

《 解 説 》

気相ポスト処理による ZIF-8 膜の透過選択性の調整

林 幹夫

ZIF-8膜は分子サイズに近いプロピレン／プロパンのガス分離が可能な膜として注目されており、様々な製膜方法が開発されている。一方で、プロピレンよりも小さいサイズのガス種同士の分離に関しては、報告はされているものの、細孔径が適しておらず、透過選択性は限定的であった。本稿では気相ポスト処理による ZIF-8 膜の透過選択性の調整について解説する。合成後の ZIF-8 膜に対して、気相リガンド処理、または気相金属アセチルアセトネート処理を行うことで、通常の ZIF-8 膜では十分に分離することができない水素／メタン分離のような小さいサイズのガス種に対する選択性が大幅に向上し、ZIF-8 膜のガス分離の適用範囲を広げること成功した。

キーワード：ZIF-8 膜、ガス分離、気相リガンド処理、気相金属アセチルアセトネート処理

1. はじめに

Zeolitic imidazole frameworks (ZIFs) は 2 価の金属カチオンにイミダゾールリンカーが配位して成る多孔性の材料で、Metal-organic frameworks のサブファミリーである¹⁾。ZIF-8 は SOD 型のトポロジーを有した ZIF であり、ガス分離膜としては水素精製の可能性²⁾やプロピレン／プロパン分離³⁾ができることが報告されて以来、注目を集めている。ZIF 膜の合成としては、溶液中で行うハイドロ／ソルボサーマル法がよく知られている⁴⁾。これらの方法では水やメタノールなどの溶媒中で多孔質の支持体上に ZIF-8 を成長させることで膜化することが一般的である。通常、あらかじめ金属源、イミダゾールを混合したものを原料溶液として用いるが³⁻⁵⁾、チューブ状の支持体の内外にそれぞれ、金属源、イミダゾールを分けて仕込み、支持体内部で接触させる Counter diffusion 法によっても製膜が可能である^{6,7)}。これらの方法では多孔質支持体が十分に浸漬できる量の原料溶液を必要とするが、少ない原料溶液量で ZIF-8 膜を形成する方法も報告されている。例えば Rapid thermal deposition (RTD)⁸⁾では多孔質支持体に

原料溶液をしみ込ませてその後 200℃ で 15 分加熱することで ZIF-8 膜を得ることができ、迅速な製膜が可能である。また近年では、溶媒を気相で供給する方法⁹⁾、さらに溶媒を使用せずに気相のみで合成する ligand induced permselectivation (LIPS) も報告されている¹⁰⁾。LIPS 法では、 γ -アルミナの細孔を Atomic layer deposition (ALD) にて ZnO で埋めて、その後に 2-メチルイミダゾールの気相処理によって ZnO を ZIF-8 化して膜を得ており、100–200 nm 程度の薄膜が得ることができる。

このように ZIF-8 膜は様々な製膜方法が開発されてきている。多くの場合、得られた ZIF-8 膜の膜性能はプロピレン／プロパン分離を行ってその透過性、選択性が評価される。プロピレン／プロパンは分子サイズの差が非常に小さく、一般的には膜での分離は難しいが ZIF-8 膜は高い選択性でこれらに分けることができる。その一方でプロピレンよりも小さなガス種同士の分離に関しては、上述の通り、報告例はあるものの、選択性は十分には高くない²⁾。工業的に重要なガス分離としては、例えば、O₂/N₂ や H₂/CH₄ 等の分離があるが¹¹⁾、このようなサイズの小さいガス種に対する選択性を向上させることができれば、ZIF-8 膜の適用可能性の範囲をより多くの重要な分離に対して広げることができる。

筆者らは、合成後の ZIF-8 膜に対して、2 つの方法でポスト処理を行って透過選択性の調整を行ったので本稿で概説する。ポスト処理としては、溶媒の

受理日：2022 年 2 月 22 日

三菱ケミカル株式会社 福岡研究所

〒806-0004 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石 1-1

E-mail: hayashi.mikio.mw@m-chemical.co.jp

Copyright © 2022 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

廃棄が不要であり、必要な原料が少ない点で、環境面で有利な気相処理を実施した。ポスト処理の1つ目はリガンドを気相で供給するものであり、リガンドとしては2-アミノベンゾイミダゾールを使用した¹²⁾。2つ目の処理は金属アセチルアセトネートを気相で供給する方法であり、Mn(II)アセチルアセトネートを用いた¹³⁾。どちらの方法においても、 H_2/CH_4 のような小さなガス種同士の分離に対する選択性を大きく向上させることができ、ZIF-8膜の分離対象の範囲を広げることができる。

2. 気相リガンド処理

気相リガンド処理は上述したLIPS法¹⁰⁾にて直径2 cm程度のディスク状のアルミナ多孔質支持体上に製膜したZIF-8膜に対して実施した。処理に用いるリガンドとしては、細孔を小さくする目的で、2-メチルイミダゾール(2mIm)よりもサイズが大きく、アミノ基を有することから CO_2 分離に対しても性能向上が期待される2-アミノベンゾイミダゾール(2abIm)を採用した。ZIF-8膜を、0.15 gの2abIm粉末を底面に仕込んだテフロン容器に2abIm粉末と接触しないように台座を使用して保持し、密閉後に $180^\circ C$ で40分間加熱した(vapor phase ligand treatment; VPLT)。その後、物理吸着している2abImを除くため、減圧下でさらに $180^\circ C$ の加熱を実施した。2abIm処理後のZIF-8膜(VPLT-ZIF-8膜)の色は白から黄土色に変化しており、2abImを共存させない加熱では色の変化はないことから、この色の変化は2abImによってZIF-8膜が処理されていることを示唆している(Fig. 1)。

VPLT-ZIF-8膜に2abImが存在しているかを確認するため取得した、気相2abIm前後のZIF-8膜と、2mIm粉末および2abIm粉末のATR-FTIRのスペクトルをFig. 2(A), (B)に示す。2abIm粉末では $2mIm$ 粉末には見られない 1280 cm^{-1} 付近の吸収が確認され、この吸収は文献によればC-N伸縮振動によるものである¹⁴⁾。一方、処理前後のZIF-8膜のスペクトルを確認すると、VPLT-ZIF-8膜において、処理前には見られない 1273 cm^{-1} 付近の吸収が観察された。これは2abIm粉末では 1280 cm^{-1} 付近に見られていた吸収が、2abImが脱プロトンしてZnと相互作用しシフトしたものと推定される¹⁵⁾。¹H-NMRによって気相2abIm処理後の膜の2abImと2mImのモル比を確認すると2abIm : 2mIm = 61 : 39であり、2mImの1.6倍の2abImが存在していることがわかった。XRDでは気相2abIm処理前後で大きな変化は確認されなかったことから(Fig. 2(C))、ZIF-8構造を保ちながら多くの2abImが取り込まれていると考えられる。

