

## Zr系金属有機構造体への官能基導入による新規海水淡水化膜の開発

宮本 学

岐阜大学工学部化学生命工学科

**概要** UiO-66 は MOF の中でも優れた化学的安定性を示し、吸着・分離材として近年注目を浴びている。この物質は、水中はもちろんのこと、各種有機溶媒や酸性溶液においても安定であり、MOF が苦手としていた液系分離への応用が可能である。加えて、UiO-66 はアミノ基、カルボキシル基、水酸基等、様々な官能基を有機配位子に導入可能であり、それらは UiO-66 と異なる吸着特性や触媒性能を示すことが報告されている。本研究では UiO-66 へアミノ基を導入した UiO-66-NH<sub>2</sub> を分離膜素材に選定し、その製膜条件および浸透気化による脱塩性能について検討した。

UiO-66-NH<sub>2</sub> 膜は多孔質アルミナ支持体上に二次成長法を用いて製膜した。種結晶溶液濃度、ソルボサーマル合成回数が膜性能におよぼす影響について検討した結果、得られた膜は膜厚 1 μm 程度であり、単成分ガス透過試験の結果からナノサイズを超える大きな欠陥はないことが示唆された。浸透気化法を用いた脱塩性能評価の結果、UiO-66-NH<sub>2</sub> 膜は 2 価カチオンに対し、比較的高い阻止率を示したものの、UiO-66-NH<sub>2</sub> の細孔径 (5.2 Å) を超える 8-9 nm 程度の欠陥の存在が示唆された。この欠陥は UiO-66-NH<sub>2</sub> 骨格中の有機配位子が欠損した配位欠陥によるものと考え、配位欠陥修復処理を試みた。配位欠陥修復処理後、2 価カチオンに対する阻止率の向上が見られ、特に Mg<sup>2+</sup> の阻止率は 88.9% から 94.2% へ向上した。この結果より、欠陥修復処理後の膜には Mg<sup>2+</sup> の水和イオン径 (8.6 Å) を超える欠陥は抑制されたと言える。一方で、1 価カチオンに対する阻止率の変化はあまり認められなかったことから、膜の主たる欠陥は配位欠陥ではなく、膜の結晶粒界由来であることが考えられる。

UiO-66-NH<sub>2</sub> 膜に対する配位欠陥修復処理は膜性能向上に効果的であることを実証した。一方で、結晶粒界による欠陥に対してはその効果は限定的であると予想される。今後、膜合成条件をより詳細に検討することで結晶粒界由来の欠陥を抑制し、これに配位欠陥修復処理を施すことで、海水淡水化膜としての高性能化が期待できる。

## 1. 研究目的

Metal Organic Frameworks (MOF) と呼ばれる物質群は無機-有機の配位結合からなる結晶性多孔質物質であり、その組み合わせの多様性から、従来の多孔質物質にはない多彩なトポロジーおよび物理・化学特性を示す。そのため、ゼオライトや活性炭に変わる新しい多孔質材料として、吸着、分離、触媒、電子デバイスなどへの応用が期待されている。<sup>(1-4)</sup> これらに加え、近年では MOF を用いた膜分離への注目も高まりつつある。MOF の膜分離への応用は 2000 年代より mixed matrix 膜として研究が進められ<sup>(5-9)</sup>、2010 年代に入ってからゼオライト膜のような多孔質支持体上へ製膜した例が増えてきた。<sup>(10-13)</sup> 例えば、ZIF-8 膜は

高いプロピレン/プロパン分離性能を示しており<sup>(13-15)</sup>、MOF が新たな膜素材として高いポテンシャルを秘めていることを実証するものと言える。一方で、MOF 膜の多くは水素や二酸化炭素といったガス分離が主であり、液系の分離に用いた例はそれほど多くない。これは MOF が配位結合性結晶であり、その化学的安定性の低さに起因しているものと考えられる。

UiO-66 は Fig. 1 に示すように Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub> クラスタとテレフタル酸 (BDC) からなる四面体および八面体から構成される MOF であり<sup>(16)</sup>、MOF の中でも優れた化学的安定性を示し、吸着・分離材として近年注目を浴びている。この物質は、水中はもちろんのこと、各種有機溶媒や酸

性溶液においても安定であり<sup>(17)</sup>, MOF が苦手としていた液系分離への応用が期待できる。Liu らは UiO-66 膜の開発に初めて成功しており、逆浸透膜として 2 価イオンに対する高い阻止率を安定して示すことや、水/アルコール分離でも高い選択性を示すことを報告している。<sup>(18)</sup> 申請者もこれまでに UiO-66 膜の開発を進めてきており、平滑基板上への UiO-66 薄層形成や<sup>(19)</sup>, 多孔質支持体へ製膜した UiO-66 膜が有機溶媒/水分離で安定した分離性能を示すことを実証している。<sup>(20)</sup>

