

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：34416

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25790019

研究課題名(和文)ゼオライト様イミダゾレート構造体の薄膜化と高度分離システムへの応用

研究課題名(英文)Development of zeolitic imidazolate framework membranes for advanced membrane separation

研究代表者

田中 俊輔 (Tanaka, Shunsuke)

関西大学・環境都市工学部・准教授

研究者番号：20454598

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、イミダゾール基を有するシリル化剤で表面修飾した多孔質基材上にZIF-8の不均一核生成と優先的な結晶成長を誘導することを試みた。また、使用する金属塩種が膜構造ならびに気体分離特性に及ぼす影響を調べた。酢酸亜鉛を用いることにより、酢酸イオンが2-メチルイミダゾールと配位競合し、ZIF-8の錯形成・結晶成長を制御できることを実証した。従来法では必須であった種結晶の塗布工程を省略したZIF-8の製膜手法を確立した。本製膜手法は水溶媒を用いた室温合成であることを特長とし、従来法に比べて製膜工程における環境負荷低減が期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, high-quality ZIF-8 membranes were successfully grown on the surface-modified porous supports by aqueous synthesis without the use of seed crystals. The advantage of using zinc acetate is that the acetate anions can inhibit not only the formation of zinc hydroxide byproducts but also the homogeneous nucleation. The competitive interaction between the coordination of constructing framework and zinc-acetate interaction by carboxylate functionality of acetate anions is essential to control heterogeneous nucleation and membrane growth. These ZIF-8 membranes show excellent gas permeation properties, strongly indicating a well-intergrown polycrystalline layer with enhanced microstructure. The seeding-free aqueous synthesis as proposed in this work can provide an improvement of membrane preparation reliability and a decrease in environmental load, providing potential for improving a scalable and commercializable process configuration for membrane preparation.

研究分野：化学工学

キーワード：ゼオライト様イミダゾレート構造体 膜分離 ガス分離 不均一核生成 配位競合

1. 研究開始当初の背景

金属イオンと有機架橋配位子を混合し、錯形成・重合を行うことによって、結晶性の金属錯体集積物が合成されている。このような材料群を金属有機骨格体 (Metal-Organic Framework: MOF) と呼んでいる。MOF は自己組織化型の多孔性材料として注目されており、活性炭やゼオライトを凌駕する極めて高い空孔率、設計性の高い規則構造、ゲスト分子に適合する構造柔軟性などの特徴を有している。その発展材料として、ゼオライト様トポロジーを有するイミダゾレート骨格体 (Zeolitic Imidazolate Framework; ZIF) は、イミダゾール類と Zn からなり有機親和性を調整できる材料として期待される。また、ゼオライトの骨格は熱運動 / 伸張性が低いものに対して、ZIF はゼオライトに類似した規則構造を持ちながら、“やわらかい” 結晶であることが特徴的である。柔軟性に起因した特異な気体吸着挙動が数多く報告され、新たな分離や貯蔵材料としての実用化が期待されている。特に、CH₄、H₂、CO₂ を効率的かつ選択的に吸着する ZIF が合成され、欧米ではコンソーシアムを結成し、研究開発を精力的に進めている。しかし、ZIF の吸着挙動に関する研究は数多く報告されているものの、薄膜化による膜分離プロセスへの応用展開は遅れており、分離膜化に関する研究は極めて少なかった。

2. 研究の目的

地球温暖化問題や資源枯渇問題が顕在化する中、環境と経済を両立し、持続可能な社会を構築していくためには、資源・エネルギー・環境の制約を克服する技術の開発が急務である。省エネルギー的分離技術は、環境的・生物学的視点、産業分野におけるエネルギー・コスト削減の観点から、ますます重要度を増している。膜分離法はプロセスがシンプルで、クリーンな方法である上、所要エネルギーも少ない分離法であり、分子ふるいや選択吸着の効果を有するゼオライト、シリカ、カーボンなどを部材とした分離膜が研究されている。ゼオライト膜は水熱合成法などにより作製されるが、これまでナノレベルで精密に膜構造 (結晶粒界、膜厚) が制御された分離膜の報告は極めて少ない。

