

研究成果報告書

所属機関

金沢大学 ナノマテリアル研究所

職名

助教

氏名

雨森 翔悟

研究テーマ

金属有機構造体と高分子の新規複合化によるガス分離膜の開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

大気や排ガスに含まれるCO₂の分離回収、水素製造における水素精製等、気体分子の分離は持続可能社会実現に貢献する重要な技術である。特に、ガス分離膜は膜への気体の透過性の差を利用した分離法であり、省エネルギーな分離法として期待されている。近年、金属-有機構造体（MOF）と呼ばれ、分子レベルの細孔と高い比表面積を持つ多孔性固体材料をガス分離膜に応用した研究が注目されている（図1）。MOFの細孔によるガス分離はMOF細孔とガス分子間の親和性の違いや分子ふるい効果を利用したものである。MOFは有機配位子と金属イオン間の配位結合により細孔を形成しており、配位子や金属の種類によって、細孔の大きさや内部の極性、比表面積等を自在に設計可能であるため、様々なMOFがガス分離膜へ展開されている。一方、MOF単体ではなく、MOFをフィラー（添加剤）として高分子と混合した混合マトリックス膜（MMM）としての利用も進められている（以下、MOFと高分子のMMMをMOF-MMMと表現する）。これは結晶固体であるMOFの膜化は大面積化・機械的強度の面で課題が多いためである。MOF-MMMはMOFの高いガス分離特性と、高分子に由来する柔軟性・自立性により、大面積で高い機械的強度を持つガス分離膜となることが期待されている。

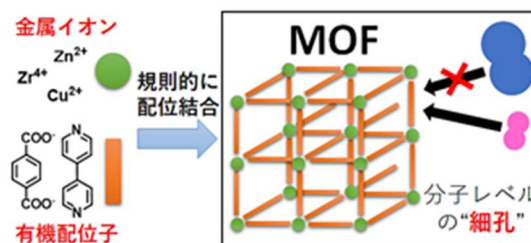
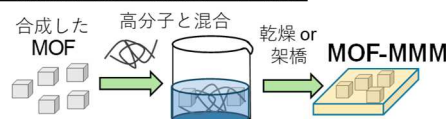


図1. 金属-有機構造体(MOF)の構造

一般的なMOF-MMMの作製法



本研究（高分子ゲル中におけるMOFのin situ合成）

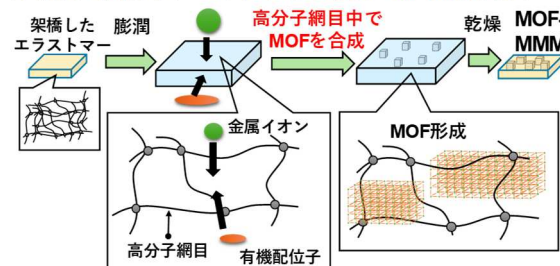


図2. 従来(上)と本研究(下)の複合法の概念図

一般的にMOF-MMMは予め合成されたMOFと高分子を溶液中で混合し、製膜することで作製されている(図2上)。しかしながら、MOFはMOF同士間で高い凝集性を持ち、また高分子とMOF間の相溶性も一般的に大きく異なる。このためMOF-高分子間の空隙やMOFの凝塊形成、MOF細孔内部への高分子鎖の侵入等の、高分子-MOF間の混合に関する課題が生じる。このような不適な複合化はガス分離特性の低下（透過速度や気体選択性の低下）の原因となる。

本研究ではガス分離膜を指向したMOFと高分子の複合法として“高分子ゲル中におけるMOFのin situ合成”の開拓を目的とする（図2下）。本複合法方法の手順は次の通りである①高分子として化学架橋したエラストマーを用い、溶媒で膨潤した高分子ゲルとする。②高分子ゲル中に金属イオンと有機配位子を拡散させ、MOFのin situ合成を行う。③MOF形成後、溶媒を留去・乾燥し、複合膜(MOF-MMM)とする。本法の特徴は高分子網目中でのMOFを合成する点であり、MOF間の凝集やMOF-高分子間の空隙形成抑制が期待される。実際に最近、同様の手法で親水性のpolyethylene oxide (PEO)ゲル中におけるMOF(ZIF-8)のin situ合成が報告されており、良好な複合化とガス分離特性の向上が示されている(Q.-F. An et al., *Small*, 2023, **19**, 2208177)。一方でこのような手法の報告例はまだ少なく、また疎水性高分子への適用例はない。一般にMOFは水やDMF等の親水的な溶媒を用いて合成されており、疎水性高分子ゲル中での反応は難しい。そこで本研究では疎水性高分子ゲル中におけるin situ合成を利用したMOF-高分子複合法開拓とガス分離膜へ

の応用を目的とし研究を行った。

2. 研究成果および考察

複合化する高分子として疎水性でガス透過性の高い高分子として知られるpoly(dimethylsiloxane) (PDMS)、MOFとしてZrオキソクラスター ($\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$) とフマル酸から構成され、化学的安定性の高いMOF-801を用いた。また疎水性環境下でMOFのin situ合成を行うために、疎水性の安息香酸アニオンで保護されたZrオキソクラスター ($\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{OBz})_{12}(\text{PrOH}) \cdot 4\text{BzOH}$, ($\text{BzOH}=\text{安息香酸}$)) とフマル酸間の配位子交換反応によるMOF合成を利用した。