MOF は有機配位子に官能基を導入することで容易に MOF そのものの物理・化学的特性を制御できる。UiO-66 においてもアミノ基, カルボキシル基, 水酸基等, 様々な官能基を導入した類縁体が合成されており, それらは UiO-66 と異なる吸着特性や触媒性能を示すことが報告さ

れている。さらに, いくつかの UiO-66 類縁体においては膜分離への応用も試みられている。<sup>(21,22)</sup> 既に述べたように UiO-66 膜は逆浸透膜としての応用例も報告されているが, その細孔径が 1 価イオンと同程度であるため, 1 価イオンに対する阻止率が低い点が課題となっている。<sup>(18)</sup> そこで, 本研究では UiO-66 へアミノ基を導入した UiO-66-NH<sub>2</sub> を分離膜素材に選定し, その製膜条件および浸透気化による脱塩性能について検討したので報告する。

## 2. 研究方法

### 2.1 UiO-66-NH<sub>2</sub> 種結晶の合成

UiO-66-NH<sub>2</sub> 膜は二次成長法により製膜するため, 膜合成に必要な種結晶を以下の手順により合成した。Fig. 2

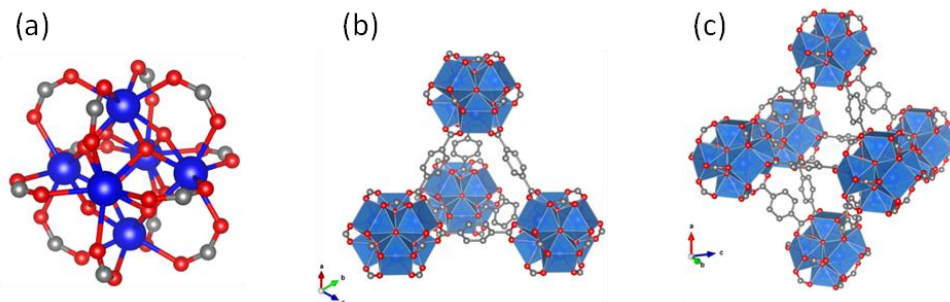


Fig. 1. Crystalline structure of UiO-66 (a) Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub> Cluster, (b) tetrahedral SBU, (c) octahedral SBU

