

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 25 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820385

研究課題名(和文) 金属・有機構造体を用いた機能性分離膜の開発

研究課題名(英文) Development of metal-organic framework-based separation membranes

研究代表者

原 伸生 (Nobuo, Hara)

独立行政法人産業技術総合研究所・化学プロセス研究部門・主任研究員

研究者番号：70613545

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)：新規な多孔性物質として注目される金属有機構造体(MOF)は、規則的な多孔構造を利用して分離膜への応用が期待される。本研究においては、新規に提案した液相対向拡散法を用いてMOF膜の開発を行った。MOFの一種であるZIF-8について、多孔質 アルミナ中空管を用いた膜の作製を行った結果、緻密な分離層を有するZIF-8膜の作製に成功した。ZIF-8膜は、分子径の違いに基づいて分離する分子ふるい効果を示し、特にプロピレンとプロパンは単成分気体透過度において高い選択性が得られた。液相対向拡散法による作製条件の検討による構造制御と、得られた膜の選択透過特性の解析を行った。

研究成果の概要(英文)：Metal-organic frameworks (MOFs) have attracted tremendous attentions as new materials for separation membranes. In this study, we developed uniquely micro-structured MOF-based molecular sieve membranes by a counter-diffusion method using porous  $\gamma$ -alumina hollow substrate. We successively applied the counter-diffusion method for the preparation of zeolitic imidazolate frameworks-8 (ZIF-8) based membranes. Permeation properties were studied using the single-component gas permeation properties, and ideal propylene/propane separation factor of up to 135 was achieved. We clarified the contribution of diffusive separation for propylene/propane with ZIF-8 membranes based on the characterization of diffusion and solution properties from the membrane permeation measurements. The preparation, structural characteristics, and gas permeation properties of the ZIF-8 membranes prepared by the counter-diffusion method are thoroughly studied.

研究分野：膜分離工学

キーワード：気体分離膜 金属有機構造体 対向拡散法 多孔質物質 選択透過 MOF

### 1. 研究開始当初の背景

膜分離プロセスは、省エネルギーな分離プロセスであることから各種の気体・液体分離用途に向けて研究・開発が進められている。本研究では、新規な多孔性の分離膜素材として金属・有機構造体 (MOF: Metal Organic Framework) に注目した。MOF は、多核金属イオンの周囲に複数の有機分子が配位した骨格構造を持つ多孔性物質である。MOF の骨格構造は種々の金属イオンと有機配位子の組み合わせにより構成され、その多くは 2nm 以下の大きさの細孔構造を持つ。MOF の特長としては、i) 数百種類に及ぶ骨格構造の種類の高さ、ii) 2nm 以下の規則的な多孔構造、iii) 高比表面積による高い吸着性が挙げられ、これらの特長を利用して分離プロセスへの適用が進められている。しかし、MOF の規則的な多孔構造による透過特性を得るためには、MOF 分離層に残存する結晶粒界の欠陥を低減することが必要であり、欠陥を低減した新規な MOF 膜の作製法の開発と膜構造および膜透過特性の評価が課題である。

### 2. 研究の目的

本研究では、金属有機構造体膜 (MOF 膜) の作製において、MOF 分離層の結晶粒界を低減する方法として対向拡散法が有効であるとの着想に基づいて、研究を開始した。MOF は金属イオンと有機配位子の二種類が原料であることから、液相において対向拡散法を適用することが可能である。対向拡散法を用いることで、残存する微少な欠陥においても原料溶液が進入して結晶が形成され、欠陥が全て低減したところで MOF の形成反応が停止する。これにより、得られる MOF 層の結晶粒界を低減できると期待される。この方針に基づいて、MOF の一種であるゼオライト様イミダゾレート構造体 (ZIF-8) について、液相對向拡散法により欠陥を低減した欠陥低減 MOF 膜の作製を行った。MOF 層の厚みと形成位置を SEM-EDX 測定による構造解析と、分子径の異なる各種の気体透過性の測定による膜透過特性の評価を目的とした。

