

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 23 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03448

研究課題名（和文）分離膜の性能設計に向けた多孔質材料の物性評価法開発

研究課題名（英文）Development of property evaluation method of porous materials for performance design of separation membranes

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・材料・化学領域・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） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：多孔質材料を用いた分離膜開発の高効率化を目指して、金属有機構造体（Metal-Organic Framework：MOF）に着目して研究を行った。MOF粒子の形態制御として、界面活性剤を使用しZIF-7-IIIとZIF-Lの粒子形態制御を行った。新規膜作製方法の開発として、ZIF-LおよびZIF-8を用いた膜作製を行い、膜構造および膜透過特性を評価した。ZIF-8膜について、ZIF-8の物性を元に推算したマイクロ孔を透過する分子ふるい流と、実際の膜透過において不可避な結晶間隙のクヌーセン流と粘性流について、それぞれの寄与を定量的に解析した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、多孔質材料を用いた分離膜開発の高効率化を目指して、金属有機構造体（Metal-Organic Framework：MOF）に着目して行った。MOF粒子の形態制御においては、マイクロエマルジョンを使用したZIF-7-IIIの合成に成功し、界面活性剤の疎水鎖長が粒子形態に影響を及ぼすとの知見を得た。新規膜作製方法の開発においては、酸化亜鉛層を反応の基点とする新規な膜形成法を提案した。ZIF-8膜について、ZIF-8の物性と膜透過特性の関係を定量的に解析し、多孔質材料を用いた分離膜の実用化へ向けて新たな知見を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：We conducted a study about the efficient development of porous separation membranes, especially focusing on metal-organic framework (MOF)-based membranes. The morphology of ZIF-7-III and ZIF-L were modified using various surfactants. ZIF-L and ZIF-8 based membranes were developed, and the membrane structure and permeation properties were analyzed. As for ZIF-8 membrane, the ratio of microporous flow, Knudsen flow, and viscous flow on the total permeance were quantitatively analyzed based on the particle properties of ZIF-8.

研究分野：膜工学

キーワード：分離膜 気体分離 多孔質材料 金属有機構造体 MOF ZIF-8 ZIF-7-III ZIF-L

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

省エネルギーな分離方法として注目される膜分離プロセスにおいて、近年ではマイクロ孔(直径 2nm 以下)を持つ多孔質材料を用いた多孔質膜の開発が進められている。中でも、結晶性の多孔質材料であるゼオライトや金属有機構造体(Metal-Organic Framework: MOF)は、規則的な細孔構造に由来する固有の吸着特性とサイズ選択性を示し、膜材料として注目を集める。

分離膜の材料の候補となる多孔質材料の種類は多く、特に MOF は 1000 種類を超える構造多様性がある。分離プロセスを用途に応じて効率的に開発するには、最適な吸着性とサイズ選択性を示す多孔質材料を選定して、最適な膜構造を形成することが望まれる。しかし実際には、個々の多孔質材料について膜形成と膜透過測定を行い、性能向上へ向けてこれを繰り返すという、試行錯誤が行われている。多孔質膜の効率的な開発に向けて、材料物性に基じた多孔質材料の選定と膜形成の方法の開発、さらに膜性能設計の手法の確立が必要とされる。

このような背景の中で、我々は MOF を用いた分離膜の作製と膜性能の向上を進めてきた。特に、MOF の一種である Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) を用いて対向拡散法による膜作製を行い、分離層の欠陥を低減することによって高いプロピレン/プロパン透過率比が得られることを報告した。また、膜作製時の条件を変えて分離層の厚さの異なる分離膜の作製を行い、透過率および透過率比の制御を行った。さらに、ZIF-8 膜におけるプロピレン/プロパンの選択透過機構が主に拡散性の違いによることを、膜透過解析から明らかにした。多孔質膜、特に MOF を用いた分離膜の開発をさらに進めるにあたり、MOF 粒子の形態制御、MOF 膜の新規膜作製方法の開発、MOF の物性と膜透過特性の関係解明を進める必要があった。

### 2. 研究の目的

本研究では、MOF の物性と膜透過特性を結びつけることを目的として、MOF 粒子の形態制御、MOF 膜の作製と構造および膜透過特性の評価、MOF の物性と膜透過特性の関係解明に取り組んだ。以下に具体的な研究内容を記載する。

#### (1) MOF 粒子の形態制御

MOF の中でも特に、結晶構造が平板状である ZIF-7-III と ZIF-L に着目して粒子形態制御を行う。ZIF-7-III は亜鉛イオンとベンゾイミダゾールから形成される MOF であり、マイクロエマルジョンを利用した粒子合成方法を新たに開発して合成を行う。ZIF-L は亜鉛イオンと 2-メチルイミダゾールから形成される MOF であり、各種の界面活性剤を添加した合成を行う。

