

(続紙 1)

京都大学	博士 (理 学)	氏名	向吉 恵
論文題目	Studies on Syntheses and Properties of Metal–Organic Framework-Based Hybrid Materials via Metal Mixing and Thermal Treatment (金属混合と熱処理による多孔性配位高分子複合材料の合成と物性に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>金属イオンと有機配位子の自己集積によって合成される多孔性配位高分子 (Metal–Organic Framework: MOF) は、その特異な吸着特性や設計自由度の高さからガス分離・吸着等の分野で広く応用研究が行われている多孔性材料である。この発展形として、近年では修飾剤を利用したMOFの形態制御や触媒材料等機能性材料との複合化、MOFを出発物質とした処理によるMOF由来複合体も注目されている。本研究では、MOFの金属固溶化や熱処理を用い、金属イオンと2,5-ジヒドロキシテレフタル酸(H₄dhtp)からなるMOF、MOF-74 (M₂dhtp, M = Co, Ni)から金属固溶型MOF、金属ナノ粒子/MOF複合体、ナノ粒子/カーボン複合体など種々のMOF由来複合材料の合成に成功しその同定と物性探索を行った。</p>			
(1) 金属固溶MOFの合成とその磁気特性			
<p>通常、MOを構成する金属は1種類であるが、2種類以上の金属を固溶化させることで単金属のMOFにはない物性を示すことから、MOFの機能向上の手段として近年注目を集めている。このようなMOFは金属固溶MOF (mixed-metal MOF) と呼ばれる。金属固溶MOFは主に触媒やガス分離・貯蔵、安定性については積極的に検討が行われており、磁性について金属イオン組成との関係を系統的に調べた例は少ない。本研究では、Coイオン・Niイオンが固溶した金属固溶MOF、CoNi-MOF-74を題材として、金属イオンを系統的に制御することで組成が磁性に与える影響を調べた。水熱合成により3つの異なる組成のMOFを合成し、粉末X線回折(XRD)と走査型電子顕微鏡(SEM)およびエネルギー分散型X線分光(EDX)測定から、全組成においてCoとNiが均一に分布した目的物質である固溶金属MOF-74の合成に成功したことを確認した。単一金属から構成されるCo-MOF-74またはNi-MOF-74は先行研究でも報告されている通り反強磁性を示し、この現象は最近接鎖同士の相互作用に由来するが、固溶金属MOFであるCo_xNi_{1-x}-MOF-74はこれらとは異なり弱強磁性を示した。これらの結果は金属固溶化によってMOFが異なる磁気特性を示すことを実証したものである。また、Co_{0.5}Ni_{0.5}-MOF-74エチレン吸着体の磁気特性についても測定を行い、エチレン吸着の結果鎖間の磁氣的相互作用が弱まることを確認した。この結果はゲスト吸着が金属固溶MOFの磁性に与える変化を明らかにしたものである。</p>			
(2) Ni ナノ粒子/MOF複合体の合成とその物性			
<p>金属ナノ粒子/MOF複合体は触媒材料として優れた性質を示すナノ粒子とガス分離・貯蔵・濃縮効果を示すMOFの相乗効果により新規な高機能複合材料として注目を集めている。先行研究によるとこれまで様々な金属ナノ粒子/MOF複合体の合成手法が開発されているが、その複雑な手法や不純物混入などの問題から、より簡便な手法が必要とされていた。本研究では、Ni-MOF-74が還元能を持つ配位子から構成されることを利用し、MOFの部分熱分解を利用することで簡便なNiナノ粒子/MOF複合体合成手法を開発することに成功した。得られた複合体について詳細な同定を行ったところ、粒径2~5 nm程度のNiナノ粒子がMOF内部に高分散化した複合体が生成していることを確認</p>			

した。Niナノ粒子は液相法でもナノメートルサイズの均一な粒子を得ることが難しく、本研究は凝集しやすい3d金属における単分散なナノ粒子を合成する手法としても有用であると考えられる。さらに詳細な物性測定から、得られた複合体がMOF由来の吸着特性とNiナノ粒子に特徴的な磁性を有することを示した。

