

多孔性金属錯体の超薄膜化による吸着性分子の高速透過分離

関西大学 環境都市工学部 エネルギー環境・化学工学科 田中俊輔

Ultrathin Metal–Organic Framework Membranes with High Permeance and Selectivity for Adsorptive Molecular Separation

Shunsuke Tanaka

Department of Chemical, Energy and Environmental Engineering,
Faculty of Environmental and Urban Engineering, Kansai University

本研究では、アモルファス前駆体を用いた新規な MOF 膜形成手法として、アルコール蒸気誘起結晶化による膜作製プロセスを確立した。従来の結晶成長に依存する手法とは異なり、本手法では均一なアモルファス相を起点として結晶化が進行するため、結晶間欠陥を抑制した緻密な膜構造が形成される。さらに、本手法で得られるドメインサイズは従来の MOF 膜に比べて桁違いに大きく、粒界支配からドメイン内輸送支配への転換をもたらす点で本質的に新規な特徴を有し、高い分子ふるい特性を発現した。膜厚および結晶性は成膜条件により制御可能であり、分離性能設計の自由度が高いことが示された。本研究は、アモルファス前駆体を起点とした MOF 膜設計という新たな指針を提示するものであり、高性能分離膜の開発に資する基盤技術として期待される。

This study established a novel fabrication strategy for MOF membranes based on an amorphous precursor, utilizing vapor-induced crystallization to form continuous membranes. Unlike conventional approaches that rely on crystal secondary growth, this method enables crystallization to proceed from a homogeneous amorphous phase, resulting in a dense membrane structure with suppressed intercrystalline defects. Notably, the resulting membranes exhibit domain sizes that are orders of magnitude larger than those of conventional MOF membranes, leading to a transition from grain-boundary-dominated transport to domain-dominated transport. This unique structural feature gives rise to pronounced molecular sieving properties. Furthermore, membrane thickness and crystallinity can be readily tuned by adjusting fabrication conditions, providing high flexibility in designing separation performance. This work presents a new design paradigm for MOF membranes based on amorphous precursors and offers a promising platform for the development of high-performance separation membranes.

1. はじめに

金属イオンと多官能性の有機配位子から構成される金属有機構造体（metal–organic framework : MOF）は、分子サイズの細孔を有する結晶性多孔体であり、金属種および配位子の組み合わせにより細孔径やガス親和性を精密に制御できる材料として注目されている。これまでに、MOF を用いた種々の気体分離の可能性が実験および理論計算の両面から示されており、吸着材および分離膜材料としての応用が期待されている。

特に、圧力駆動型分離膜としての応用においては、エネルギー効率の高い分離プロセスの実現に資する技術として重要性が高まっている。しかしながら、結晶性多孔体を分離膜として機能させるためには、支持体上に結晶を欠陥なく緻密に集積させた多結晶層を形成する必要がある。さらに、分離膜の透過性能は分離層の厚みに強く依存し、膜厚の低減が透過性向上に直結することから、「欠陥のない薄膜化」が極めて重要な技術課題となっている。しかしながら、MOF は一般に μm オーダーの微結晶として合成されるため、成形加工性に乏しく、均一な薄膜形成が容易ではない。従来、MOF 膜の作製には種結晶を用いた二次成長法が広く用いられてきたが、この手法ではピンホールや結晶粒界といっ

た欠陥の発生を完全に抑制することが困難であり、また膜厚の精密制御にも限界がある。これらの問題は、分離性能の低下や再現性の確保を阻害する要因となっている。

このような背景のもと、本研究では、従来の結晶成長に依存した製膜手法とは異なる新たなアプローチとして、MOF におけるガラス相と結晶相の相転移現象に着目した。近年、MOF の融解挙動やガラス化に関する研究が進展し、非晶質 MOF や MOF ネットワークガラスの構造および物性に関する知見が蓄積されつつある^{1,2)}。筆者らはこれまでに、MOF の噴霧乾燥合成プロセスにおいて、ガラス相と結晶相の相転移に基づくネットワークガラス構造の形成を見出している³⁾。これらの知見を基盤として、非晶質状態を起点とした構造制御を行うことで、従来法では実現困難であった新たな膜構造および高機能分離の創出が可能になると考えた。