さらに液相對向拡散法による欠陥低減 MOF 膜の開発において、作製条件の検討による膜構造および膜透過特性の制御を目的とした。液相對向拡散法による MOF 膜の作製において、溶液の濃度・濃度比・温度・溶媒組成を変えて作製を行い、作製した MOF 膜の構造および気体透過特性の評価を行った。MOF 膜の作製に関する新たな知見を得ることを目的として研究を行った。

### 3. 研究の方法

#### (1) 対向拡散法による ZIF-8 膜の作製

多孔質基材 (多孔質  $\alpha$  アルミナ中空管、外径約 3mm) の一端を封止し、内部を硝酸亜鉛六水和物のメタノール溶液 (0.4M) で満たした後に、2-メチルイミダゾールのメタノール

溶液 (0.8M) に開口端直下まで浸漬し、50 の恒温槽内に静置して ZIF-8 膜の形成反応を行った。得られた ZIF-8 膜は、メタノールで洗浄した後に重量変化、X 線回折、SEM-EDX による解析を行った。単成分の気体透過特性は、差圧法に基づく高真空タイムラグ測定を用いて測定を行い、各種測定気体 (ヘリウム、水素、二酸化炭素、酸素、窒素、メタン、プロピレン、プロパン) を用いて差圧 0.1MPa および温度 25-90 における解析を行った。  
(2) ZIF-8 膜の作製における溶液濃度および溶液組成比の影響の検討

多孔質基材 (多孔質  $\alpha$  アルミナ中空管、外径約 3mm) の一端を封止し、内部を異なる濃度の硝酸亜鉛六水和物のメタノール溶液 (0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8M) でそれぞれ満たして封止した。封止した多孔質基材を、2-メチルイミダゾールのメタノール溶液に浸漬し (2-メチルイミダゾール/Zn<sup>2+</sup>=4 とする溶液濃度を使用) 50 の恒温槽内において 72 時間静置して ZIF-8 膜を形成した。得られた ZIF-8 膜はメタノール洗浄を行い、重量変化、X 線回折、SEM-EDX の解析を行った。プロピレンとプロパンの単成分および混合成分の気体透過特性の解析を行った。

(3) ZIF-8 膜の作製における溶液組成の影響の検討

多孔質基材 (多孔質  $\alpha$  アルミナ中空管、外径約 3mm) の内部を硝酸亜鉛六水和物の水溶液 (0.4M) で満たして封止した。続いて 2-メチルイミダゾールの 1-オクタノール溶液 (0.8M) に浸漬し、50 の恒温槽内において ZIF-8 膜を形成した。1-オクタノール溶液中における反応時間を 1 時間 (M1)、72 時間 (M2) とした。対照実験として、M1 をさらにメタノール溶液に浸漬した膜 (M3)、対照実験としてメタノール溶液のみで作製した膜 (M4) を、それぞれ作製した。作製後にメタノール洗浄を行い、重量変化測定と X 線回折および SEM-EDX による構造解析を行い、プロピレンとプロパンの単成分の気体透過特性の解析を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 対向拡散法による ZIF-8 膜の作製

対向拡散法を用いて ZIF-8 膜の作製を行った結果、72 時間の反応後に多孔質  $\alpha$  アルミナ中空管基材の外表面直下に ZIF-8 層を作製することに成功した。X 線回折測定から ZIF-8 の結晶の形成が確認され、断面の SEM-EDX 測定から ZIF-8 の分離層は多孔質基材の外表面直下に厚み約 80 $\mu$ m で存在することが明らかになった。気体透過度の解析において、気体分子径による選択性が無いと仮定した水素透過度を基準としたヌッセン透過度と比較して解析を行ったところ、ZIF-8 膜は単成分の気体透過特性の測定において酸素より大きな分子径の気体分子に対して分子ふるい効果を示した (図 1)。プロピレン/プロパンの理想分離係数は 59 が得られた。プロピ