本研究課題では、高い構造柔軟性を有する ZIF 結晶をナノレベルで精密に薄膜化する基盤技術を開発し、新規な高度分離膜を創製することを目的とした。

3. 研究の方法

多孔性金属錯体 ZIF-8 は、亜鉛イオンと 2-メチルイミダゾールの配位結合を利用して合成される錯体結晶であり、均一な細孔構造と構造柔軟性に由来する特異な分子認識能を有することから、膜分離部材としての利用が期待されている。ZIF-8 の分離膜化は、先行のゼオライト膜合成を模倣した

secondary growth 法と多孔質基材の表面に結晶を析出させる in situ 法に大別される。これまでに数多くの ZIF-8 分離膜が報告されている一方で、高い分離性能を示す分離膜の報告は数が少ない。その原因として、多孔質基材と ZIF-8 の接着性の問題、粒界細孔の問題が指摘されている。

本研究では、in situ 法を用いて簡便に ZIF-8 膜を調製した。多孔質基材と ZIF-8 の接着性を改善するため、イミダゾール基をもつシリル化剤を用いて多孔質基材の表面改質を行った (Fig. 1)。さらに、粒界細孔の少ない緻密膜を調製するために、製膜溶液に用いる金属源や組成比が膜構造に与える影響を評価し、膜構造が気体透過性に及ぼす影響について考察した。

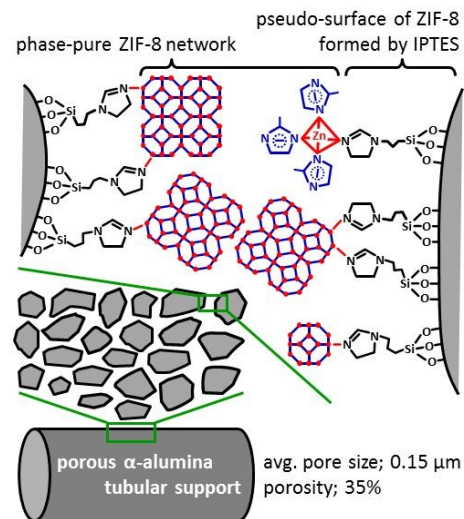


Fig. 1 Schematic illustration of the aqueous synthesis of α -alumina-supported polycrystalline ZIF-8 membranes: (1) a pseudo-surface of ZIF-8 is formed on the submicron pore surface of α -alumina support using IPTES. (2) The imidazoline end groups induce preferential heterogeneous nucleation and crystal growth on the support surface, leading to the continuous well-intergrown ZIF-8 membranes.

(1) 表面修飾支持体の調製

3-(2-イミダゾリン-1-イル)プロピルトリエトキシシラン (IPTES) を含む HCl 水溶液に、 α -アルミナ多孔質支持体 (平均細孔径 150 nm) を浸漬させ、マイクロ波照射のもと 60 °C で 10 分間加熱したのち、脱イオン水を用いて支持体表面を洗浄した。

(2) ZIF-8 分離膜の調製

亜鉛源として硝酸亜鉛 ($Zn(NO_3)_2$) および酢酸亜鉛 ($Zn(CH_3COO)_2$) を使用した。亜鉛源が溶解した水溶液を 2-メチルイミダゾール (Hmim) が溶解した水溶液に混合し、1 分攪拌した。この製膜溶液の混合比は Zn : Hmim : H₂O = 1 : X : 2228 とした (X = 30 ~ 60)。IPTES 修飾支持体を 24 時間、室温で攪拌しながら製膜溶液に浸漬させることによって ZIF-8 分離膜を得た。その後、メタノールにて洗浄、乾燥したのち、気体透過特性を

評価した。

4. 研究成果

(1) 亜鉛塩種による影響

亜鉛源の種類に関わらず、アルミナ支持体表面に ZIF-8 層が形成されることを確認した (Fig. 2)。Zn(NO₃)₂ を用いて調製した膜では、支持体上に結晶微粒子が堆積しており、結晶粒界が明確な粒子膜構造を示した。一方、Zn(CH₃COO)₂ を用いて調製した膜では、明確な粒界を持たずに結晶同士が連結しながらインターグロースしている様子が観察された。