本研究では、代表的な ZIF 系 MOF である ZIF-8 に着目した。ZIF-8 は比較的狭い開孔径 (約 0.30~0.40 nm) と高い比表面積 (1600 m²/g 以上) を有し、分子吸着性・分子ふるい効果に基づくガス分離材料として有望である。本研究では、亜鉛源と 2-methylimidazole (Hmim) の混合過程で形成される流動性を有する非晶質配位ネットワーク (*amp*-Zn-Hmim) に着目した。本研究では、*amp*-Zn-Hmim の構造解析およびその結晶化による新規な膜形成プロセスの構築を目的とした。作製した膜の気体透過特性を評価し、本手法の分離膜作製としての有効性を検証した。

2. 実験方法

2.1 *amp*-Zn-Hmim 前駆体溶液の調製

酢酸亜鉛二水和物 (2.50 mmol) および Hmim (5.00 mmol) を、Zn : Hmim = 1 : 2 のモル比で所定量の溶媒に溶解した。溶媒として methanol、ethanol、1-butanol、dimethylformamide (DMF) および *N*-methylformamide (NMF) を検討した結果、膜作製には 1-ブタノールを採用した。調製した溶液は室温にて 1 週間静置し、アモルファス Zn-Hmim ネットワーク (*amp*-Zn-Hmim) を形成させた。得られた透明溶液を前駆体溶液として後述の膜作製に用いた。

2.2 *amp*-Zn-Hmim/AAO 膜の作製と蒸気誘起結晶化による ZIF-8 膜の作製

前駆体溶液 0.2 mL を陽極酸化アルミナ支持体 (AAO, AnodiscTM47, 細孔径 20 nm, 直径 47 mm) 表面に滴下し、スピンコート (3000 rpm, 30 s) により均一なアモルファス膜 (*amp*-Zn-Hmim/AAO) を形成した。*amp*-Zn-Hmim/AAO 膜を用い、アルコール蒸気による結晶化処理を行った。膜試料と 1-ブタノール (20 mL) を、それぞれ直接接触しないように PFA 製密閉容器内に配置し、130°Cにて所定時間加熱した。この処理により、1-ブタノール蒸気によって *amp*-Zn-Hmim が結晶化し、ZIF-8 構造へと転換した。さらに、処理後の膜を 140°Cで加熱し、酢酸由来成分および残存溶媒を除去した。得られた膜を ZIF-8/AAO 膜とし、各種評価に供した。

2.3 構造および物性評価

Pair distribution function (PDF) 測定は SPring-8 BL13XU ビームラインにて実施した。35 keV ($\lambda = 0.354384 \text{ \AA}$) の高エネルギー X 線を用い、全散乱データを取得した。試料は内径 0.5 mm のガラスキャピラリーに封入し測定した。得られた $G(r)$ は PDFgui を用いて解析し、局所構造を評価した。

作製した膜を差圧式ガス透過装置にセットし、単成分ガス透過試験を実施した。供給圧力は 100 kPa、測定温度は 35°Cとした。試験ガスには H₂、CO₂、N₂、CH₄、C₃H₆ および C₃H₈ を用いた。各ガスの透過率比から理想分離係数を算出した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に溶液組成の条件と Zn–Hmim 溶液の外観との関係を示す。酢酸亜鉛を用いた場合、Zn に対して Hmim が過剰な条件（概ね $\text{Hmim}/\text{Zn} > 30$ ）では、反応が即座に進行し、ZIF-8 粒子が生成する⁴⁾。一方、ZIF-8 の化学量論比である $\text{Hmim}/\text{Zn} = 2$ の条件では、希薄溶液を調製した場合は白濁し、濃厚溶液では透明な溶液が得られた。この透明溶液は支持体上に平滑に塗り広げることができる。X 線回折測定から AAO 上の塗膜はアモルファス構造を有することが確認された。本研究では、この生成物の構造をアモルファス Zn–Hmim ネットワークと捉え、ガラス化 MOF (*amp*-Zn–Hmim) として扱う。

1-butanol 蒸気に暴露した後の塗膜は、ZIF-8 の sodalite 構造に由来する X 線回折パターンを示した (**Fig. 2a**)。また、蒸気暴露時間の増加に伴い、回折強度が増加する傾向が確認された。S1-butanol が結晶化促進に有効であり、methanol や ethanol では顕著な結晶化は見られなかった。さらに、(222)面の優先配向が観測され、細孔構造が膜面に対して特

X [mmol]	zinc acetate						zinc nitrate	
	10	20	50	100	300	500	1000	10
DI water								
Methanol								
Ethanol							—	
1-butanol							—	
DMF				—	—	—	—	—
NMP				—	—	—	—	—

Fig. 1 Synthesis of amorphous Zn–Hmim solution using different solvent amounts (Zn : Hmim : solvent = 0.25 : 0.5 : X mmol).

