

特別寄稿 2

アミノ基を有する有機金属構造体 (MOF) ナノ粒子の効果的な分散による膜分離 CO₂ 回収プロセスに資する高選択性混合マトリクス膜 (MMM) の開発研究

京都大学高等研究院
物質 - 細胞統合システム拠点 教授

シバニア イーサン



京都大学高等研究院
物質 - 細胞統合システム拠点 特定准教授

やまぐち だいすけ
山口 大輔



京都大学高等研究院
物質 - 細胞統合システム拠点 特定助教

ガリ ベヘナム



旭硝子株式会社 技術本部
商品開発研究所 事業創出グループ

さくらい けん
櫻井 研人



JXTG エネルギー株式会社
知多製造所 需給計画グループ

きのした ようすけ
木下 陽介



京都大学大学院
エネルギー科学研究科 修士課程学生

わきもと かずき
脇本 和輝



1. 緒言

大規模な二酸化炭素回収貯留 (CCS) に関する現在の標準技術は吸収塔を用いた液相での吸収法に基礎を置いているが、この方法による計画は多く提案されているものの、そのほとんどは経費が高み過ぎるために実行に移されない。それ故、より費用対効果の高い技術的な解決法を提示することは不可欠な状況である。膜分離はしばしば液相吸収法に替わる技術として検討されている。しかしながら、現行の工業用膜の技術レベルでは事実上吸収法と同程度に高価な手法にすぎない。その理由は、ガス選択膜を通り抜けるガスの流速が遅いため、一つの 1000MW の発電所の CCS を行うだけでも億 m² 単位の工業用膜が必要になるためである¹⁾。膜に要する経費が 1 平方メートルあたり 50US ドルとして膜分離法を CCS の手段として適用したとすれば、その主要な経費は余りにも高価とされている吸収塔の方法と大差ない。今後、膜技術を CCS の解決法として発展させるには、大幅な膜面積の低減、即ち高選択性を維持しつつ安価でより高い透過性を有する膜材料の開発が鍵である。新たな研究は (選択性と透過性において) より高い性能を発揮する高分子の開発を目的として進められている。しかしながら、CCS 技術に必要なとされるような高機能な高分子材料の価格を短期間のうちに大幅に引き下げることはおそらく現実的ではない。典型的な (既存の) 工業用膜は、天然ガス源または排気筒の煙

突から CO₂ を除くために必要な選択性に関しては許容範囲内にあるものの、透過係数に関して数十 Barrer 程度低い点は克服されなければならない。発電所からの多量の排出ガスに対して費用対効果の高いプロセスを確立するには、現状の選択性を維持したまま透過性が数桁高い材料を生み出すという課題は避けられない。分離膜技術に用いられるマイクロポラス材料は元来ゼオライト、有機金属構造体 (Metal Organic Frameworks, MOF)²⁾、共有結合性有機構造体などのように無機から有機までの構造体を包含しうるが、現在の工業用膜を構成している選択機能物質の薄膜は、実用に資する加工の容易さと物理的耐久性を兼ね備えていることが要求されるため強靱な高分子薄膜を用いることが好まれる。大部分の高分子中でのガス輸送は、透過係数 (P) が溶解度 (S) と拡散定数 (D) の積で表わされる溶解拡散モデルにより説明される。PIM (固有微多孔性高分子)³⁾ は固く制御された主鎖骨格構造を有するマイクロポラスポリマーの一種であり、固有の高い透過性を有するが、市販の高分子材料に比べて選択性が劣る。熱処理⁴⁾ または他の手法⁵⁾ による PIM-1 や他の (熱による再配列が可能な) ポリマーの改質により、透過 - 選択性に関する性能は向上する⁶⁾ が、(しばしば、膜と他の支持構造の耐熱性が釣り合っていないこともあるため)、熱処理は膜分離技術全体で見れば、複雑な技術要素を加えることになりかねない。

高分子膜に対する後処理よりも簡便で、高性能な特殊ポ

リマー合成よりも安価な手段は混合マトリクス膜 (MMM) によるものである。これは、高分子と無機マイクロポーラス物質の互いの利点を結合させるというコンセプトに基づく。初期の高分子膜への添加剤はゼオライト、シリカ、活性炭であったが最近では MOF 添加剤に注目が集まっている^{7, 8)}。MOF が有する規則正しく密に配列された多孔構造と有機配位子の選択により高分子マトリクスとの化学的親和性を微調整できる特長は、他の充填剤では容易には得られないものである。本研究で、我々は PIM-1 (ポリマー) と化学的・熱的安定性に優れることで知られる Zr (ジルコニウム) ベースの MOF システムである UiO-66 の組み合わせにより、高い選択性と透過性を併せ持つ MMM を創製した (図 1)。PIM-1 はすでに高い透過性を有するため、目的は UiO-66 の添加による選択性の向上にある。通常高分子膜に MOF を添加することで複合材料の透過率は上昇するが、選択性の向上はほとんど見られない。本稿では、合成時の水分量の調節により MOF の (結晶) サイズを小さくすることで、その副次的効果として透過性に影響を与えることなくガス選択性を顕著に高められることを示す。また MOF の官能基にも変更を加え、サイズと併せて 2 種のパラメータが共に作用することで、調査に用いた 3 種類の工業用膜に対しても同様に選択性を向上させることに成功した。