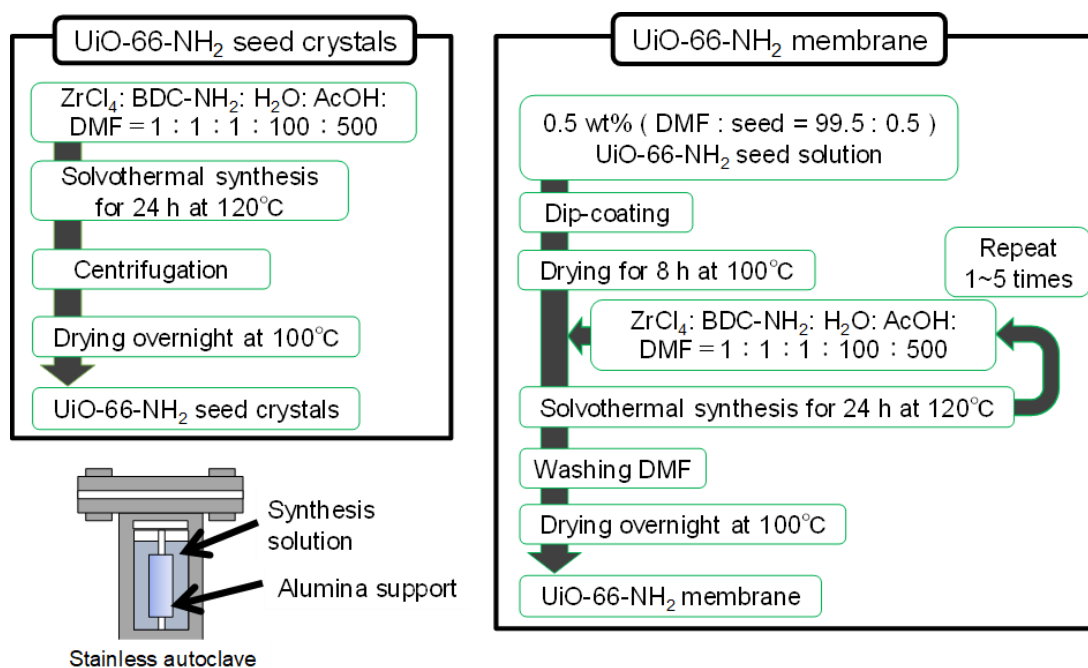


Fig. 2. Preparation procedure of UiO-66-NH<sub>2</sub> membrane

に結晶合成手順を示す。合成に用いた前駆溶液は  $ZrCl_4 : 2\text{-アミノテレフタル酸 (BDC-NH}_2) : H_2O : CH_3COOH : N,N\text{-ジメチルホルムアミド (DMF)} = 1 : 1 : 1 : 100 : 500$  の組成でそれぞれの試薬を混合し、室温で 20 分攪拌することで調製した。その後、オートクレーブ中で、 $120^\circ C$ 、24 時間ソルボサーマル合成により結晶を得た。結晶は遠心分離により収集し、メタノール中で一晩静置した。その後、メタノールでさらに洗浄し、遠心分離後、 $100^\circ C$ で一晩乾燥した。

## 2. 2 UiO-66-NH<sub>2</sub> 膜の合成

支持体には多孔質  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  管(外径: 10 mm, 平均細孔径: 150 nm)を用いた。UiO-66-NH<sub>2</sub> 膜は Fig. 2 に示すように二次成長法により合成した。支持体への種結晶塗布はディップコーティングにより実施した。種結晶溶液は、DMF を溶媒とし、種結晶濃度を 0.05~1.0 wt% とした。膜合成では前駆溶液を  $ZrCl_4 : BDC-NH_2 : H_2O : CH_3COOH : DMF = 1 : 1 : 1 : 100 : 500$  とし、 $120^\circ C$ 、24 時間ソルボサーマル合成を実施した。ソルボサーマル合成は最大 5 回繰り返し実施した。合成後、膜を DMF により十分に洗浄し、 $100^\circ C$ で一晩乾燥することで膜を得た。

## 2. 3 配位欠陥修復処理

UiO-66 の Zr クラスターの配位数は 12 であり、MOF の中でも配位数の多い物質である。そのため、結晶中での有機配位子が欠損した配位欠陥が生成することが知られている。この配位欠陥は後処理によりある程度修復できることが知られており、配位欠陥修復により膜性能が向上するとの報告がある。そこで、UiO-66-NH<sub>2</sub> 膜に配位欠陥修復処理を施し、膜性能におよぼす影響について検討した。まず、合成した UiO-66-NH<sub>2</sub> 膜を処理溶液(1 BDC-NH<sub>2</sub>: 250 DMF)の溶液に浸漬し、オートクレーブ内で  $120^\circ C$ 、24 時間処理した。放冷後、膜は DMF で洗浄し、メタノールに一晩浸漬させた。その後、 $100^\circ C$ で一晩乾燥し、配位欠陥修復 UiO-66-NH<sub>2</sub> 膜を得た。なお、配位欠陥修復処理前後の配位欠陥量の評価を目的に同様の処理を UiO-66-NH<sub>2</sub> 結晶粉末を用いて実施した。

## 2. 4 キャラクターゼーション

得られた UiO-66-NH<sub>2</sub> 種結晶および膜は粉末 X 線回折 (XRD, D8-Advance, Bruker) により同定し、それぞれの形態は電解放出型走査型電子顕微鏡 (SEM, S-4800, 日立ハイテクノロジー) により確認した。膜性能の一次評価

は水素および窒素を用いた単成分ガス透過試験により実施した。

## 2. 5 浸透気化法を用いた脱塩性能評価

UiO-66-NH<sub>2</sub> 膜の脱塩性能は浸透気化試験により評価した。試験用液はカリウム、ナトリウム、カルシウム、マグネシウムそれぞれの塩化物を用い、それぞれ 0.20wt% となるよう脱イオン水に溶解させた。溶液温度は  $40^\circ C$ 、透過側を減圧し、サンプリングコールドトラップで回収した液体の重量から透過流束 (Flux) を式 (1) により求めた。

$$\text{Flux [kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}] = \frac{W \text{ [kg]}}{S \text{ [m}^2\text{]} \times t \text{ [h]}} \quad (1)$$

ここで、 $W$  は回収した液重量、 $S$  は膜面積、 $t$  はサンプリング時間である。

阻止率  $R$  は回収した液体中のイオン濃度をイオンクロマトグラフィーにより分析し、式 (2) により決定した。

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (2)$$

ここで  $C_f$  は供給液の陽イオン濃度、 $C_p$  は透過側回収液の陽イオン濃度である。

## 3. 研究結果

### 3. 1 合成条件が膜形態におよぼす影響評価

#### ●種結晶濃度の影響

Fig. 3 に用いた種結晶の SEM 像を示す。種結晶は XRD により UiO-66-NH<sub>2</sub> であることを確認した。SEM 観察の結果から、得られた種結晶はおおよそ 80 nm の結晶径を有していた。Fig. 3 に示した種結晶を用いた、種結晶溶液濃度を 0.05, 0.3, 0.5, 1.0 wt% とし、ソルボサーマル合成 1 回により膜を合成した。種結晶塗布後のアルミナ支持体

