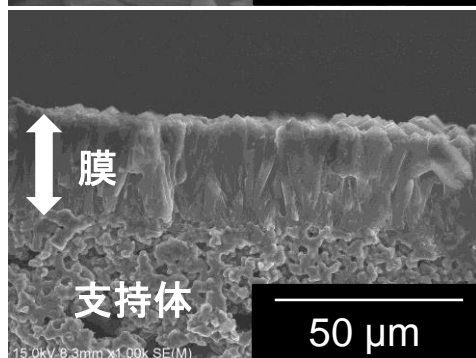
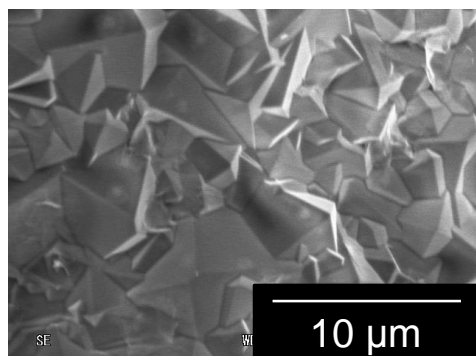
あることがわかっているが、本結果はそれと相反しており興味深い。ZIF-8 は分子が細孔内へ吸着することによって、有機配位子の 2-メチルイミダゾールが回転し、細孔径が変化する、いわゆる Gate-opening 効果が知られている。つまり、単成分蒸気吸着条件下と浸透気化実験下における有機配位子の安定化状態、具体的には細孔開口部に対するメチル基の位置は大きく異なっている可能性があり、浸透気化条件化では、分子径の小さな水の拡散が促進された結果、水選択的になったと推察した。

図 1 ZIF-8 種結晶の SEM 像

図 2 ソルボサーマル法により合成した ZIF-8 膜表面 (上) および断面 (下) SEM 像



(2) 水溶媒法による膜合成



次に水溶媒下での膜合成法について検討した。種結晶担持における PEI が透過抵抗となることを避けるため、PEI を用いない種結晶担持手法を検討した。スリップコーティングにより種結晶を過剰に担持後、洗浄工程を

加えることで、図 3 のように均一な種結晶担持が可能であった。その後、水熱合成法により製膜したところ、図 4 のように昇温速度によって膜の成長に大きな差が認められた。室温より合成温度まで昇温速度が 1°C/min と遅い場合、種結晶の成長はほとんど観察されず、得られた ZIF-8 膜は結晶が疎な状態であり、多くのピンホールを含んでいた。昇温速度を 5°C/min としたところ、一部大きく成長した結晶も観察されたが、全体的に結晶成長はそれほど進んでおらず、ピンホールの存在が確認できた。そこで、室温から昇温を行わず、合成開始から合成温度とした場合、膜表面の ZIF-8 結晶は均一に成長しており、インターグロースしている様子が見て取れた。また、この膜の膜厚は 1~2 μm であり、本手法により ZIF-8 膜の膜厚を大幅に低減できることがわかった。

ガス透過試験の結果より各ガスの透過係数比は Knudsen 拡散時の透過係数比を超えており、僅かではあるものの緻密性の向上が認められた。また、透過流速については大幅な向上が認められた。これは種結晶担持の際に PEI を用いなかったこと、および膜厚の大幅な低減が影響していると思われる。次にエタノール/水 (50/50) での浸透気化実験によりエタノール/水分離性能を評価した。分離係数は 0.69 であり、上述の膜と同様に僅かに水選択的であった。しかしながら、透過流速は 55 kg m⁻² h⁻¹ と極めて大きな値であった。そこで、試験後の膜を SEM により観察したところ、膜に多くのクラックが発生していたことから、浸透気化試験中に膜の破壊が起きたと予想される。