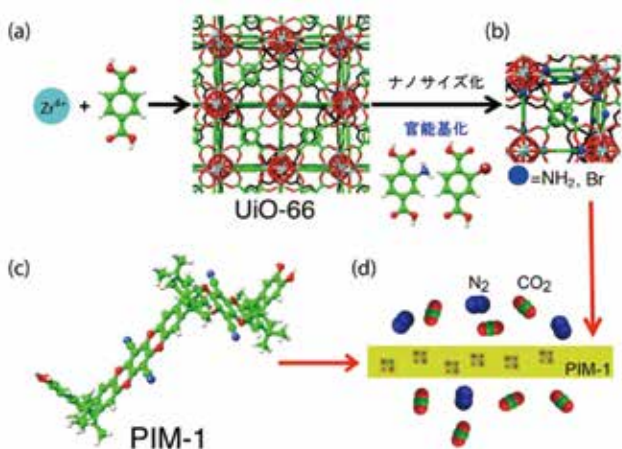


図 1 本稿で用いた MMM の創製

- (a) UiO-66 はジルコニウムイオンとテレフタル酸から合成される。
 - (b) UiO-66 結晶のナノサイズ化は、合成の際の含水量の調節と MOF 壁面への官能基導入により行われる。
 - (c) PIM-1 の分子構造。
 - (d) PIM-1 と MOF 粒子の組み合わせにより、N₂ (窒素) から CO₂ (二酸化炭素) を分離する MMM が形成される。
- 図中、炭素原子は緑、酸素原子と水素原子はそれぞれ赤と白、窒素、アミン、臭素は青で表される。

2. ポリマー及び MOF の合成とキャラクタリゼーション

PIM-1 の合成は、5,5',6,6' - テトラヒドロキシ -3,3,3',3' - テトラメチル -1,1' - スピロピインダンと 1,4- ジシアノテトラ

フルオロベンゼンの重縮合により行った。Zr-MOF の調製には ZrCl₄ と 3 種類の有機配位子 (テレフタル酸、2-アミノ-1,4 ジカルボキシベンゼン、2-ブロモ-1,4 ジカルボキシベンゼン) を用いた。UiO-66 粒子をナノスケールでサイズ調整するために含水量を調節する手法を用いた。以下では明瞭に区別するために、含水量を調節する手法を用いずテレフタル酸をリンカーとして有する Zr-MOF をリファレンスとして UiO-66-ref と表記し、それ以外の含水量を調節する手法を用いた微結晶化 Zr-MOF については、配位子の官能基に応じて UiO-66-H、UiO-66-NH₂、UiO-66-Br と表記する。

UiO-66-ref の粒子は 100-200nm の立方晶が凝塊を形成した構造を呈している (図 2a)。含水量を調節する手法を用いることで、UiO-66-H、UiO-66-NH₂、UiO-66-Br では凝塊を形成するナノ微結晶のサイズは 20-30nm へと減小する傾向が見られる (図 2b)。すべての UiO-66 粉末に対する N₂ の等温吸着の結果から骨格構造由来のマイクロ孔 (孔径 2nm 以下) と凝塊を形成するナノ粒子間の隙間由来するメソ孔 (孔径 2-50 nm) の存在が示されている。

含水量の調節により作製された UiO-66-H の BET 比表面積は 1115.4m²g⁻¹ でこれはより大きな UiO-66-ref 粒子の値 (1320.1m²g⁻¹) と比べるとわずかに低い。官能基を導入した UiO-66-NH₂、UiO-66-Br では BET 比表面積は 708.6 と 585.4m²g⁻¹ にそれぞれ減少する。その理由として剛直な -NH₂ 基または -Br 基がマイクロ孔に突き出していることが考えられる。(含水量などの) 合成条件の調節によって作製された粒径の小さな MOF 粒子は、凝塊の中に空隙が存在することに加えて (結晶化度が低い) 多くの内部欠陥を含むことにより、その BET 比表面積、結晶化度と合成時の調製条件との相関は複雑である。これらの因子に対する議論の拡張も可能であるが、本稿では議論しないことにする。

異なる官能基および粒径を有する Zr-MOF 粒子を 5 ~ 40wt% の含有量で PIM-1 溶液中に分散し、厚さ ~ 80μm の高分子膜の調製に用いた。添加物に関する含有の程度と化学的な痕跡は FT-IR (赤外分光) および熱重量分析測定を追加で行うことにより確認し、一方で (PIM-1) マトリクス中のいかなる含有量においても MOF 粒子が結晶構造を保っていることは、コンポジットを粉末 X 線回折で測定することにより確かめた (図 2c)。

含水調節合成により MMM 中で Zr-MOF 粒子の分散性が改善することは、MOF 粒子のミクロン分散膜とナノ分散膜の透明性の差異により確かめられる (図 2j, k)。大きな凝塊が含水条件を用いずに合成した UiO-66 (-ref) MMM の断面走査電子顕微鏡 (SEM) 観察において見られるが (図 2d-f)、これは含水調節により合成した UiO-66-NH₂ MMM 試料の場合には見られない (図 2g-i)。また MOF 粒子が -NH₂ 基を含むことにより、粒子 / ポリマー界面における接着性が顕著に改善されることも観察される。

