

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

日大生産工(院) ○鷹尾 千尋

日大生産工 日秋 俊彦

日大生産工 岡田 昌樹 産総研 原 伸生

1 まえがき

金属有機構造体(Metal Organic Frameworks: MOF)は、金属原子と有機配位子の配位結合によって形成される多孔性材料である。MOFはナノサイズの規則的な細孔構造を有することから、これを膜材料として利用した気体分離膜の開発が注目されている。気体分離膜の開発において、MOFは粉末状であるため自立膜を形成できないため、高分子や多孔質基材との複合化による膜作製が報告されてきた。中でも、高分子中にMOF粒子をフィラーとして分散させた混合マトリックス膜(Mixed Matrix Membrane: MMM)は、膜の大面积化が容易であることから注目されている。MMM膜では、ベースとなるポリマーと各種のフィラーとを複合化することにより、ポリマー単独の場合と比較して、目的成分の気体選択透過性が向上する。

MMMの性能に影響する要因の一つが、フィラーの形状である。粒子状と平板状のフィラーを比較すると、平板状のフィラーが積層した構造を形成すると非透過成分の透過経路が長くなり、気体選択透過性が高くなる(Fig.1)。平板状のフィラーとして様々な材料が報告されているが、MOFの中では特にZeolitic Imidazolate Framework-L (ZIF-L)が注目されている。ZIF-Lは、亜鉛イオンと2-メチルイミダゾールの配位結合によって形成される平板状のMOFであり、 3.4\AA の細孔径を有する(Fig.2)。既報において、ZIF-Lを用いたMMMの水素/窒素および水素/二酸化炭素の分離係数はそれぞれ7.7および15.2であり、ZIF-Lの導入による気体選択透過性の向上が報告されている²⁾。ZIF-Lを用いたMMMの開発においては、ZIF-Lのサイズおよび導入量が気体選択透過性に影響を与えると予想されるが、報告例はない。

本研究においては、ZIF-Lを用いたMMMの更なる性能向上を目的として、ZIF-Lのサイズおよび導入量が気体透過選択性に与える影響を明らかにする。具体的には、ZIF-Lのサイズ

および導入量を変化させたMMMを作製して、膜構造および気体選択透過性の評価を行う。今回の発表では、ZIF-LおよびZIF-Lを用いたMMMの作製と解析について報告する。

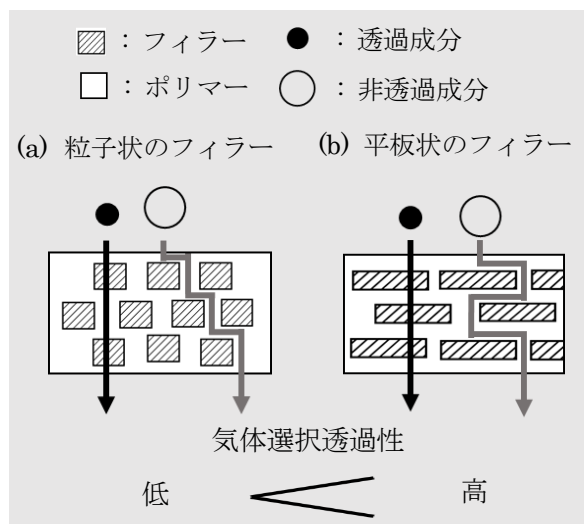


Fig.1 フィラーの形状と混合マトリックス膜の気体選択透過性

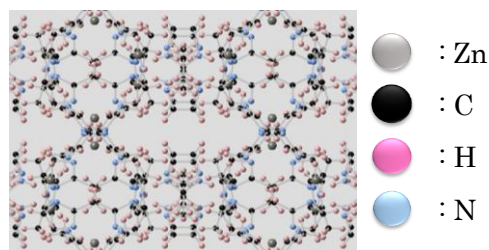


Fig.2 ZIF-Lの結晶構造

2 実験方法および分析方法

2.1 ZIF-Lの合成

硝酸亜鉛六水和物 0.59 g および2-メチルイミダゾール 1.3 g を、各々 40 mL のRO水に溶解した。調整した二種類の水溶液を混合して、 30°C において 4 h 攪拌し、ZIF-Lを合成した(Fig.3)。合成後に遠心分離機を用いて、ZIF-Lを分離した(5500 rpm , 10 min)。得られたZIF-Lを、RO水に再分散して洗浄し、遠心分

Development of mixed matrix membrane using tabular metal organic frameworks

Chihiro TAKAO, Toshihiko HIAKI, Masaki OKADA and Nobuo HARA

離機を用いて再び分離した。洗浄操作を3回行った後、60°Cにおいて一晚の真空乾燥を行い、白色の粉末状のZIF-Lを得た。

2.2 ZIF-Lを用いたMMMの作製

合成したZIF-Lをエタノール中に分散させ、懸濁溶液を調整した。多孔質ポリエーテルスルホン膜(細孔径約0.2 μm)を基材として用いて懸濁溶液を吸引ろ過し、基材の表面にZIF-Lの堆積層を形成した。さらに、ZIF-Lの堆積層にポリマー溶液を塗布した。

