

Industrial Catalyst News

触媒学会工業触媒研究会

MOF (Metal-Organic Framework) その後

2年前の2015年4月号で同じタイトルの紹介をした。MOF (Porous Coordination Polymer; PCP とも呼ばれる) は、典型的には金属イオンと有機リンカーからなり、多次元のマイクロあるいはメソ細孔を有し、 $\sim 10,000 \text{ m}^2/\text{g}$ とも言われる高い表面積を有する有機酸金属塩と言える物質である。2年前には、多くのMOFに関する研究開発がなされ、合成、吸着や分離が主な対象であり、触媒としての研究開発は少ないこと、国際会議も開催され雑誌での特集記事もあることを記した。今回は、用途に関し、特に水素の分離について調べてみた。

1. データベースと検索(2017. 3. 18時点)

SciFinder で“MOF”で検索し (17,426 件)、さらに“H₂ separation”で refine した。165 件のヒットがあった。全てが的を得ているかどうかの確認はしていないが、2008 年の3件に始まり、2009 年には二桁の10件、2013年21件、2015年26件、昨年は38件に達している。雑誌が147件、Reviewが9件であり、特許は4件と少なかった。最も多くの報告をしていたのは、トルコのKoc大学のKeshin Seda氏の17件、次いで、スペインのZaragoza大学のCoronas Joaquin氏の11件であった。

なお、MOF全体では、2012年1,532件、2014年2,203件、2016年3,382件と報告例が顕著に増加していた。CAS NUMBERの分類では、CO₂、H₂、N₂が主な研究対象となっていた。

2. MOFによる水素分離の現状推定

特許が4件と少なかったことから、実用化にはまだ課題があるものと推定される。研究開発としては、水素を得るための分離と言うよりも、CO₂を分離する方が産業界にとってはより必要とされているようであった。水素は、他のほとんどの物質よりも kinetic diameter が小さい (H₂ 2.83-2.89, N₂ 3.64-3.80, CO 3.69, CO₂ 3.3, CH₄ 3.76 Å) ので、細孔径の小さなMOFによる molecular sieving、あるいは、kinetic separation、または、MOFとの相互作用の違いで分離することになる。分子サイズで分離する場合には、3~3.2 Åのマイクロ孔を有するMOFがカギになると思われる。これまで検討されているMOFには、Mg₃(ndc)₃, Sm₄Co₃(pyta)₆(H₂O)_x, Cu(FMA)(4,4'-Bpe)_{0.5}¹⁾, Cu(F-pymo)₂, Zn(cnc)₂(dpt)·Guest などがある。吸着による分離の場合には、脱着も考慮する必要がある。MOF膜による連続的分離が理想的であるが、欠陥のない薄膜の調製にはまだ課題が多そうである。Cu(btc)₃膜によるH₂の連続分離が報告されている²⁾。

3. 今後

MOFには耐熱性、耐水性等の弱点もあるが、興味ある材として引き続き注目していきたい。なお、本年10月にはオランダでEuroMOF2017が開催され、最新の研究結果が報告され、研究開発の方向性も窺われると思われる。

1) B. Chen et al., *Acc. Chem. Res.*, 2010, 43(8), 1115-1124

2) H. Guo et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 1646-1647.

文責 関西大学 三宅 孝典