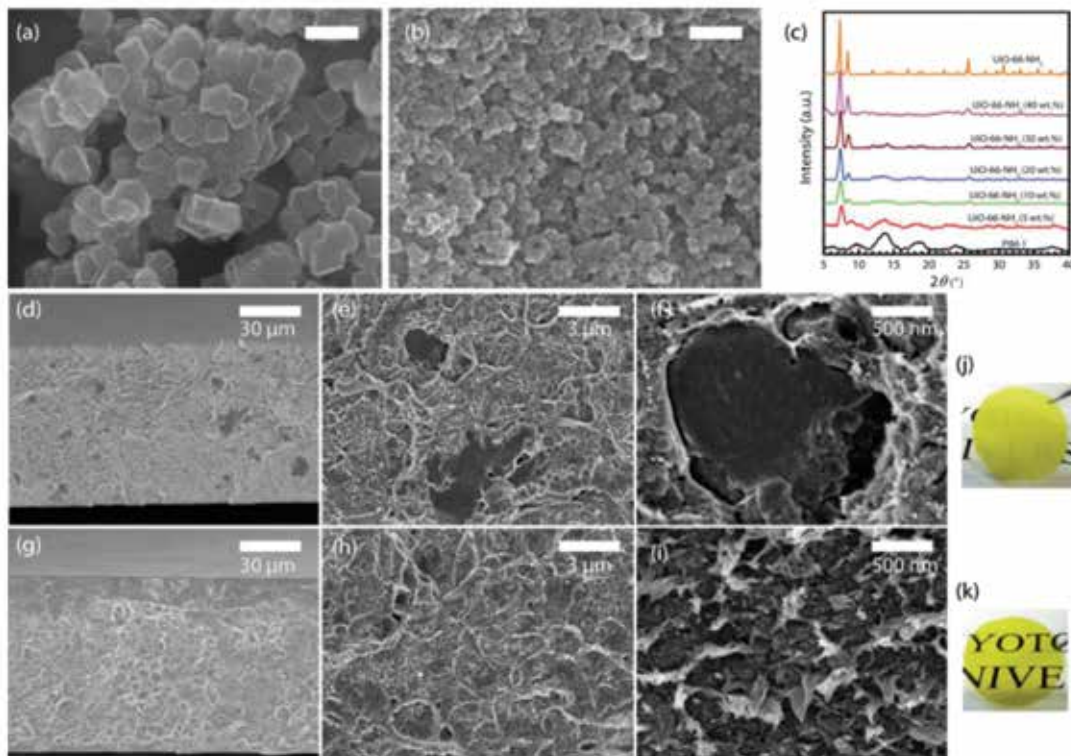


図2 MOFとMMMの物理的キャラクタリゼーション

- (a) ミクロンサイズの粒径を有する Uio-66-ref 粒子の乾燥した凝塊の SEM (走査電子顕微鏡) 像
- (b) 含水量調節の手法を用いて合成されたナノサイズの粒径を有する Uio-66-H MOF 粒子 (スケールは 200nm)
- (c) Uio-66-NH₂ 粒子の充填量が異なる PIM-1 膜の粉末 X 線回折プロファイル
- (d-f) 20wt% の Uio-66-ref 粒子を含む PIM-1/Uio-66 MMM の断面 SEM 像
- (g-i) 20wt% の Uio-66-NH₂ 粒子を含む断面 SEM 像の倍率が異なる像
- (j) 20wt% の Uio-66-ref 粒子を含む MMM の写真
- (k) 20wt% の Uio-66-NH₂ 粒子を含む MMM の写真

3. ガス透過特性

Uio-66-ref 粒子において (膜中の) 含有量が 10wt% に増加する段階ではあらゆる単独ガスに対する透過性は劇的に増加する一方、単ガス測定における理想的な選択性はポリマー (PIM-1) 単体の場合と似たレベルを保っている。より高い (MOF) 含有量、即ち 20wt% では透過性は高分子のみの場合に比べて約 2 倍に増加する。この高い透過性と低い選択性は、従来から見られる挙動であり、SEM 観察 (図 2d-f) に示されるように 'Sieve-in-a-cage (漏れ孔の空いた容器)' 状を呈する MOF 粒子とポリマーの界面で生じた欠陥から、ガスが選択性とは無関係に拡散することに由来する。

含水調節合成による Uio-66 粒子を低い分率で添加した場合は明瞭に異なり、CO₂ の透過性に関する変化は最小限に留まり (単ガス測定における) 理想的な選択性の上昇が見られる。Uio-66 粒子のより高い充填率においては、Uio-66-ref 粒子の場合とは対照的に透過性は低下する一方で、一般的なガス選択性は高い値を保ち続ける。

