

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 20 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820386

研究課題名(和文)非イオン性界面活性剤を用いた単分散ZIF-8の粒径制御と吸着分離への応用

研究課題名(英文)Preparation of mono-dispersed ZIF-8 nanocrystals and its application for adsorption separation

研究代表者

中坂 佑太(Nakasaka, Yuta)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30629548

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)：水溶液系において非イオン性界面活性剤を添加したZIF-8結晶の粒径制御を行った。非イオン性界面活性剤を添加し単分散なZIF-8ナノ結晶を合成した。ZIF-8の結晶径は非イオン性界面活性剤のHLB値が大きくなるに伴いZIF-8結晶径は小さくなることを明らかにした。さらにZIF-8合成温度によって粒径を制御可能であることを明らかにした。ZIF-8を用いた炭化水素およびアルコールの吸着特性の評価を行った。吸着分子サイズが小さいものほど高い吸着特性を示した。また、ヘキサンと1-ヘキセンのZIF-8結晶内拡散係数は不飽和結合の有無に依らずほぼ等しいことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：ZIF-8 synthesis in aqueous solution using non-ionic surfactant was carried out. Mono-dispersed ZIF-8 nanocrystal was successfully prepared by addition of non-ionic surfactant. Crystal size of ZIF-8 was decreased with increasing HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance) value of non-ionic surfactant. In addition, ZIF-8 crystal could be also controlled by synthesis temperature. ZIF-8 adsorption property of hydrocarbon and alcohols were evaluated. Hydrocarbon and alcohol with smaller molecular size showed higher adsorption property. Diffusivity of n-hexane and 1-hexene within ZIF-8 crystal were measured. The diffusivity of n-hexane and 1-hexene were close each other regardless of unsaturated bond existence in diffusion molecule.

研究分野：化学工学

キーワード：ZIF-8 非イオン性界面活性剤 吸着

1. 研究開始当初の背景

Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIF) は、金属イオンと有機リガンドが相互作用することで形成される金属有機構造体の一種である。ZIF を用いた分子の分離を行う場合、ZIF の細孔径と吸着分子の分子径が同程度であるため、見かけの吸着速度は拡散速度に支配される。また、拡散速度は、分子の拡散係数と拡散距離（粒子サイズ半径）の関係で表される。よって、拡散係数と粒子径が ZIF を用いる吸着分離プロセス開発の上で重要な要素となる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、吸着分離剤としての ZIF の化学工学的材料設計法の確立である。本研究の目的を達成するために、以下の研究内容を実施した。

(1) ZIF-8 結晶の合成と結晶サイズ制御

水溶液系を用いた ZIF-8 合成における非イオン性界面活性剤の添加効果と非イオン性界面活性剤の分子構造(親水基鎖長)が ZIF-8 合成における結晶径制御に及ぼす影響の検討を実施した。

(2) ZIF-8 を用いた炭化水素およびアルコールの吸着特性評価

合成した ZIF-8 を用いて炭化水素、アルコールの吸着特性評価および炭化水素種の吸着速度の検討を実施した。

(3) ZIF-8 膜合成とアルコール水溶液分離の一例として、ZIF-8 ナノ結晶積層膜の合成とアルコール水溶液の分離の検討を実施した。

3. 研究の方法

(1) ZIF-8 結晶の合成と結晶サイズ制御

ZIF-8 結晶は硝酸亜鉛六水和物と 2-メチルイミダゾールおよび非イオン性界面活性剤を含む水溶液を室温 ~ 80 で攪拌することで調製した。ZIF-8 を濾過回収後、洗浄、乾燥した。ZIF-8 の結晶性、形態観察、比表面積はそれぞれ X 線回折装置(XRD)、走査型電子顕微鏡(FE-SEM)、窒素吸着法により評価した。

(2) 炭化水素、アルコールの吸着特性評価

ZIF-8 の炭化水素、アルコールの吸着特性評価は蒸気吸着法により評価した。また、炭化水素種の吸着速度は、定容法により 80 ~ 120 で測定した。

(3) ZIF-8 膜の合成とアルコール水溶液の分離

アルミナフィルター上に ZIF-8 ナノ結晶を積層させた ZIF-8 ナノ結晶積層膜を合成し、パーペレーションによりアルコールおよび水の透過性能を評価した。

4. 研究成果

(1) ZIF-8 結晶の合成と結晶サイズ制御

ZIF-8 結晶は硝酸亜鉛六水和物と 2-メチルイミダゾール(Hmim)および非イオン性界面活性剤を含む水溶液を室温 ~ 80 で攪拌することで調製した。非イオン性界面活性剤には親水基鎖長の異なるポリオキシエチレン(n)オレイルエーテル(n=2, 7, 10, 15, 20, 50)を用いた。