気相2abIm処理前後のZIF-8膜のガス透過、分離評価をtime-lag法⁶⁾($H_2, CO_2, O_2, N_2, CH_4$ の単成分ガス透過)とWicke-Kallenbach法³⁾(プロピレン/プロパン混合ガス分離)によって実施した結果をFig. 3(A), (B)に示す。処理前にはcut-offはプロピレンとプロパンの間に見られており、プロピレンのパーミアンスは $5.5 \times 10^{-8}\text{ mol/m}^2\text{ s Pa}$ 、プロピレン/プロパンパーミアンス比は75であったが、気相2abIm処理によってプロピレンパーミアンスは $4.0 \times 10^{-9}\text{ mol/m}^2\text{ s Pa}$ まで低下した。単ガス透過試験においてもそれぞれのガスのパーミアンスは低下する一方、 $O_2/N_2, CO_2/CH_4, CO_2/N_2, H_2/CH_4$ のパーミアンス比はそれぞれ、2.5, 7, 9, 18倍に向上した。2abImを共存させずに同様の条件($180^\circ C, 40\text{分}$)で加熱処理を行ってもcut-offが小さな分子側へとシフトする変化は見られず、この結果は、透過選択性の変化には2abImが関与していることを示している。 $CO_2/CH_4, CO_2/N_2$ に関してはアミノ基が存在することで CO_2 が吸着し選択性が上がっている可能性も考えられる¹⁶⁾。

VPLT-ZIF-8膜を、供給空気圧6 barG、透過側のSweepガスは無しの条件で25, 80, $120^\circ C$ にて空気分離($O_2/N_2=21/79$ の混合ガス分離)を行った結果をFig. 4(A)に示す。 $25^\circ C$ での分離では O_2/N_2 パーミアンス比4.8、 O_2 パーミアンスは $4.0 \times 10^{-8}\text{ mol/m}^2\text{ s Pa}$ であった。他の種類の膜として、例えばポリイミド膜の O_2/N_2 分離が報告¹⁷⁾されているが、 O_2/N_2 パーミアンス比が4.5–6.2、 O_2 パーミアンスが $0.76\text{--}1.0 \times$



Fig. 1. 気相2abIm処理前後のLIPS法で得たZIF-8膜 (左: 処理前, 右: 処理後)

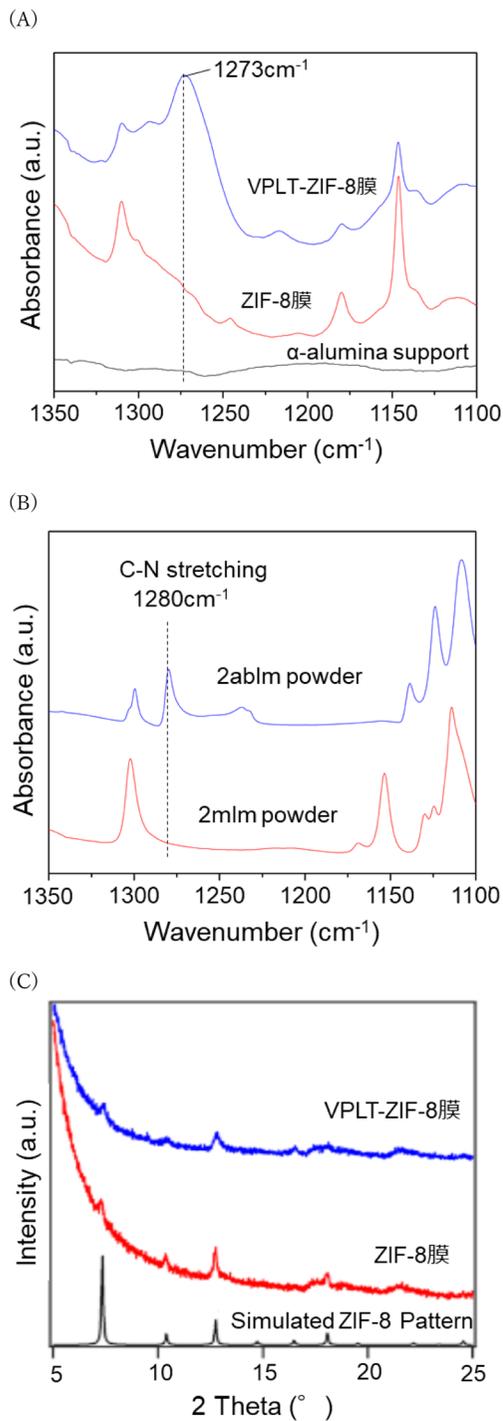


Fig. 2. (A) 気相2abIm処理前後のZIF-8膜のATR-FTIRスペクトル, (B) 2mlm粉末, 2abIm粉末のATR-FTIRスペクトル, (C) 気相2abIm処理前後のZIF-8膜のXRDパターン

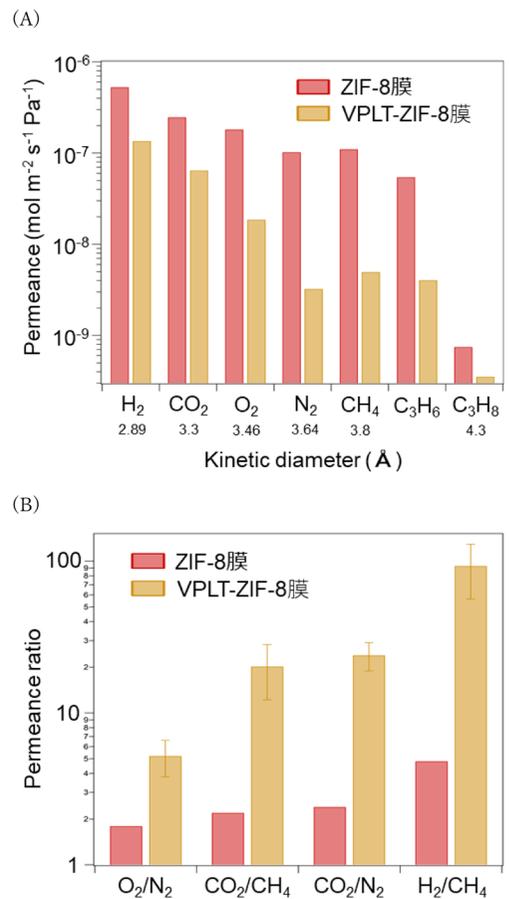


Fig. 3. 気相2abIm処理前後のZIF-8膜の各ガスの(A) パーミアンス, (B) パーミアンス比 (25°C, time-lag法: H₂, CO₂, O₂, N₂, CH₄, Wicke-Kallenbach法: C₃H₆, C₃H₈)