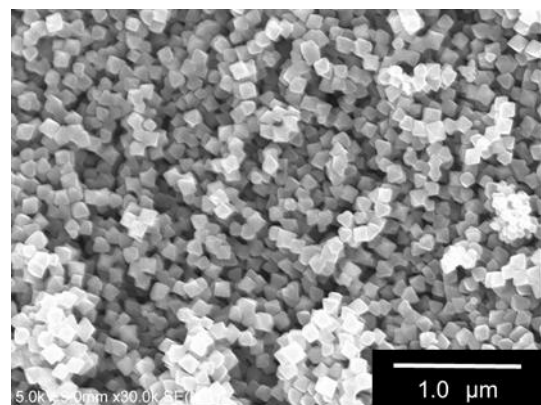


Fig. 3. Seed crystals of UiO-66-NH<sub>2</sub>

表面および膜合成後の SEM 像を Fig. 4 および Fig. 5 に示す。Fig. 4 に示すように、種結晶濃度 0.05 wt% では支持体表面に種結晶はほとんど担持されておらず、膜合成後も支持体を覆う連続膜は得られていない (Fig. 5)。一方、0.3 wt% 以上では支持体全体を UiO-66-NH<sub>2</sub> 結晶が覆っており、SEM 観察では大きな欠陥等は観察されなかった。そこで、種結晶濃度 0.3 wt% 以上で合成した膜について、単成分ガス透過試験により膜性能を評価した。透過試験結果を Table 1 に示す。いずれの膜も水素の透過度は

$2 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  と比較的高い値を示し、水素と窒素の透過係数比は 5.0 以上と Knudsen 拡散支配時に想定される透過係数比 (3.73) を上回った。このことから、得られた膜にはメソ孔程度の比較的大きな欠陥は少ないことが予想される。種結晶濃度の影響をみると、0.3 wt% に比べ、0.5 wt% および 1.0 wt% ではわずかに透過係数比が向上していたことから、以降、種結晶濃度 0.5 wt% で膜合成を実施した。

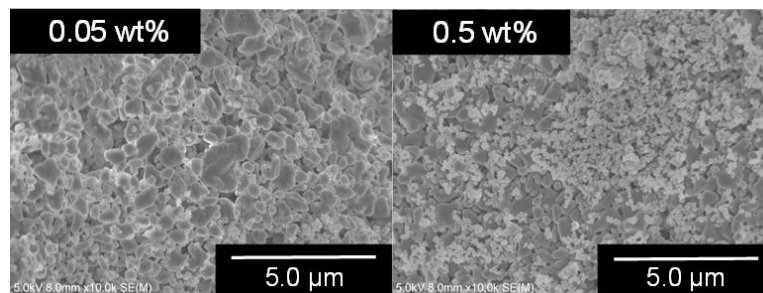


Fig. 4. SEM images of support surface after seed deposition

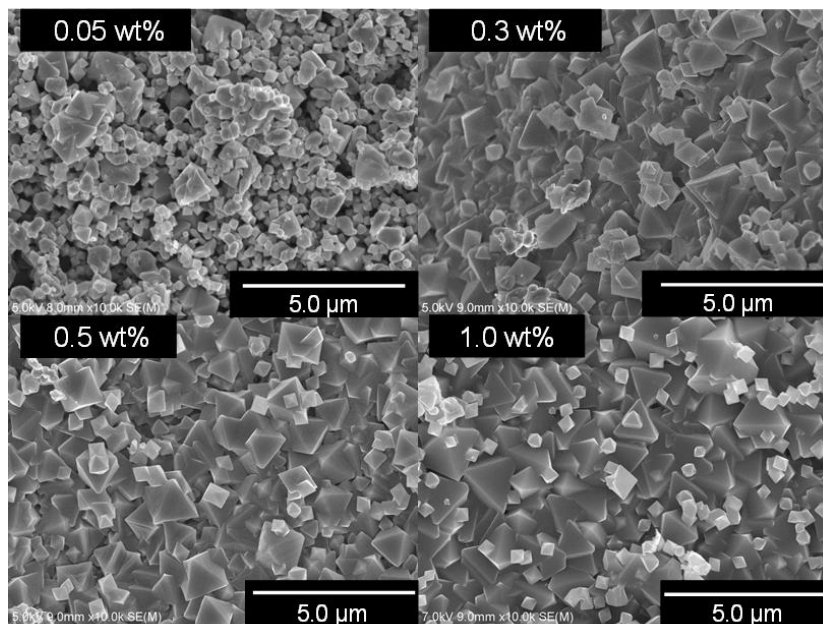


Fig. 5. Effect of seed concentration on surface morphology of UiO-66-NH<sub>2</sub> membranes