2.3 解析

走査電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ、S-3400N)を用いて、ZIF-LおよびZIF-L膜の構造を解析した。X線回折装置(Bruker、D8 Advance)および熱重量測定装置(日立ハイテクノロジーズ、STA7200)を用いて、ZIF-Lの解析を行った。熱重量測定は、空気雰囲気において昇温速度10°C/minで行った。

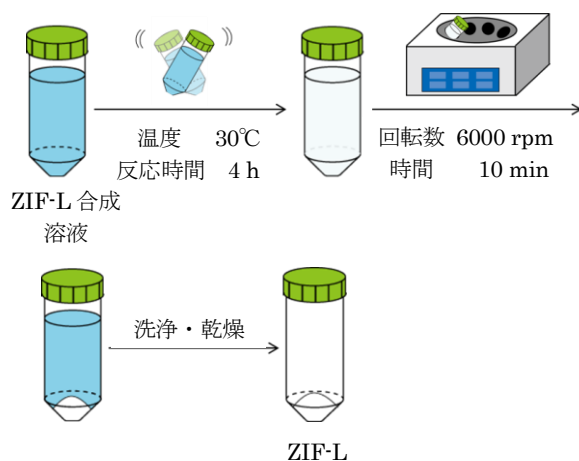


Fig.3 ZIF-Lの合成方法

3 結果および考察

合成した白色の粉末についてX線回折測定を行った結果、Fig.4に示す回折パターンが得られ、既報のZIF-Lの回折パターンとの一致を確認した³⁾。熱重量測定においては、300°C付近ではZIF-L中のイミダゾールおよび水の脱離によって、初期質量に対して残留質量が約85%まで減少した(Fig.5)。さらに550°C付近では、有機成分であるイミダゾールの焼失と、亜鉛の酸化亜鉛への変化により、初期質量に対して残量質量が約28%へ減少した。酸化亜鉛の残量質量は、既報と一致することを確認した³⁾。以上のX線回折測定と熱重量測定の結果よりZIF-Lの合成を確認した。

ZIF-LのSEM画像より、ZIF-Lは木の葉型の平板状の形状であり、長径および短径は

それぞれ約10 μmおよび約3 μmであった(Fig.6(a))。基材の表面に形成したZIF-Lの堆積層は、堆積する前のZIF-Lと同様の木の葉型の形状であり、長径および短径もそれぞれ約10 μmおよび約3 μmであった(Fig.6(b))。このことから、ZIF-Lの構造を保ったまま、基材表面にZIF-Lを堆積したことを確認した。さらに、ZIF-Lの堆積層にポリマー溶液を塗布してMMMの作製を行い、水素・二酸化炭素・窒素・メタン等の気体透過特性の測定を進めている。

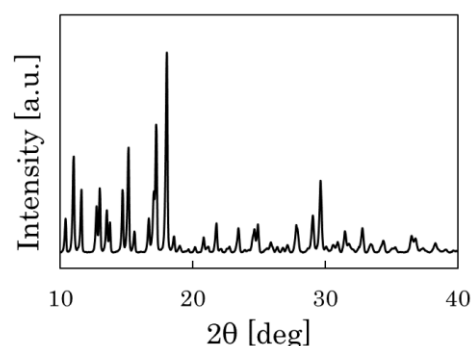


Fig.4 ZIF-LのX線回折測定結果

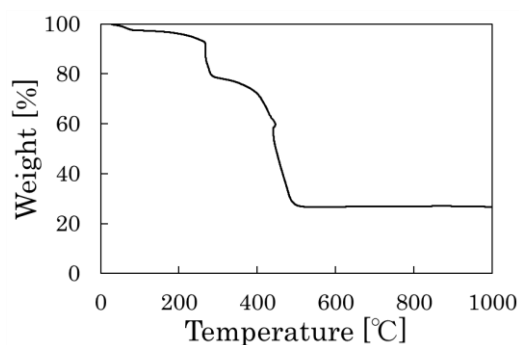
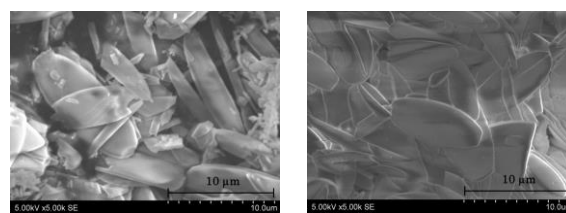


Fig.5 ZIF-Lの熱重量測定結果



(a) ZIF-L

(b) 基材表面に堆積させたZIF-L

Fig.6 ZIF-L および、基材表面に堆積させたZIF-LのSEM画像

「参考文献」

- 1) T. S. Chung, *et al.*, *PROG. POLYM. SCI.*, **2007**, 32, 483-507
- 2) Z. Zhong, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **2015**, 3, 15715-15722
- 3) A. M. Nasir, *et al.*, *J. MOL. LIQ.*, **2018**, 250, 269-277