10⁻⁸ mol/m² s Pa程度であり、これらの値との比較においてVPLT-ZIF-8膜は選択性は同程度、透過性は高い性能となっている。温度を上げるとO₂/N₂パーミアンス比は低下するもの、O₂パーミアンスは上昇し、120°CにおけるO₂パーミアンスは1.0×10⁻⁷ mol/m² s Paを超える値が得られた。

このようなリガンド処理に関し、リガンドの交換がリバーシブルで起こることが報告されており^{18,19)}、本処理においてもリバーシブルな変化が起きるかを確認するため、2abImで気相処理したVPLT-ZIF-8膜に対して、125°C, 24hの気相2mlm処理(LIPS法でZIF-8膜を合成する際にZnOをZIF-8に転換する標準的な条件)¹⁰⁾を実施した。気相2mlm処理を行うと膜のプロピレン/プロパン分離性能が

気相2abIm処理前のZIF-8膜と同程度となり、本気相処理においてもリバーシブルな処理が可能であることを確認した (Fig. 4(B))。

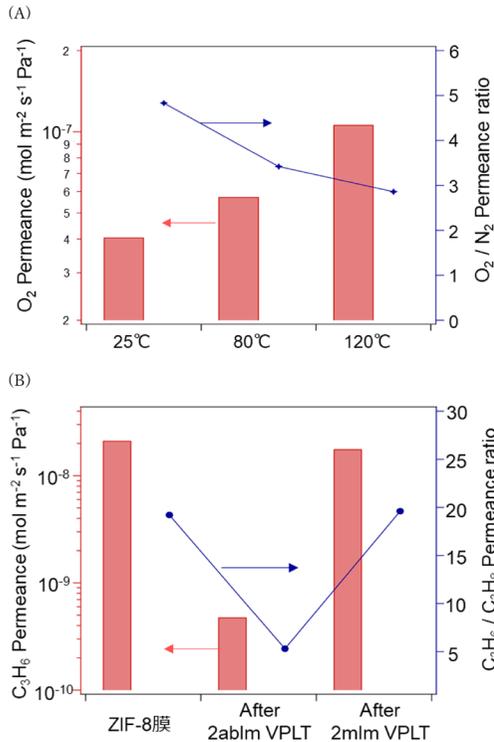


Fig. 4. (A) 気相2abIm処理後のZIF-8膜による25, 80, 120°Cにおける空気分離性能, (B) ZIF-8膜, 気相2abIm処理したZIF-8膜, およびその気相2mlm処理後のC₃H₆/C₃H₈分離性能(25°C, Wicke-Kallenbach法)

次に、本気相処理がLIPS法で得たZIF-8膜だけでなく、典型的な多結晶体のZIF-8膜に適用できるかを確認するため、直径約2 cmのディスク状のアルミナ多孔支持体にRTD法⁸⁾によって得たZIF-8膜に対して気相2abIm処理を180°Cで実施した。RTD法で得たZIF-8膜の膜厚は数 μ m程度あり、LIPS法で得たZIF-8膜よりも厚い。2mlmに対する2abImの量が増加するために要する処理時間はLIPS-ZIF-8膜の場合よりも長く、¹H-NMRの結果から1, 6, 12および24時間後の2abIm:2mlm比はそれぞれ、0.1:99.9, 3:97.5:95, 26:74であった。LIPS-ZIF-8膜では40分の処理で2abIm:2mlm=61:39であったのに対して、RTD-ZIF-8膜では24時間後でもこの値には達していなかった。キャラクターゼーションの結果、LIPS-ZIF-8膜の場合と同様に、XRDでは気相2abIm処理による変化は見られないものの、FTIR-ATRにおいては1270 cm⁻¹付近にピークが確認された。このFTIR-ATRで見られた1270 cm⁻¹付近のピークは、上述したように2abIm粉末で見られた1280 cm⁻¹付近の吸収がZnと相互作用したことによりシフトしたと推定しており、RTD-ZIF-8膜においても2abImが取り込まれていると考えている。単成分のガス透過評価を行うと気相2abIm処理時間が長くなるにつれて、H₂, CO₂, CH₄の各ガスのパーミアンスは低下し、H₂/CH₄およびCO₂/CH₄パーミアンス比は向上した (Fig. 5(A), (B))。RTD-ZIF-8膜を24時間処理して得られる性能が、40分間処理したLIPS-ZIF-8膜の性能と同程度であり、RTD-ZIF-8膜では処理に

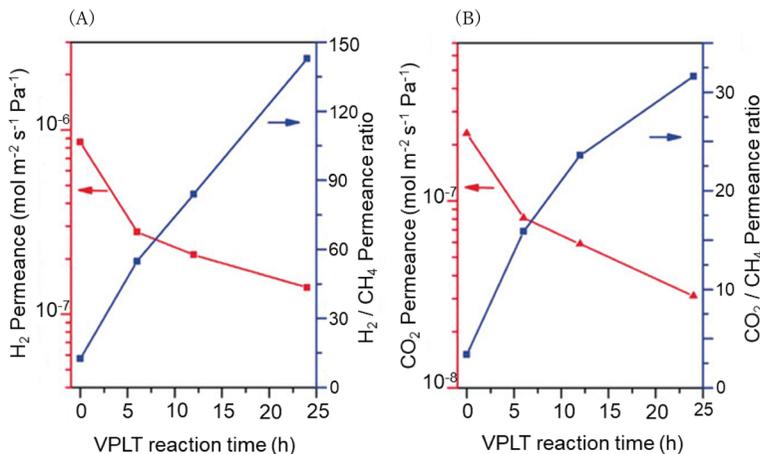


Fig. 5. RTD法で製膜したZIF-8膜の気相2abIm処理時間による膜性能の変化 (A) H₂/CH₄ (B) CO₂/CH₄ (2°C, time-lag法)

