

高性能ガス分離膜応用を目指した 配位高分子ナノシートの液相界面合成

所属： 大阪公立大学 大学院工学研究科 物質化学生命系専攻

助成対象者：牧浦 理恵

概要

金属イオンと有機配位子の配位結合により形成される Metal-organic framework (MOF) は均一な細孔径を持つことから、ナノスケール厚さの膜（ナノシート）状に製膜することで、分離能、透過能ともに優れたガス分離膜としての応用が期待される。当研究室では、気液界面における錯形成反応を利用して高配向 MOF ナノシートの作製に初めて成功した。応用利用には大面積且つ均一なナノシートの作製が求められるが、気液界面合成法において、配位子溶液の滴下時の衝撃による界面の乱れがナノシートの成長を阻害することが明らかにされた。そこで、当研究室では気体/ゲル（気ゲル）界面法を提案した。この手法では、ゲルの粘性の高さから振動等による界面の乱れが生じにくくなるため、均一かつ大面積なナノシートの形成が期待される。本研究では、ゲル化剤に有機ポリマーを用いた際に、液面の揺れ及びポリマーの添加が界面反応に与える影響の調査を行った。その結果、下層液の粘度の増加によるナノシートの結晶子サイズの増加がみられ、ポリマーの有無による MOF ナノシートのモルフォロジーの変化もみられた。

Abstract

Metal-organic framework (MOF) formed by coordination bonds between metal ions and organic ligands, has uniform pore size and are expected to be applied as gas separation membranes with excellent separation and permeation capabilities, and for this purpose, it is necessary to form them into membranes with nanoscale thickness. In our laboratory, air/liquid interfacial synthesis of highly-oriented MOF nanosheets is succeeded for the first time. For application, it is necessary to fabricate nanosheets with large area and uniformity. However, in air/liquid interfacial synthesis method, it was found that rippling liquid surface caused by the impact of dropping ligand solution inhibits the growth of nanosheets. Therefore, we proposed air/gel interfacial synthesis method. The high viscosity of gel prevents the interfaces from being rippled by vibrations and thus is expected to form uniform and large-area nanosheets. Here, the effects of rippling liquid surface and the addition of organic polymers to the subphase on the interfacial reaction was investigated, by evaluating the morphology and domain size of MOF nanosheets synthesized at air/gel interfaces when the polymer was used as a gelling agent. As a result, the domain size increased due to the increase in viscosity of subphase, and the morphology of MOF nanosheets changed depending on the presence or absence of the polymer.

研究内容

1. 背景

Metal-organic framework(MOF)は、金属イオンと有機配位子の配位結合により形成される多孔性材料である。MOFの有する均一な細孔により、選択能に優れたガス分離膜としての応用が期待される。加えて、分離膜の高いガス透過能の実現には、ナノスケールの厚さ、すなわちナノシート化及び、分離効率を高めるための膜の大面积化が必要とされる。

MOF ナノシートの作製法として剥離法が多く報告されている。しかし、この手法は膜厚制御が困難や膜の配向性が低い等の課題が挙げられる。当研究室では、気液界面における錯形成反応を利用して高配向 MOF ナノシートを作製することに成功した(Fig. 1a)。この手法においては、高配向な MOF ナノシートを合成でき、膜厚の制御も容易である一方で、配位子溶液の滴下の衝撃による界面の乱れがナノシートの成長を阻害し、凝集体を生じさせるため、均一で大面积なナノシートの作製が困難である。そこで、液体の代わりにゲルを利用した気体/ゲル(気ゲル)界面法を提案した。気体とゲルの界面を利用した MOF ナノシートの合成の報告例はないが、ゲルの粘性の高さから振動等による界面の乱れが生じにくくなるため、均一かつ大面积なナノシートの形成が期待されるさらに、ゲル化剤に有機高分子を用い得ることで、界面で MOF と高分子のハイブリッド膜を形成することが出来る。このようなハイブリッド膜は、MOF 中の細孔の利点をいかしつつ、高分子の機械的強度や延性ももつため、分離膜などの応用に期待される。

