

2 MOF の薄膜化

2.1 MOF 多結晶膜

MOF は、シリカやゼオライトをはじめとする無機多孔質材料と同様に、膜の機械的強度を確保するため、多孔質セラミックス支持体上に製膜されることが多く、その製膜方法はゼオライト膜の合成から着想を得ている。MOF は、結晶性多孔質材料という点でゼオライトと類似しているため、ゼオライトと比較されることが多い (表 2)。MOF 多結晶膜は、ガス分子の膜透過経路が MOF の細孔であるため、分離対象に最適な構造を選択することで高い分離性能を示す。しかし、結晶間隙やピンホール、結晶内欠陥の形成により、非選択的な透過が起こりうる。結晶間隙が緻密な膜を作製するために、一般的に多結晶膜は種結晶を用いた二次成長法によって作製される^{13~16)}。2000 年代後半に報告された MOF 膜形成の先駆的研究は、ガス透過結果の報告には至らなかったが、これらの研究に端を発して、MOF を分離膜に応用する研究が広く展開されている。

表 2 MOF とゼオライトの共通点と相違点

| | MOF | ゼオライト |
|---------|--|--|
| 組成・構造 | <ul style="list-style-type: none"> ・金属 (または金属酸化物クラスター) カチオンと有機配位子アニオンとの相互連結構造 ・配位結合性結晶 | <ul style="list-style-type: none"> ・電荷補償カチオンを含むアルミノケイ酸塩、カチオンフリーのケイ酸塩、リン酸アルミニウムなど ・共有結合性結晶 |
| 合成・構造形成 | <ul style="list-style-type: none"> ・比較的温和な条件で合成 (常温・常圧の条件も多い) ・OSDA フリーの自己組織化、錯体形成 | <ul style="list-style-type: none"> ・高温・高圧の水熱条件下で合成 ・主に有機構造規定剤 (OSDA) を利用した自己組織化 |
| 活性化 | <ul style="list-style-type: none"> ・洗浄による溶媒および未反応物の除去、比較的低温での乾燥による活性化 (安価な高分子支持体上での製膜に有利) | <ul style="list-style-type: none"> ・焼成 (OSDA の熱分解除去) による活性化 (結晶構造や支持体に損傷を与える可能性もある) |
| 細孔・構造変化 | <ul style="list-style-type: none"> ・柔軟な構造をもつものもあり、ソフト多孔性結晶とも呼ばれる ・有機配位子の官能基による細孔入口径および吸着相互作用の制御が可能 ・結合角の変化、リンカーのねじれ/回転などの構造柔軟性により細孔径が変化する (明確なカットオフを有しない) | <ul style="list-style-type: none"> ・比較的剛直な構造 ・結晶学的に、かつイオン交換による細孔径および吸着相互作用の制御が可能 ・均一な細孔による高度な分子ふるい効果 ・温度変化やゲスト分子の吸着により単斜晶系/斜方晶系間で構造転移するものもある |
| 安定性 | <ul style="list-style-type: none"> ・湿度と温度に脆弱なものが多い (例外として ZIF や MIL, UiO など) ・熱力学的に不安定で、容易に高密度相に転移するものも多い | <ul style="list-style-type: none"> ・高湿度・高温でも安定 ・準安定相ではあるが、構造転移の活性化障壁が比較的高く、高密度相への転移は容易ではない |

2.2 MOF 膜の作製法と留意点

MOF を結晶間に空隙がないように相互成長させて薄膜化できれば、分離膜として応用できる。しかし、多結晶膜の作製はそう簡単ではない。結晶間のクラックやピンホール、結晶内欠陥が非選択的透過を引き起こすこと、薄い膜で大面積を実現しなければならないところに課題がある。これまでに MOF 膜の様々な作製方法が提案されている (図 2)。

支持体上に多結晶膜を作製するには、支持体表面で高密度な不均一核生成と結晶成長を制御しなければならない。二次成長法がよく用いられるが、これはあらかじめ準備した種結晶を支持体表面に担持させ、成長させて連続膜を形成するものである (図 3)。ディップコーティング¹⁷⁾、スリップコーティング¹⁸⁾、ラビング¹⁹⁾などのシード技術が用いられ、その後ソルボサーマルまたは水熱合成が行われる。一般的に、支持体表面に種結晶を均一に担持させ、薄い膜 (<1 μm) を作製することが重要である。支持体表面近傍での結晶成長を促進し、それ以外の場所での核生成の抑制を適える条件が製膜に好ましい。十分な結晶間成長を可能にするには、およそ 100 nm