この選択性の向上が大幅に高められた傾向は、アミノ

基を有しサイズの調整された MOF 粒子である Uio-66-NH₂ に対するもので、選択性と透過性の最適化条件は低い充填率 (5-10wt%) において見られる。これとは異なり、プロモ基を有する Uio-66-Br 粒子を導入した PIM-1 膜において、ガス分離における選択性は優位には変化しない。より含水量の多い条件で合成されたサイズの小さい Uio-66 粒子を添加すると膜透過性は低下する。これは調整された、よりサイズの小さい Uio-66 粒子の集合が本質的に貫通孔のない凝塊を形成するためと考えられる。実際、図 3a, b に示すように充填物の全含有量が 40wt% に近づくとも透過性と選択性の傾向に関して充填物の凝塊が連続相を形成することを示すような逸脱が現れる。そのような状況では構造-物性値間の関係を解釈することがより難しくなる。

本稿で報告する結果は (混合ガス、高圧力下という動作条件も含めて) CO₂/N₂ 分離に関しては ~ 70%、CO₂/CH₄ 分離に関しては ~ 95% という相当に高い範囲内での選択性の向上を達成しつつ、高い透過膜を創製するという目標を強力に推し進めて得られたものである。いわゆる Robeson プロットと呼ばれる (CO₂/N₂) の選択性と透過

性の上限值を示すプロットにおいて、UiO-66-NH₂ ナノ粒子を含む PIM-1 コンポジットは PIM-1 が有する元来の選択性を高めることで、排出ガスからの最適 CO₂ 分離性能に関して最近の報告で分離膜に要求されている選択性 / 透過性の目標値枠の中に位置している (図 3d 参照)。

よりの確に言うこの目標値枠は、資本金とプラント稼働のコストを含む全体の経費を考慮して、膜分離プロセスを用いた CO₂ 回収にかかるコストが現状のアミン吸収プロセスによる回収コスト (40-100US\$/CO₂ トン) に匹敵するように、透過性が 1000GPU 以上で、CO₂/N₂ 選択性が少なくとも 20 という条件を満たす膜を対象に設定されている。

本研究は高い透過性が備わっている PIM-1 の選択性を高めるような複合膜 (MMM) の創製に焦点を絞っているので、我々のデータを特定の最近報告された他の PIM-1/MOF 複合膜と比較することは示唆的である。最近報告された PIM-1 と MOF (それぞれ UiO-66、チタン置換 UiO-66、UiO-66-NH₂ および ZIF-8 を用いている) を基にした MMM の膜の特性を図 3c にまとめて示す。これらのデータにはそれぞれの MMM を開発した研究室で独自に測定した PIM-1 単独の膜の物性値で規格化した値が示されており、その結果は互いに類似して UiO-66 を添加することで膜の透過性は高められるものの、相対的に選択性にはほとんど改善が見られないという傾向を示している。

