

Title	液体膜分離を目的とした有機金属構造体の機能化
Author(s)	尤, 慧
Citation	
Issue Date	2022-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/17772
Rights	
Description	Supervisor: 谷池 俊明, 先端科学技術研究科, 博士

氏 名	YOU, Hui
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 534 号
学 位 授 与 年 月 日	令和 4 年 3 月 24 日
論 文 題 目	Functionalization of metal-organic frameworks for liquid membrane separations
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 教授
	金子 達 雄 同 教授
	松 見 紀 佳 同 教授
	HO, Anh Van 同 准教授
	XIA, Wei 中国石油大学 准教授

論文の内容の要旨

Metal-organic frameworks (MOFs), which are emerging porous materials composed of metal ions/clusters and organic linkers, exhibit great advantages in membrane separations due to their well-defined and tunable pore structure. In particular, MOF-based composite membranes that combine the excellent separation capability of MOFs with the processability of polymers are promising for liquid separations. However, the separation performance of the present MOF-based composite membranes is usually limited by poor interfacial bonding between MOFs and polymers. Among many appealing characteristics of MOFs, their tailorable nature enables MOFs to impart desirable properties by surface modification, such as stability, hydrophilicity/hydrophobicity, and dispersibility. In this thesis, I aimed to overcome the limitations of MOF-based composite membranes for improving liquid separation performance by chemically engineering MOF surfaces (Fig. 1). Here, zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8), one of the most stable MOFs, was employed as a scaffold and the main research results are as follows:

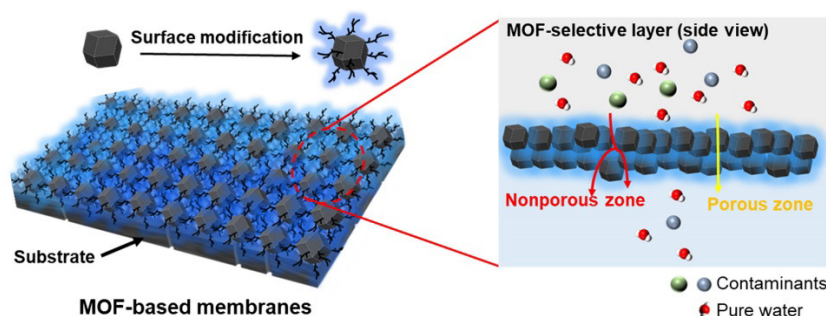


Fig. 1. Schematic illustration of MOF-based composite membranes for liquid separation.

Surfactant-stabilized oil-water emulsions (including oil-in-water and water-in-oil emulsions) are especially difficult contaminants to separate. In **Chapter 2**, membranes prepared by sequential deposition of ZIF-8 microparticles followed by nanoparticles on a regenerated cellulose substrate were applied for oil-water emulsion separation. In order to separate both oil-in-water and water-in-oil emulsions, hydrophobic modification of ZIF-8 was performed via ligand exchange reaction to switch the surface properties of the original particles from hydrophilic to hydrophobic. The unmodified-membranes were effective in separating oil-in-water emulsions due to their relative hydrophilicity, while the hydrophobic modification of ZIF-8 enabled membranes to separate

water-in-oil emulsions successfully.

To separate species of a smaller size, in **Chapter 3**, I focused on ZIF-8-based thin-film nanocomposite (TFN) membranes for desalination, where surface modification was performed on ZIF-8 nanoparticles by polydopamine (PDA) coating, and the modified ZIF-8 nanoparticles were incorporated into polyamide as a selective layer supported by a polyethersulfone membrane. The PDA coating improved the dispersibility, chemical stability, and hydrophilicity of ZIF-8 nanoparticles, leading to good separation performances (permeability: $11.1 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$; Na_2SO_4 rejection: 95.1% with 20 wt% of PDA-coated ZIF-8 in the selective layer) for the membranes.

In general, increasing the MOF loading in MOF-based TFN membranes tends to increase permeability due to additional transport channels. However, this is accompanied by a deterioration in the selectivity because of MOF agglomeration and interfacial failure, which restricts the effectiveness of MOF loading. In **Chapter 4**, I proposed a breakthrough method to fabricate a ZIF-8-matrix nanocomposite membrane with ultrahigh ZIF-8 loading (70 wt%) by using polyethyleneimine-grafted ZIF-8 nanoparticles with film-forming ability as building blocks. Such design exhibited ultrahigh permeability ($43.6 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$) while maintaining comparable selectivity (95%).

In conclusion, the surface engineering of MOF nanoparticles has provided a smart strategy to maximize the advantages of MOFs' nanochannels and alleviate their interfacial failure in designing MOF-based membranes for liquid separation.

Keywords: Membranes; metal-organic frameworks; liquid separation; interfacial bonding; surface modification.

論文審査の結果の要旨

本論文は、有機金属構造体（MOF）ナノ粒子の化学修飾を基盤とした分離膜の性能改善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、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など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。一方、高分子膜とMOFナノ粒子のコンポジット膜の設計においては、結晶構造の劣化、凝集、界面でのボイド形成などが問題となり、本来期待される程の性能は実現できていなかった。

本論文は、ZIF-8ナノ粒子の化学修飾を通して、ナノコンポジット分離膜設計における一連の問題を解決した。第二章では、支持膜上に粒径の異なるZIF-8粒子を高密度担持することで、20 μm 以下のO/Wエマルジョンの高効率分離を実現した。さらに、表面イミダゾール基を化学置換することで疎水化し、W/Oエマルジョンの対応にも成功した。第三章では、ZIF-8ナノ粒子を両親媒性のポリドーパミンでコーティングすることで、架橋ポリアミド膜の界面重合における結晶構造の劣化、分散、界面接合を改善し、架橋ポリアミド膜の塩除去率を損なうことなく、生産性・ファウリング耐性を倍増させることに成功した。第四章では、ZIF-8ナノ粒子にポリエチレンイミンをグラフトさせ、これをトリメソイルクロリドと界面重合することで、アミンモノマーを添加することなく高品質なナノコンポジット膜を合

成することに成功した。MOF 含量は 70 wt%に相当し、その生産性は通常の架橋ポリアミド膜の 7.5 倍と、MOF ナノコンポジット膜のチャンピオンデータとなった。

以上、本論文は、適切な化学修飾によって MOF ナノコンポジット膜の欠点を改善し次世代膜としてのポテンシャルを示した点において学術的貢献は極めて大きい。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。