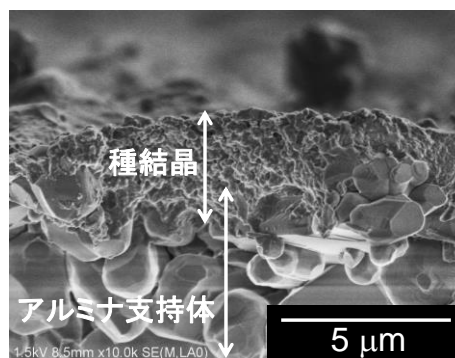
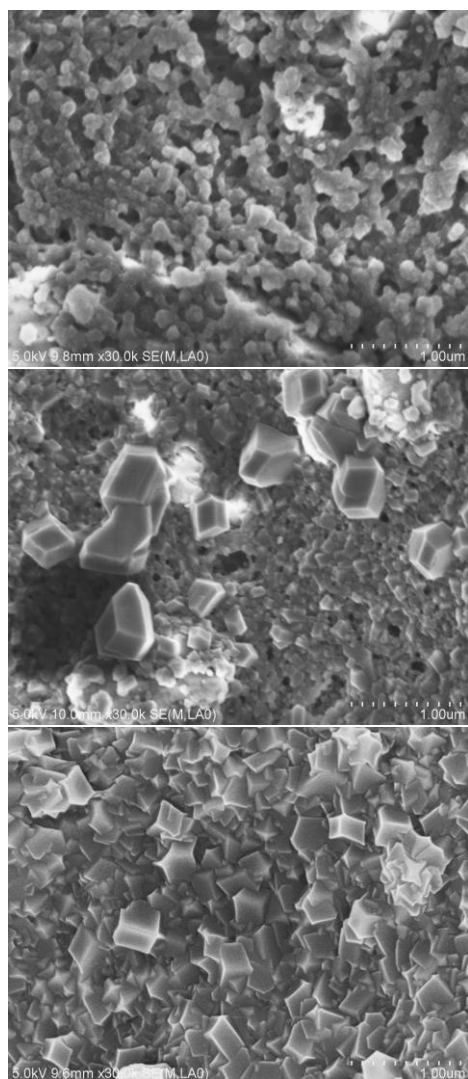


図 3 種結晶担持後の支持体断面 SEM 像

表 1 ZIF-8 膜のガス透過性能

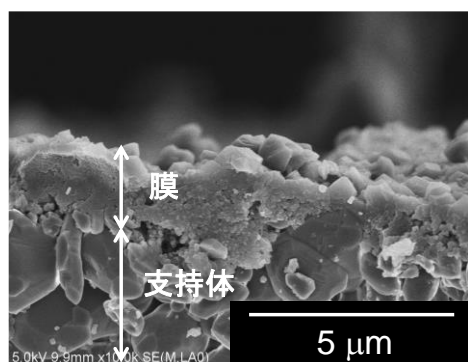
	透過度 [mol s ⁻¹ m ⁻² Pa ⁻¹]	透過係数比
He	3.6×10 ⁻⁶	
N ₂	1.3×10 ⁻⁶	2.7 (He/N ₂)
Ar	1.1×10 ⁻⁶	3.3 (He/Ar)

図 4 水溶媒により合成した ZIF-8 膜 昇温速



度：1°C/min (上), 5°C/min (中), 合成温度にて開始 (下)

図 5 ZIF-8 膜断面 SEM 像 水溶媒, 合成温度



にて開始

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 3 件)

- ① ‘多孔性配位高分子 UiO-66 膜の作製’ 幸村詩織, 宮本学ら, 化学工学会第 45 秋季大会, 岡山大学, 2013 年 9 月 17 日
- ② ‘Seed-free, aqueous synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 films’ S. Tanaka, M. Miyamoto *et al.*, 6th International Zeolite Membrane Meeting, Jeju, 2013 年 6 月 17 日
- ③ ‘Preparation and gas permeation properties of metal organic framework UiO-66 membrane’ M. Miyamoto *et al.*, 6th International Zeolite Membrane Meeting, Jeju, 2013 年 6 月 17 日

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮本 学 (Miyamoto Manabu)

岐阜大学・工学部・助教

研究者番号：60538180