レンとプロパンの透過性・拡散性・溶解性の解析を行った結果、ZIF-8 膜におけるプロピレン/プロパン分離は、主に拡散性の違いに基づくことを明らかにした。

(2) ZIF-8 膜の作製における溶液濃度および溶液組成比の影響の検討

対向拡散法による ZIF-8 膜の作製において、異なる溶液濃度において合成を行った結果、溶液濃度が高いほど ZIF-8 の形成量が高く、XRD 強度比が高くなった。液相対向拡散法による ZIF-8 膜作製時に溶液濃度と溶液濃度比の制御を行い、ZIF-8 層の形成のメカニズムを明らかにした。これに基づいて、ZIF-8 層厚みを 80 $\mu\text{m}$  から最小 5 $\mu\text{m}$  まで低減した。単成分の気体透過性の解析では、 $\text{Zn}^{2+}$ 濃度 2.4M において、プロピレン透過度  $1.4 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、理想分離係数 31 を得て、プロピレン透過度の約 2 倍の向上を達成した。 $\text{Zn}^{2+}$ 濃度 0.6M 以下においては理想分離係数 30 以上となり、最大 135 が得られたが、プロピレン透過度は  $\text{Zn}^{2+}$ 濃度が高い条件において大幅に低下した。

(3) ZIF-8 膜の作製における溶液組成の影響の検討

反応時間 1 時間 (M1) においては明確な ZIF-8 層が形成されなかった。反応時間 72 時間 (M2) においては、多孔質基材の外表面直下に厚さ約 30 $\mu\text{m}$  の ZIF-8 層が形成され、プロピレン透過度  $2.5 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、理想分離係数 43 を得た。メタノール中において反応を継続した M3 においては、厚さ約 20 $\mu\text{m}$  の ZIF-8 層が形成され、プロピレン透過度  $1.5 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、理想分離係数 20 を得た。M2 と比較した理想分離係数の向上は、水と混和するメタノールを用いた追加反応により、分離層の欠陥が低減したためと考えられる。M4 においては明確な ZIF-8 層が形成されなかった。硝酸亜鉛水溶液と 2-メチルイミダゾールの 1-オクタノール溶液を用いて ZIF-8 膜の作製を行った。気体透過特性は、プロピレンとプロパンの単成分透過特性の測定を行った。この結果、二液の界面において形成される ZIF-8 の結晶層には結晶間の欠陥が多く残存し、十分な分離係数は得られなかった。二液の界面の相溶性の影響を比較するために、1-オクタノール溶液による反応に引き続いて、水溶液とメタノール溶液による反応を行ったところ、分離係数の上昇が見られた。この結果から、二液の界面の相溶性が気体分離特性に影響を与えることを明らかにした。

以上の検討を通して、本研究においては液相対向拡散法による MOF 膜の作製を ZIF-8 膜に応用して、膜構造と膜透過特性の解明を行った。ZIF-8 の細孔径はプロピレンとプロパンの分子径の中間に相当し、分子径の違いにもとづいてプロピレンとプロパンを分離することができる。本研究においては、多孔質  $\alpha$  アルミナ中空管を用いて液相対向拡散法を用いて ZIF-8 膜の作製を行い、緻密な分離

層を有する ZIF-8 膜の作製に成功した。さらに、対向拡散法による膜作製において、反応物質の相互の拡散速度と分離相の形成速度の双方が大きく影響する。溶液が相溶性であれば両溶液の混合と溶質の相互拡散の速度は速いが、溶液が非相溶であればこの速度は低下し、膜構造に影響を及ぼすことを明らかにした。

この他には、液相対向拡散法による ZIF-8 膜の作製における反応温度の影響を解明し、高温の反応において分離層の結晶構造が緻密化する可能性を明らかにした。また、プロピレンとプロパンについて、単成分の気体透過特性に加えて混合成分による測定を行い、プロピレンとプロパンの混合気体についても本研究で作製した ZIF-8 膜が高い分離特性を有することを明らかにした。

