

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)			
論文調査委員	主 査	九州大学	教授	大場 正昭
	副 査	九州大学	教授	酒井 健
	副 査	九州大学	教授	山内 美穂
	副 査	九州大学	准教授	大谷 亮

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

ナノ多孔性材料は、物質の分子レベルでの制御が可能、大きな比表面積持つ等の特徴を持ち、その特徴を活かした用途展開に注目が集まっている。しかし、ナノ多孔性材料は、主に結晶性であるために強度的に脆く、加えて粉末状のために、フィルム等への成形による用途展開が困難である。よって、その解決に向けナノ多孔性粒子をポリマーマトリックスに分散して製膜する **Mixed-Matrix Membranes (MMMs)** 等のナノ多孔性材料とポリマーの複合素材が検討されている。しかし、ナノ多孔性粒子の性能を最大限に活かす為の高い粒子含有量や薄膜化を満たそうとすると、粒子の凝集や多孔性粒子とポリマーの低い接着性、不十分な粒子配列制御等により、欠陥や物質透過に不適な構造 (**Non-ideal structures**) が発生する為、MOF 粒子の特性が十分に活かさない課題がある。これはナノ多孔性無機粒子とポリマーという二つの全く異なる性質の物質を複合化するために生じる課題であり、その解決には粒子とポリマーの界面制御が必須となる。

本研究者は上記の界面制御を達成するため、**Metal-Organic Framework (MOF)** に注目した。MOF は、金属イオンと有機配位子の配位結合で形成される無限構造を有しており、有機と無機の両方の特性を持つナノ多孔性物質である。本研究では、MOF の特徴の一つである有機配位子の官能基を利用した機能改質 (**Postsynthetic methods**) を駆使して、ポリマーシェルを持つコアシェル型 MOF 粒子を合成することで、高い MOF 含有率の薄膜を作成した。本論文は、コアシェル型の MOF を用いた高 MOF 含有率の気体分離用の **MMMs** (第一章) と粒子一つ分の厚みであるモノレイヤーフィルム (第二章) により、MOF/ポリマーの界面制御による MOF - ポリマー複合薄膜の創出とその効果の検証を行った研究成果をまとめたものである。各章の内容及び審査結果について以下に示す。

第一章では、コアシェル型 MOF 粒子 (**Corona-MOF**) を用い、無欠陥な高 MOF 含有率 **MMMs** を作成し、気体分離性能を評価した。従来の物理的混合による **MMMs** では、特に高 MOF 含有量の場合、粒子の凝集によるピンホールや、**Non-ideal structures** (気体分子が MOF 粒子とポリマーマトリックスの界面の隙間を透過し MOF の細孔が分離に関わらない現象、または MOF 粒子の孔がポリマーにより閉塞することによる透過性低下) 等の発生が避けられないという課題があった。その課題の解決に向け、高い分散性と強固な MOF とポリマーの接着性、MOF 細孔の閉塞を抑制する界面制御を目指し、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、50wt% MOF 含有率の **MMMs** を作成した。SEM 観察により **Corona-MOF MMMs** は、粒子の凝集は無く無欠陥であることを示し、動的粘弾性測定により粒子とポリマーマトリックスに化学結合と示唆される強い結合があることが示された。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 CO₂/N₂ 選択性を維持したまま、CO₂ 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の評価により透過メカニズムを検証し、Corona-MOF MMMs では、気体分子が MOF 細孔内を理想的なメカニズムで透過することが分かった。これら結果により、Corona-MOF を用いて 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。さらに、1 μm 厚みの自立薄膜を作製し、薄膜化の可能性を示した。本研究は、Corona-MOF により、高い分散性、高い MOF/ポリマー接着性、理想的な透過メカニズムの MMMs の達成により、コアシェル構造が MOF 含有率の高い MMMs に効果的であることを示す重要な成果を挙げた。

第二章では、コアシェル MOF を用い、より高い MOF 含有率かつ粒子一つ分の非常に薄い膜厚の多孔質モノレイヤーの作成を行った。単分散の ZIF-8 粒子に原子移動ラジカル重合 (ATRP) の反応開始点を Postsynthetic method を活用して導入し、それを起点にポリメチルメタクリレート (PMMA) を粒子の周りに成長させ、コアシェル MOF を合成した。水面展開法を用いて粒子の自己組織化を行い、粒子の配列制御とシェル同士の物理的な絡まりあいを利用したモノレイヤーの創出に成功した。このモノレイヤーはコアシェル MOF (ZIF-8) の粒子のみから構成されており、87 wt% もの高い ZIF-8 含有量であり、かつ多孔性を維持していることを確認し、ZIF-8 の機能をそのままモノレイヤーで使用できることが分かった。SEM 観察により、モノレイヤーは密に整列した 200nm サイズの粒子一層から構成された非常に薄い薄膜であり、柔軟性を有することが示された。さらに、シリカマイクロ粒子上へのコーティングや PMMA 薄膜とモノレイヤーの相互積層構造、オパール色の構造色を示す多層自立膜を作製し、幅広い応用展開の可能性を示した。本研究における、高い粒子含有率、柔軟性、薄い膜厚や多孔性等の特徴を持つモノレイヤーの作成は、分離膜やコーティングを含む幅広い応用技術への基礎技術となる重要な成果である。

以上の結果は、コアシェル型の MOF を用いて MOF とポリマーの界面を制御することで、高い MOF 含有率の薄膜の作成を実現し、MOF の機能を活かした高機能フィルム作成への重要な設計指針を与えるものであり、卓越した研究業績と認められる。よって、本研究者は博士 (理学) の学位を受ける資格があるものと認める。