

## 交互蒸着法により作製した共有結合性有機構造体自立膜: 構造評価と CO<sub>2</sub> 分離機能

○加藤 将貴<sup>1</sup>, 柳瀬 隆<sup>2</sup>, 長浜 太郎<sup>3</sup>, 島田 敏宏<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>北海道大学大学院総合化学院, <sup>2</sup>東邦大学理学部, <sup>3</sup>北海道大学工学研究院

### Free-standing covalent organic framework films prepared via alternating deposition: structural analysis and CO<sub>2</sub> separation performances

○Masaki Kato<sup>1</sup>, Takashi Yanase<sup>2</sup>, Taro Nagahama<sup>3</sup> and Toshihiro Shimada<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, <sup>2</sup>Faculty of science, Toho University and <sup>3</sup>Faculty of Engineering, Hokkaido University

#### 1. 緒言

2次元の周期的な細孔を有する有機材料である共有結合性有機構造体(Covalent Organic Frameworks, COF)は,原料分子の設計により細孔に目的の機能を付与できるため,吸着材,電極触媒,分離膜など様々な応用が期待されている.近年,このような応用を目指してCOFを切れ目のない1枚の自立膜として作製する手法の開発が進められている[1].しかし,これまで自立COF膜は全て液相合成により作製されているため,膜厚の精密な制御や有機溶媒の除去が困難という問題点がある.そこで我々は化学量論を制御した膜を作製できる交互蒸着法[2]を用いて,気相中からCOF膜を作製する新たな手法を開発した.また,COF膜の分離膜としての応用を指向して,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>分離性能の評価を行った.

#### 2. 実験手法

KCl基板の上に1,3,5-Tris(4-aminophenyl)benzeneと1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxylic dianhydrideを交互に蒸着した後,真空加熱処理を行うことでFig.1に示すイミド結合を有するCOF膜を作製した.膜の構造評価はFourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Atomic Force Microscopy (AFM), High-Resolution Scanning Transmission Electron Microscopy (HR-STEM)を用いて行った.CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>分離性能は,QMSとキャパシタンスゲージを取り付けた自作の装置を用いて,支持体上に乗せた自立COF膜にCO<sub>2</sub>,N<sub>2</sub>の純粋,ならびに混合気体(モル比=1:1)を透過することで評価した.

#### 3. 結果と考察

原料の蒸着比率により最適なアニーリング条件が異なることが赤外分光の結果より明らかになった.特に,高温アニーリング試料ではランダムに配列した網

目構造が観察された(Fig.1.(a)).一方,低温アニーリング試料ではそのような構造は観察されなかった.これは,既報のCOF膜作製法と同様に,交互蒸着法においても,原料組成比とアニーリング条件が網目構造形成のパラメータとして重要であることを示している.さらに,細孔が気体透過経路として働くことで,高温アニーリングCOFは低温アニーリングCOFと比較して約30倍気体透過量が大きいとの結果が得られた.また,COF膜のCO<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>の選択性能は膜間差圧が10<sup>5</sup>Paの時に4.6となった(Fig.1.(b)).

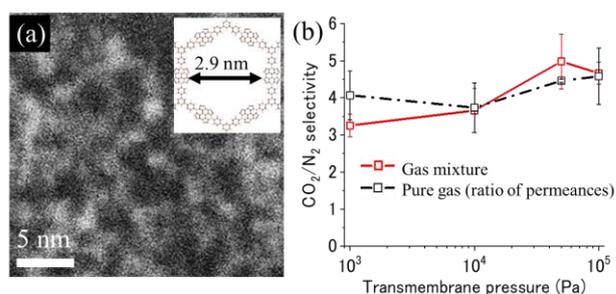


Fig 1. (a) 高温アニーリングしたCOF膜のHR-STEM像. 右上の挿入図は作製したCOFの構造. (b) COF膜のCO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>選択性能の供給圧力依存性.

#### 文 献

- [1] H. Wang *et al.* *Chem. Soc. Rev.*, 48, 488-516 (2019)
- [2] T. Yanase *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.* 51 041603 (2012)
- [3] Y. Mo *et al.* *ACS Nano*, 11, 11, 11694-11700 (2017)
- [4] X. Liu *et al.* *JACS.*, 135, 28, 10470-10474 (2013)

\*E-mail: shimadat@eng.hokudai.ac.jp