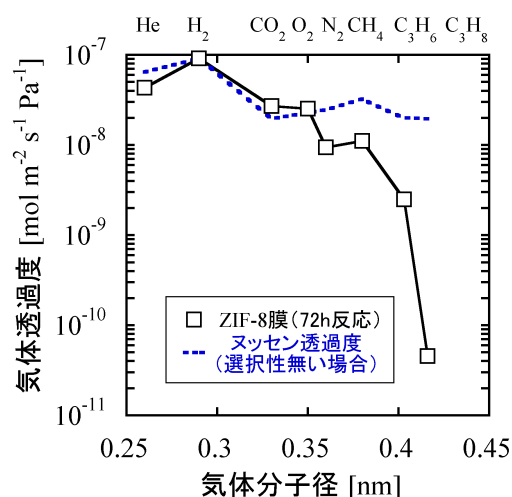


図 1. 差圧 0.1MPa、25 °C における ZIF-8 膜 (72h 反応) の単成分気体透過性 (分子径として、ヘリウム、水素、二酸化炭素、酸素、窒素、メタン、プロピレン、プロパンは Kinetic diameter を、プロピレン、プロパンは van der Waals diameter を使用)

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 5 件)

原伸生、吉宗美紀、根岸秀之、原谷賢治、原重樹、山口猛央、Effect of temperature on the synthesis of ZIF-8 membranes for propylene/propane separation、JOURNAL OF THE JAPAN PETROLEUM INSTITUTE、査読有、58、2015、掲載頁未定

原伸生、吉宗美紀、根岸秀之、原谷賢治、原重樹、山口猛央、ZIF-8 membranes prepared at miscible and immiscible liquid-liquid interface、MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS、査読有、206、2015、75-80

原伸生、吉宗美紀、根岸秀之、原谷賢治、原重樹、山口猛央、Thickness Reduction of the Zeolitic Imidazolate Framework-8

membrane by Controlling the Reaction Rate during the Membrane Preparation、JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN、査読有、47、2014、770-776  
原伸生、吉宗美紀、根岸秀之、原谷賢治、原重樹、山口猛央、Diffusive separation of propylene/propane with ZIF-8 membranes、Journal of Membrane Science、査読有、450、2014、215-223  
原伸生、吉宗美紀、根岸秀之、原谷賢治、原重樹、山口猛央、Metal-organic framework membranes with layered structure prepared within the porous support、RSC Advances、査読有、3、2013、14233-14236

〔学会発表〕(計 18 件)

原伸生、吉宗美紀、根岸秀之、原谷賢治、原重樹、山口猛央、不混和の溶液界面を用いた ZIF-8 膜の作製、化学工学会第 80 年会、2015 年 03 月 20 日、芝浦工業大学(東京)

原伸生、吉宗美紀、根岸秀之、原谷賢治、原重樹、山口猛央、プロピレン/プロパン分離用の ZIF-8 膜の開発、物質・デバイス領域共同研究拠点シンポジウム、2015 年 03 月 09 日、東京工業大学(横浜)

原伸生、吉宗美紀、根岸秀之、原谷賢治、原重樹、山口猛央、金属有機構造体膜によるプロピレン/プロパン分離、環境・エネルギーシンポジウムシリーズ、2015 年 02 月 12 日、つくば国際会議場(つくば)

原伸生、吉宗美紀、根岸秀之、原谷賢治、原重樹、山口猛央、ZIF-8 Based Separation Membrane、International Symposium on Advanced Materials for Energy & Environment-2014、2014 年 11 月 04 日、東京工業大学(横浜)

原伸生、吉宗美紀、根岸秀之、原谷賢治、原重樹、山口猛央、ZIF-8 膜のプロピレン/プロパン混合ガス分離特性、化学工学会第 46 回秋季大会、2014 年 09 月 19 日、九州大学(福岡)

原伸生、吉宗美紀、根岸秀之、原谷賢治、原重樹、山口猛央、MOF-based Molecular Sieve Membranes Prepared by Counter-Diffusion Method、ICOM2014、2014 年 07 月 20 日、Suzhou(China)