#### (2) MOF 膜の作製と構造および膜透過特性の評価

ZIF-L および ZIF-8 を用いた膜作製を行い、膜構造および膜透過特性の評価を行う。ZIF-L は多孔質  $\alpha$  アルミナ中空基材を用いる膜作製と、高分子との複合化による膜作製の二通りを行う。ZIF-8 は亜鉛イオンと 2-メチルイミダゾールからなる MOF であり、多孔質  $\alpha$  アルミナ中空基材の表面に 2 次成長法を用いた膜作製を行う。

#### (3) MOF の物性と膜透過特性の関係解明

ZIF-8 膜について、ZIF-8 の物性を元に分子ふるい流の推算を行う。実験から得られた膜透過特性には、分子ふるい流の他に結晶間隙に由来するクヌーセン流と粘性流が含まれるので、これらの寄与の割合を定量的に評価する。

### 3. 研究の方法

#### (1) MOF 粒子の合成と粒子形態制御

ZIF-7-III の合成は、水/セチルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB)/ヘキサノール/ヘプタンからなるマイクロエマルジョンに、反応物として硝酸亜鉛六水和物、ギ酸ナトリウム、ベンゾイミダゾールを含む反応溶液を調整し、50 において静置して反応を行った。CTAB (C16) の他にも、疎水鎖の長さが異なる、C12、C14、C18 の 3 種類の界面活性剤を用いて合成を行った。ZIF-L の合成は、反応物として硝酸亜鉛 6 水和物と 2-メチルイミダゾールを含む水溶液を調整し、カチオン性の界面活性剤として CTAB を、アニオン性の界面活性剤として SDS と SDBS、ノニオン性の界面活性剤として Tween20、40、80 をそれぞれ添加して、30 において攪拌して合成を行った。得られた粒子について、X 線回折(XRD)による結晶構造解析、走査電子顕微鏡(SEM)による粒子径の解析を行った。さらに ZIF-7-III については、動的光散乱法(DLS)によるマイクロエマルジョンの液滴サイズの測定と、ゼータ共焦点レーザー顕微鏡(CLSM)による粒子のアスペクト比の解析を行った。

#### (2) MOF 膜の作製と構造および膜透過特性の評価

多孔質  $\alpha$  アルミナ中空基材を用いる ZIF-L 膜の作製は、対向拡散法を用いて、中空基材の内部に硝酸亜鉛水溶液を封入してシリコン栓で封止し、2-メチルイミダゾール水溶液に浸漬して、30 において合成を行った。高分子を用いた ZIF-L 膜の作製は、ZIF-L 粒子をイソプロパノール

中に分散した懸濁液を調整し、ポリエーテルスルホン製の多孔質の平膜を通して懸濁液を吸引濾過し、表面に形成された ZIF-L の堆積層にポリビニルアルコール水溶液を塗布・乾燥して形成した。ZIF-8 膜の作製は、多孔質  $\alpha$  アルミナ中空基材を硝酸亜鉛水溶液に浸漬し加熱処理を行い、酸化亜鉛の層を形成し、硝酸亜鉛と 2-メチルイミダゾールの混合水溶液に浸漬して二次成長により ZIF-8 層を形成した。得られた膜について、XRD による結晶構造解析、SEM による膜構造解析、膜透過特性の解析を行った。

### (3) MOF の物性と膜透過特性の関係説明

ZIF-8 膜の透過モデルとして、プロピレンとプロパンの各透過が、分子ふるい流、クヌーセン流、粘性流の各透過機構の並列和であると仮定した。分子ふるい流は、ZIF-8 の物性を元に Maxwell-Stefan 式から推算される。単成分のプロピレンとプロパンの供給圧力依存性の測定値に対して、最小二乗法を用いて透過モデルのフィッティングを行い、全透過率の中で各透過機構が占める寄与の割合を定量的に評価した。