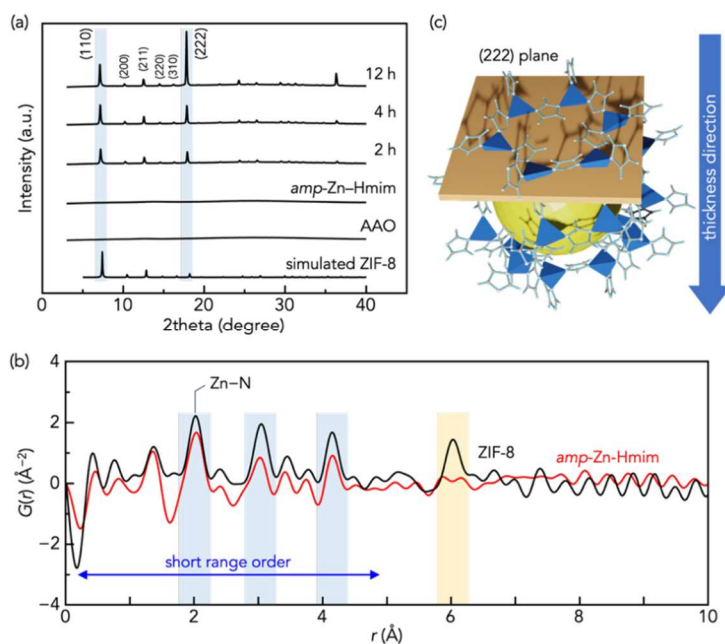


Fig. 2 (a) XRD patterns of *amp*-Zn–Hmim membranes before and after exposure to 1-butanol vapor for 2, 4 and 12 h. (b) X-ray pair diffraction function spectra. Comparison of $G(r)$ profiles for ZIF-8 and *amp*-Zn–Hmim. (c) Schematic illustration of preferentially oriented (222) planes with normals aligned along the membrane thickness direction.

定方向に配向している可能性が示唆された (**Fig. 2b**)。アモルファス構造の詳細な評価には、PDF 解析を用いた (**Fig. 2c**)。PDF 解析は、非晶質材料の局所構造を評価する上で有効な手法である。解析の結果、*amp*-Zn-Hmim および ZIF-8 のいずれにおいても、Zn-N 結合に対応する約 2.0 Å 付近の明瞭な相関ピークが観測され、両者が共通の短距離秩序を有していることが示された。一方で、*amp*-Zn-Hmim では約 6 Å 以上の距離において顕著な相関が認められず、中距離および長距離秩序が欠如していることが明らかとなった。これらの結果は、本前駆体が長距離規則性を持たないアモルファス構造であることを示している。

Fig. 3 に *amp*-Zn-Hmim を 1-butanol 蒸気暴露によって結晶化した塗膜表面を示す。AAO 支持体は均一な円筒状細孔を有しており、*amp*-Zn-Hmim 溶液を塗布した直後の膜表面は平滑で特徴的な構造を示さなかった。また、断面観察からは、基板との剥離やクラックを伴わない連続的なアモルファス層が形成されていることが確認された。一方、1-butanol 蒸気処理 (2 時間) 後には、膜表面に顕著な構造変化が生じ、放射状のドメイン構造が形成された。断面像からは膜厚がほぼ維持されていることが確認され、材料の損失を伴わない *in situ* 構造再編成によって結晶化が進行したことが示唆される。さらに、ドメイン間には大きな空隙は観察されず、結晶同士が緻密にインターグロースした連続構造が形成されていることが明らかとなった。ゼオライトや MOF からなる一般的な多結晶膜の表面は、結晶面の隆起によって構成されている。一方、本製法で作製した ZIF-8 膜の表面には結晶面の隆起は観察されず、平面方向に数百～数千 μm^2 ほどの平坦なドメイン構造が成長していることが確認された。このような放射状ドメイン構造は、従来の多面体結晶の集合体として形成される MOF 膜とは大きく異なる特徴である。