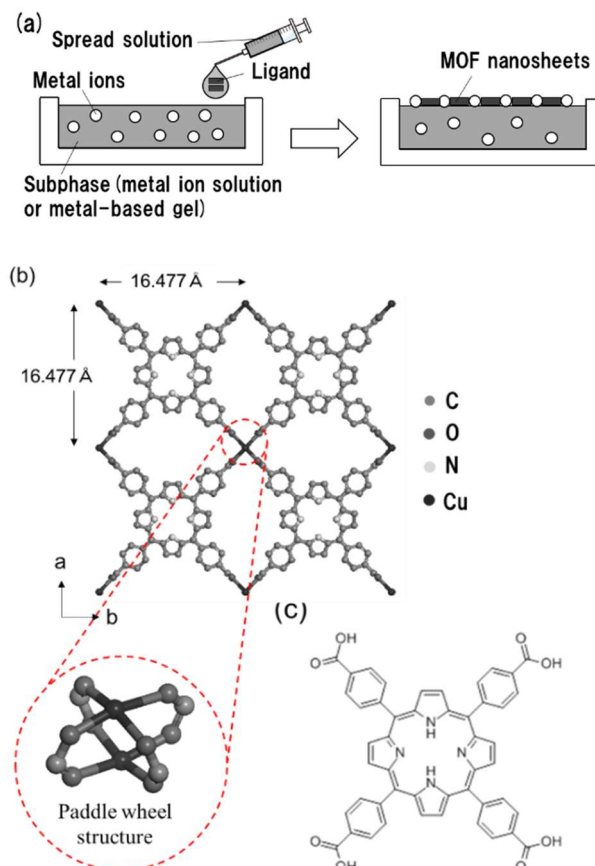


Fig. 1 (a) synthetic method of MOF nanosheets at air/liquid and air/gel interfaces. (b) Schematic diagrams of crystalline structure of H₂TCPP-Cu and paddle wheel structure. (c) Chemical structural formula of H₂TCPP

2. 目的

本研究の目的は気ゲル界面を用いて大面积 MOF ナノシートを作製することである。修士課程における研究においては、気ゲル界面で生じる錯形成反応の理解に重点を置き、ゲル化剤として有機ポリマーを用いた時、MOF の 1 つである H₂TCPP-Cu(Fig. 1b)が気ゲル界面で合成できるのか、及び合成した H₂TCPP-Cu ナノシートの形態及び、結晶子サイズを評価することで、液面の揺れが界面反応に与える影響の調査を行った。また、下層液中

のポリマー分子と銅イオンの相互作用が $\text{H}_2\text{T CPP-Cu}$ のモルフォロジーに及ぼす影響を調査した。

本研究では、MOF の 1 つの銅イオン 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin ($\text{H}_2\text{T CPP}$)(Fig. 1c)の配位結合によって形成される $\text{H}_2\text{T CPP-Cu}$ に着目した。この物質は結晶性が高く、気液界面での合成が報告されているため、気ゲル界面での合成が期待される。

3. 結果と考察

下層液中のポリマーの濃度が、 $\text{monomer}/\text{Cu}^{2+}=0, 23, 114, 227$ であるときの粘度測定の結果を Fig. 2 に示す。低濃度側では粘度の違いにほとんど差はなく、高濃度になるにつれて粘度が大きく増加していくことが観測された。

気ゲル界面及び気液界面で合成された $\text{H}_2\text{T CPP-Cu}$ ナノシートの XRD 回折の結果を Fig. 3 に示す。気液界面で合成したものと同様に、 $\text{H}_2\text{T CPP-Cu}$ 由来のピークが複数観測されたことから、気ゲル界面で $\text{H}_2\text{T CPP-Cu}$ が合成されていることが確認された。

下層液中のポリマー濃度が $\text{monomer}/\text{Cu}^{2+} = 0, 23, 114, 227$ となるように調製した Cu-polymer ゲルをそれぞれ用いた時の $\text{H}_2\text{T CPP-Cu}$ ナノシートの BAM 画像を Fig. 4 に示

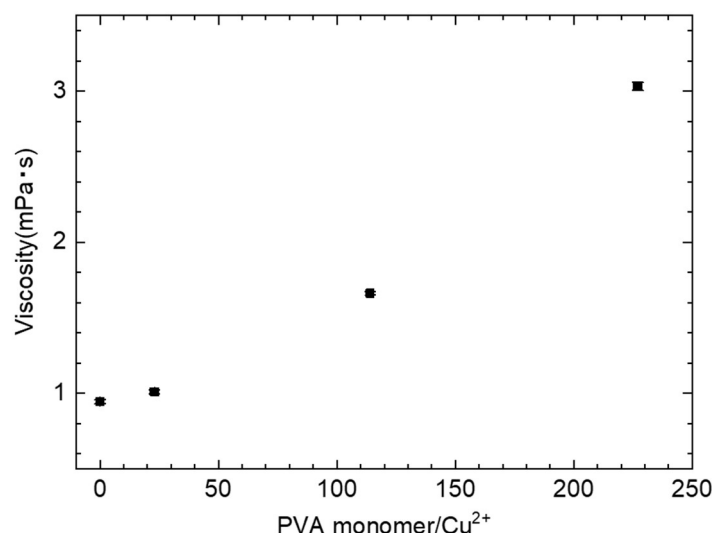


Fig. 2 Viscosity of subphase at each polymer concentration.