PDMSとMOF-801のin situ合成によるMOF-MMM(MOF-801@PDMS)作製は次の通り行った。①安息香酸イオンが配位したZrオキソクラスターのTHF/DMF溶液中にPDMS膜を浸漬し、膨潤させることでZrオキソクラスターを含むPDMSゲルを作製。②膨潤させたPDMSゲルをフマル酸とモジュレーターであるギ酸を含む溶液に浸漬し、安息香酸アニオンとフマル酸の配位子交換によりPDMSゲル中でMOF-801をin situ合成。③得られた膨潤ゲルを洗浄、乾燥することでMOF-801@PDMSを作製。

得られたMOF-801@PDMSのIRスペクトル測定、粉末X線回折(PXRD)測定の結果(図3)、MOF-801とPDMSに由来するピークがともに観測され、MOF-801とPDMSの複合化が確認された。また、MMM断面のSEM観察の結果、従来の手法(予め合成したMOF-801をPDMSと混合し架橋することで複合化)で作成したMMMにおいてマクロなMOF-801の凝集が観測されたのに対して、in situ合成によって得られたMMMは同程度のMOF-801含有量にもかかわらずMOF-801の明白なマクロ凝集や空隙が生じていないことが明らかとなった。疎水性のPDMSゲル中においてもin situ合成が利用可能で、MOF間の凝集に対して有効であることが示された。

In situ合成によって作製したMOF-801@PDMSのガス透過試験を行った。MOF-801の細孔開口部直径は約4 Åである。本研究ではin situ合成によって複合化されたMOF-801の細孔がガス分離に有効利用されているかを確認するために、細孔開口部直径より小さい CO_2 (3.2 Å) と大きい SF_6 (5.5 Å) をモデル測定ガスとして利用し評価を行った。MOF-801の CO_2 透過係数はPDMSと同程度以上、 SF_6 透過係数は極めて小さいことが予想されている。このため、MOF-801の細孔がガス分離に有効利用できている場合、MOF-801@PDMSの CO_2 透過係数はPDMSと比べて向上し、 SF_6 透過係数は減少すると考えられる(図4)。透過側を低真空とした差圧法によりガス透過係数を求めた結果、MOF-801@

PDMSの CO_2 透過係数はPDMSと比べて最大約80%向上し、 SF_6 は約30%減少した。またガス透過試験と溶解度試験より拡散係数を算出した結果、MOF-801@PDMSの SF_6 透過係数の減少はMOF-801導入による拡散係数の低下が要因であることが明らかとなった。以上の結果は、複合化したMOF-801の細孔が有効活用されていることを示唆している。本手法によって作製されたMOF-MMMが従来の手法と比べてMOF-801の凝集や空隙形成の少ないガス分離に有用な膜となっていることが示された。

3. 将来展望

疎水性のZrクラスターと有機配位子間の配位子交換反応によって、疎水性のPDMSゲル中におけるMOF-801のin situ合成に成功した。得られたMOF-MMMのガス分離評価により、in situ合成されたMOF-801の細孔が有効活用されていることが示された。今回デモンストレーションとして細孔開口部直径が約4 ÅのMOF-801を用いた。今後は細孔開口部直径がより小さいMOFや CO_2 と親和性の高いMOFをin situ合成に利用することで、分離が求められている CO_2 と N_2 (3.6 Å) や CO_2 と CH_4 (3.8 Å) を分離可能な複合膜への展開を目指す。

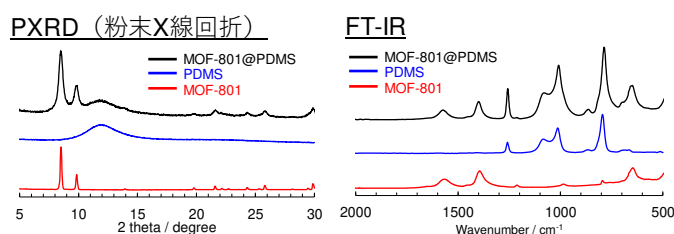


図3. MOF-801@PDMS, PDMS, MOF-801 のPXRDパターンとFT-IRスペクトル

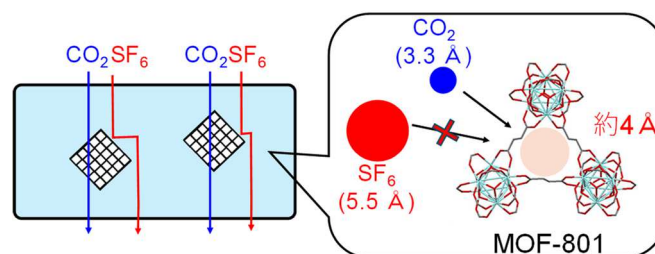


図4. MOF-801@PDMS 中における CO_2 と SF_6 のガス透過の概念図

4. 研究発表

[学会発表]

- ① “Gas Separation Property of MOF-Based Mixed-Matrix Membranes Obtained by In Situ MOF Synthesis in PDMS Gel”, Shogo Amemori, Takara Nishikawa, Ayumu Tomura, Sachi Nagame, Takuya Kurihara, Motohiro Mizuno, MRM2023/IUMRS-ICA2023, 12/15/2023
- ② “その場合成を利用した PDMS-MOF 複合体の作製と機能評価”, 西川卓良, 渡村歩, 栗原拓也, 重田泰宏, 雨森翔悟, 井田朋智, 水野元博, 第36回日本吸着学会研究発表会, 2023年12月7日
- ③ “PDMSゲル中における MOF 形成を利用したPDMS-MOF複合膜の合成と気体透過性”, 雨森翔悟, 渡村歩, 詠さち, 水野元博, 第72回高分子学会年次大会, 2023年5月25日