この特異な形態は、均一なアモルファス相内部における局所的な核生成と、その後の成長挙動に起因すると考えられる。すなわち、限られた局所前駆体供給条件のもとで結晶成長が進行するため、成長は主として基板面内方向に優先的に進み、放射状ドメイン構造が形成される。また、結晶化は *amp*-Zn-Hmim ネットワーク内の空間的制約下で進行するため、結晶成長に伴い配位活性種が局所的に枯渇し、ドメイン間での相互貫入が促進される。その結果、絡み合った高密度な連続膜構造が形成される。なお、膜厚はスピンコート条件および前駆体濃度の調整により制御可能である。

Fig. 4 に、膜構造とガス輸送特性の相関を示す。*amp*-Zn-Hmim 膜は非選択的なガス透過挙動を示し、窒素吸着測定結果と一致して、実質的に多孔性を有していないことが確認

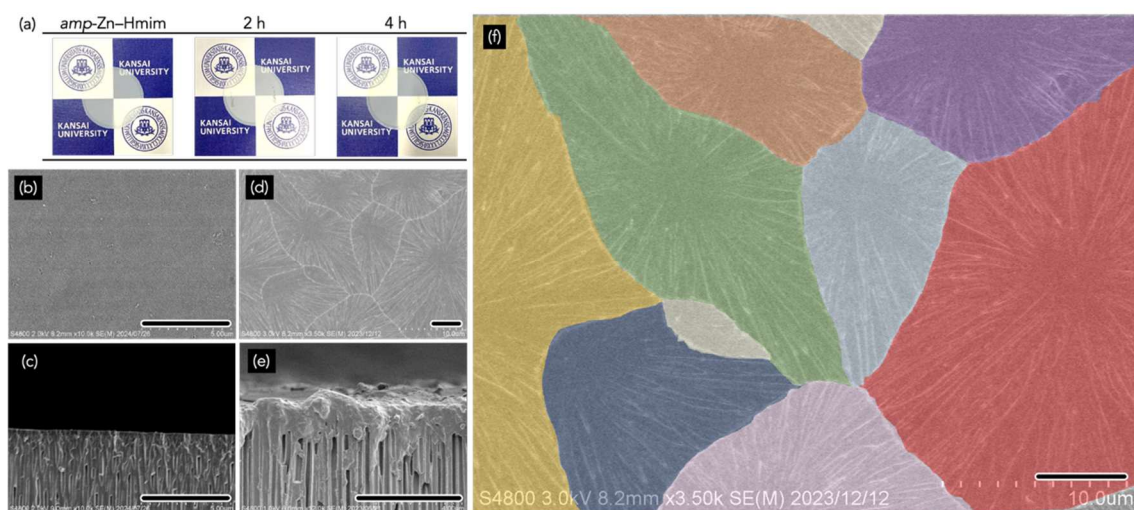


Fig. 3 (a) Photographs of the *amp*-Zn-Hmim-coated AAO substrate and the membranes after 1-butanol vapor treatment for 2 and 4 h. (b)–(f) FESM images of the *amp*-Zn-Hmim-coated AAO substrate (b) and (c) and the membrane after 2 h of 1-butanol vapor treatment (d)–(f): surface views (b), (d) and (f) and cross-sectional views (c) and (e). (g) Enlarged view of (e) with color-coded domains. Scale bar: 5 μm .