時間はかかるものの、処理時間によって選択率の調整が可能であることを確認した。

3. 気相金属アセチルアセトネート処理

ZIFの金属アセチルアセトネートを用いた処理として、メタノール溶媒中でMn(II)アセチルアセトネート($\text{Mn}(\text{acac})_2$)によって処理する方法が報告されている²⁰。この液相の処理を参考とし、有効細孔径を小さくすることを狙って $\text{Mn}(\text{acac})_2$ を気相でZIF-8膜に供給する処理を実施した。処理に供するZIF-8膜はRTD法⁸⁾で得た(直径約2cmのディスク状のアルミナ多孔支持体に製膜)。テフロン容器の底に $\text{Mn}(\text{acac})_2$ を0.05 gとEtOHを10 μL 入れたものに、これらと直接接触しないようにZIF-8膜を台座に乗せた状態で入れて、蓋をした後で165または175°Cで30分間オープンに入れて加熱した。処理後の膜は減圧下、150°Cで加熱して物理吸着している $\text{Mn}(\text{acac})_2$ を除去した。

175°Cで処理したZIF-8膜(175-Mn-ZIF-8膜)は薄く茶色に着色していた一方、165°Cで処理した膜(165-Mn-ZIF-8膜)については色の変化は確認されなかった。SEMで確認した膜の表面には処理による有意な変化は見られなかった(Fig. 6(A)-(C))。また処理前後のXRDパターンにおいても、差異は見られなかった(Fig. 6(D))。次に、165, 175°Cの気相 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 処理前後のZIF-8膜および、 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 粉末、2mlm粉末、およびアセチルアセトン溶液のATR-FTIRスペクトルを取得し、165-Mn-ZIF-8膜、175-Mn-ZIF-8膜に $\text{Mn}(\text{acac})_2$ やアセチルアセトン由来の吸収が見られるか確認したものの、165°C処理、175°C処理のどちらにおいても、処理によるスペクトルの変化は確認できなかった(Fig. 6(E), (F))。

またSEM-EDXにおいても $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 処理後のZIF-8膜にMnの存在が確認できなかった。しかしながら、次に示すようにXPS分析において、Mnが検出された。XPS分析実施にあたっては、チャージアップを避けるために、Siウエファー上に作成したZIF-8フィルムに $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 処理したサンプルを用いた。ZIF-8フィルムは、ALDにてSiウエファー上にZnO層を形成し、形成したZnO層を2mlmの気相処理を行うことで得た²¹⁾。ALDで厚さ約15nmのZnO層を析出させ^{22, 23)}、その後、減圧化で120°C、2時間の2mlm処理を行うことで厚さ約100nmの

ZIF-8フィルムを形成した。これに対して165または175°Cの気相 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 処理を実施した。ZIF-8膜と同様にSiウエファー上のZIF-8フィルムにおいても処理後、SEM像での変化は確認できなかったが(Fig. 7(A)-(C))、目視ではわずかに色の変化が確認がされた。

これらのXPSを複数の領域(C1s, Zn2p, Mn2p)で取得^{24, 25)}した結果をFig. 7(D)に示す。Zn2pに関し、未処理のZIF-8フィルムにおいて、ZIF-8のZnで特徴的に見られる2つのピークが1022.3と1045.3 eVに確認された(それぞれZn2p_{3/2}とZn2p_{1/2}に帰属される)。これらのピーク強度は165°Cの気相 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 処理によって低下し、175°Cの処理をしたものでは検出されなかった。C1sに関しても未処理のZIF-8フィルムにおいて2つのピークが確認され、285.0 eVのピークは2mlmのC-C/C=C/C-H結合に起因し、もう一方の286.3 eVのピークはC-N/C=N結合に帰属される。気相 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 処理を行うと新たに288.7 eVにC=O結合に帰属されるピークが確認された。この新たなピークはアセチルアセトネートが膜表面に存在していることを示している。C-O結合に由来するピークも286.3 eV付近に現れるはずであるが、当該ピークの強度は変化していなかった。これは表面の堆積層によって、同じく286.3 eVに現れるC-N/C=N結合のピーク強度が低下し、この低下と相殺しているためと考えられる。288.7 eVのC=O結合に由来するピーク強度は気相 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 処理温度を165°Cから175°Cへ高くすると上がっており、処理温度が高くなるとアセチルアセトネートがより堆積していると考えられる。Mn2pに関しては、気相 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 処理したZIF-8フィルムに Mn^{2+} のMn2p_{3/2}に由来するピークが641.8 eVと644.3 eVに確認された²⁶⁾。

O1s, N1sに関してもスペクトルを取得しており、O1sピーク強度は気相 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 処理によって上昇する一方、N1sについては処理によってピーク強度が減少した。O1sピークとして、532.0 eVにピークが観察されており、このピークは $\text{Mn}(\text{acac})_2$ のOに帰属することができる。165°C処理したZIF-8フィルムには530.1 eVにMnOに帰属されるピークが確認されており、多少の酸化が起きていることを示している²⁶⁾。N1sのピークに関しては、気相 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 処理したZIF-8フィルムにおいて399.6 eVと401.3