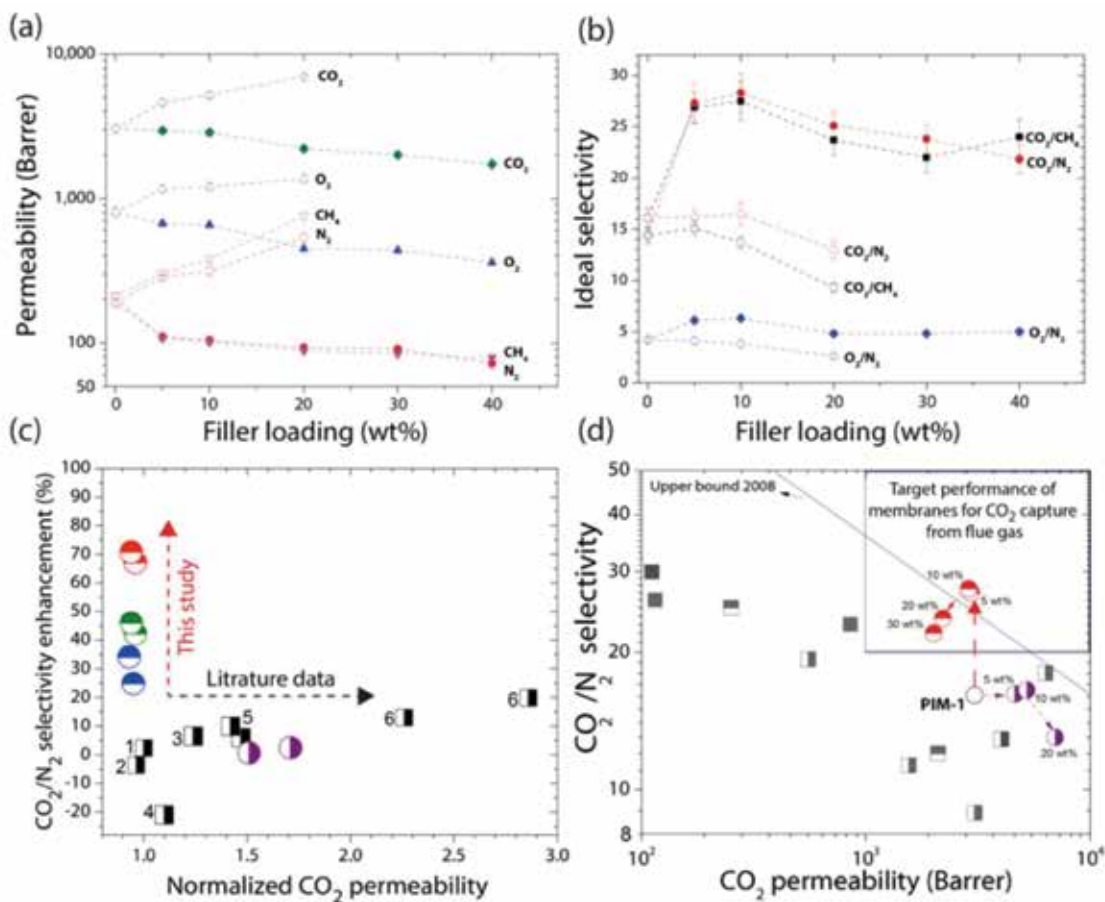


図 3 ガス輸送特性

- (a) ガス透過性 (◇, ◆ CO₂; ▲, △ O₂; ▼, ▽ CH₄; ●, ○ N₂) および (b) 理想的な選択性 (■, □ CO₂/CH₄; ●, ○ CO₂/N₂; ◇, ◆ O₂/N₂) に関する MMM 中の MOF 含有量依存性: UiO-66-NH₂ (図 3a 中 ◆, ▲, ▼, ●; 3b 中 ■, ●, ◆) と UiO-66-ref (図 3a 中 ◇, △, ▽, ○; 3b 中 □, ○, ◇) の場合の比較。測定は 298K、4bar の条件下で実施。透過性のデータは 3 回の平均値を表示、エラーバーはその標準偏差。
- (c) PIM-1/MOF 粒子 MMM における CO₂/N₂ 選択性向上に関する文献値 (■: 添数字の 1, 2, 3 は参考文献¹⁰, 4 は参考文献¹¹, 5, 6 は参考文献¹² から引用) との比較。本研究の結果は 5wt% および 10wt% の UiO-66-NH₂ 粒子 (●), UiO-66-Br 粒子 (○), UiO-66-H 粒子 (◇), および UiO-66-ref 粒子 (◆) を充填した MMM から得られたものである。
- (d) 最近の MOF MMM に関する総説 (参考文献^{7, 8}) から得られる理想的な CO₂/N₂ 選択性に関する Robeson プロットの文献値からのデータ (■ はポリマー単独の場合に比べて選択性・透過性共に性能の向上が得られているもの、□ はポリマー単独の場合に比べて選択性が向上しているもの、▣ はポリマー単独の場合に比べて透過性が向上しているものを示す) と本研究の UiO-66-NH₂ および UiO-66-ref 粒子を用いた MMM の種々の粒子充填率 (wt% で表示) 試料からのデータとの比較。図中、赤色および紫色の矢印はそれぞれ PIM-1 単独 (○) に対して、CO₂/N₂ の理想的な選択性および CO₂ の透過性が向上する方向を示す。参考文献¹ において推論されている排気ガスからの CO₂ 回収のために目標とすべき膜性能の領域を青色の四角で囲っている。また、青色の線は Robeson 上限ラインとされるもので、2008 年に参考文献¹³ において総括された現状の高分子膜性能の上限值を示している。

我々が報告したデータと他の含水調節を行わずに作製された UiO-66 MOF を用いたデータとの差異は顕著である。MOF の粒径を下げるために含水量の調節により合成された試料を用いた我々の結果では、透過性をほとんど損なうことなしに選択性を高めることができた。さらにこの選択性の向上は MOF 表面に現れる官能基にアミノ基 (-NH₂) を用いることでより効果を高められる。

ここで紹介した高い特性は、新世代型高性能ガス分離 MMM を最適化するにあたり、そのサイズ、官能基特性、充填量に依存する相挙動の重要性をよく理解することで合理的に説明できる。幾つかの高い特性を示した結果の中で、より良い選択性の向上は比較的低い MOF 含有量 (5-10 wt%) 時に見られており、このことは MOF の充填量を増やした際に、凝塊した MOF 粒子によって微結晶化 MOF 充填によって得られる効果が低減されてしまっていることを示唆している。

UiO-66-H 粒子の場合、10wt% までの低充填量域における選択性の向上は、さらにアミノ基の効果を追加した UiO-66-NH₂ 粒子の場合に比べて中程度に留まっている。この選択性の向上がアミノ化した MOF に備わる選択吸着性の寄与に因るとする考察は、高選択性が低充填量域で最適化されているという結果からは好ましくない。高分子と固体表面の間に働く強い相互作用から生じる良く知られた原理から、高度に分散されたアミノ基を有する MOF 粒子の表面により、細孔分布及び高分子鎖の剛直さが変化したという見方の方がより合理的な説明であろう。UiO-66-ref および UiO-66-NH₂ との PIM-1 コンポジットからの赤外吸収スペクトル (FT-IR) のデータを詳細に比較すると、エーテル結合の伸縮振動による吸収に差が見られる。これは UiO-66-NH₂ コンポジットにおいて相互作用性の強い MOF/高分子界面が存在するという考察を支持する。高分子の剛直化は選択性の向上につながるが、透過性の低下も招く。しかし、MOF の添加量が少ない場合には、UiO-66MOF 粒子自体が多孔構造体であるため、PIM-1 の透過性の損失を補うことができ、コンポジット全体としては、選択性は向上するが透過性の低下は起こらない。