図 1 に得られた ZIF-8 の窒素吸着等温線を示す。非イオン性の界面活性の有無および非イオン性界面活性剤の親水基鎖長の違いに依らず、ほぼ同等の窒素吸着等温線が得られた。また、窒素吸着測定結果から算出した BET 表面積はいずれの ZIF-8 においても約 $1700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ と既報の値に近い結果であることから結晶性の高い ZIF-8 が得られていると考えられる。

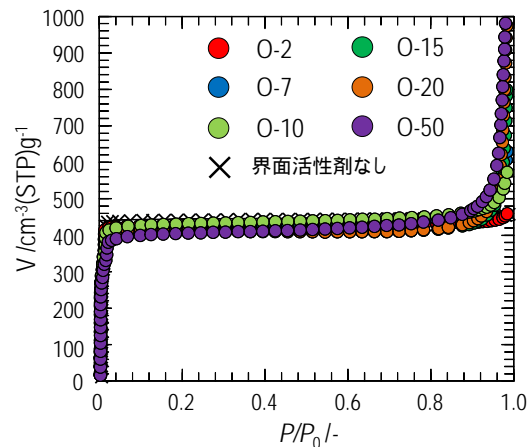


図 1 非イオン性界面活性剤を添加して合成した ZIF-8 の窒素吸着等温線（測定温度：77K）

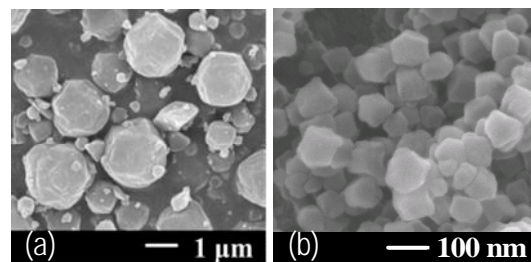


図 2 ZIF-8 の走査型電子顕微鏡画像((a): 界面活性剤なし, (b): ポリオキシエチレン(15)オレイルエーテル添加)

図 2 に非イオン性界面活性剤を添加して合成した ZIF-8 結晶(Hmim/Zn=40)の FE-SEM 像を示す。非イオン性界面活性剤を添加しない場合、ZIF-8 の結晶径は $0.2 \sim 2.2 \mu\text{m}$ と広範囲に分布した結晶が得られたのに対し、非イオン性界面活性剤(ポリオキシエチレン(15)オレイルエーテル)を添加して合成した場合、粒子径が約 80 nm の単分散な ZIF-8

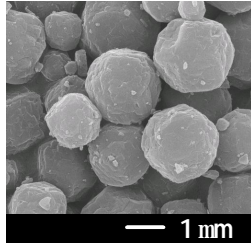


図 3 PEG を添加して合成した ZIF-8 の FE-SEM 像

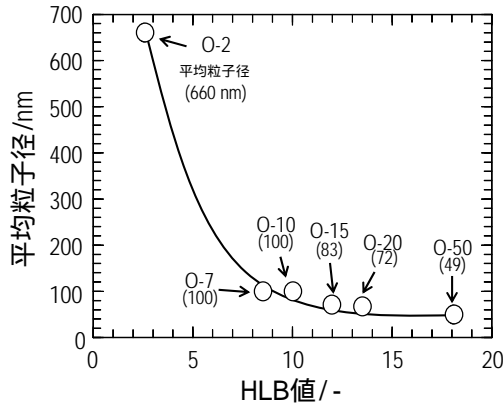


図 4 非イオン性界面活性剤の HLB 値と得られる ZIF-8 結晶の平均粒子径の関係

ナノ結晶が得られた。また、非イオン性界面活性剤濃度を変化させたところ、非イオン性界面活性剤濃度を高くすることで合成される ZIF-8 結晶径は小さくなった。界面活性剤を含む水溶液中ではミセルが形成される。そこで、ミセルの有無が ZIF-8 結晶径に及ぼす影響を検討するため、ポリエチレングリコール (PEG) を添加した ZIF-8 合成を行った。図 3 に PEG を添加して合成した ZIF-8 の FE-SEM 像を示す。PEG を添加して合成した ZIF-8 の結晶サイズは $0.3 \sim 2.2 \mu\text{m}$ であった。これは、界面活性剤を添加せずに合成した ZIF-8 結晶のサイズとほぼ同程度である。よって、ミセルの形成が ZIF-8 粒子径の微小化に影響があると考えられる。

