

ナノレベルで厚さを制御した自立型 COF 膜の作製に成功

～将来的な CO₂ 分離技術への貢献に期待～

ポイント

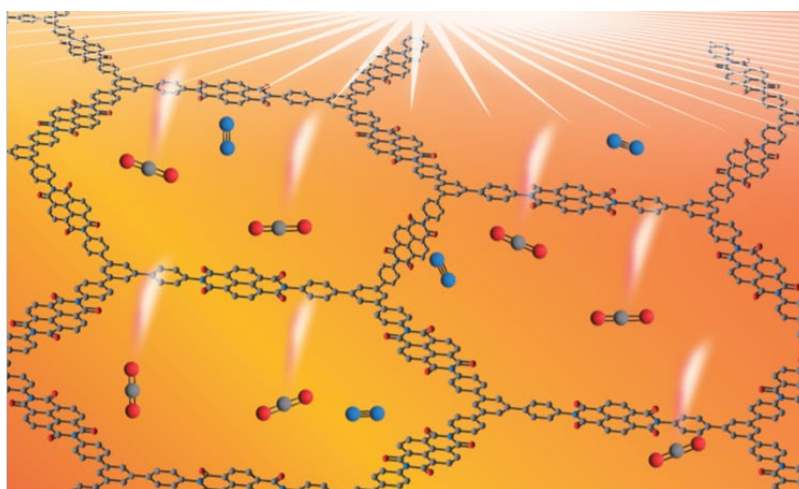
- ・真空蒸着法を応用して、ナノメートルレベルで厚さを制御した COF 膜を合成することに成功。
- ・CO₂ 透過性が高い要因はゲート効果ではなく COF と CO₂ の間に働く分子間力であると解明。
- ・合成法のさらなる精密化により、より高機能な COF 膜の作製に期待。

概要

北海道大学大学院総合化学院修士課程の加藤将貴氏、同大学院工学研究院の島田敏宏教授と東邦大学理学部化学科の柳瀬 隆講師らの研究グループは、交互蒸着法と呼んでいる新たな蒸着重合法*¹を利用してナノメートルレベルで厚さを制御した共有結合性有機構造体 (COF)*² 膜の合成に成功しました。この手法では前駆体となる 2 つの分子の比率を精密に制御して蒸着することにより、耐薬品性・機械的強度の高い堅牢な COF 膜を作製できます。また、合成した COF 膜は容易に基板から剥がすことが可能で、自立膜として利用できるメリットもあります。本研究で作製した COF 膜はナノメートルサイズの微細孔を数多く有するため、この性質を利用すると混合ガスを分離することが可能となります。

本研究では合成した COF 膜を二酸化炭素(CO₂)と窒素(N₂)の分離に応用しました。すると、CO₂ の透過量は N₂ の 4 倍以上で高い選択性を確認することができ、CO₂ が効果的に分離されることを明らかにしました。この選択性の高さがゲート効果ではなく、COF 膜の微細孔部分に存在するカルボニル基と CO₂ の間に働く分子間力によるものであると量子化学計算を用いて解明しました。

なお、本研究成果は、2022 年 2 月 2 日 (水) 公開の *ACS Applied Nano Materials* 誌にオンライン掲載されました。



作製した自立膜 (左) , COF 膜が CO₂ と N₂ を分離するイメージ図 (右)

【背景】

分子レベルの微細孔を有する COF は、ガス分離や触媒、電池の電極材料といった産業技術への応用が期待されています。そして、前駆体である分子をデザインすることで最終的に出来る COF 膜の性能や機能を制御できることから、これまでに様々な COF が合成されてきました。

しかしながら、従来は溶液系での合成がほとんどで、その結果として、得られる COF が粉体になってしまうという欠点があります。COF をガス分離へと応用するためには薄膜にする必要があります。従来法では、合成した COF の粉体を高分子マトリックスと複合化することにより薄膜を形成していましたが、粒界の生成や複合化率の低さが要因となって COF 本来の機能が低下するという問題がありました。そこで、本研究では自立型 COF 膜の新規合成法の開発を目指しました。