## 4. 研究成果

### (1) MOF 粒子の合成と粒子形態制御

ZIF-7-III の合成において、マイクロエマルションの組成を変えて合成を行ったところ、粒子径が 10-20  $\mu\text{m}$  の平板状の ZIF-7-III 粒子が得られた (図 1)。マイクロエマルションの液滴サイズは 10nm 以下であるため、得られた ZIF-7-III 粒子は液滴サイズよりはるかに大きい。ZIF-7-III 粒子は疎水性であるため、マイクロエマルション内部で核発生した ZIF-7-III 粒子が連続相のヘプタン中に移動して、連続相においてマイクロエマルションから反応物の供給を受けて結晶成長が進んだものと考えられる。疎水鎖長が異なる界面活性剤を用いて合成を行った結果、疎水鎖長が C12 から C18 に増加すると、粒子径が 7  $\mu\text{m}$  から 26  $\mu\text{m}$  へ、アスペクト比が 4.9 から 11 に増大した。ZIF-7-III の (001) 面はベンゼン環が存在するため疎水性であり、疎水鎖長が長い界面活性剤ほど吸着しやすい。界面活性剤が吸着すると、(001) 面の結晶成長が抑制されて、アスペクト比の大きな粒子が生成したと考えられる。

ZIF-L の合成において、界面活性剤を添加しない場合には粒子径約 16  $\mu\text{m}$  の粒子が得られた (図 2)。界面活性剤を添加した場合には、いずれの界面活性剤においても濃度が高くなると粒子径が減少した。アニオン性界面活性剤の SDS と SDBS については、SDBS の方が小さい粒子が得られた。ノニオン性界面活性剤については、TWEEN80 を用いた場合に最も粒子径が減少した。疎水性部位を有する界面活性剤を添加した場合に粒子径が減少したので、界面活性剤の吸着特性が ZIF-8 の粒子成長に影響したものと考えられる。

### (2) MOF 膜の作製と構造および膜透過特性の評価

多孔質  $\alpha$  アルミナ中空基材を用いる ZIF-L 膜の作製において、中空基材の内表面には ZIF-L の結晶層が形成され、中空基材の外表面には ZIF-8 の結晶層が形成された (図 3)。これは、2-メチルイミダゾールと亜鉛イオンの比が内表面と外表面において異なり、内表面では比が小さく、外表面では比が大きいためである。作製した膜の気体透過率を測定したところ、各気体の透過率が水素基準のクヌーセン透過率と一致し、分子ふるい性を示さなかった (測定気体として、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_3\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$  を使用)。ZIF-L と ZIF-8 の双方とも、0.3-0.4 nm のマイクロ孔を有するが、作製した膜はこのマイクロ孔による分子ふるい性を示さず、結晶間隙をクヌーセン拡散によって透過すると考えられる。

高分子との複合化による ZIF-L 膜の作製においては、長径約 10  $\mu\text{m}$  の木の葉型の ZIF-L 粒子の合成を行い、これをポリエーテルスルホン製の多孔質の平膜上に積層して膜作製を行った (図 4)。 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$  を用いて気体透過特性の測定を行ったところ、特に  $\text{CO}_2$  の透過率が水素基準のクヌーセン透過率より高くなった。形成した膜は、ZIF-L の結晶層間の規則的なマイクロ孔に  $\text{CO}_2$  が吸着して吸着選択性が向上したものと考えられる。

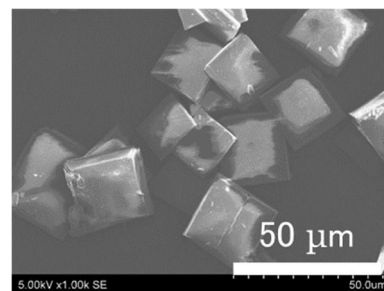


図 1. ZIF-7-III の SEM 像

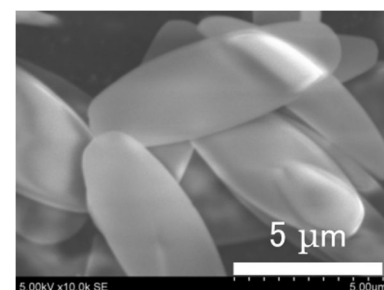


図 2. ZIF-L の SEM 像 (界面活性剤添加無し)