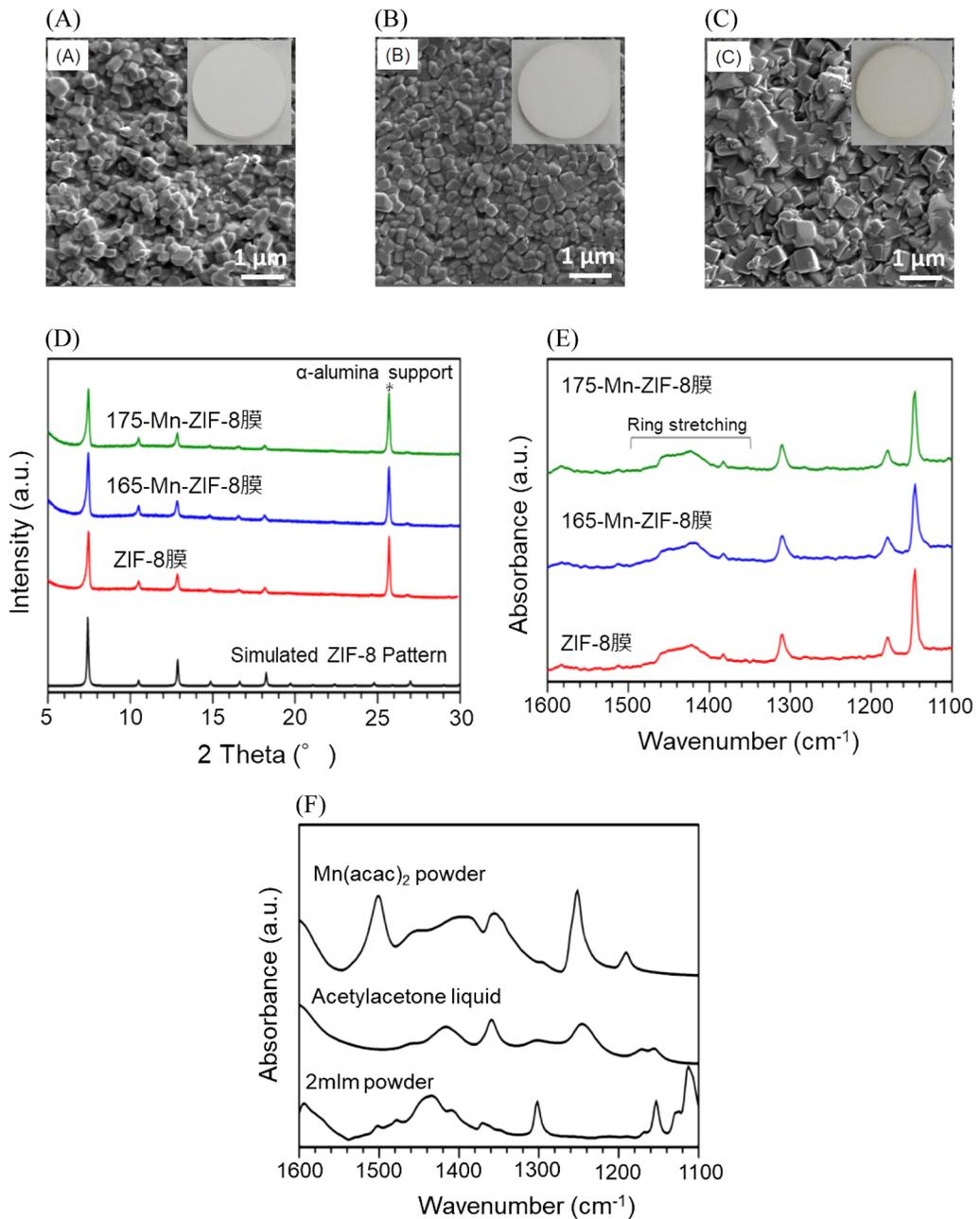


Fig. 6. RTD法で得たZIF-8膜表面の写真とSEM像 (A) 処理前, (B) 165°C 気相 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 処理後, (C) 175°C 気相 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 処理後. 165°C, 175°C 気相 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 処理前後のZIF-8膜の (D) XRDパターン, (E) ATR-FTIRスペクトル. (F) 2mIm粉末, acetylacetonone溶液, $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 粉末のATR-FTIRスペクトル

eVに観測され, 前者のピークは2mImの中のピリジニックN, 後者のピークはピロールN-HまたはMn-N種に帰属される²⁷⁾. 処理していない状態ではZIF-8に特徴的に見られる399.4 eVにだけピークが

見られていた. なお, Zn2pは175°Cの気相 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 処理でピークは検出されなくなったが, N1sは175°Cの処理後も強度低下はするもののピークは検出されていた.

