

氏名・本籍	大橋 卓史 (兵庫県)
学位の種類	博士 (理工学)
報告番号	甲第 109 号
学位授与の日付	平成 31 年 3 月 31 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当者
論文題目	固体材料界面での多孔性金属錯体作製技術の開発 ならびに機能性物質の創製
審査委員	(主査) 准教授 鶴岡 孝章 (副査) 教授 村嶋 貴之 (副査) 教授 赤松 謙祐 (副査) 教授 高橋 雅英

(大阪府立大学大学院工学研究科)

## 論文内容の要旨

多孔性有機金属錯体 (Metal-Organic Framework: MOF) と他の機能性物質からなる複合体は、両物質の機能を有する多機能性物質として注目を集めているが、その作製においては特定の界面にて MOF を形成する技術の開発が必須である。そこで、本研究では、MOF の前駆体である金属イオンをあらかじめ支持体となる機能性物質表面にドーブし、その表面上にて MOF を選択的に成長させる手法の開発を行い、その形成メカニズムを明らかにすることを目的とし、さらに得られた試料の評価も行った。支持体となる機能性物質には、特異な性質を示す金属ナノ粒子ならびにガス透過膜マトリクスとして注目されるポリイミドを選択した。

まず、MOF の一種である ZIF-8 をターゲットとし、 $Zn^{2+}$  を表面にトラップした Ag ナノ粒子を用いて ZIF-8 成長反応を行ったところ、Ag ナノ粒子表面にて選択的に ZIF-8 が形成し、Ag@ZIF-8 コアシェル構造体が得られることが明らかとなった。この構造体形成において、Ag ナノ粒子表面上に  $Zn^{2+}$  をトラップすることが鍵となっており、未修飾 Ag ナノ粒子を用いるとコアシェル構造体とならず凝集体が形成することを明らかにした。この手法を応用することで Au@メソポーラスシリカ@ZIF-8 複合体といった階層構造を構築することも可能であり、得られた試料も多孔性物質のふるい能とナノ粒子の触媒活性の両方を有しており、分子サイズ選択性を有する触媒として機能することが確認された。

次に、ポリイミドフィルムを用いて、その表面上での選択的 MOF 形成技術の開発を行った。表面を部分的に改質したポリイミドフィルム内に様々な金属イオンをドーブし、有機リガンドと反応させることで、MIL-53 (Al)、JAST-4、HKUST-1、ZIF-8

といった様々な MOF をフィルム表面に選択的に形成することに成功した。また、二次元基板上での MOF 形成において、MOF 結晶の配向は非常に重要なファクターであることが知られているが、JAST-4 結晶をターゲットとした系にて、その合成条件を検討したところ、その条件によって[100]配向および[001]配向が変化することが明らかとなった。本手法は、様々な金属イオンと有機リガンドからなる MOF に対応可能なアプローチであり、結晶が非常に密に集積した MOF 膜が形成可能であることからガス透過メンブレンとしての応用展開が期待される優れた手法である。

本研究の結果は、MOF 前駆体である金属イオンをあらかじめ成長サイトにドープすることで、固液界面での成長を誘起することが可能であることを示しており、これまで溶液分散系において合成されてきた MOF の形成手法とは大きくことなる新規 MOF 合成手法ならびに MOF をベースとした多機能性物質構築の新たな手法としての展開が期待される。また、得られた複合体は分子選択性を有する触媒やガス分離材料としての応用が期待され、MOF 分野における応用展開において新たな知見を与える重要な材料になり得ると考えられる。

## 審査結果の要旨

申請者は、新規多孔性物質として近年注目を集めている多孔性有機金属錯体 (Metal-Organic Framework: MOF) の固液界面での選択的な形成手法の開発ならびにその手法により得られる複合材料の機能評価に取り組んだ。これまでの MOF 形成手法は溶液分散系にて前駆体である金属イオンと有機リガンドを混合し、水熱条件下にて反応するアプローチであり、特定の界面で選択的に MOF 形成反応を誘起することは困難であったが、申請者は支持体となる物質の表面にあらかじめ金属イオンをドープし、有機リガンドのみを添加し、成長反応を行うという手法を開発することにより支持体表面でのみ選択的に MOF 形成反応を生じさせることが可能となった。さらに成長プロセスを観察することにより、その形成メカニズムを明らかにするとともに様々なタイプの MOF への適用について検討し、汎用的な手法としての展開を図った。また、得られた複合体の機能についても評価し、分子選択性を有した触媒などへの応用展開の礎となるデータを得ることに成功した。これらの結果は、これまでの MOF 形成ならびに MOF ベースの複合体形成における問題を解決し、MOF を利用した応用展開を促進させる重要な知見になり得ると考えられる。

これらの成果は、国際的専門誌である、*J. Colloid Int. Sci.* (2015), *Micropor. Mesopor. Mater.* (2017), *Cryst. Growth Des.* (2018)などにおいて発表され、計 9 報の論文、1 報の総説として公表されている。また学会において 22 件 (国際学会 5 件) の発表によりこれらの成果を報告しており、優秀ポスター賞や最優秀講演賞を受賞するなど高い評価を受けている。

平成 31 年 1 月 30 日、本学の学位規程に従い公開講演会を行い、本論文に関する説明と質疑応答を行った。申請者の説明は極めて明快であり、応答内容も十分満足できるものであった。

以上により下記審査委員は本論文提出者 (大橋卓史) の博士論文の審査、試験及び学力の認定を行った結果、本論文提出者が博士 (理工学) の学位を授与せられるに充分なる資格をもつものであると認める。