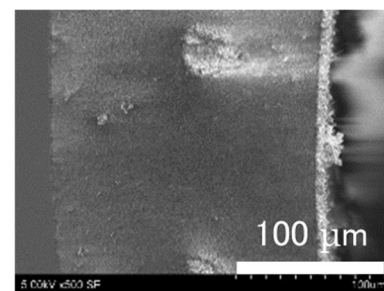


図 3. 多孔質  $\alpha$  アルミナ中空基材を用いて作製した ZIF-L 膜の断面 SEM 像

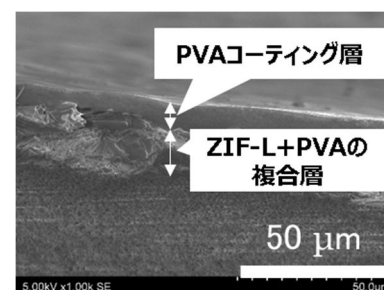


図 4. 高分子との複合化による ZIF-L 膜の断面 SEM 像

ZIF-8 膜の作製においては、多孔質  $\alpha$  アルミナ中空基材の外表面において、酸化亜鉛層が形成され、その後の二次成長反応において ZIF-8 層が形成されたことを、SEM 解析および X 線回折測定により確認した (図 5)。膜透過特性においては、酸化亜鉛層を形成する際に硝酸亜鉛 0.1 M を使用した場合に、プロピレン/プロパン選択性が最大となり、この膜作製条件において形成された ZIF-8 層の厚さは、約  $1.3 \mu\text{m}$  であった。プロピレンとプロパンの等モルの混合ガス分離試験においては、プロピレン透過率  $1.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 、選択性 25 が得られた。さらに透過特性の解析を進めたところ、圧力依存性の測定結果から混合成分と単成分で同等の透過特性を示し、分子ふるいが支配的な膜透過機構であることが分かった。プロピレン分圧を変えた膜透過特性の測定を行ったところ、プロピレン分率によらずにプロピレン透過率はほぼ一定であり、プロピレン分率が高くなると選択性がやや低下することが分かった。温度依存性測定からは、プロピレンの分離層への吸着特性を反映して、低温においてプロピレン透過率が高く、選択性が高くなる結果を得た。さらに、測定時のみ測定気体を供給して継続して測定を行った結果、本研究で作製した ZIF-8 膜のプロピレン透過率と選択性は、最長 20 日までほぼ変化は無かった。

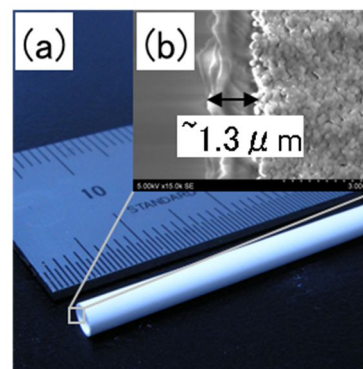


図 5. ZIF-8 膜の外観と断面 SEM 像

### (3) MOF の物性と膜透過特性の関係説明

ZIF-8 膜の膜透過特性の解析において、供給圧力の上昇に伴い、ZIF-8 膜のプロパン透過が上昇して選択性が低下した。そこで、選択性低下の原因と考えられるクヌーセン流と粘性流が透過に与える影響を定量的に見積もった。プロピレンとプロパンの各透過が、分子ふるい流、クヌーセン流、粘性流の並列和であると仮定した (図 6)。分子ふるい流は、ZIF-8 の物性から予測される。この解析の結果、プロピレンの透過において、分子ふるい流は供給圧力 0.1 MPa において 99 %、粘性流が 1 %、Knudsen 流が <1 % であった。供給圧力が上昇すると、分子ふるい流が低下し、粘性流が最大 14 % へ増加した。プロパンの透過においては、分子ふるい流は供給圧力 0.1 MPa において 68 %、粘性流が 32 %、Knudsen 流が <1 % であった。供給圧力が上昇すると、分子ふるい流が低下し、粘性流が最大 90 % へ増加した。また、有効な分離層厚みは  $0.85 \mu\text{m}$  と見積もられ、断面の SEM 解析から得られた結晶層の厚さ  $1.3 \mu\text{m}$  に対して約 2/3 の値であった。実際に膜透過において有効な分離層厚みが、推算できたと考えられる。供給圧力 0.7 MPa における透過率比は、実験値では 7.5 であるが、粘性流およびクヌーセン流が無く分子ふるい流のみと仮定すると約 55 が得られる推算である。すなわち、プロピレン/プロパン選択性の低下の原因は、主に粘性流によるものであり、膜性能向上へ向けて、粘性流をもたらず欠陥を無くすることが必要であることが改めて示唆された。以上より、膜材料である ZIF-8 の物性を元に、マイクロ孔を透過する理想的な分子ふるい流と、実際の膜透過において unavoidable 結晶間隙のクヌーセン流と粘性流について、それぞれの影響を定量的に解析した。