図 3d に含まれるデータが MOF を用いた高い透過性 (CO₂ 透過性 > 100 Barrer) を有する MMM に限られていることを強調しておくことは重要である。ここでは、文献に報告されている高分子単独の膜についても広範に特性比較を行う意図はない。なぜなら、本研究の前提が確立された高分子材料に MOF 充填剤を添加することの有効性と簡便さを調査することに立脚しているからである。正方形の印 (上半分、右半分、および全体が黒色のもの) で表示される他の MOF コンポジットのデータを概観すると、選択性、透過性、およびその双方が向上しているものが種々存在するが、明瞭な結論としては、MOF を用いた MMM は透過性を改善させる傾向は強いものの、顕著な選択性の上昇をもたらすものは稀にしか見られないということである。

MMM が示すさまざまな傾向の中で、最近、透過性と選択性が相互にトレードオフの関係にあるという指摘がなされ続けている。活性炭や溶融シリカを添加することで選択性を向上させた例は多く見られる。過去に報告されている MOF を用いた様々な MMM の組み合わせの中で重要なものは図 3 に示す比較の中で用いられている。他には、アミノ基を有する MOF-199 粒子が 6FDA-ODA ポリイミドとの MMM 中で CO₂/CH₄ 選択性を 35% まで増大させた例や、CO₂/CH₄ 分離関連では安息香酸含有量の調節により合成したアミノ基を有する UiO-66 粒子を用いた MMM で、元来透過性の低いポリイミド膜中に単独で 30wt% もの高い含有量であるにもかかわらず、50% の選択性増大を報告しているものも存在する。基材膜がポリイミドの場合には、ナノシート形状の MOF 粒子を加えることで選択性の増加が 35% になったものもある。最近の MOF を基調とした MMM の総説で明らかにされているように、選択性の増加が報告されているものの大部分に関して (6FDA-ODA、Matrimid、Pebax のような基材膜が用いられているが)、その透過性は PIM の水準の材料を用いてはじめて可能となる透過性に比べると 1-2 桁低い。

従って、我々のデータをより完全な MOF/高分子コンポジットの文献調査の中で位置づけることも有益と思われるが、その結論は、透過性が低い高分子膜 (CO₂ 透過性 < 100 Barrer) に対して MOF を添加することで顕著な特性 (主に選択性) の向上を成し遂げている先行例は存在するが、本稿で示す結果は、先行例と同程度の選択性の向上を透過性が高い高分子膜 (CO₂ 透過性 > 1000 Barrer) に対して行った (極めて) ユニークな例ということである。

4. ミクロスケールの剛直化による力学的効果

粒径の大きな UiO-66-ref およびアミノ基を有し、サイズ調整された UiO-66-NH₂ を充填剤として含有する MMM のヤング率と硬度を求めた結果を図 4a に示す。UiO-66-ref コンポジットの力学特性は基材膜 (PIM-1) に比べて低下する。

しかし、UiO-66-NH₂ の場合には、ガス分離性能を最適化する値 (5-10wt%) に相当する低い含有量の MOF コンポジットにおいて実際に力学特性が高められる。より高い含有量のコンポジットでは力学特性は再び低下に転じるが、これは膜内に添加した MOF の凝塊がより多く生成すれば、想定されることである。特に UiO-66-ref コンポジット膜では、20wt% の含有量を超えた時点でガス分離実験に係る取り扱いに堪えられない程に脆くなるが、ナノサイズ化された UiO-66-H、UiO-66-NH₂、UiO-66-Br に関しては、その倍の量を含有させることが可能であるという観察からも力学試験の結果が裏付けられる。

エイジングはガラス状態にある物質が長期間にわたってより密度の高い形態へと緩和する現象である。PIM-1 は主鎖の歪み構造がもたらす疎なパッキングによって初期に

大きな自由体積を示すが、数ヶ月に渡って透過性が低下すると同時に選択性が向上することが知られている。アミノ基を有し、サイズ調整された UiO-66-NH₂ を PIM-1 に添加するとエイジング挙動が安定化され、より変化の少ない選択特性が一年にも及ぶ試験期間にわたって得られた (図 4b 参照)。実用上の膜は (スパイラル状に巻かれたガスモジュールの場合) 基材膜の薄いフィルムを用いて作られる。そのような場合には、薄膜化プロセスの条件が、ゆっくりと平衡に達した条件下のバルク材料研究と合致しないことから、バルク状態に匹敵する膜厚の透過性および選択性は最終的な材料特性を良く反映しないことが起こり得る。例えば、セラミック支持基盤上に作製された 1 μm 厚の PIM-1 薄膜 (図 4c) はその CO₂/N₂ 選択性が 9 であり、バルク状態の場合と比べて 45% の損失を示す。UiO-66-NH₂ を添加した MMM にみられる力学特性の向上は、薄膜状態での安定性の向上を予期させるものである。それ故、

