

Zeolitic imidazolate framework-L を用いた分離膜の形成と気体透過特性

日大生産工(院) ○鷹尾 千尋, 産総研 長谷川 泰久, 産総研 山木 雄大, 産総研 吉宗 美紀
産総研 根岸 秀之, 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. 緒言

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。近年、分離膜材料として注目されているMOFが、Zeolitic Imidazolate Framework-L (ZIF-L) である。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粒子であり、3.4Åの細孔を有する(図1)¹⁾。既報のZIF-L膜の作製方法としては、(1)吸引ろ過により多孔質基材の表面にZIF-L堆積層を形成し、さらに高分子でコーティングする方法²⁾、(2)ZIF-Lと高分子の複合層をキャスト法により形成する方法³⁾が報告されている。これらの既報においては、ZIF-L膜の形成に高分子を使用しているため、得られる透過特性はZIF-L単独のものではなく、ZIF-Lの膜材料としての有用性を十分に検証できていない。

本研究では、対向拡散法を用いて高分子を使用せずにZIF-L膜の形成を行い、ZIF-L単独の膜透過特性を解析することを目的とする。対向拡散法は当グループで報告してきたMOF膜の形成手法である。これは、MOFの原料である金属塩と有機配位子の溶液を多孔質基材の両面から別々に供給して、これらの液液界面において分離層を形成する方法であり、高分子を使わずに欠陥の極めて少ない分離層を形成できることが特徴である(図2)⁴⁾。今回は、中空の多孔質基材を使用して対向拡散法によるZIF-L膜の形成を行い、分離層と結晶構造の解析と、気体透過特性の解析を行う。

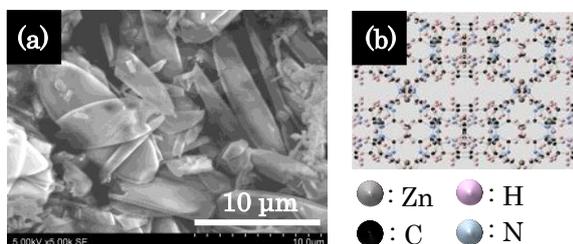


図1 ZIF-L (a) SEM 像, (b) 結晶構造

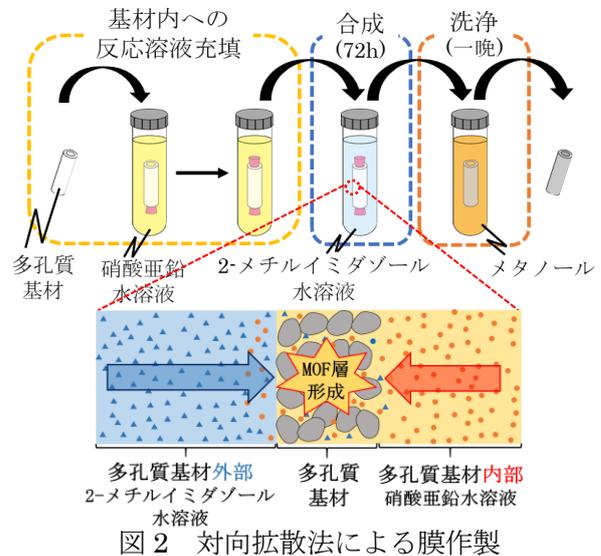


図2 対向拡散法による膜作製

2. 実験

2.1 膜作製

多孔質基材として、 α - Al_2O_3 の多孔質中空基材(直径:2.5mm、細孔径:0.150 μm 、長さ:50 mm)を使用した。金属塩の溶液として、硝酸亜鉛水溶液(0.5M)を、有機配位子の溶液として2-メチルイミダゾール水溶液(0.5M)をそれぞれ調整した。一端をシリコン栓で栓をした多孔質基材を硝酸亜鉛水溶液(0.5M)中に10分間浸漬した後、もう一端もシリコン栓で栓をして、内部に硝酸亜鉛水溶液を封入した。硝酸亜鉛水溶液を封入した多孔質基材を、2-メチルイミダゾール水溶液に浸漬して、30°C、72 hの反応を行った。反応後、メタノール洗浄と真空乾燥を行った。

2.2 解析

膜構造を、走査電子顕微鏡(日立ハイテクノロジー、S-3400N)とX線回折装置(Bruker、D8 Advance)を用いて解析した。単一成分の気体透過特性を、 H_2 、 CO_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 C_3H_6 、 C_3H_8 の各種ガスを用いて解析した(差圧法、25°C)。膜の透過率は式(1)を用いて算出した。

$$\text{透過率} \left[\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1} \right] = \frac{V_c}{R \times T \times P_u \times A} \times \frac{dp}{dt} \quad (1)$$

ここで、 V_c は透過側体積、 R は気体定数、 A はガス透過面積、 T は操作温度(25°C)、 P_u は圧力差(0.1MPa)である。

Development Zeolitic imidazolate framework-L-based Separation Membrane and Gas Permeation Properties

Chihiro TAKAO, Yasuhisa HASEGAWA, Takehiro YAMAKI, Miki YOSHIMUNE
Hideyuki NEGISHI, Toshihiko HIAKI, Masaki OKADA and Nobuo HARA

3. 結果・考察

作製した膜を破碎して得た切片について、断面、外表面、内表面のSEM解析を行った結果、外表面と内表面の双方に結晶層が形成されたことが確認された(図3)。外表面の粒子の直径は約1 μm であり、結晶層の厚さは約2 μm であった。内表面の粒子は長径が約10 μm の平板状の粒子であり、結晶層の厚さは約10 μm であった。