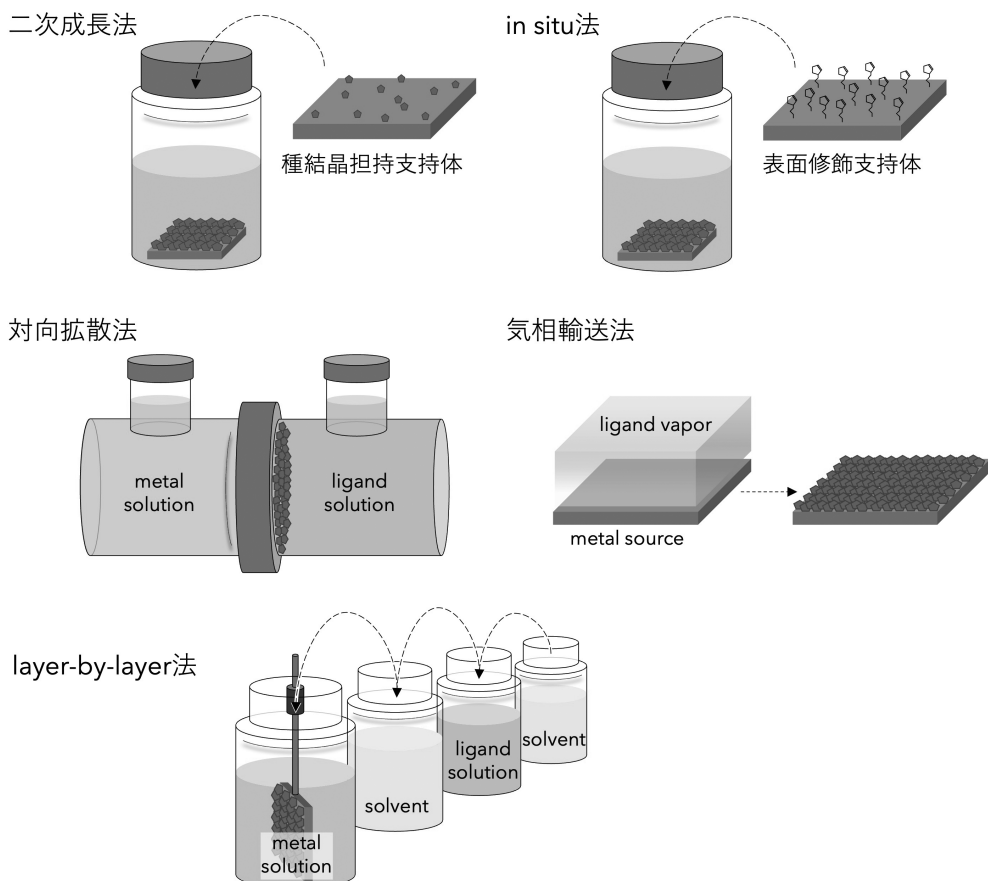


図 2 代表的な MOF の製膜方法

の種結晶が必要とされる²⁰⁾。二次成長法は、薄い膜の成長に不可欠な不均一核生成場を提供する効果的な方法であるが、膜と支持体の接着という点では課題がある。

膜と支持体の接着の課題を解決するため、MOF 結晶と支持体を表面修飾剤で結合させる方法が提案されている（図4）^{21~24)}。これらの化合物は、一端が MOF を構成する金属ノードに配位し、もう一端が支持体と共有結合することができる。支持体に固定化された官能基は、MOF の不均一核生成を引き起こし、結晶成長を促進するため、結晶性が高く、膜厚が比較的薄い連続膜が得

