



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on Gas Separation Membrane Based on Covalent Organic Frameworks [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	加藤, 将貴
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第16379号
Issue Date	2025-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/94890
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	KATO_Masaki_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 加藤 将貴

学 位 論 文 題 名

Study on Gas Separation Membrane Based on Covalent Organic Frameworks
(共有結合性有機構造体を用いた気体分離膜に関する研究)

膜分離法は膜を透過する物質の速度差により混合物を分離する手法である。本手法はエネルギー効率が非常に高い上に設備の小型化が可能であるという利点がある。近年では地球温暖化の主要因とされる二酸化炭素 (CO_2) や健康・環境被害のある揮発性有機物 (VOC) の分離・回収手法として注目を集めている。気体分離膜の課題として一般的な高分子膜では気体の分離性と透過性の間にトレードオフの関係があるため、半経験的な性能限界 (Robeson の上限) を超えられないという問題がある。そのため、この上限を克服できる新しい分離膜材料の開発が進められている。

共有結合性有機構造体 (COF) は層状構造を有する多孔質の有機材料である。COF は原料の設計により細孔に目的の機能を付与できるため触媒や分離膜など様々な応用が期待されている。COF 膜の気体分離性能は従来の高分子膜の性能限界を超えることがシミュレーションにより予想されている。COF の気体分離性能を最大限利用するためには、切れ目のない連続膜として COF を合成する必要がある。しかし、既報の手法により合成した COF 膜は不純物の混入や膜厚の不均一化が避けられないなどの問題がある。このような問題により、COF 本来の気体透過性能や輸送メカニズムは実験的には不明な点も多い。

本研究では気体分離膜として利用可能な COF の新しい製膜法を開発した。具体的には原料の真空蒸着とそれに続く熱処理による結晶化プロセスについて研究を行った。本手法により組成・膜厚を精密に制御した COF 膜を合成可能であることが分かった。また、気体透過測定、量子化学計算、数値解析を組み合わせることで COF 膜の CO_2 / N_2 、 CO_2 / CH_4 、さまざまな揮発性有機物 (VOC) / N_2 の透過性能の評価を行った。

本学位論文は全六章から構成される。

第一章では膜分離法の進展の歴史、理論背景および COF の開発動向と現状についてまとめた。これらを踏まえて本論文の位置づけと目的について述べた。

第二章では CO_2 の直接空気回収法 (DAC) を例に、膜分離法の熱力学的効率の評価を行った。真空スイング法と連続ポンプ法の二つのモデルを用いて、エネルギー効率が最大となる際の最適なプロセスパラメータを探索した。シミュレーションの結果、膜分離法のエネルギー効率は膜の CO_2 / N_2 選択性に強く依存することが分かった。特に非常に高い CO_2 / N_2 分離係数 (理想的には 1000 以上) を有する膜を用いれば、他の手法と比較して膜分離法が最も高いエネルギー効率 (0.5 GJ CO_2 -ton) を示すことが分かった。DAC 向けの膜分離においては、 CO_2 分離性の向上を目指した膜の研究・開発が重要であることを示した。

第三章では数十ナノメートルの厚さの自立 COF 膜の新規合成法の開発と CO_2 / N_2 分離機能の評価について論じた。従来の COF 膜合成法の問題を解決するために、真空中での原料の交互蒸着とその後の真空アニールによる製膜法を提案した (交互蒸着重合法)。原料として芳香族アミンと芳香族カルボン酸無水物を用いて、イミド系 COF 膜を合成した。製膜条件の最適化により、膜厚・組成が精密に制御された COF 膜を合成可能であることが分かった。気体透過測定と数値解析を組み合わせることで作製した COF 膜の CO_2 / N_2 分離機能を評価したところ、膜への CO_2 の溶解とそれに続く拡散による CO_2 の透過分離メカニズムが推定された。一方で、COF の細孔秩序が低いために、 CO_2 の透過を妨げているとの解析結果も得られた。

第四章では COF 膜の結晶化法の検討と CO_2 / CH_4 分離機能の評価について論じた。前章で判明した問題の解決のために、溶媒蒸気アニール法による COF 膜の結晶性向上を行った。原料を芳香族アミンと芳香族アルデヒドに変更して可逆性の高いイミン系 COF 膜に対して適切な組成の溶媒蒸気中でアニールをしたところ、COF に特有の層状構造を有する膜を合成することが分かった。溶媒蒸気アニール処理を行った COF 膜は溶媒蒸気アニール前と比較して CO_2 / CH_4 分離性能が向上し、膜間差圧が 0.1 気圧の際に分離性能は 2.8 であった。また、本手法により作製した COF 膜は既報の

液相合成法により作製された COF 膜と同程度の CO_2 / CH_4 分離性能を有していることが確認された。

第五章はフッ素含有 COF 膜の合成と VOC / N_2 分離機能について論じた。骨格の水素原子の一部をフッ素原子に置換した COF 膜も、良好な結晶性を有した連続膜として合成可能であることが分かった。この結果は蒸着重合とそれに続くアニールによる COF 膜合成法の汎用性を示す。作製した COF 膜は VOC 透過性能がおよそ 1000-2000, VOC / N_2 分離性能が 20-25 程度であった。本章は、VOC の COF 膜に対する蒸気透過性を評価した初めての研究である。また、フッ素含有 COF 膜はフッ素の高い電気陰性度による層間スタッキングの安定化と VOC / N_2 透過分離性能の向上が確認された。

第六章は本論文の結言と今後の研究展望について論じた。

以上、本論文は将来的な膜分離法の実現可能性と気体分離膜向けの新材料の設計指針を提供し、これまで得られなかった膜厚を数十ナノメートルに制御した自立膜を作製して膜分離特性を定量的に評価した。本論文は、膜分離法の観点から地球環境問題の解決や持続可能なエネルギー社会の実現に向けた重要な知見を提供するものである。