膜の切片を用いて内表面および外表面のX線回折測定を行った結果、図4に示す回折パターンが得られた。内表面は5 \sim 20 $^\circ$ においてシミュレーションで得られたZIF-Lの回折パターンと同様の回折パターンを示したため、内表面にはZIF-Lが合成されたことが確認された。一方、外表面は5 \sim 20 $^\circ$ においてシミュレーションで得られたZIF-8の回折パターンと同様の回折パターンを示したため、内表面にはZIF-8が合成されたことが確認された。

作製した膜を用いて各種ガスの透過率の測定を行った。また、水素の透過率を基準とした各種ガスのクヌーセン透過率の予測値を算出した。解析の結果、各種ガスの透過率が水素基準のクヌーセン透過率と一致した(図5)。既報においては、ZIF-8を分離層とする膜は、C₃H₆/C₃H₈の分子ふるい性を示すことが報告されている⁴⁾。作製した膜には、ZIF-8とZIF-Lの両方の結晶層が形成されているが、C₃H₆/C₃H₈の分子ふるい性は得られていないため、ZIF-8の結晶層は分離層では無いと考えられる。以上より、今回作製した膜は、ZIF-Lの結晶層が分離層であることが示唆され、その気体透過機構はクヌーセン拡散であることが明らかとなった。発表においては、膜作製条件を変えた複数の膜について、膜構造および膜透過特性を報告する。

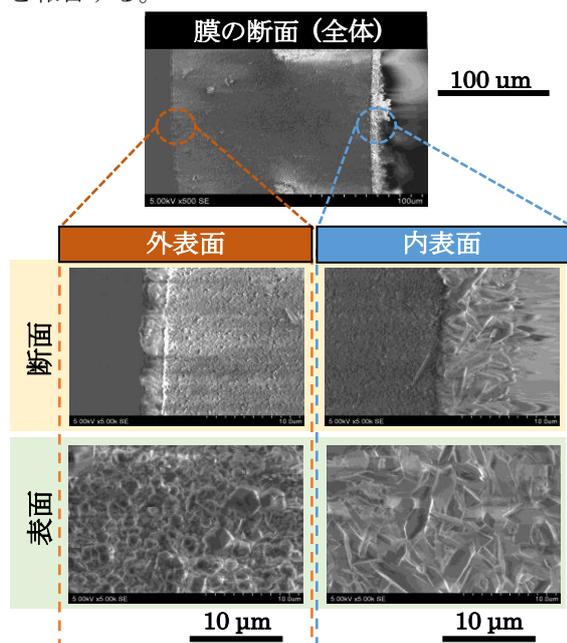


図3 SEMによる膜構造解析

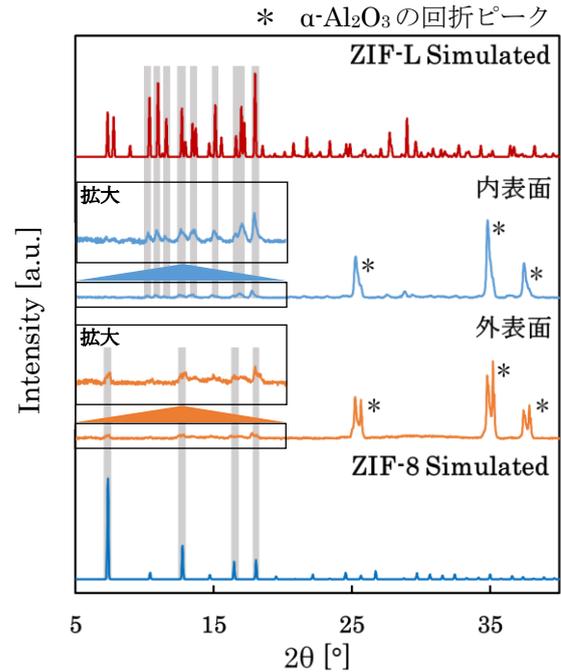


図4 X線回折による結晶構造解析

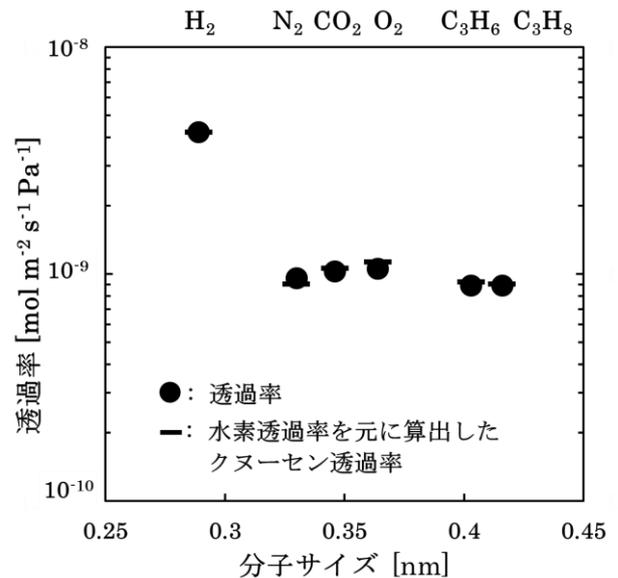


図5 気体透過測定結果

参考文献

- 1) B. Motevalli, et al., *J. Phys. Chem. A*, **2017**, 121, 2221-2227
- 2) Z. Zhong, et al., *J. Phys. Chem. A*, **2015**, 3, 15715-15722
- 3) Z. Low, et al., *J. Memb. Sci.*, **2014**, 460, 9-17
- 4) N. Hara, et al., *J. Memb. Sci.*, **2013**, 450, 215-223