

## MOF-Polymer Hybrid Materials towards High MOF-Loaded Thin Films

片山, 雄治

<https://hdl.handle.net/2324/4110581>

---

出版情報 : Kyushu University, 2020, 博士 (理学), 論文博士  
バージョン :  
権利関係 :

氏 名 : 片山 雄治

論 文 名 : MOF-Polymer Hybrid Materials towards High MOF-Loaded Thin Films(高 MOF 含有率薄膜に向けた MOF-ポリマー複合材料)

区 分 : 乙

## 論 文 内 容 の 要 旨

Metal-Organic Framework (MOF)は、金属イオンと有機配位子の配位結合で形成されるナノ多孔物質である。MOF は、その規則的で均一な大きさの細孔や、有機配位子の官能基を利用した機能改質により、高機能素材への応用が期待されている。近年、MOF をフィルム状に成型した MOF 薄膜が注目されており、従来の素材では達成出来ない精密分離が出来る分子篩膜やセンサー等への応用が期待されている。

しかし、MOF は結晶性のため脆く、多くが粉末として扱われている。支持体上への MOF 薄膜の製膜も検討されているが、実用化に向けて柔軟性、成形性の改善が求められている。その改善に向け、MOF の特性を保持したまま、ポリマーの柔軟性・成形性を備えた MOF とポリマーの複合素材による薄膜が注目されている。その例として、ポリマーマトリックス内に MOF 粒子を分散して薄膜状にする Mixed Matrix Membranes (MMMs)が挙げられ、MOF の細孔による分子篩能を利用した分離膜への応用が研究されている。しかし、MOF とポリマーマトリックスの物理的な混合で作成した MMMs では、MOF 粒子の凝集や MOF とポリマーマトリックスの接着性の低さ、不十分な粒子配列制御等が原因となり、均質な薄膜の形成が難しいという課題がある。特にこの課題は、MOF の特性を最大限に引き出す為の条件である高い MOF 含有率で膜厚の薄い膜を作成する場合に顕著であり、例えば、分離膜の分離選択性を大幅に低下させるピンホールの原因となる。

そこで本研究では、MOF 粒子の改質技術である Postsynthetic modification、Postsynthetic exchange、Postsynthetic polymerization を駆使し、ポリマー分子を MOF 粒子の表面に化学結合したコアシェル構造の MOF (Chapter 1 では Corona-MOF、Chapter 2 では Core-shell MOF と命名) を合成し、その特性を利用して高 MOF 含有率のフレキシブルな薄膜の作製を試みた。コアシェル構造にすることで、ポリマーシェルの特性である有機溶媒やポリマーマトリックス中での良好な分散性や、ポリマーシェルの官能基を利用した反応、ポリマーシェル同士の絡まりによる粒子同士の物理的接着などの機能を MOF 粒子に付与できる。本研究ではそのコアシェル構造の MOF 粒子を用い、まずポリマーマトリックス中での良好な分散性とポリマーシェルを介した MOF とポリマーマトリックスの強固な接着を利用し、無欠陥な高 MOF 含有率 MMMs を作成し、気体分離膜性能への影響を評価した (Chapter 1)。さらに、その高分散性を利用した粒子の自己組織化による配列制御とシェル同士の物理的な絡まりあいにより、コアシェル粒子のみから構成される高 MOF 含有率のフレキシブルなモノレイヤーを創出した (Chapter 2)。

本博士論文では、上記それぞれの結果を「Chapter1: Corona-MOFによる高 MOF 含有率 Mixed Matrix membranes の作製と気体分離膜評価」および「Chapter 2: MOF ナノ粒子の自己組織化によるモノレイヤーと多層自立膜の作製」として纏めた。