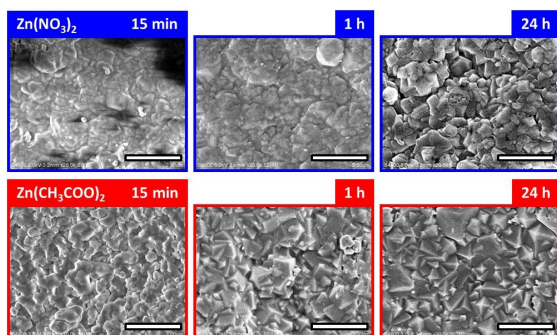


Fig. 2 Top-view FESEM images of ZIF-8 membranes prepared at the Hmim/Zn molar ratio of 40 (scale bar: 2 μm).

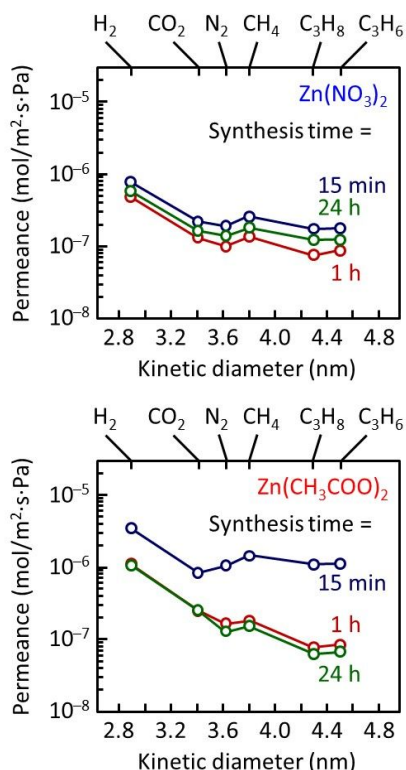


Fig. 3 Single-component gas permeations in relation to the kinetic diameters of the gases. ZIF-8 membranes were prepared at the Hmim/Zn molar ratio of 40.

Zn(NO₃)₂ を用いた場合、選択性は合成時間に依存せず一定であり、Knudsen 拡散モデル

に基づく選択性を示した。これは気体分子が粒界細孔を透過していることを示唆している (Fig. 3)。一方で、Zn(CH₃COO)₂ を用いた場合、合成時間が長くなるほど選択性が高くなる傾向を示した。配位競合する酢酸イオンを有する Zn(CH₃COO)₂ を用いることにより、反応初期の核生成を抑制し、結晶成長を促進させることができた。

(2) 組成比による影響

Zn(CH₃COO)₂ を用いて製膜溶液の組成比 Hmim/Zn を変化させ、ZIF-8 の生成速度への影響を評価した。Hmim 濃度が低くなるほど反応溶液の白濁速度が低下する傾向を示した。この反応溶液を用いて製膜した ZIF-8 膜について、単成分ガス透過試験を行った結果、反応速度の遅い成長溶液を用いるほど、選択性が向上する結果が得られた。

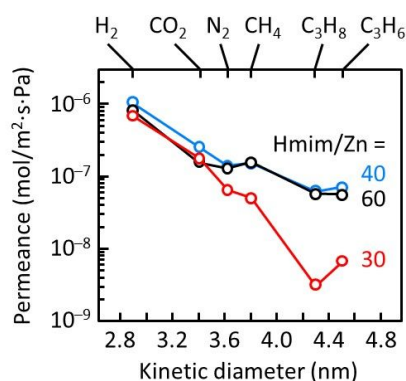


Fig. 4 Single-component gas permeations in relation to the kinetic diameters of the gases. ZIF-8 membranes were prepared using Zn(CH₃COO)₂.

