

Introduction

■ ガス分離膜

気体分子

多孔性材料 + 高分子マトリックス

分子ふるい膜

複合膜

気体分子の大きさと差圧で分離する
省エネルギーのガス分離技術として期待

■ 金属-有機構造体(MOF)

金属イオン + 有機配位子 → nm オーダー

Zn²⁺イオン + 2-Imidazolecarbaldehyde → ZIF-90

高い比表面積 高いガス吸着・吸収 多彩な設計性

CO₂: 透過対象 0.33 nm

ZIF-90 孔径 0.35 nm

CH₄: バリア対象 0.38 nm

ZIF-90はCO₂を選択的に透過

■ MOF-高分子複合膜

従来のMOF-高分子複合膜

課題: 高いガス分離能が未達成

MOFと高分子マトリックス間の隙間からガス漏れ

高分子マトリックス 親和性の向上

隙間 MOF結晶 密着が必要!

高分子マトリックス部分でバリア対象の気体も透過

マトリックス部分でのバリア性の向上!

■ 戦略

TOCNの緻密層に孔のあるMOFを分散・担持させ、透過選択率を向上

■ TEMPO酸化セルロースナノファイバー

樹木の主成分: セルロース

- 地球上で最も豊富に存在する天然高分子
- 再生可能なバイオマス資源

セルロース結晶

界面の一級水酸基のみ酸化

触媒: 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO)

TEMPO酸化セルロースナノファイバー (TOCN)

静電反発による高い分散性

緻密な構造を持つ、ガスバリア性TOCNフィルム

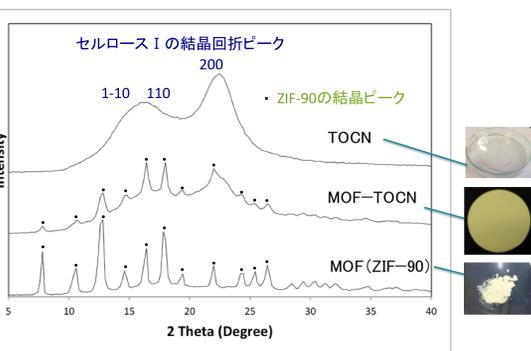
TOCN界面の高密度カルボキシル基を利用してMOFを合成

MOF-TOCNフィルム

ナノマイクロ-マクロ階層構造膜

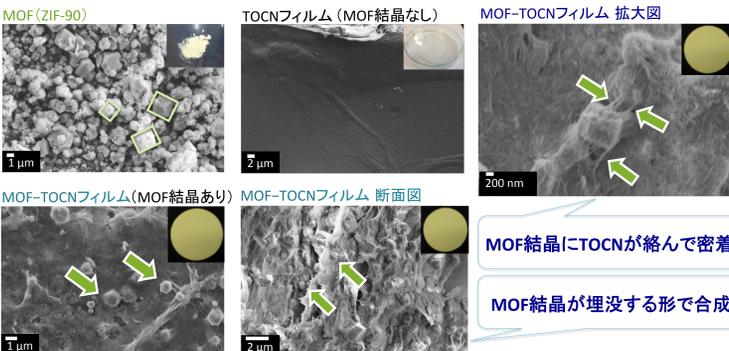
Results & Discussion

■ X線回折結晶解析(XRD)



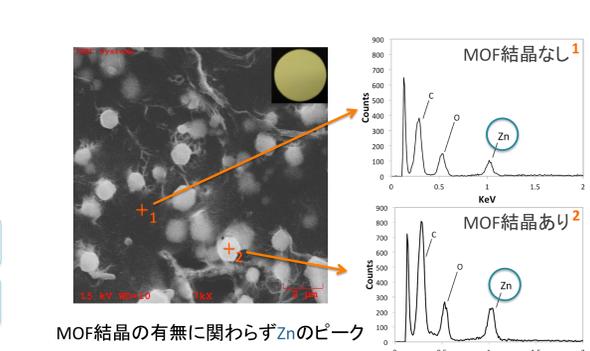
TOCNにMOFの結晶を複合化

■ 走査型電子顕微鏡観察(SEM)



MOF結晶とTOCNに高い親和性

■ エネルギー分散型X線解析(EDS)



フィルム内部にMOF結晶が存在

■ CO₂, CH₄透過流量

Data not shown

■ CO₂/CH₄透過選択率

Data not shown

ZIF-90を用いた既報の複合膜より高いCO₂/CH₄透過選択率

Conclusion

- TOCN界面のCOO⁻Zn²⁺を利用してMOFを合成
 - CO₂/CH₄の分離に適したZIF-90結晶とTOCNに高い密着性
- TOCNとMOFの複合化に成功!

- ガス分離試験では、CO₂の透過流量を維持しつつCH₄の透過流量のみを大きく抑制
- 既報の複合膜と比較して優れたガス分離性能!

- 天然高分子由来の多孔性材料複合化分離膜の開発に成功
- 合成条件を精査し、さらなるガス分離能の向上を図る

Experimental

■ Zn-TOCN調製

0.5 wt% TOCN水分散液 50 g

Zn(NO₃)₂・6H₂O 1.0 mmol

achetone 溶媒置換

N,N-dimethylformamide 溶媒置換

ゲル化 Zn-TOCN

■ MOF-TOCN調製

Zn-TOCN

Zn(NO₃)₂・6H₂O 1.5 mmol

2-Imidazolecarbaldehyde 10.0 mmol

80°C, 4 h 攪拌

MOF合成 methanol 25 ml

methanol 溶媒置換

室温, 1 day 攪拌

遠心分離

methanol 50 ml

MOF-TOCNメタノール分散液

■ MOF-TOCNフィルム調製

MOF-TOCNメタノール分散液

PAE浸漬濾紙

濾紙 15 min 浸漬

金属プレート 1 h, 105°C 乾燥

PAE浸漬濾紙

1.25 wt% polyamideamine epichlorohydrin (PAE) 水溶液

減圧

吸引ろ過

40°C, 4 h 乾燥

MOF-TOCNフィルム@PAE浸漬濾紙

■ ガス分離試験