Table 1. Effect of seed concentration on single gas permeation property of UiO-66-NH<sub>2</sub> membranes prepared

種結晶濃度 [wt%]	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 透過係数比	透過度 [ $10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ]	
0.3	5.0	22.3	4.5
0.5	6.3	20.1	3.2
1.0	6.3	20.1	3.2

試験温度：室温，供給側圧力：0.15 MPa，透過側圧力：0.1 MPa

### ●合成回数の影響

膜合成におけるソルボサーマル合成の回数が膜性能におよぼす影響について検討した。ソルボサーマル合成2～4回で得た UiO-66-NH<sub>2</sub> 膜の表面および断面の SEM 像を Fig. 6 に示す。ソルボサーマル合成回数を増やすことで、膜表面の結晶径は大きく増大しており、特に合成4回以上では顕著に大きくなっていることがわかった。膜厚も同様に合成回数とともに増大しており、合成回数3回ではおよそ1 μm に対し、合成4回では1.5 μm であった。それぞれの膜について、単成分ガス透過試験により膜性能を評価したところ、いずれの合成回数においても H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 透

過係数比は Knudsen 拡散支配時の理論値を超える値を示したが、合成回数を3回以上とすることでわずかに透過係数比の向上が認められた (Table 2)。一方で、透過度は3回目から減少傾向にあり、4回合成で1回合成のおよそ半分に、5回合成では40%程度まで低下した。SEM 観察の結果からもわかるように、合成回数の増加とともに膜厚も増大しており、透過度の低下は膜厚の増大に起因しているものと思われる。合成回数4回および5回において透過係数比の向上はほとんど認められなかったことから、ソルボサーマル合成回数3回が適していると判断した。

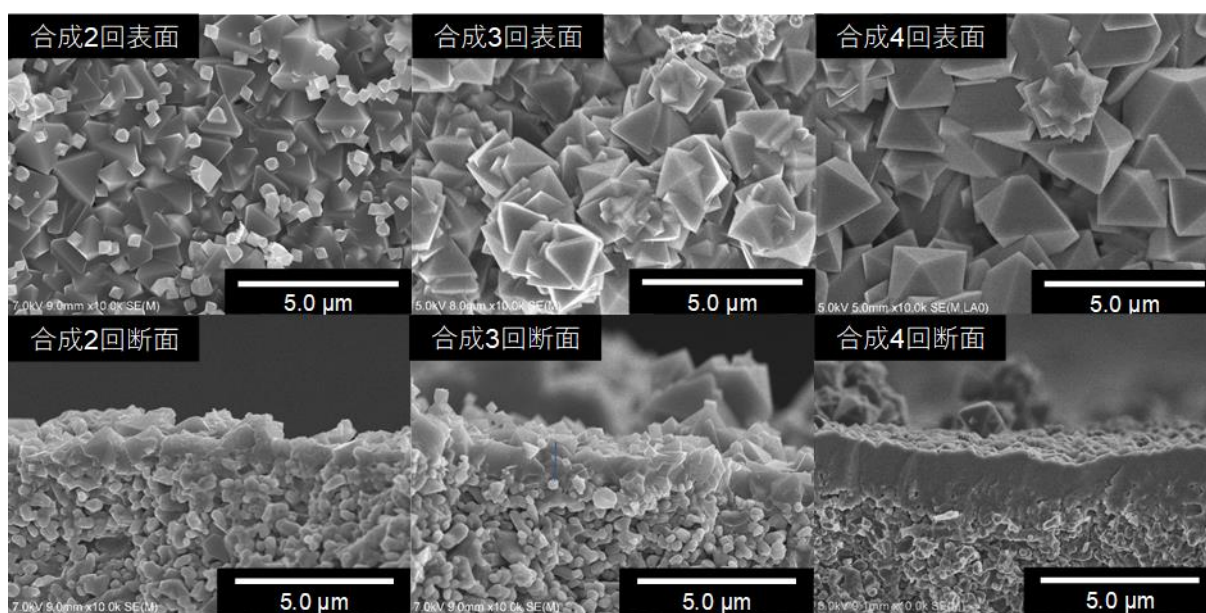


Fig. 6. Effect of repeated solvothermal synthesis on membrane growth of UiO-66-NH<sub>2</sub>

Table 2. Effect of repeated solvothermal synthesis on single gas permeation property of UiO-66-NH<sub>2</sub> membranes

ソルボサーマル合成	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 透過係数比	透過度 [ $10^{-7}$ mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> ]	
1 回	6.3	20.1	3.2
2 回	6.0	20.3	3.4
3 回	6.7	15.5	2.3
4 回	6.2	11.1	1.8
5 回	6.7	8.7	1.3