SEM-EDX 分析から、Hmim/Zn = 30, 40, 60 で調製した ZIF-8 膜の膜厚は約 2 μm であることがわかった。膜厚が同程度であるにも関わらず、製膜溶液の組成によって気体透過特性が異なる結果が得られた (Fig. 4)。Hmim 濃度を低くすることにより、製膜母液側における核発生が抑制され、基板上での不均一核生成と膜成長を促進させることがかのであることを実証した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

Shunsuke Tanaka, Tomoko Shimada, Kosuke Fujita, Yoshikazu Miyake, Koji Kida, Katsunori Yogo, Joeri F. M. Denayer, Miki Sugita, Takahiko Takewaki, Seeding-free aqueous synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 membranes: How to trigger preferential heterogeneous nucleation and membrane growth in aqueous rapid reaction solution, 査読有, *Journal of Membrane Science*, **472**, 2014, 29–38. DOI:10.1016/j.memsci.2014.08.038

Shunsuke Tanaka, Koji Kida, Takehiro Ota,

Yoshikazu Miyake, Mechanochemical dry conversion of zinc oxide to zeolitic imidazolate framework, 査読有, *Chemical Communications*, **49**, 2013, 7884-7886.
DOI:10.1039/C3CC43028F

Koji Kida, Kosuke Fujita, Tomoko Shimada, Shunsuke Tanaka, Yoshikazu Miyake, Layer-by-layer aqueous rapid synthesis of ZIF-8 films on a reactive surface, 査読有, *Dalton Transactions*, **52**, 2013, 8304-8308.
DOI:10.1039/C3DT51135A

〔学会発表〕(計 22 件)

Aya Yasuyoshi, Tatsuichiro Nishiyama, Takuya Nagaoka, Yoshikazu Miyake, Koji Kida, Chie Abe, Yasuhisa Hasegawa, Joeri F. M. Denayer, Shunsuke Tanaka, Hierarchical zeolitic imidazolate framework-8 prepared by mechanochemical method, 10th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST14), 2014 年 11 月 1 日, 奈良県新公会堂 (奈良県・奈良市)

Kosuke Fujita, Yoshikazu Miyake, Koji Kida, Gino V. Baron, Joeri F. M. Denayer, Shunsuke Tanaka, Study on crystallization of zeolitic imidazolate framework-8 in aqueous medium, 10th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST14), 2014 年 11 月 1 日, 奈良県新公会堂 (奈良県・奈良市)

Tomoko Shimada, Kosuke Fujita, Yoshikazu Miyake, Koji Kida, Katsunori Yogo, Miki Sugita, Takahiko Takewaki, Joeri F. M. Denayer, Shunsuke Tanaka, Aqueous synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 membranes on reactive surface, 10th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST14), 2014 年 10 月 31 日, 奈良県新公会堂 (奈良県・奈良市)

西山 達一郎, 田中 俊輔, 三宅 義和, 非多孔性酸化亜鉛を多孔質結晶に変える技術!, 第 3 回化学工学会関西支部技術シーズフォーラム, 2014 年 10 月 22 日, 大阪科学技術センター (大阪府・大阪市)

Tomoko Shimada, Koji Kida, Shunsuke Tanaka, Yoshikazu Miyake, Seed-free, aqueous synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 membranes, 6th Conference of the Federation of European Zeolite Associations (FEZA), 2014 年 9 月 10 日, Leipzig, Germany

Kosuke Fujita, Shunsuke Tanaka, Yoshikazu Miyake, Exposed crystal face controlled synthesis of zeolitic imidazolate framework-8, 6th Conference of the Federation of European Zeolite Associations (FEZA), 2014 年 9 月 10 日,

Leipzig, Germany

Aya Yasuyoshi, Koji Kida, Takuya Nagaoka, Tatsuichiro Nishiyama, Ryo Konishi, Shunsuke Tanaka, Yoshikazu Miyake, Adsorption properties of polycrystalline zeolitic imidazolate frameworks, 6th Conference of the Federation of European Zeolite Associations (FEZA), 2014 年 9 月 10 日, Leipzig, Germany

Shunsuke Tanaka, Koji Kida, Takuya Nagaoka, Yoshikazu Miyake, Mechanochemical synthesis of polycrystalline zeolitic imidazolate frameworks, 6th Conference of the Federation of European Zeolite Associations (FEZA), 2014 年 9 月 9 日, Leipzig, Germany

Shunsuke Tanaka, Koji Kida, Takuya Nagaoka, Takehiro Ota, Yoshikazu Miyake, Mechanochemical synthesis of metal-organic framework ZIF-8, The 11th International Symposium on the "Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts", 2014 年 7 月 7 日, Louvain-la-Neuve, Belgium