【研究手法】

本研究では新たに開発した交互蒸着装置を用いて、前駆体である TAPB*³ と NTCDA*⁴ の蒸着量をリアルタイムでモニターしながら COF 膜の作製を行いました (図 1)。1 度に蒸着する前駆体の厚さをオングストロームレベルで制御し、TAPB と NTCDA を交互に 25-100 回蒸着することで 100-200nm の厚さを有する COF 膜を作製しました。熱処理によりイミド結合形成反応を完全に進行させることで強固なネットワーク構造を形成しました。得られた COF 膜の結合状態や微細構造を赤外分光 (FTIR)*⁵ や電子顕微鏡 (STEM)*⁶ を用いて評価しました。また、水溶性の塩化カリウムを基板に用いて COF 膜を作製し、その後に水で処理することにより COF 膜を剥離し、自立膜を得ました。このようにして作製した自立型 COF 膜を用いて、CO₂ と N₂ の透過性能及び選択性を評価しました。

【研究成果】

独自に考案した交互蒸着法を用いてナノメートルレベルで厚さを制御した自立型 COF 膜の作製に成功しました。TAPB と NTCDA 蒸着の繰り返し回数を変えることで膜厚を制御できるため、用途に応じた厚さの膜を作製することが可能となりました。さらに、高真空下での合成であるため、溶液系での合成と比較して清浄な COF 膜が得られるという利点があります。蒸着後に熱処理を施した膜を FTIR で解析したところ、前駆体由来のピークは完全に消失しており、イミド結合の形成が完全に進行していることが明らかになりました。

また、STEM を用いて COF 膜の微細構造を観察したところ、COF 特有の微細孔とネットワーク構造を確認できたことから良質な COF 膜が得られたことを確認しました (図 2)。さらに、塩酸や THF といった腐食性・溶解性の高い液体への耐性を調べたところ、24 時間の浸漬ではほとんど変化がなく高い耐薬品性を有することも確認できました。加えて、塩化カリウム基板から剥離して別の基板やグリッドに移すことが可能なほど高い機械的強度を有していることも明らかになりました。

この COF 膜を用いて CO₂/N₂ の透過性能を評価したところ、CO₂ を N₂ の 4 倍以上選択的に透過することが判明しました。量子化学計算により、そのメカニズムを検討したところ CO₂ はイミド結合が持つカルボニル基と強く相互作用し、その結果として微細孔を選択的に通過すると明らかになりました (図 3)。

本研究結果は COF のデザインを最適化することで、分離膜の性能をより向上できることを示唆しています。

【今後への期待】

地球温暖化を防止するためには、大気中の二酸化炭素濃度の上昇を抑制する必要があります。その

ためには大気中の CO₂ を回収して貯蔵・資源利用する必要があります。COF 膜を用いると圧力差を利用するだけで大気中から CO₂ を選択的に回収でき、将来に渡って懸念されている地球温暖化の防止に貢献すると考えられます。

【謝辞】

本研究の一部は JST-A-STEP 及び文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業の支援を受けて行われました。

論文情報

論文名	Free-Standing Nanometer-Thick Covalent Organic Framework Films for Separating CO ₂ and N ₂ (二酸化炭素と窒素を分離するナノメートル厚さの自立型 COF 膜)
著者名	加藤将貴 ¹ , 大多 亮 ² , 遠堂敬史 ² , 柳瀬 隆 ³ , 長浜太郎 ² , 島田敏宏 ² (¹ 北海道大学大学院総合化学院, ² 北海道大学大学院工学研究院, ³ 東邦大学理学部化学科)
雑誌名	ACS Applied Nano Materials (ナノ材料学の専門誌)
DOI	10.1021/acsanm.1c04048
公表日	2022 年 2 月 2 日 (水) (オンライン公開)

お問い合わせ先

北海道大学大学院工学研究院 教授 島田敏宏 (しまだとしひろ)

T E L 011-706-6576 F A X 011-706-6576 メール shimadat@eng.hokudai.ac.jp

U R L <https://www.eng.hokudai.ac.jp/labo/kotai/>

東邦大学理学部化学科 講師 柳瀬 隆 (やなせたかし)