アミノ基を有し、サイズ調整された UiO-66-NH₂ を添加した MMM に関しては、バルク状態の膜が有する CO₂/N₂ 分離能の約 90% を保持することが 1 μm 厚の薄膜でも可能となるのが分かる。

PIM-1 が、とりわけ CCS に関して魅力的な将来の膜分離材料であることは確実である。一方で、同様の (透過性の損失が少なく) 選択性の向上が見られる結果が、含水量調節合成法によるアミノ基を有する充填剤 (即ち UiO-66-NH₂) を用いることで、Pebax やポリウレタンのような工業的に用いられる高分子材料でも得られた。3 種の材料 (PIM-1、Pebax、ポリウレタン) のすべてにおいて、CO₂/N₂ 選択性が最大で ~ 70% 向上した結果を図 4d に示す。PIM-1 がガラス状高分子である一方、ポリウレタンはゴム状の材料であり⁹⁾、そのため、最大の選択性向上が UiO-66-NH₂ の充填率がより高い条件で実現していることは注目に値する。

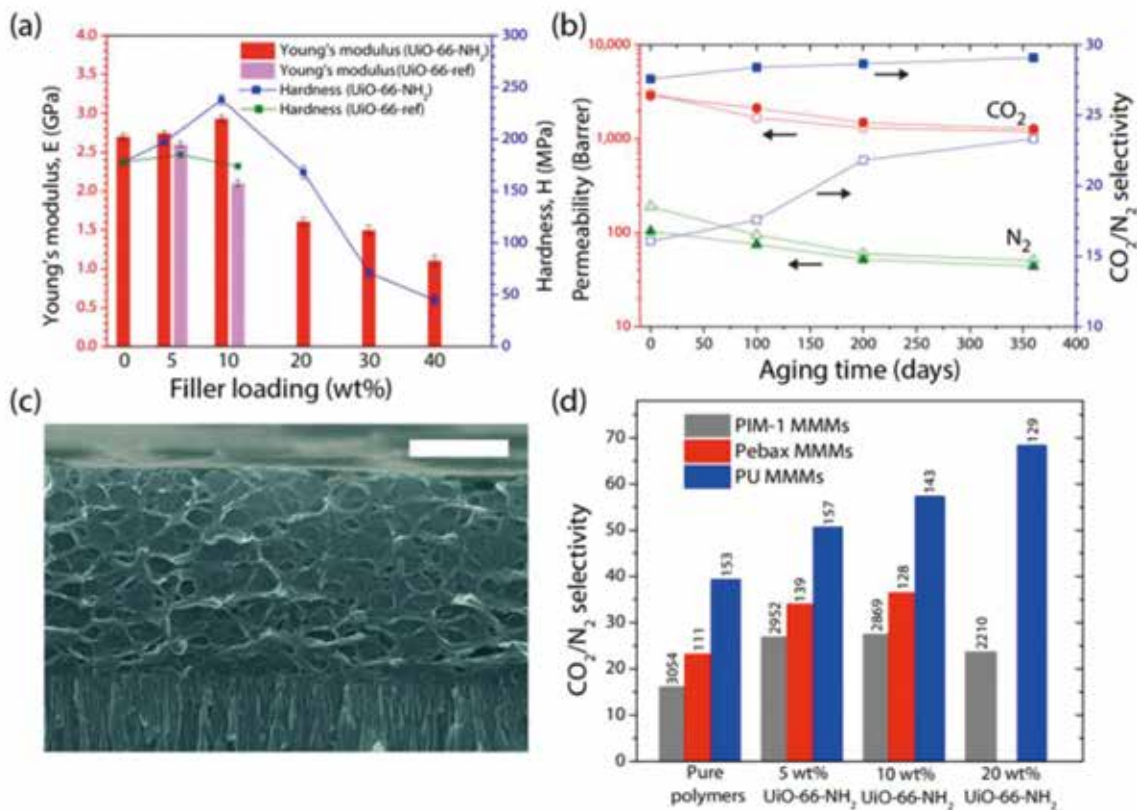


図 4 PIM-1 MMM の力学特性に関する調査と他の高分子 MMM において類似の特性が得られることの実証

- (a) PIM-1/UiO-66 MMMにおけるヤング率および押し込み硬度のMOF粒子充填率依存性。エラーバーは20箇所の測定点の標準誤差を表している。測定は室温で実施した。弾性率(E)と硬度(H)の平均値は(押し込み)深さ4μmの位置で計算した。
- (b) PIM-1膜(△, ○, □)およびPIM-1/UiO-66-NH₂ MMM (MOF粒子含有量10wt%) (▲, ●, ■)のエイジング挙動の比較。N₂透過性(▲, △)、CO₂透過性(●, ○)、CO₂/N₂選択性(■, □)。測定は全て4bar、25℃で実施した。エイジング調査のための測定以外の間の期間は25℃減圧下で試料を保管した。
- (c) セラミック支持基盤の表面に置いたPIM-1/UiO-66-NH₂薄膜(MOF含有量5wt%)の断面SEM像:スケールは500nmを表す。
- (d) 異なるポリマー材料を用いたUiO-66-NH₂ MMM (灰色、PIM-1:赤色、Pebax:青色、ポリウレタン(PU))のCO₂/N₂選択性の比較。各々の柱状グラフの上の数値は、対応する膜のCO₂透過性(単位:Barrer)を表す。