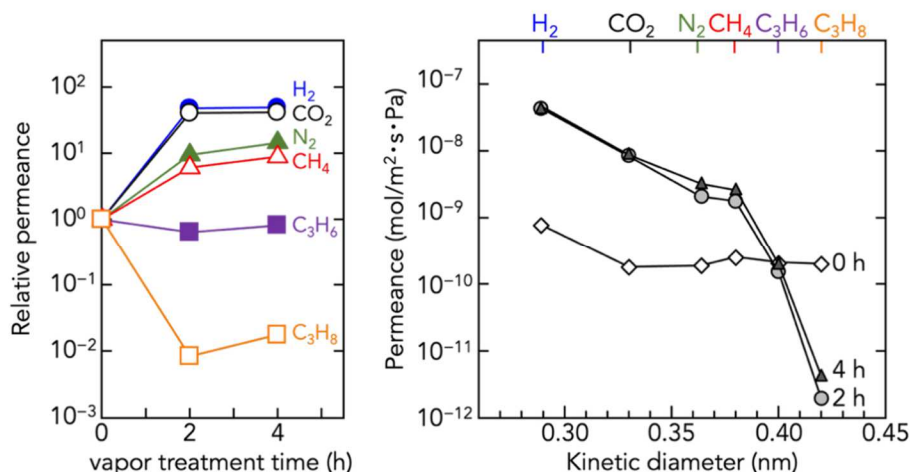


Fig. 4 Single gas permeance of the *amp*-Zn-Hmim membrane (0 h) and the membranes after 1-butanol vapor treatment for 2 and 4 h.

された。結晶化後の ZIF-8 と比較して比表面積が 1/20 以下であることから、アモルファス化により細孔ネットワークは消失している一方で、局所的な配位構造は保持されていると考えられる。したがって、*amp*-Zn-Hmim 膜は分子ふるいとしてではなく、実質的に緻密なバリア層として機能する。

これに対し、蒸気誘起結晶化（2 および 4 時間処理）後には、透過特性および選択性が大きく変化した。すなわち、H₂、CO₂、N₂、CH₄ といった小分子ガスの透過性は増加した一方で、C₃H₆ の透過性はほぼ一定、C₃H₈ の透過性は低下した。この挙動は、ミクロ孔の形成に伴う分子ふるい効果の発現を反映しているとともに、アモルファス相に由来するガス溶解性の寄与も関与していると考えられる。特に、*amp*-Zn-Hmim 膜において C₃H₈ の透過度が比較的高いのは、*amp*-Zn-Hmim 中への溶解寄与によるものと推察される。一方、蒸気処理により形成された ZIF-8 の細孔（3.4–4.2 Å）は、動径約 4.3 Å の C₃H₈ 分子に対して速度論的排除をもたらすため、その透過が抑制される。このように、蒸気誘起結晶化による細孔構造の発現が、透過特性および分離選択性を支配していることが明らかとなった。また、本製法で作製した ZIF-8 膜は、従来の ZIF-8 膜に比べて極めて高い H₂/C₃H₈ 理想分離係数（> 22,000）を有することがわかった。

4. おわりに

本研究では、*amp*-Zn-Hmim 膜を前駆体として作製し、1-butanol 蒸気を用いた結晶化処理により、結晶性 ZIF-8 膜へと転換する新規な膜形成手法を確立した。本手法により、従来の水熱合成法や溶液法で得られる多結晶膜とは異なり、放射状ドメイン構造を有する特徴的な膜形態が形成されることを明らかにした。また、均一なアモルファス相を起点とした結晶化プロセスにより、結晶間欠陥の抑制と分子ふるい特性の発現が両立されることを示した。さらに、スピンコート条件や前駆体濃度の調整により膜厚および結晶性の制御が可能であり、分離性能設計に対する高い自由度を有することが示唆された。

本研究で提案したアモルファス相からの結晶化を利用した膜形成戦略は、従来の結晶成長に依存した手法とは異なる新たな設計指針を提供するものである。今後、本手法を他の金属-配位子系へ展開することで、MOF の形態および機能の精密制御が可能となり、ガス分離のみならず吸着や触媒など幅広い応用への展開が期待される。以上より、本研究は高性能分離膜の創製に向けた新たな基盤技術として位置づけられるものであり、今後の材料開発および分離プロセス技術の発展に寄与することが期待される。

5. 謝辞

本研究は、令和 5 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) Bennet, T.D. *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **47**, 1555 (2014).
- 2) Horike, S. *et al.*, *Nano Lett.*, **21**, 6382 (2021).
- 3) Tanaka, S. *et al.*, *ACS Omega*, **2**, 6437 (2017).
- 4) Kida, K. *et al.*, *CrystEngComm*, **15**, 1794 (2013).