

Title	有機金属構造体ナノ粒子の合成とナノフィルトレーション膜への応用に関する研究
Author(s)	Shangkum, Yildun Goji
Citation	
Issue Date	2019-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/16187
Rights	
Description	Supervisor: 谷池 俊明, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	SHANGKUM, Yildun Goji		
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 476 号		
学位授与年月日	令和元年 9 月 24 日		
論文題目	Synthesis and Application of Nano-Sized Metal-Organic Frameworks for Nanofiltration Membranes		
論文審査委員	主査	谷池俊明	北陸先端科学技術大学院大学 准教授
		山口政之	同 教授
		長尾祐樹	同 准教授
		西村俊	同 准教授
		平井健二	北海道大学 准教授

論文の内容の要旨

Metal-Organic Frameworks (MOFs) nanoparticles have emerged as a new class of hybrid materials with potential for broad range of applications. When this materials is scaled down to the nanoscale, design of the nanosized MOFs composite membranes from it show remarkable permeability and selectivity because of the presence of nanochannels in the MOFs structure. Therefore, it is possible to use MOFs nanoparticle to tackle the problems of permeability and selectivity tradeoff and fouling through hybridization of polymeric membranes with MOFs as an approaches to address these problems. Several methods have been employed to integrate MOFs into flexible polymeric membranes for nanofiltration; however, the major challenge is how to form a MOF-based selective layer on a heterogeneous support without defects. Because the nucleation and growth of these MOFs usually requires harsh thermal treatment, the combination between a MOFs and a polymeric support to form a uniform selective layer before damaging the support is severely limited. Therefore, the deposition of nanoparticles via suction filtration, where nanoparticles could fill in the pore network or be loaded on the external surface of the support membrane to form a selective layer is a novel technique.

Chapter 2 describes the strategy of depositing preformed nanoparticles onto a porous polymer support as a facile strategy to access a performant and flexible composite membrane with a semi-continuous selective layer of a metal-organic framework. This new type of composite membrane exhibit excellent permeability as well as selectivity, which successfully address problem of tradeoff between the permeability and selectivity during nanofiltration. It thus demonstrates promise for nanofiltration based on its facile production and easy optimization through the size distribution of MOF nanoparticles, which can be ex-situ prepared.

Chapter 3 presents an investigation of pore engineering of UiO-66 nanoparticles and applications

for nanofiltration with the purpose of exploring the importance of nanoparticles' chemical environment. This was strategically achieved using engineered UiO-66 nanoparticle obtained from 2-amino/methyl-terephthalic acids linkers for the synthesis of modified UiO-66 nanoparticles, (UiO-66-CH₃ and UiO-66-NH₂). The composite membranes obtained from the engineered nanoparticles shows superiority of the membranes in terms of their permeability and selectivity, which was attributed to the chemical environment around the nanopores.

Chapter 4 highlights the remarkable performances of these membranes designed by deposition method. The filtration results obtained from experiments using these composite membranes demonstrated that deposition is a novel technique for preparation of membranes, which has potential for large-scale nanofiltration.

Keywords: Metal–Organic Framework; UiO-66; pore engineering, composite membrane; chemical environment.

論文審査の結果の要旨

本論文は、有機金属構造体（MOF）を用いた複合濾過膜の開発、特に MOF 除去層のナノ構造の設計指針に関する研究成果をまとめたものである。

人口増加や環境汚染、地球規模の気候変化に伴い、2025 年には世界で 18 億人が水不足の問題に直面すると予測される中、水処理技術の中核を成す濾過膜の開発は最重要である。現在工業的に利用される濾過膜は、ロール・ツー・ロール方式で生産・運用可能な高分子膜であるが、運用に伴う膜詰まり（ファウリング）や膜設計における透過性と除去率のトレードオフが深刻な問題となっている。近年、カーボンナノチューブなど、分子レベルのサイズを有し、かつ、ウェルディファインドな細孔中で水分子の流束が飛躍的に増大するという理論的・実験的報告を受けて、これらの要請を満たすマイクロ孔物質を用いた次世代膜の開発に注目が集まっている。中でも MOF は、精密濾過から逆浸透濾過までを網羅可能な幅広い細孔径と種々の化学構造をライブラリとして揃えており有望視されてきた。近年、我々の研究室では水中で極めて安定な UiO-66 のナノ粒子を担持膜上に積層させることで半連続的な除去層を形成させる新規複合膜に関する研究を進めてきた。

本論文では、まず粒子径の異なる一連の UiO-66 ナノ粒子を合成し、ナノフィルトレーションにおける濾過性能への影響を検討した。ナノ粒子の小粒径化が、外表面積（有効濾過面積）の増大による透過性の向上、及び、粒子積層数の増加による除去率の向上において有利である一方、大粒径化がファウリング耐性を改善する事実を明らかにした。そこで、粒度分布を制御することで既存膜と比較して飛躍的に高い透過性（従来の高分子膜の 1000 倍）、100%の除去率、高いファウリング耐性を兼ね備える複合膜を開発することに成功した。開発した複合膜は、連続運転においても優れた性能を維持した。続いて、リンカーとしてのテレフタル酸の化学構造に着目し、細孔内にメチル基やアミノ基を有する UiO-66 ナノ粒子を用いて複合膜を調製した。これらの修

飾 UiO-66 は未修飾のものと比較して高い透過性を与えただけでなく、異なる溶媒の透過において化学選択的な挙動を示した。特に、水素結合の有無は水やメタノールの透過性に大きな影響を及ぼすことがわかった。近年、MOF などのナノ多孔性材料を用いた濾過膜の研究はその数を飛躍的に増大させているが、細孔の化学環境と濾過性能の関連を示した結果は本論文が初である。

以上、本論文では、MOF ナノ粒子の設計による積層型複合膜の性能改善及び制御法に関して数々の有用な知見を導くことに成功しており、当該分野の進展への貢献は大きい。よって博士(マテリアルサイエンス)の学位論文として十分価値あるものと認めた。