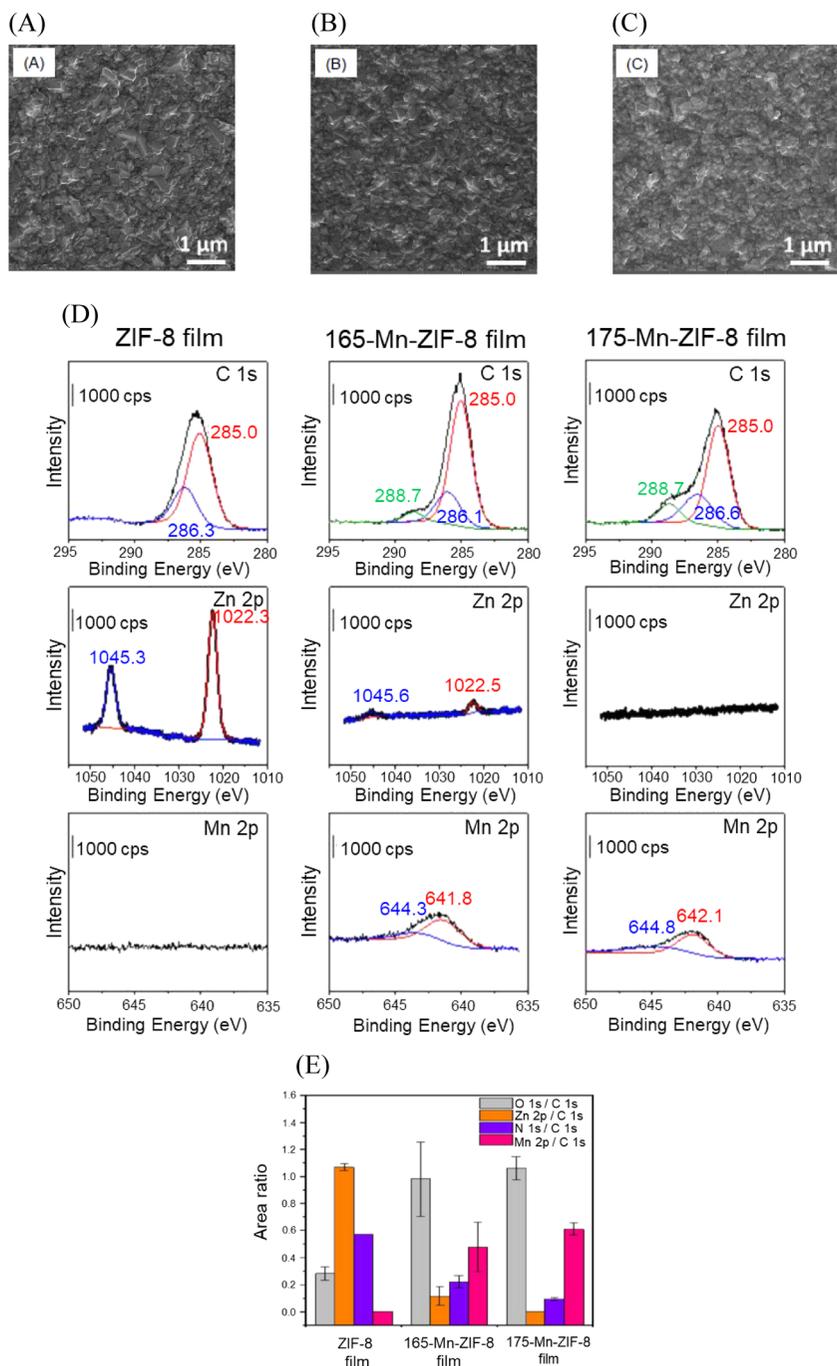


Fig. 7. ZIF-8 フィルム表面のSEM像 (A) 処理前, (B) 165°C 気相 Mn(acac)₂ 処理後, (C) 175°C 気相 Mn(acac)₂ 処理後. 165°C, 175°C の気相 Mn(acac)₂ 処理前後の ZIF-8 フィルムの (D) XPS スペクトル (C1s, Zn2p, Mn2p), (E) XPS のピークエリア比 (O1s/C1s, Zn2p/C1s, N1s/C1s, Mn2p/C1s)

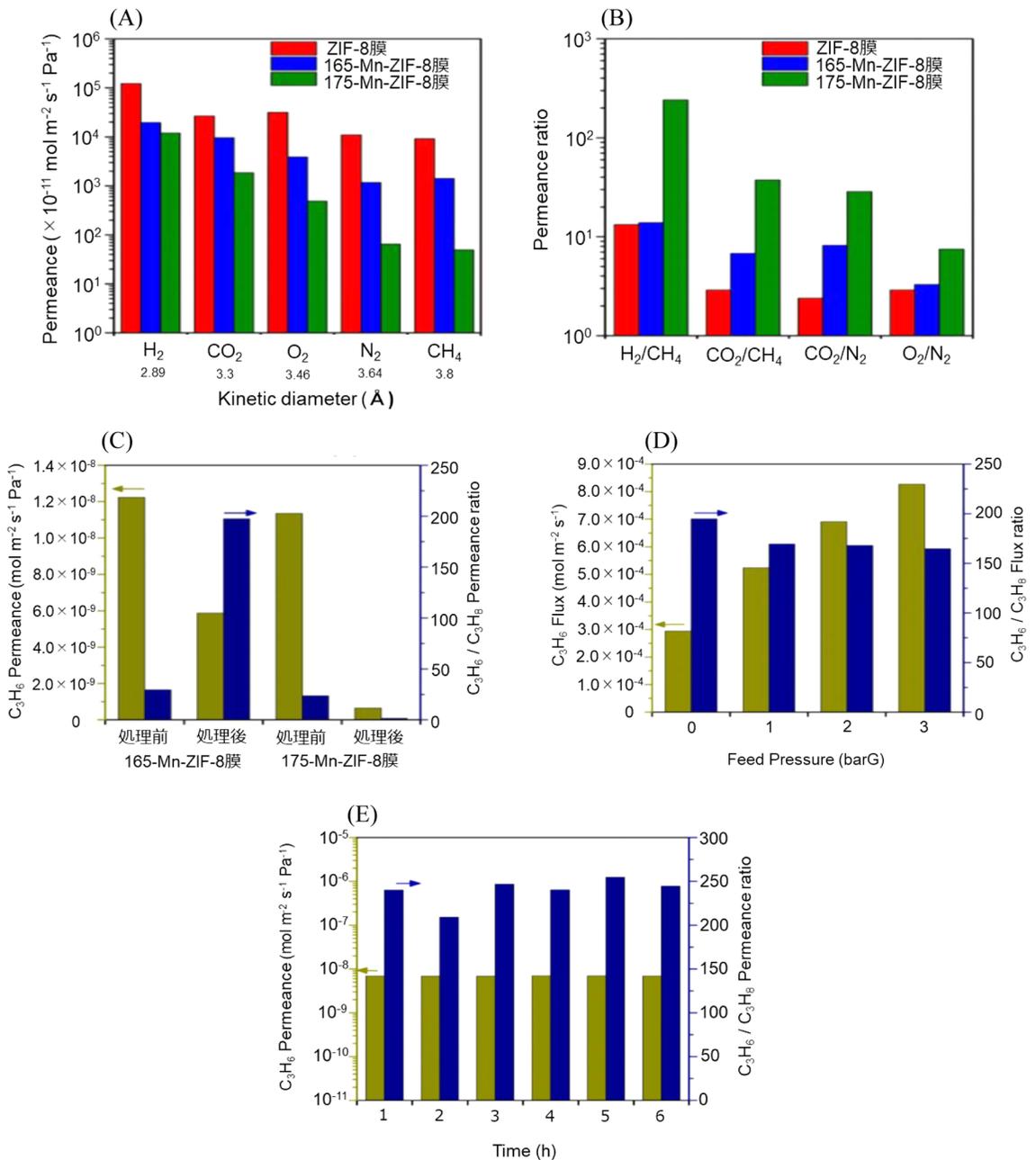


Fig. 8. 165°C, 175°C 気相 Mn(acac)₂ 処理前後の ZIF-8 膜の各ガスの (A) パーミアンス, (B) パーミアンス比 (25°C, time-lag 法: H₂, CO₂, O₂, N₂, CH₄). (C) 165, 175°C 気相 Mn(acac)₂ 処理前後の ZIF-8 膜の C₃H₆/C₃H₈ 分離性能 (25°C, Wicke-Kallenbach 法). (D) 165°C 気相 Mn(acac)₂ 処理後の ZIF-8 膜の 25°C, 供給ガス圧力 0-3 barG (透過側: 大気圧の Ar Sweep) における C₃H₆ フラックス, C₃H₆/C₃H₈ フラックス比. (E) 165°C 気相 Mn(acac)₂ 処理後の ZIF-8 膜による 6 時間の連続した C₃H₆/C₃H₈ 分離結果 (25°C, Wicke-Kallenbach 法)

Cに対するO, Zn, N, Mnの各ピークの面積比率をFig. 7(E)に示す。ZIF-8膜に起因するZnとNの面積比率は165°Cの気相Mn(acac)₂処理で大きく低下し、Zn/Cに関しては175°Cの処理によって0となった。一方、Mn(acac)₂に起因するMnとOの面積比率は処理温度が高い方が大きな値となった。これらのXPSの結果から、気相Mn(acac)₂処理では、金属ドーピング^{27,28)}や、金属交換²⁰⁾ではなく、薄い表面層の形成が起こっていると考えられる²⁹⁾。175°Cで気相Mn(acac)₂処理したZIF-8フィルムにおいてZnは検出されなかったが、Nは検出されており、表面層にはZIF-8は存在しないものの、ZIF-8由来の2mImが含まれていると考えられる。これらの2mImはMnと結合しているかまたは単純にMn(acac)₂の層の中に存在していると思われる。