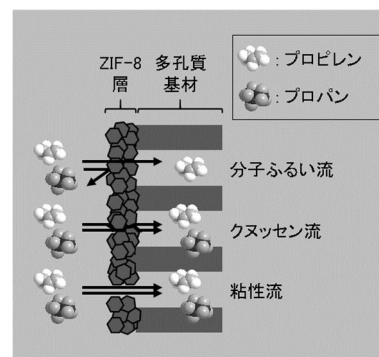


図 6. ZIF-8 膜におけるプロピレンおよびプロパンの透過模式図

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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<br>原伸生、長谷川泰久、田中秀樹、吉宗美紀、山木雄大、根岸秀之  | 4. 巻<br>-       |
| 2. 論文標題<br>Development of ZIF-8 membranes for propylene/propane separation by direct growth on a ZnO-modified support without activation | 5. 発行年<br>2020年 |
| 3. 雑誌名<br>JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN   | 6. 最初と最後の頁<br>- |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>なし  | 査読の有無<br>有      |
| オープンアクセス<br>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<br>-       |

|  |                             |
|--|-----------------------------|
| 1. 著者名<br>立脇鈴菜、山木雄大、吉宗美紀、根岸秀之、井村知弘、酒井秀樹、原伸生  | 4. 巻<br>603                 |
| 2. 論文標題<br>Control of ZIF-7-III aspect ratio using water-in-oil microemulsion  | 5. 発行年<br>2020年             |
| 3. 雑誌名<br>Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects   | 6. 最初と最後の頁<br>125157-125163 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br><a href="https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125157">https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125157</a> | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>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<br>-                   |

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件）

|                                   |
|-----------------------------------|
| 1. 発表者名<br>原伸生                    |
| 2. 発表標題<br>金属有機構造体（MOF）を用いた分離膜の開発 |
| 3. 学会等名<br>細孔径計測ワークショップ           |
| 4. 発表年<br>2019年                   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>原伸生  |
| 2. 発表標題<br>Synthesis of metal-organic frameworks and application for gas separation membranes |
| 3. 学会等名<br>界面化学研究部門シンポジウム   |
| 4. 発表年<br>2019年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>鷹尾千尋、山木雄大、吉宗美紀、根岸秀之、岡田昌樹、原伸生  |
| 2. 発表標題<br>Development of mixed matrix membrane using two-dimensional zeolitic imidazolate framework (ZIF-L) |
| 3. 学会等名<br>APCChE2019 (国際学会)   |
| 4. 発表年<br>2019年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>立脇鈴菜、山木雄大、吉宗美紀、根岸秀之、井村知弘、酒井秀樹、原伸生                                |
| 2. 発表標題<br>Control of ZIF-7- particle size using water-in-oil microemulsion |
| 3. 学会等名<br>APCChE2019 (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2019年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>原 伸生、山木雄大、吉宗美紀、根岸秀之、原伸生  |
| 2. 発表標題<br>Effect of surfactants on the synthesis of two-dimensional zeolitic imidazolate framework (ZIF-L) |
| 3. 学会等名<br>APCChE2019 (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2019年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>立脇鈴菜、山木雄大、吉宗美紀、根岸秀之、井村知弘、酒井秀樹、原伸生 |
| 2. 発表標題<br>マイクロエマルションを用いたZIF-7-IIIの粒子径制御     |
| 3. 学会等名<br>2019年度材料技術研究協会討論会                 |
| 4. 発表年<br>2019年                              |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>鷹尾千尋、山木雄大、吉宗美紀、根岸秀之、日秋俊彦、岡田昌樹、原伸生                 |
| 2. 発表標題<br>Zeolitic imidazolate framework-Lを用いた分離膜の形成と気体透過特性 |
| 3. 学会等名<br>第52回日本大学生産工学部学術講演会                                |
| 4. 発表年<br>2019年  |

|                                     |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>原伸生                      |
| 2. 発表標題<br>金属有機構造体を用いた気体分離膜の作製と透過特性 |
| 3. 学会等名<br>分離技術会年会2018 (招待講演)       |
| 4. 発表年<br>2018年                     |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>原伸生、長谷川泰久、吉宗美紀、山木雄大、根岸秀之   |
| 2. 発表標題<br>Structure and Propylene/Propane Separation Properties of ZIF-8 Membranes |
| 3. 学会等名<br>ゴードン会議2018 (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2018年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>鷹尾千尋、日秋俊彦、岡田昌樹、原伸生          |
| 2. 発表標題<br>平板状の金属有機構造体を用いた混合マトリックス膜の開発 |
| 3. 学会等名<br>第51回日本大学生産工学部学術講演会          |
| 4. 発表年<br>2018年                        |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|           | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                           | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)                              | 備考 |
|-----------|---|--|----|
| 研究<br>分担者 | 田中 秀樹<br><br>(TANAKA Hideki)<br><br>(80376368)      | 信州大学・先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所・教授(特定<br>雇用)<br><br>(13601)  |    |
| 研究<br>分担者 | 長谷川 泰久<br><br>(HASEGAWA Yasuhisa)<br><br>(90392646) | 国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主<br>任研究員<br><br>(82626) |    |