原伸生、吉宗美紀、根岸秀之、原谷賢治、原重樹、山口猛央、ZIF-8 membranes for diffusive separation of propylene/propane、13th International Conference on Inorganic Membrane、2014 年 07 月 06 日、Brisbane(Australia)

原伸生、吉宗美紀、根岸秀之、原谷賢治、原重樹、山口猛央、金属有機構造体膜によるプロピレン/プロパン分離、第 3 回 JACI/GSC シンポジウム、2014 年 05 月 23 日、東京国際フォーラム(東京)

原伸生、吉宗美紀、根岸秀之、原谷賢治、原重樹、山口猛央、対向拡散法による ZIF-8 膜の作製と薄層化、日本膜学会第 36 年会、2014 年 05 月 12 日、早稲田大学(東京)

原伸生、吉宗美紀、根岸秀之、原谷賢治、原重樹、山口猛央、金属有機構造体を用いた機能性分離膜の研究、物質・デバイス領域共同研究拠点第四回活動報告会、2014 年 04 月 25 日、ホテルメトロポリタン仙台(仙台)

原伸生、吉宗美紀、根岸秀之、原谷賢治、原重樹、山口猛央、ZIF-8 膜の薄層化によるプロピレン透過度の向上、化学工学会第 79 年会、2014 年 03 月 18 日、岐阜大学(岐阜)

原伸生、吉宗美紀、根岸秀之、原谷賢治、原重樹、山口猛央、金属有機構造体膜を用いたプロピレン/プロパン分離、環境・エネルギーシンポジウムシリーズ、2014 年 02 月 14 日、つくば国際会議場(つくば)

原伸生、吉宗美紀、根岸秀之、原谷賢治、原重樹、山口猛央、金属有機構造体を用いたプロピレン/プロパン分離膜の開発、物質・デバイス領域共同研究拠点シンポジウム、2013 年 12 月 10 日、東京工業大学(横浜)

原伸生、吉宗美紀、根岸秀之、原谷賢治、原重樹、山口猛央、Diffusive Separation of Propylene/Propane With ZIF-8 Membranes、2013 AIChE Annual Meeting、2013 年 11 月 03 日、サンフランシスコ(アメリカ)

原伸生、吉宗美紀、根岸秀之、原谷賢治、原重樹、山口猛央、ZIF-8 膜の作製とプロピレン/プロパン透過特性、化学工学会第 45 回秋季大会、2013 年 09 月 16 日、岡山大学(岡山)

原伸生、吉宗美紀、根岸秀之、原谷賢治、原重樹、山口猛央、Cu-BTC Membrane with Layer Structure within the Porous  $\alpha$ -Alumina Substrate、8th Conference of the Aseanian Membrane Society、2013 年 07 月 16 日、西安(中国)

原伸生、吉宗美紀、根岸秀之、原谷賢治、原重樹、山口猛央、Cu-BTC membrane with layer structure prepared within the porous  $\alpha$ -alumina support、第 8 回メソ構造物質国際シンポジウム IMMS 2013、2013 年 05 月 20 日、淡路夢舞台国際会議場(兵庫)

原伸生、吉宗美紀、根岸秀之、原谷賢治、原重樹、山口猛央、金属有機構造体を用いた分離膜への挑戦、機能性材料を応用したデバイス・システム開発の最前線、2013 年 04 月 23 日、産業技術総合研究所(つくば)

〔図書〕(計 3 件)

原伸生、物質・デバイス領域共同研究拠点

本部、平成 26 年度物資・デバイス領域共同研究拠点成果報告書、2015

原伸生、S&T 出版株式会社、エネルギー・化学プロセスにおける膜分離技術、2014、105-113

原伸生、物質・デバイス領域共同研究拠点本部、平成 25 年度物資・デバイス領域共同研究拠点成果報告書、2014

〔その他〕

[https://unit.aist.go.jp/cpt/036\\_cpt-msp.html](https://unit.aist.go.jp/cpt/036_cpt-msp.html)

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

原 伸生 ( HARA, Nobuo )

国立研究開発法人産業技術総合研究所

化学プロセス研究部門 主任研究員

研究者番号：70613545