試験温度：室温，供給側圧力：0.15 MPa，透過側圧力：0.1 MPa

### 3. 2 UiO-66-NH<sub>2</sub> の配位欠陥修復処理

まず, UiO-66-NH<sub>2</sub> 結晶粉末を用いて配位欠陥修復処理を試み, 配位欠陥量の変化を熱重量(TG)測定により評価した。典型的な UiO-66-NH<sub>2</sub> 結晶の TG 測定結果を Fig. 7 に示す。450°C以降の重量減少を有機配位子の分解によるものと仮定し, 600°C以降の残存重量から BDC-NH<sub>2</sub>/Zr 比を求めた。配位欠陥修復前後の BDC-NH<sub>2</sub>/Zr 比はそれぞれ 0.51 および 0.77 となり, 配位欠陥修復処理によりおよそ半数の配位欠陥が修復されていることがわかった。しかしながら, 依然として 20%を超える配位欠陥が存在していることも示唆された。

### 3. 3 UiO-66-NH<sub>2</sub>膜の脱塩性能および配位欠陥修復処理の効果

Fig. 8 に配位欠陥修復処理前後の各陽イオン阻止率および水透過流束を示す。配位欠陥修復処理前の UiO-66-NH<sub>2</sub>膜では, 1価カチオンの阻止率および透過流束はそれぞれおよそ40%および2 kg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>であった。2価カチオンについては, 透過流束は1価カチオンとほぼ同程度であったが, Ca<sup>2+</sup>およびMg<sup>2+</sup>の阻止率はそれぞれ75.4%, 88.9%と1価カチオンに比べ高い値を示した。UiO-66-NH<sub>2</sub>の細孔径はおよそ5.2 Åと報告されており, その細孔径は最も水和イオン径の小さなK<sup>+</sup>(6.6 Å)と比べても小さく, 1価カチオンに対しても高い阻止率が期待される。一方で, 得られたUiO-66-NH<sub>2</sub>膜は2価カチオン(Ca<sup>2+</sup>:8.2 Å, Mg<sup>2+</sup>:8.6 Å)がある程度透過していることから, 8~9 Å程度の欠陥が存在していることが示唆される。

上記膜に対し配位欠陥修復処理を施したところ, Ca<sup>2+</sup>およびMg<sup>2+</sup>の阻止率はそれぞれ82.1%および94.2%へと向上し, 透過流束はおよそ1.7 kg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>へと低下した。一方, 1価カチオン(K<sup>+</sup>およびNa<sup>+</sup>)の阻止率の向上は比較的小さなものに留まった。このことから, 膜に存在する欠陥は, 配位欠陥修復処理によりMg<sup>2+</sup>の水和イオン径程度まで抑制されたものの, 依然として8 Å程度の欠陥が存在しているものと考えられる。これらの欠陥は配位欠陥修復処理により除去できなかったことから, 結晶内部に生成する配位欠陥ではなく, 膜を構成する結晶の粒界に存在していることが示唆される。

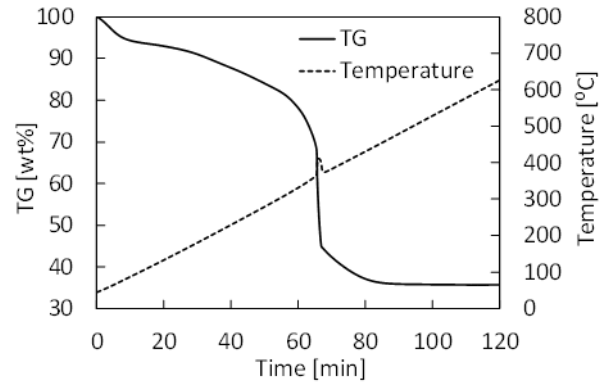


Fig. 7. Thermogravimetric analysis of UiO-66-NH<sub>2</sub>

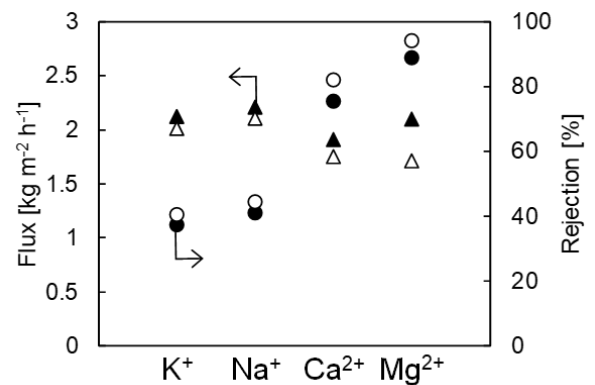


Fig. 8. Desalination performance of UiO-66-NH<sub>2</sub> (closed symbol) and post-treated UiO-66-NH<sub>2</sub> (open symbol) membranes in pervaporation. Triangles: flux, circles: rejection