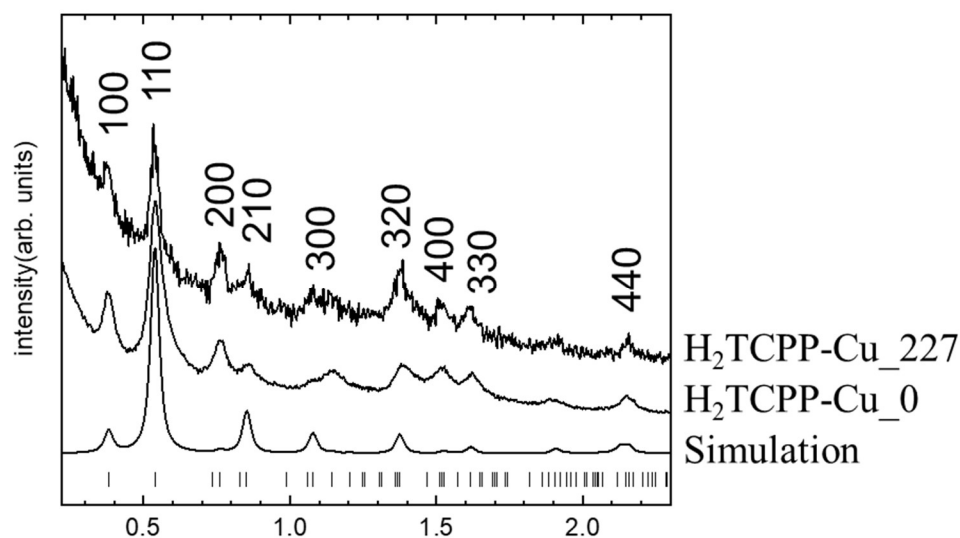


Fig. 3 In-plane XRD profiles of $\text{H}_2\text{T CPP-Cu}$ synthesized at air/gel and air/liquid interfaces.

す. $\text{monomer}/\text{Cu}^{2+} = 0$ では, 大小さまざまな $\text{H}_2\text{TCPP}\cdot\text{Cu}$ ナノシートが形成されていることが観察された. 一方で, ポリマーを含む場合では, 比較的大きなナノシートのみが形成されていることが観察された. この結果から, 下層液にポリマーを加えることによって, 界面上に合成される $\text{H}_2\text{TCPP}\cdot\text{Cu}$ ナノシートのシートサイズやモルフォロジーに影響を与えることが明らかとなった. また, ポリマーの濃度の違いによる $\text{H}_2\text{TCPP}\cdot\text{Cu}$ ナノシートのモルフォロジーの変化は見られなかった.

次に, (110)面のピークフィッティング結果から得られた, 各ポリマー濃度における結晶子サイズの結果を Fig. 5 に示す. ポリマーの比率が大きくなる下層液の粘度の増加に伴って, $\text{H}_2\text{TCPP}\cdot\text{Cu}$ ナノシートの結晶子サイズが増加していくことが観測され, ポリマーが含まれていないものと比較して, 最大約 20% の結晶子サイズの増加がみられた.