処理によって形成された表面層が均一であると前提をおくと、ZIF-8フィルムのZn2pのピークエリアから、式(1)を用いて表面層の厚みを算出することができる。以下の式において λ は電子のmean free path³⁰⁾、 I_0 と I はそれぞれMn(acac)₂処理前後のZn2pピークエリアを示す。この式から算出した165°C処理で形成される表面層は 3.6 ± 0.3 nmであった。175°Cの処理後はZnが検出されなかったことから、表面層は少なくとも 6.7 ± 0.5 nm以上あると算出される。

$$d = \lambda \ln(I_0/I) \quad (1)$$

次に、ガス透過性を評価した結果をFig. 8(A)–(E)に示す(time-lag法によるH₂, CO₂, O₂, N₂, CH₄単成分ガス透過とWicke-Kallenbach法によるプロピレン/プロパンの混合ガス分離)。Fig. 8(A)には単成分ガスのパーミアンスを示している。気相Mn(acac)₂処理によって5つ全てのガス種においてパーミアンスが低下しているが、N₂, CH₄のパーミアンスの低下率が、これらよりサイズが小さいガスのパーミアンス低下率よりも大きく、特に175°C処理ではその傾向が顕著であった。各ガスのパーミアンス比H₂/CH₄, CO₂/CH₄, CO₂/N₂, O₂/N₂はFig. 8(B)に示すように175°CのMn(acac)₂処理によってそれぞれ大きく向上しており、H₂/CH₄については242まで上昇した(この時のH₂パーミアンスは 1.2×10^{-7} mol/m² s Pa)。これまでに報告されている高いH₂/CH₄を示すZIF-8膜として、360°Cのrapid heat treat-

mentを行ったものがあるが³¹⁾、今回の175°Cの気相Mn(acac)₂処理で得られた性能は、上記報告と比較してH₂/CH₄パーミアンス比は1.2倍、H₂パーミアンスは0.52倍となっている。

プロピレン/プロパン分離に対しては165°Cの気相Mn(acac)₂処理をすることで選択性が向上した。処理前のパーミアンス比が31であったのに対して、165°Cの処理後は、プロピレンパーミアンスは約半分に低下するものの、パーミアンス比は210まで上昇した。一方、175°Cの気相Mn(acac)₂処理ではプロピレンパーミアンスの低下率が大きく、処理前の6%程度まで低下した。プロピレンがほぼ透過しなくなることで、プロピレン/プロパンパーミアンス比は1.6となった(Fig. 8(C))。Fig. 8(D)には165-Mn-ZIF-8膜のプロピレン/プロパン分離における供給ガス圧力の影響(供給ガス圧力: 0–3 barG, 透過側: 大気圧のAr Sweep)を示した。高いフラックスを得るため圧力を上げるとプロピレン/プロパンフラックス比は低下する傾向であるが3 barGにおいても165を保っており、加圧条件でも高い分離性能を示すことを確認した。

さらに、165°Cの気相Mn(acac)₂処理で得られたZIF-8膜の中で、高い分離性能を示すサンプルで6時間連続してプロピレン/プロパン分離を行った結果をFig. 8(E)に示す。プロピレンパーミアンスは 0.7×10^{-8} mol/m² s Pa程度、プロピレン/プロパンパーミアンス比はやや変動があるものの250程度で推移した。この分離性能は既報のfast current-driven synthesis (FCDS)で得られているプロピレン/プロパンパーミアンス比305³²⁾に迫る高い値である。同様に高い選択性を報告しているdip coating-thermal conversion (DCTC)で得られている性能に対しては(プロピレンパーミアンス: 0.5×10^{-8} mol/m² s Pa, プロピレン/プロパンパーミアンス比: 190)³³⁾、やや高いパーミアンス比となっている。

上述した気相Mn(acac)₂処理によるガス透過選択性の変化に関し、プロピレン/プロパン選択性の向上については、膜の粒子間欠陥が補修されたことも考えることができるが、175°C処理におけるサイズが小さいガス種の選択性の変化については、XPSで確認されたZIF-8膜上の表面層が寄与していると考えられる。表面層の各ガスのパーミアンス(P_{Mn})をseries-resistance modelを前提とし式(2)から求めると

(P_{ZIF} : 処理前のZIF-8膜のパーミアンス, P_{ZIF+Mn} : 処理後のパーミアンス), 表面層の H_2 パーミアンスは $1.3 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \text{ s Pa}$, H_2/CH_4 パーミアンス比は265となり, 上記の前提では高い選択性を示す層であると算出された。

$$P_{Mn} = 1 / (1/P_{ZIF+Mn} - 1/P_{ZIF}) \quad (2)$$

なお, $Mn(acac)_2$ を添加せずに, $10 \mu\text{L}$ のEtOHにてZIF-8膜を 175°C で処理をしても性能の変化が見られておらず, 透過選択性の調整には $Mn(acac)_2$ が必要であることを確認している。

4. まとめ

ZIF-8膜に対する2つの気相ポスト処理による透過選択性の調整について解説した。気相リガンド処理では2-アミノベンゾイミダゾールを用いた処理を実施した。また気相の金属アセチルアセトネート処理ではMn(II)アセチルアセトネートを用いた処理を行った。前者ではATR-FTIR, $^1\text{H-NMR}$ の結果からZIF-8膜中に2-アミノベンゾイミダゾールが取り込まれていると考えられる一方, 後者はXPSの結果からMn(II)アセチルアセトネート由来の薄い層が表面に形成されていると考えている。いずれの方法においても, 処理によってガス透過選択性が変化し, 従来のZIF-8膜では十分な分離性能が得られなかったプロピレンより小さいサイズのガス同士の選択性が大幅に向上した。今回解説した2つの気相ポスト処理を行うことで, ZIF-8膜のガス分離の対象を広げることが可能となる。

謝辞

本解説で記載した研究結果は多くの方々とともに研究を取り進めて得られたものです。Michael Tsapatsis教授, Kiwon Eum博士, Dennis T. Lee博士, Matheus Dorneles de Mello博士, Feng Xue博士, J. Anibal Boscoboinik博士, Hyuk Taek Kwon博士に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. Okeeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **43**, 58 (2010).
- 2) H. Bux, F. Liang, Y. Li, J. Cravillon, M. Wiebecke, J. Caro, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16000 (2009).
- 3) Y. Pan, T. Li, G. Lestari, Z. Lai, *J. Membr. Sci.*, **390-391**, 93