次に、非イオン性界面活性剤であるポリオキシエチレン(n)オレイルエーテルの親水基鎖長(ポリオキシエチレン(n)オレイルエーテルの n の値)を変化させて ZIF-8 の合成を行った。非イオン性界面活性剤の親・疎水性は非イオン性界面活性剤の親水基と疎水基の分子構造に依存しており、HLB(Hydrophilic Lipophilic Balance)値を用いて評価できる。図 4 に ZIF-8 合成に用いた非イオン界面活性剤の HLB 値と得られた ZIF-8 結晶径の関係を示す。ZIF-8 の結晶径は HLB 値が大きくなる(非イオン性界面活性剤の親水性が高くなる)ことで、小さくなることが明らかになった。界面活性剤を含む水溶液中ではミセルが形成される。非イオン性界面活性剤の親水

基鎖長が長くなることで、水溶液中からミセル内部への Zn^{2+} の進入が阻害され、ミセル内部での $\text{Hmim}/\text{Zn}^{2+}$ 比が高くなり、ZIF-8 結晶径が小さくなったと考えられる。

非イオン性界面活性剤を添加した ZIF-8 合成における合成温度の影響を検討した。室温から 50、80 と合成温度を高くすることにより生成する ZIF-8 結晶径は大きくなり、室温で合成した ZIF-8 に比べ 80 で合成した ZIF-8 の結晶径は約 2 倍となった。高温で合成することで ZIF-8 の結晶成長が促進されたためと考えられる。

さらに、ZIF-8 と同じ結晶構造を有し、金属種が異なる ZIF-67 についても同様に非イオン性界面活性剤を添加した合成を実施した。ZIF-8 と同様に非イオン性界面活性剤を添加することで粒子径が小さくなることを確認した。

(2) 炭化水素、アルコールの吸着特性評価
ZIF-8 の炭化水素、アルコールの吸着特性は 25 の蒸気吸着測定法により評価した。図 5 にエタノール、ブタノール、アセトンおよび水の吸着等温線を示す。エタノール、ブタノールおよびベンゼンは吸着が確認された。ZIF-8 の細孔径はこれら分子よりも小さいが、これらの吸着は低相対圧から生じていることから細孔構造の変化が生じている可能性が示唆される。一方で水の吸着はほとんど生じなかった。これは ZIF-8 が疎水性であるためと考えられる。図 6 はヘキサンおよび 1-ヘキサンの 25 における蒸気吸着等温線を示す。直鎖のヘキサン、1-ヘキサンではパラフィン、オレフィンに依らずほぼ等しい吸着等温線を示した。これより直鎖炭化水素の二重結合の有無は吸着量に影響しないことが明らかになった。

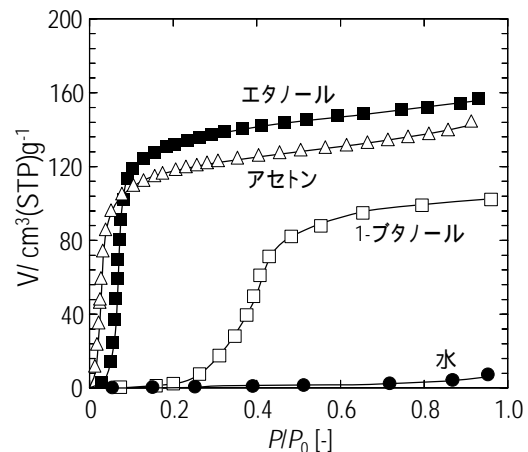


図 5 ZIF-8 を用いたエタノール、ブタノール、アセトン、水の蒸気吸着等温線(温度: 25)