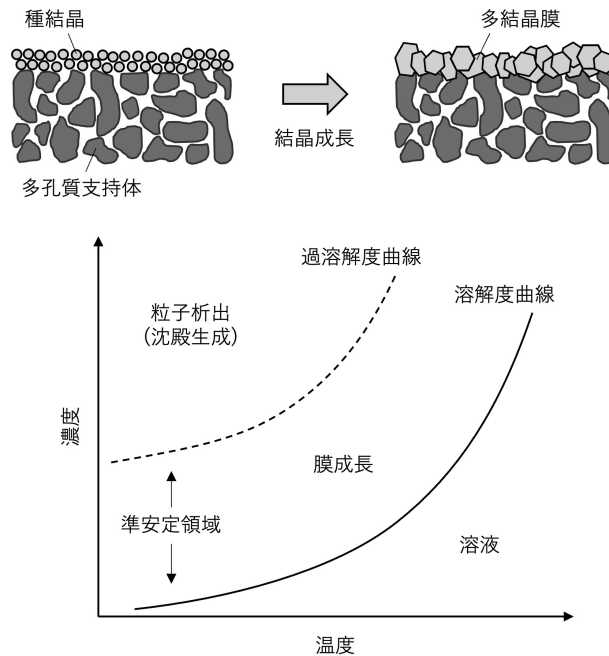


図3 種結晶の二次成長による多結晶膜作製の概念図

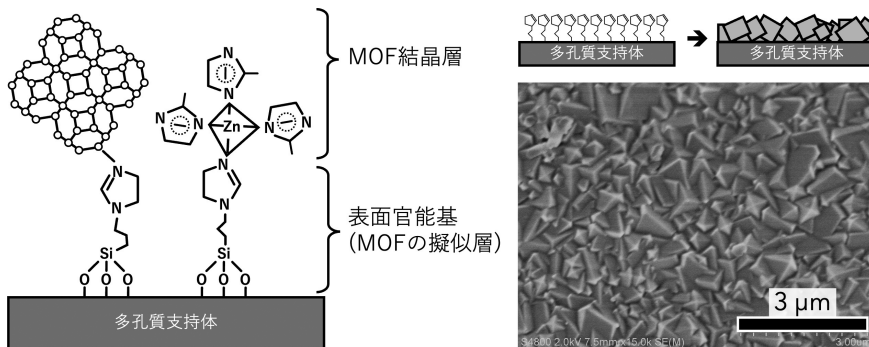


図4 支持体の表面修飾を利用した MOF の核生成／結晶成長の模式図と多結晶膜の電子顕微鏡写真例

られる。表面修飾は、セラミック支持体だけでなく、ポリマーを支持体として用いる場合にも有効である^{25, 26)}。共有結合による表面修飾のほかに、 π - π 結合が均一に分布するという特徴をもつカーボンナノチューブ (CNT) をコーティングする膜設計が報告されている。Wei らは、あらかじめ固定化した 2-メチルイミダゾールが Zn^{2+} と容易に反応し、CNT コーティング支持体上に配向した ZIF-8 膜が成長することを報告している²⁷⁾。

多孔質支持体の細孔内に MOF を成長させて固定化することで、膜と支持体間の接着の課題を解決する方法も提案されている。支持体の細孔に MOF を析出させるには、対拡散法が用いられる^{28~30)}。対拡散法では、金属イオンの溶液と有機配位子の溶液をそれぞれ支持体の両側から供給し、化学ポテンシャル勾配によって拡散する原料が接触する界面に MOF 層を形成する。

結晶間隙などの膜欠陥は、多結晶膜における最も重要な課題の一つである。MOF 結晶と支持体との熱膨張係数の差が応力の原因となり、膜に欠陥を生じさせる。膜の欠陥は、MOF の活性化過程でも起こりうる。*N,N*-ジメチルホルムアミドを反応溶媒として合成された ZIF-78 膜は、真空下 100℃ で活性化すると、容易に膜欠陥を形成する³¹⁾。MOF 結晶と支持体の材料の熱膨張係数を近づけることが有効であるが、そのような組み合わせを必ずしも選べるとは限らない。これに対して、高温での膜形成後の冷却速度を最適化することで、膜欠陥を低減できることが実証されている³²⁾。また、膜欠陥の発生を抑制したり、発生した欠陥を修復したりするための合成後修飾法が検討されている。

3 MOF 膜の分離性能

3.1 オレフィン／パラフィン分離

MOF は、その優れた細孔構造と組成、および合成法と膜製造法の多様性により、幅広い分離ターゲットに対する可能性が期待されている。MOF はオレフィン／パラフィン分離に有望とみられているが、現在利用可能な MOF 膜はわずかである。 $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ の分離に有効であることは実証されているが、 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ を効率的に分離できることはほとんど報告されていない (表 3)^{27, 33~37)}。

Zn (II) と 2-methylimidazolate を構成単位とし、SOD 構造を持つ ZIF-8 は、 $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ 分離のために最も研究されている MOF である。ZIF-8 の有効細孔径は 4.0-4.2 Å であるが、およそ 7.6 Å の 1,2,4-trimethylbenzen でも細孔に入り込むことから³⁸⁾、シャープな分子ふるいがないことが示唆される。実際、ZIF-8 膜による CO_2/CH_4 分離の選択性はわずか 5 程度である³⁹⁾。一方、ZIF-8 の構造柔軟性は $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ 分離に効果的に働き、 C_3H_6 と C_3H_8 の分子サイズをシャープに分画する。ZIF-8 における $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ の拡散選択性は理論的に 125 程度と見積もられており⁴⁰⁾、この値を基準として ZIF-8 膜に関するさまざまな研究が行われてきた。Pan らは、多孔質アルミナディスク上に作製した ZIF-8 膜を用いた C_2/C_3 炭化水素 ($\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$, $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_3\text{H}_6$, $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_3\text{H}_8$) の分離を最初に報告している⁴¹⁾。一方、同時期に Bux らは、 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ 分離の選択