T E L 047-472-4186 メール takashi.yanase@sci.toho-u.ac.jp

U R L <https://www.lab.toho-u.ac.jp/sci/chem/inorganic/>

配信元

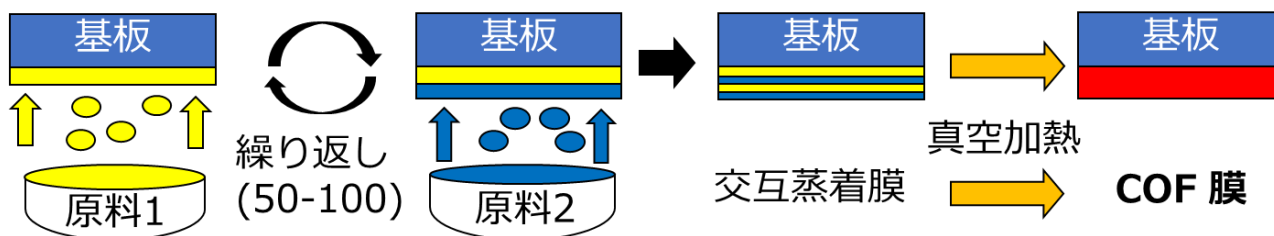
北海道大学総務企画部広報課 (〒060-0808 北海道札幌市北区北 8 条西 5 丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール jp-press@general.hokudai.ac.jp

学校法人東邦大学法人本部経営企画部 (〒143-8540 東京都大田区大森西 5-21-16)

T E L 03-5763-6583 F A X 03-3768-0660 メール press@toho-u.ac.jp

【参考図】



原料 1 ; TAPB, 原料 2 ; NTCDA

図 1. 開発した交互蒸着法の模式図

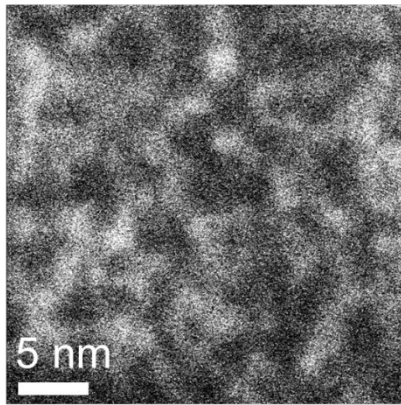


図 2. 直接観察された COF の微細構造

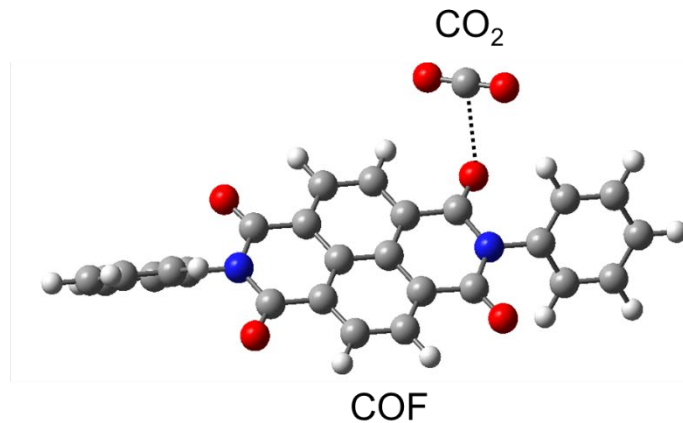


図 3. コンピュータシミュレーションの結果

【用語解説】

- * 1 蒸着重合法 … 原料の加熱により、基材上に直接高分子膜を作製する手法。
- * 2 共有結合性有機構造体 (COF) … 2005 年に新しく発見された有機材料。1メートルの1億分の1以下の微細な網目状構造を有する。
- * 3 TAPB … 1,3,5-トリス-(4 アミノフェニル)ベンゼン、3つのアミノ基が NTCDA の無水カルボン酸と結合してネットワーク構造を形成する。
- * 4 NTCDA … ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2つの無水カルボン酸が TAPB のアミノ基と結合してネットワーク構造を形成する。
- * 5 赤外分光 (FTIR) … 赤外線を用いて、物質の特性を分析する手法。
- * 6 電子顕微鏡 (STEM) … 正式名称は走査透過電子顕微鏡。物質の極小構造を直接観察できる強力な手法。