5. 結言

工業的な高分子膜はガス分離性能に関して高い選択性の絶対値を有している。しかしながら、重大な問題は工業的な膜の透過性が(低い値に)限られていることであり、その結果、特に発電所からの排出されるガスの莫大な体積を考えた場合、その稼働費用と初期費用が大きくなることにある。高い透過性を有する膜で十分な選択性を達成することが、要求されている膜面積の大幅な削減につながる。PIM-1のようなマイクロ孔を有する材料は、並外れて高い透過性を有するが、低い CO₂/N₂ 選択性のためにそのガス分離効率は低い。本稿では、(適切にサイズと官能基を制御された) MOF の添加により、高い透過性を有するマイクロ孔を持つ材料の選択性についても大幅に引き上げられる可能性について実証した。ガス分離膜に関して混合マトリクスによるアプローチの魅力は、高分子と無機材料成分に備わる好ましい特徴の簡便な組み合わせによって、優れた性能を生み出せることにある。しかしながら、MOF 充填剤の添加の結果として起こる一般的に見られる傾向は膜の透過性の増加と選択性の損失である。本稿ではその傾向とは異なる、選択性の向上と最小限の透過性の損失という傾向を捉えることに成功した。この効果は第一には、MOF 充填剤の合成過程における含水量の調節という技術により、その粒径を最小化することで達成される。この効果は MOF 表面の官能基特性を調整することでさらに高められる。その結果得られた MOF 含有 MMM は、付随効果として材料全体の力学特性の改善も果たした。

このような特性の微調整が可能であるため、本稿で示した手法で用いるならば、MOF は MMM のコンセプトを通じて高性能ガス分離膜を達成する目的に適う貴重な充填剤となり得る。ここで実証した特定の高分子/MOF 材料の組み合わせは、最終的な問題の解決をもたらす材料とはならないかもしれないが、その方法論はさらに最適化されて、経済的な CO₂ 回収を実現するための分離膜の作製に向けて重要なツールになることは間違いない。

この特別寄稿は「公益信託 ENEOS 水素基金」の 2014 年度の研究助成対象となられた先生方に寄稿をお願いし、ご快諾いただいたものです。

— 参考文献 —

- 1) Merkel, T. C., Lin, H., Wei, X. & Baker, R. : Power plant post-combustion carbon dioxide capture: an opportunity for membranes. *J. Membr. Sci.* 359, 126-139 (2010).
- 2) Kitagawa, S., Kitaura, R. & Noro, S. : Functional porous coordination polymers. *Angew. Chem. Int. Edn* 43, 2334-2375 (2004).
- 3) Budd, P. M. *et al.* : Polymers of intrinsic microporosity (PIMs) : robust, solution-processable, organic nanoporous materials. *Chem. Commun.* 2, 230-231 (2004).
- 4) Song, Q. *et al.* : Controlled thermal oxidative crosslinking of polymers of intrinsic microporosity towards tunable molecular sieve membranes. *Nat. Commun.* 5, 4813 (2014).
- 5) Ghalei, B. *et al.* : Surface functionalization of high free-volume polymers as a route to efficient hydrogen separation membranes. *J. Mater. Chem. A* 5, 4686-4694 (2017).
- 6) Song, Q. *et al.* : Photo-oxidative enhancement of polymeric molecular sieve membranes. *Nat. Commun.* 4, 1918 (2013).
- 7) Rezakazemi, M., Amooghim, A. E., Montazer-Rahmati, M. M., Ismail, A. F. & Matsuura, T. : State-of-art membrane based CO₂ separation using mixed matrix membranes (MMMs) : an overview on current status and future directions. *Prog. Polym. Sci.* 39, 817-861 (2014).
- 8) Seoane, B. *et al.* : Metal-organic framework based mixed matrix membranes: a solution for highly efficient CO₂ capture? *Chem. Soc. Rev.* 44, 2421-2454 (2015).
- 9) Isfahani, A. P. *et al.* : Plasticization resistant crosslinked polyurethane gas separation membrane. *J. Mater. Chem. A* 4, 17431-17439 (2016).
- 10) Khdhayyer, M. R. *et al.* : Mixed matrix membranes based on UiO-66 MOFs in the polymer of intrinsic microporosity PIM-1. *Sep. Purif. Technol.* 173, 304-313 (2017).
- 11) Bushell, A. F. *et al.* : Gas permeation parameters of mixed matrix membranes based on the polymer of intrinsic microporosity PIM-1 and the zeolitic imidazolate framework ZIF-8. *J. Membr. Sci.* 427, 48-62 (2013).
- 12) Smith, S. J., Ladewig, B. P., Hill, A. J., Lau, C. H. & Hill, M. R. : Post-synthetic Ti exchanged UiO-66 metal-organic frameworks that deliver exceptional gas permeability in mixed matrix membranes. *Sci. Rep.* 5, 7823 (2015).
- 13) Robeson, L. M. : The upper bound revisited. *J. Membr. Sci.* 320, 390-400 (2008).