来田 康司, 田中 俊輔, 三宅 義和, ZIF-8 の低環境負荷型製造プロセスの開発, 化学工学会第 79 年会, 2014 年 3 月 19 日, 岐阜大学 (岐阜県・岐阜市)

嶋田 智子, 田中 俊輔, 三宅 義和, ZIF-8 膜の合成と気体透過特性, 化学工学会第 79 年会, 2014 年 3 月 19 日, 岐阜大学 (岐阜県・岐阜市)

Koji Kida, Takuya Nagaoka, Tatsuichiro Nishiyama, Shunsuke Tanaka, Yoshikazu Miyake, Mechanochemical synthesis of ZIF-8 polycrystal as adsorbent for propane and propylene separation, The 26th International Symposium on Chemical Engineering (ISChE 2013), 2013 年 12 月 7 日, Busan, Korea

田中 俊輔, 来田 康司, 長岡 卓哉, 三宅 義和, メカノケミカル法を利用したゼオライト型錯体結晶の調製, 第 29 回ゼオライト研究発表会, 2013 年 11 月 28 日, 東北大学片平さくらホール (宮城県・仙台市)

長岡 卓弥, 来田 康司, 田中 俊輔, 三宅 義和, 多結晶型ゼオライト様イミダゾレート構造体の吸着特性, 第 27 回日本吸着学会研究発表会, 2013 年 11 月 22 日, 千葉大学 (千葉県・千葉市)

田中 俊輔, 来田 康司, 長岡 卓弥, 太田 文博, 三宅 義和, メカノケミカル法を利用したゼオライト型錯体結晶の合成, 第 27 回日本吸着学会研究発表会, 2013 年 11 月 21 日, 千葉大学 (千葉県・千葉市)

Tomoko Shimada, Koji Kida, Shunsuke Tanaka, Yoshikazu Miyake, Seed-free, aqueous synthesis of metal-organic framework ZIF-8 membranes, Chemeca 2013, 2013 年 9 月 30 日, Australia, Brisbane

嶋田 智子, 来田 康司, 田中 俊輔, 三宅 義和, 表面修飾を利用した ZIF-8 膜の調製と気体分離特性, 化学工学会第 45 回秋季大会, 2013 年 9 月 17 日, 岡山大学 (岡山県・岡山市)

来田 康司, 長岡 卓弥, 太田 文博, 田中 俊輔, 三宅 義和, 酸化亜鉛を出発原料として用いる ZIF-8 の乾式合成, 化学工学会第 45 回秋季大会, 2013 年 9 月 17 日, 岡山大学 (岡山県・岡山市)

藤田 浩輔, 来田 康司, 田中 俊輔, 三宅 義和, 酢酸亜鉛を用いたゼオライト型イミダゾレート構造体の合成, 化学工学会第 45 回秋季大会, 2013 年 9 月 17 日, 岡山大学 (岡山県・岡山市)

田中 俊輔, 来田 康司, 長岡 卓弥, 太田 文博, 三宅 義和, 酸化亜鉛からミクロ孔性ゼオライト様イミダゾレート構造体への結晶転換, 化学工学会第 45 回秋季大会, 2013 年 9 月 16 日, 岡山大学 (岡山県・岡山市)

① Shunsuke Tanaka, Koji Kida, Tomoko Shimada, Kosuke Fujita, Manabu Miyamoto, Yoshikazu Miyake, Seed-free, aqueous synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 films, 6th International Zeolite Membrane Meeting, 2013 年 6 月 17 日, Jeju island, Korea

② Shunsuke Tanaka, Koji Kida, Kosuke Fujita, Muneyuki Okita, Yoshikazu Miyake, Room-temperature synthesis of highly crystalline ZIF-8, 8th International Mesoporous Materials Symposium, 2013 年 5 月 21 日, 淡路夢舞台国際会議場 (兵庫県・淡路市)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.cheng.kansai-u.ac.jp/Bunri/>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

田中 俊輔 (TANAKA Shunsuke)

関西大学・環境都市工学部・准教授

研究者番号 : 20454598