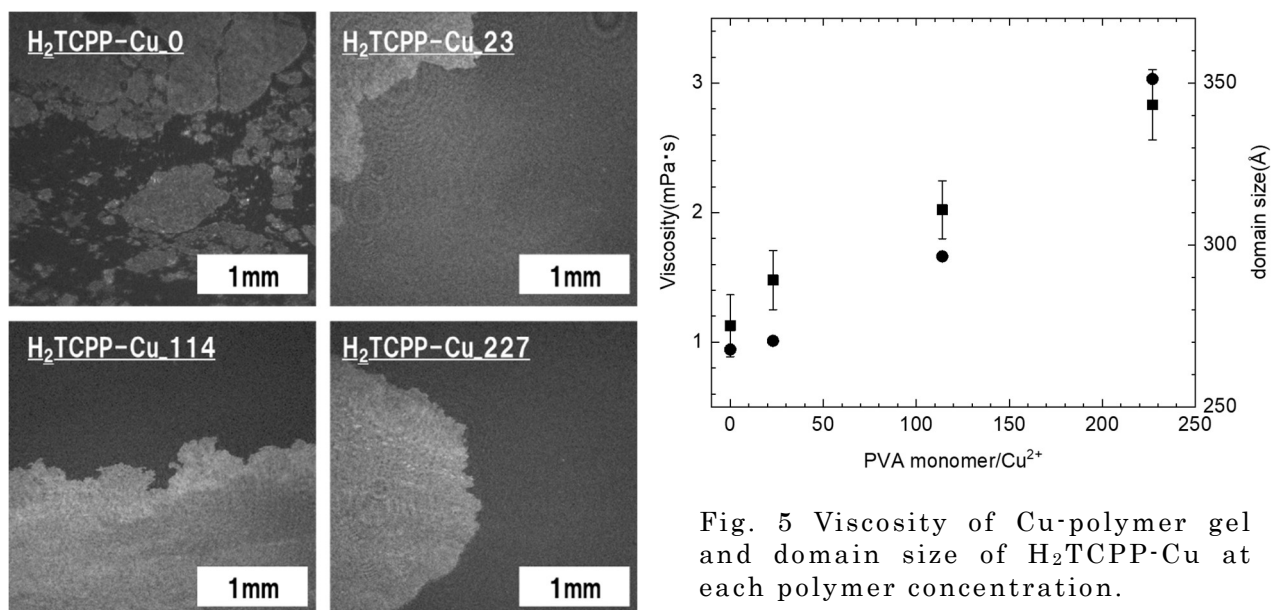


Fig. 4 BAM images of $\text{H}_2\text{TCPP}\cdot\text{Cu}$ nanosheets at each polymer concentration (high polymer concentration).

ポリマー高粘度側では, 粘度の向上とともに結晶子サイズが向上したため, Fig. 6 に示すように, 下層液の粘度が向上することで, 配位子溶液の滴下時の界面の波立ちが抑制され, 反応場が安定することで結晶子サイズが向上したと考えられる.

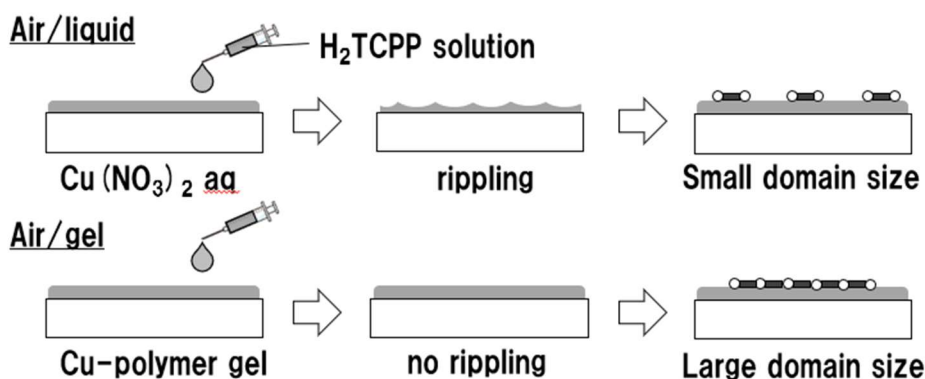


Fig. 6 Schematic diagram of interfacial reactions at air/liquid air/gel interfaces

本助成に関わる成果物

[解説・記事]

- [1] 牧浦理恵, “多孔性ナノシート材料の水面合成と機能”, 機能材料, 43, 51-62, (2023).

[口頭発表] ※全て助成対象者による発表

- [1] “Functional metal-organic framework nanosheets assembled at the air/water interface: Unique structures and gas sorption/electronic properties”, 45th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2024), 2 August 2024, Colorado, USA.
- [2] “Bottom-up assemblies of MOF nanosheets at the liquid-phase interface”, the 9th International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds (MOF2024), 16 July 2024, Singapore.
- [3] “Surface assemblies of metal-organic framework nanosheets at the air/liquid interface”, 6th International Conference on Applied Surface Science (ICASS 2024), 18 June 2024, Wuzhen, China.
- [4] “Liquid-phase interfacial synthesis of metal-organic framework nanosheets”, The 1st RIST International Symposium on Chemistry and Physics of Coordination Nanosheet, 20 May 2024, Tokyo, Japan.
- [5] “柔らかい界面でつくる多孔性 MOF ナノシート”, 技術情報協会セミナー 柔らかい多孔性材料最新動向, 2024 年 6 月 24 日, オンライン.
- [6] “気水界面を利用した多孔性分子ナノシート結晶の創製”, コロイド先端技術講座 2023 柔らかい多孔性材料 -その構造と機能をさぐる, 2024 年 3 月 14 日, 東京.