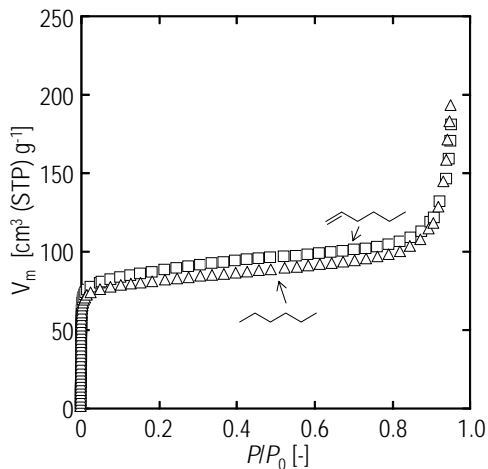


図 6 ZIF-8 を用いたヘキサン，1-ヘキセンの蒸気吸着等温線（温度：25）

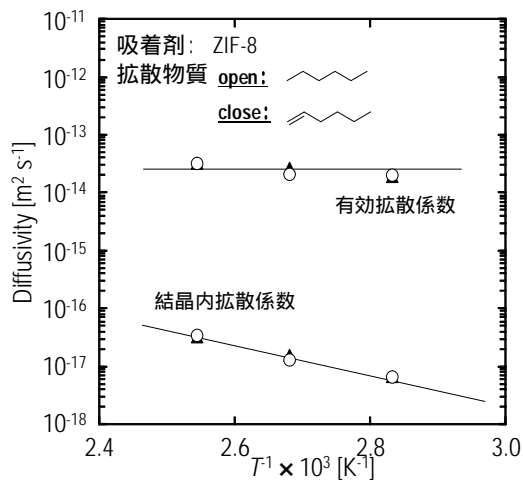


図 7 ヘキサンと1-ヘキセンの ZIF-8 結晶内拡散係数のアレニウスプロット

ZIF-8 結晶内におけるヘキサンおよび 1-ヘキセンの拡散係数測定を定容法により 80～120 の温度で実施した。80～120 における吸着等温線の傾きはヘキサン，1-ヘキセンとも同じであった。また，得られた結晶内拡散係数および有効拡散係数（吸着等温線の傾きから得られる分配係数と結晶内拡散係数の積で得られる）は，ほぼ同一の値であった（図 7）。よって，分子内の二重結合が吸着・拡散に与える化学的要因はほとんどないと考えられる。

（3）ZIF-8 膜の合成とアルコール水溶液の分離

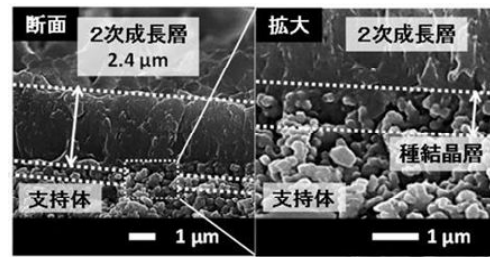
ZIF-8 は疎水性であり、アルコールと水の吸着量に大きな差があることから，ZIF-8 ナノ結晶積層膜を合成し，パーペレーションによるアルコールと水の分離を検討した。エタノール中に ZIF-8 のナノ結晶を分散させ，アルミナフィルター内部を吸引することでアルミナフィルター上に ZIF-8 ナノ結晶を積

層させた。さらに，ZIF-8 ナノ結晶を 2 次成長させることで ZIF-8 膜を得た。得られた膜は洗浄，乾燥後にアルコールおよび水の透過速度試験に用いた。

図 8 に ZIF-8 膜の断面および表面 FE-SEM 像を示す。断面 FE-SEM 像よりアルミナフィルター上に ZIF-8 ナノ結晶層と ZIF-8 のマクロ結晶から成る 2 次成長層が確認された。また，表面の FE-SEM 像から緻密な膜が合成されたことが示唆される。

パーペレーション法によりエタノール，ブタノールおよび水の透過速度を 30 で測定した。それぞれの透過速度は図 5 で示した蒸気吸着等温線の吸着量の序列と同様で，エタノールが最も透過速度が高く，次いでブタノール，水であった。エタノールと水の理論的な分離係数を透過速度より算出したところ 8.2 となった。高度分離実現のためにはより緻密な膜の合成が必要であると考えられる。

(a) 断面 FE-SEM 像



(b) 表面 FE-SEM 像

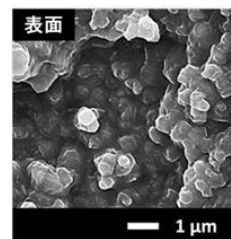


図 8 ZIF-8 ナノ結晶積層膜の FE-SEM 像 (a): 断面，(b): 表面

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 1 件)

長谷川実穂，Yaqi Zhang，中坂佑太，Canan Gücüyener，多湖輝興，Jorge Gascon，Freek Kapteijn，増田隆夫，“水溶液中における非イオン性界面活性剤を用いた ZIF-8 の合成と粒子径制御”，第 30 回ゼオライト研究発表会，平成 26 年 11 月 26 日～27 日，東京

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中坂 佑太 (NAKASAKA YUTA)

北海道大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：30629548