(3) MOF由来カーボン複合体の構造制御

炭素材料は広い表面積と優れた電気・熱伝導度を持つことから様々な分野で用いられており、その構造制御はガス吸蔵や触媒性能等の物性を制御するうえで重要である。この炭素材料またはナノ粒子/炭素材料複合体の新しい合成手法として、MOFを前駆体とする手法が近年注目されている。MOFを前駆体とする手法においても炭素材料の構造制御については様々な検討が行われており、先行研究では熱処理のガス雰囲気、焼成温度やMOF配位子の選択等が有効であることが示されている。本研究では、炭素材料の構造制御の新しい手法として、MOFを構成する金属イオン種の違いを利用したナノ粒子/カーボン複合体の構造制御を行った。異なる金属イオンを含むNi-MOF-74とCo-MOF-74をそれぞれ出発物質とし、真空化で熱分解反応を行うことでナノ粒子/カーボン複合体を得た。Ni-MOF-74からはNiナノ粒子/オニオンカーボン複合体が、Co-MOF-74からはCoナノ粒子/アモルファスカーボン複合体が生成されていることを高分解能走査型透過顕微鏡(HRSTEM)観察より確認し、金属イオンの選択によって炭素材料の構造制御が可能であることを実証した。特にオニオンカーボンが400℃という比較的低温で合成できた例は極めて少ない。吸着測定や伝導度測定からもそれぞれの複合体はその炭素構造の違いに由来する物性の違いを示しており、金属イオン種の違いを利用した炭素材料の構造制御が複合材料の物性制御に適用可能であることを示した。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

当該博士論文はMOF由来複合材料の合成とその物性について報告している。MOFを用いた複合体については近年広く研究が行われているが、同型構造のMOFから複数の複合材料の合成を実現した例については十分な知見が得られていなかった。本研究では金属イオンと2,5-ジヒドロキシテレフタル酸(H_4dhtp)からなるMOF、MOF-74(M_2dhtp , $M = Co, Ni$)を用いて金属固溶MOF、金属ナノ粒子/MOF複合体、ナノ粒子/カーボン複合体など種々のMOF複合体の作製に成功し、その詳細な物性を調べている。

金属固溶MOFについては、CoイオンとNiイオンからなる Co_xNi_{1-x} MOF-74に着目し、金属イオンを系統的に制御することで組成が磁性に与える影響を調べている。CoまたはNiのみから構成されるMOF-74が最近接鎖同士の相互作用に由来する反強磁性を示したのに対し、 Co_xNi_{1-x} MOF-74は弱強磁性を示すことを明らかにしている。この結果は通常の単金属イオンからなるMOFでは発現しない物性が金属固溶化によって発現することを示したものである。また、MOFの部分熱分解を利用した簡便なNiナノ粒子/MOF複合体合成手法を開発し、その詳細な同定と物性の検討を行っている。前駆体MOFとして還元能を持つ配位子から構成されるNi-MOF-74を利用し、熱分解することでNiナノ粒子がMOF内部に高分散化している複合体の作製に成功した。種々の物性測定から、得られた複合体がMOF・Niナノ粒子それぞれに特徴的な物性を有していることを明らかにしている。この結果はこれまで複雑な手法でしか得られなかった金属ナノ粒子/MOF複合体について新しい合成手法を提供するものである。また金属イオン種の違いによりMOFを前駆体としたナノ粒子/カーボン複合体の構造制御についても研究を行い、異なる金属イオンを含む同型構造のMOF、Ni-MOF-74とCo-MOF-74を真空化で加熱し熱分解反応を行うことで、2種類の異なるカーボン(オニオンカーボンとアモルファスカーボン)から構成されるナノ粒子/カーボン複合体の作製にも成功している。特に、通常はアーク放電や1000℃以上の高温熱処理によって生成するオニオンカーボンが400℃という比較的低温で合成できた例は極めて少ない。これらの結果はMOF-74が様々なMOF複合材料に適用可能であることを実証したものであり、MOFの新たな応用研究領域を提示するものである。また本論文の内容についてはすでに3報の海外主要学術誌に掲載・投稿されており、その研究内容の新規性と重要性は世界の研究者からも評価されている。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和4年1月19日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 年 月 日以降