- (2012).
- 4) H. T. Kwon, H. K. Jeong, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 10763 (2013).
- 5) Y. Pan, W. Liu, Y. Zhao, C. Wang, Z. Lai, *J. Membr. Sci.*, **493**, 88 (2015).
- 6) N. Hara, M. Yoshimune, H. Negishi, K. Haraya, S. Hara, T. Yamaguchi, *J. Membr. Sci.*, **450**, 215 (2014).
- 7) A. J. Brown, N. A. Brunelli, K. Eum, F. Rashidi, J. R. Johnson, W. J. Koros, C. W. Jones, S. Nair, *Science*, **345**, 72 (2014).
- 8) M. N. Shah, M. A. Gonzalez, M. C. McCarthy, H. K. Jeong, *Langmuir*, **29**, 7896 (2013).
- 9) X. Ma, Z. Wan, Y. Li, X. He, J. Caro, A. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 20858 (2020).
- 10) X. Ma, P. Kumar, N. Mittal, A. Khlyustova, P. Daoutidis, K. A. Mkhoyan, M. Tsapatsis, *Science*, **361**, 1008 (2018).
- 11) Y. Wang, X. Ma, B. S. Ghanem, F. Alghunaimi, I. Pinnau, Y. Han, *Materials Today Nano*, **3**, 69 (2018).
- 12) K. Eum, M. Hayashi, M. D. De Mello, F. Xue, H. T. Kwon, M. Tsapatsis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 16390 (2019).
- 13) M. Hayashi, D. T. Lee, M. D. de Mello, J. A. Boscoboinik, M. Tsapatsis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 9316 (2021).
- 14) S. Sudha, M. Karabacak, M. Kurt, M. Cinar, N. Sundaraganesan, *Spectrochim. Acta Part A*, **84**, 184 (2011).
- 15) X. Liu, Y. Li, Y. Ban, Y. Peng, H. Jin, H. Bux, L. Xu, J. Caro, W. Yang, *Chem. Commun.*, **49**, 9140 (2013).
- 16) L. Xiang, L. Sheng, C. Wang, L. Zhang, Y. Pan, Y. Li, *Adv. Mater.*, **29**, 1606999 (2017).
- 17) C. Ma, C. Zhang, Y. Labreche, S. Fu, L. Liu, W. J. Koros, *J. Membr. Sci.*, **493**, 252 (2015).
- 18) K. Takaoka, M. Kawano, M. Tominaga, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2151 (2005).
- 19) A. F. Gross, E. Sherman, S. L. Mahoney, J. J. Vajo, *J. Phys. Chem. A*, **117**, 3771 (2013).
- 20) H. Fei, J. F. Cahill, K. A. Prather, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.*, **52**, 4011 (2013).
- 21) I. Stassen, M. Styles, G. Greci, H. V. Gorp, W. Vanderlinden, S. D. Feyter, P. Falcaro, D. De Vos, P. Vereecken, R. Ameloot, *Nat. Mater.*, **15**, 304 (2016).
- 22) K. Khaletskaya, S. Turner, M. Tu, S. Wannapaiboon, A. Schneemann, R. Meyer, A. Ludwig, G. Van Tendeloo, R. A. Fischer, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 4804 (2014).
- 23) D. T. Lee, J. Zhao, C. J. Oldham, G. W. Peterson, G. N. Parsons, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 44847 (2017).
- 24) J. S. Schubert, J. Popovic, G. M. Haselmann, S. P. Nandan, J. Wang, A. Giesriegl, A. S. Cherevan, D. Eder, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 18568 (2019).
- 25) F. Tian, A. M. Cerro, A. M. Mosier, H. K. Wayment-Steele, R. S. Shine, A. Park, E. R. Webster, L. E. Johnson, M. S. Johal, L. Benz, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 14449 (2014).
- 26) P. Oliveira, A. Machado, A. M. Ramos, I. M. Fonseca, F. M. Braz Fernandes, A. M. Botelho do Rego, J. Vital, *Catal. Commun.*, **8**, 1366 (2007).
- 27) J. Li, M. Chen, D. A. Cullen, S. Hwang, M. Wang, B. Li, K. Liu, S. Karakalos, M. Lucero, H. Zhang, C. Lei, H. Xu, G. E. Sterbinsky, Z. Feng, D. Su, K. L. More, G. Wang, Z. Wang, G. Wu, *Nat. Catal.*, **1**, 935 (2018).

- 28) G. Zhao, H. Wu, R. Feng, D. Wang, P. Xu, H. Wang, Z. Guo, Q. Chen, *ACS Omega*, **3**, 9790 (2008).
- 29) S. Bhattacharjee, D. A. Yang, W. S. Ahn, *Chem. Commun.*, **47**, 3637 (2011).
- 30) S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, **35**, 268 (2003).
- 31) D. J. Babu, G. He, J. Hao, M. T. Vahdat, P. A. Schouwink, M. Mensi, K. V. Agrawal, *Adv. Mater.*, **31**, 1900855 (2019).
- 32) S. Zhou, Y. Wei, L. Li, Y. Duan, Q. Hou, L. Zhang, L. X. Ding, J. Xue, H. Wang, J. Caro, *Sci. Adv.*, **4**, eaau1393 (2018).
- 33) Q. Ma, K. Mo, S. Gao, Y. Xie, J. Wang, H. Jin, A. Feldhoff, S. Xu, J. Y. S. Lin, Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 21909 (2020).

ZIF-8 Membrane Permselectivity Modification by Vapor Postsynthetic Treatment

Mikio Hayashi

Mitsubishi Chemical Corporation Fukuoka R&D Center

ZIF-8 membrane has been attracted since it can separate propylene/propane, which are almost same molecular size, and a lot of its synthesis methods have been developed. However, although separations of smaller gases than propylene have been reported, its selectivity is limited because of its improper pore size. This paper describes post-synthetic vapor treatment for tuning the permselectivity. Post synthetic treatment with ligand or metal acetylacetonate in vapor phase allows tune the permselectivity and realize high selectivity for small gases like H₂/CH₄. These methods can widen object of gas separation of ZIF-8 membrane.

Keywords: ZIF-8 membrane, gas separation, vapor phase ligand treatment, vapor phase metal acetylacetonate treatment

Copyright © 2022 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.