## Chapter 1: Corona-MOF による高 MOF 含有率 Mixed Matrix membranes の作製と気体分離膜評価

従来の物理的な混合による MMMs では、MOF 粒子とポリマーマトリックスの不十分な接着性が原因で、その界面を分子が通り MOF 細孔が分離に活かされない、ピンホールが発生する等の課題があった。よって本章では、分子が MOF 細孔内を透過する理想的な透過メカニズムで高い MOF 含有率の気体分離膜用 MMMs を目指した。短鎖ポリジメチルシロキサン (PDMS) で表面修飾した Zr 系 MOF 粒子 (Corona-MOF) と、架橋性 PDMS ポリマーマトリックスを用いて、それらが化学結合で強固に繋がった 50wt% MOF 含有率の MMMs を作成した (Figure 1)。SEM 観察、動的粘弾性測定により、Corona-MOF MMMs は、粒子の凝集が無く無欠陥であり、PDMS 膜に比べ貯蔵弾性率が增加することが分かった。これは、MOF 表面の短鎖 PDMS が粒子の分散性向上に加え、粒子とポリマーマトリックスの結合の橋掛けとなることを示している。気体透過測定では、従来型の MMMs ではピンホールにより分離能が発揮されないのに対し、Corona-MOF MMMs では PDMS 膜同等の  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  選択性が 10 のまま、 $\text{CO}_2$  透過係数が PDMS 膜の約 1.5 倍に向上した。プロパン透過測定、MOF 含有量や圧力依存性を評価し、Corona-MOF MMMs では、気体分子が MOF 細孔内を透過していることが分かった。さらに、1  $\mu\text{m}$  厚みの自立薄膜を作製し、薄膜化が可能であることを示した。以上より、Corona-MOF により、MOF の特性を活かした高 MOF 含有率の MMMs を作成出来ることを明らかにした。

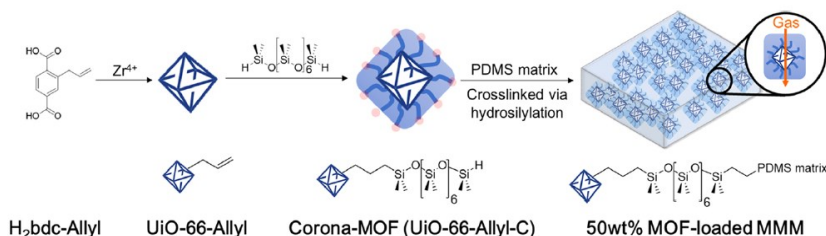


Figure 1. Corona-MOF を用いた MMMs の合成

## Chapter 2: MOF ナノ粒子の自己組織化によるモノレイヤーと多層自立膜の作製

従来まで、非多孔性ナノ粒子とポリマーを用いたモノレイヤーは報告されていたが、多孔性ナノ粒子が規則的に配列した高粒子含有率の粒子とポリマーを用いたモノレイヤーは報告されていなかった。本章では、単分散の ZIF-8 をコア、原子移動ラジカル重合で MOF 表面に重合したポリメチルメタクリレート (PMMA) をシェルとしたコアシェル MOF 粒子 (ZIF-8-PMMA) を用い、自己組織化により MOF モノレイヤーを初めて創出した。粒子はシェル同士の絡み合いで互いに結合しており、第三成分の添加が不要な為、熱重量分析で 87 wt% の高い ZIF-8 含有量を示した。SEM 観察により、モノレイヤーは粒子一つの厚みで密に整列しており、柔軟性があることが分かった。Brunauer-Emmett-Teller 法により比表面積を測定し、モノレイヤーは多孔性を維持していることが分かった。シリカマイクロ粒子へのコーティングや PMMA 薄膜と相互積層構造、多層膜によるオパール色の構造色を示す自立膜を作製し、応用展開の広さを示した (Figure 3)。この高粒子含有率、柔軟性、薄い膜厚や多孔性等の特徴を持つモノレイヤーは、分離膜や光学センサー、コーティング等への幅広い応用が期待される。

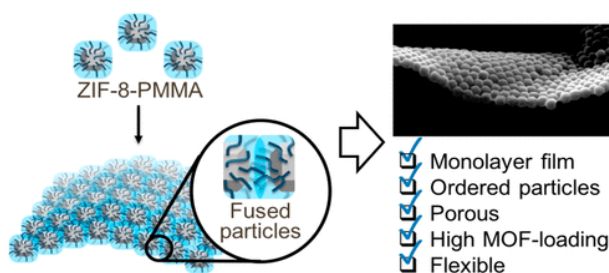


Figure 2. ZIF-8-PMMA によるモノレイヤー

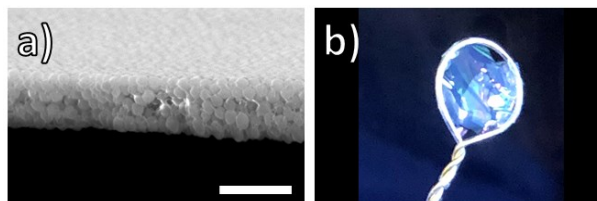


Figure 3. (a) 多層膜の SEM 写真、スケールバーは 1  $\mu\text{m}$ 。 (b) オパール色を放つ自立