### 4. まとめと今後の課題

多孔質アルミナ支持体上への UiO-66-NH<sub>2</sub>膜の製膜を試み, その脱塩性能を評価した。アルミナ支持体への種結晶塗布条件およびソルボサーマル合成回数を検討し, 膜厚約1 μm程度の UiO-66-NH<sub>2</sub>膜を得た。H<sub>2</sub>およびN<sub>2</sub>の単成分ガス透過試験の結果から, 得られた膜にはシングルナノを超える大きさの欠陥は存在しないことが示唆された。脱塩性能評価より, 2価カチオンに対する阻止率はある程度良好であったものの, 1価カチオンに対する阻止率は低く, UiO-66-NH<sub>2</sub>の細孔径を考慮すると, 8~9 Å程度の欠陥が膜に存在している可能性が示唆された。膜を構成する UiO-66-NH<sub>2</sub>結晶中に存在する配位欠陥に対して, 後処理による配位欠陥修復を試みた。その結果, 2価カチオンに対する阻止率の向上が認められ, Mg<sup>2+</sup>の阻止率は94.2%を示した。一方で, 1価カチオンに対する阻止



率の向上は僅かであった。以上のことから、膜に存在する欠陥は配位欠陥のみならず、膜を構成する結晶の粒界にも存在していることが示唆された。

配位欠陥修復処理は膜性能向上に効果的であることを実証したが、一方で、結晶粒界による欠陥に対してはその効果は限定的であると予想される。今後、膜合成条件をより詳細に検討することで結晶粒界由来の欠陥を抑制し、これに配位欠陥修復処理を施すことで、UiO-66-NH<sub>2</sub>膜の脱塩性能は飛躍的に向上することが期待される。

### 参考文献

1. R.-B. Lin, S. Xiang, H. Xing, W. Zhou, B. Chen, Exploration of porous metal–organic frameworks for gas separation and purification, *Coordination Chemistry Reviews*, 378, 87-103 (2019).
2. H. Zhang, J. Li, Q. Tan, L. Lu, Z. Wang, Gang Wu, Metal–Organic Frameworks and Their Derived Materials as Electrocatalysts and Photocatalysts for CO<sub>2</sub> Reduction: Progress, Challenges, and Perspectives, *Chemistry A European Journal*, 24, 18137-18157 (2018)
3. A. Dhakshinamoorthy, Z. Li, H. Garcia, Catalysis and photocatalysis by metal organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, 47, 8134-8172 (2018).
4. W. Zhao, J. Peng, W. Wang, S. Liu, Q. Zhao, W. Huang, Ultrathin two-dimensional metal-organic framework nanosheets for functional electronic devices, *Coordination Chemistry Reviews*, 377, 44-63 (2018).
5. A. Car, C. Stropnik, K.-V. Peinemann, Hybrid membrane materials with different metal–organic frameworks (MOFs) for gas separation, *Desalination*, 200, 424-426 (2006).
6. E. V. Perez, K. J. Balkus Jr., J. P. Ferraris, I. H. Musselman, Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations, *Journal of Membrane Science*, 328, 165-173 (2009)
7. T.-H. Bae, J. S. Lee, W. Qiu, W. J. Koros, C. W. Jones, S. Nair, A High-Performance Gas-Separation Membrane Containing Submicrometer-Sized Metal–Organic Framework Crystals, *Angewandte Chemie International Edition*, 49, 9863-9866 (2010).
8. S. Sorribas, P. Gorgojo, C. Téllez, J. Coronas, A. G. Livingston, High Flux Thin Film Nanocomposite Membranes Based on Metal–Organic Frameworks for Organic Solvent Nanofiltration, *Journal of American Chemical Society*, 135, 15201-15208 (2013)
9. T. Rodenas, I. Luz, G. Prieto, B. Seoane, H. Miro, A. Corma, F. Kapteijn, F. X. L. i Xamena, Metal–organic framework nanosheets in polymer composite materials for gas separation, *Nature Materials*, 14, 48-55 (2015).
10. Y.-S. Li, H. Bux, A. Feldhoff, G.-L. Li, W.-S. Yang, J. Caro, Controllable Synthesis of Metal–Organic Frameworks: From MOF Nanorods to Oriented MOF Membranes, *Advanced Materials*, 22, 3322-3326 (2010).
11. Y. Hu, X. Dong, J. Nan, W. Jin, X. Ren, N. Xua, Y. M. Lee, Metal–organic framework membranes fabricated via reactive seeding, *Chemical Communications*, 47, 737-739 (2011).
12. X. Dong, K. Huang, S. Liu, R. Ren, W. Jin, Y. S. Lin, Synthesis of zeolitic imidazolate framework-78 molecular-sieve membrane: defect formation and elimination, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 19222-19227 (2012).
13. H. T. Kwon, H.-K. Jeong, In Situ Synthesis of Thin Zeolitic–Imidazolate Framework ZIF-8 Membranes Exhibiting Exceptionally High Propylene/Propane Separation, *Journal of American Chemical Society*, 135, 10763-10768 (2013).
14. N. Hara, M. Yoshimune, H. Negishi, K. Haraya, S. Hara, T. Yamaguchi, Diffusive separation of propylene/propane with ZIF-8 membranes, *Journal of Membrane Science*, 450, 215-223 (2014).
15. S. Tanaka, K. Okubo, K. Kida, M. Sugita, T. Takewaki, Grain size control of ZIF-8 membranes by seeding-free aqueous synthesis and their performances in propylene/propane separation, *Journal of Membrane Science*, 544, 306-311 (2017).
16. J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C.

- Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability, *Journal of American Chemical Society*, 130, 13850-13851 (2008).
17. K. Leus, T. Bogaerts, J. De Decker, H. Depauw, K. Hendrickx, H. Vrielinck, V. Van Speybroeck, P. Van Der Voort, Systematic study of the chemical and hydrothermal stability of selected “stable” Metal Organic Frameworks, *Microporous and Mesoporous Materials*, 226, 110-116 (2016).
18. X. Liu, N. K. Demir, Z. Wu, K. Li, Highly Water-Stable Zirconium Metal–Organic Framework UiO-66 Membranes Supported on Alumina Hollow Fibers for Desalination, *Journal of American Chemical Society*, 137, 6999-7002 (2015).
19. M. Miyamoto, S. Kohmura, H. Iwatsuka, Y. Oumi, S. Uemiya, In situ solvothermal growth of highly oriented Zr-based metal organic framework UiO-66 film with monocrystalline layer, *CrystEngComm*, 17, 3422-3425 (2015).
20. M. Miyamoto, K. Hori, T. Goshima, N. Takaya, Y. Oumi, Shigeyuki Uemiya, An Organoselective Zirconium-Based Metal–Organic-Framework UiO-66 Membrane for Pervaporation, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2094-2099 (2017).
21. J. Liu, N. Canfield, W. Liu, Preparation and Characterization of a Hydrophobic Metal–Organic Framework Membrane Supported on a Thin Porous Metal Sheet, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, 3823-3832 (2016).
22. X. Wang, L. Zhai, Y. Wang, R. Li, X. Gu, Y. D. Yuan, Y/ Qian, Z. Hu, D. Zhao, Improving Water-Treatment Performance of Zirconium Metal-Organic Framework Membranes by Postsynthetic Defect Healing, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9, 37848-37855 (2017).



## Synthesis of Organic-Functionalized Zr-MOF Membranes for Desalination

Manabu Miyamoto

Gifu University, Department of Chemistry and Biomolecular Science

### Summary

Metal organic frameworks (MOFs) have attracted attention as a new class of crystalline porous materials because of their high specific surface area and exceptionally broad chemical and structural diversity. In a decade, MOFs have been attractive attention as materials for membrane separation. UiO-66 is one of the most chemically stable MOFs consisting  $Zr_6O_4(OH)_4$  cluster and 1,4-benzene dicarboxylate, exhibiting high chemical stability in organic solvents and acidic aqueous solutions. Therefore, UiO-66 can be applied to liquid separation such as organic/water separation and desalination. Additionally, the physicochemical property of this material can be easily modified by using organic linkers with functional groups such as -OH, -COOH and -NH<sub>2</sub>. In this study, we prepared amino-functionalized UiO-66 (UiO-66-NH<sub>2</sub>) membrane for desalination and investigated the effect of the post-synthetic defect healing to improve the membrane performance.

UiO-66-NH<sub>2</sub> membrane was prepared on porous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tube by secondary growth method. The gas permeation property of the membrane was improved by an adequate concentration of seed solution and repetition of solvothermal synthesis. This membrane exhibited high rejection of divalent cations such as Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> although the rejection of monovalent cations (K<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup>) were not high. Considering the size of divalent hydration ions (8.6Å for Mg<sup>2+</sup>) and pores of UiO-66-NH<sub>2</sub> (5.2 Å), the membrane would include defects in the range of 8-9Å. To improve its desalination performance, the membrane was post-treated solvothermally in organic linker solution. After the post-synthetic defect healing, the rejection to Mg<sup>2+</sup> were improved from 88.9% to 94.2%. However, the enhancement on the rejection to monovalent cations were rather limited. This implies the defects in the membrane would not be owing to missing linkers in the framework but grain boundaries.