

特別寄稿 1

超撥水性多孔質の新しいデザイン

京都大学 物質-細胞統合システム拠点 特定助教 樋口 雅一



1. はじめに

金属イオンと有機分子からなる多孔性物質の一種である多孔性配位高分子 (Porous Coordination Polymer:PCP) または、金属-有機骨格体 (Metal-Organic Framework:MOF) が注目を浴び始めてから、約 17 年が経つ。PCP/MOF は 17 年の間に、小分子、特に気体の貯蔵・分離・輸送・変換の機能を発現する物質として発展してきた¹⁾。近年の総説によると、2 万種以上あるとも言われている。他の材料群を圧倒的に凌ぐ種類の多さである。僅か 17 年の間に爆発的に種類が増え、発展したのにはいくつかの理由が考えられる。一つ目は、新しい PCP/MOF が容易に合成できる点である。テレフタル酸やピリジンなどの市販の有機分子と周期表から自由に選んだ金属イオンを組み合わせ、1 日～数日の短期間で新しい PCP/MOF を合成することができる。ある種の PCP/MOF は、室温で金属イオンと有機分子の溶液を混合するのみ、つまり 1 分程度で合成が可能である。二つ目は、PCP/MOF が多孔性材料として、多くの機能展開が可能であり、また時代の要請に合致していた点である。また、1997 年の京都議定書の制定や 2000 年当時将来展望としてあった水素社会への動きなど、世界的に気体を自在に操る技術革新が求められた時代でもあり、PCP/MOF が二酸化炭素貯蔵・分離および水素貯蔵材料として大きく注目され、現在も発展し続けている。三つ目は、PCP/MOF の研究においては構造と機能との相関を明らかにすることができ、機能材料としてのデザイン性が高い点である。つまり、新しい PCP/MOF を合成し、ある機能 (例えば、二酸化炭素吸着能) を試験した後、金属イオン、有機分子、あるいは構造全体をどのように変えれば、機能改善が見込まれるかを考察することができる。そして、新しくデザインした有機分子を合成し、さらに新しい PCP/MOF を合成することが可能である。このサイクルが、非常に早いのである。これら 3 つの理由を支える基礎的技術として、研究室の汎用 X 線装置や放射光施設 SPring-8 などを用いた単結晶および粉末結晶構造解析による、構造・機能の可視化が大きく寄与していることも忘れてはならない。

2. 多孔性材料と気体と水

近年、地球規模で直面している環境エネルギー問題がある。二酸化炭素による地球の温暖化やシェールガス革命などによる在来型資源から非在来型資源へのシフトなどである。二酸化炭素の高効率な回収や有用物質への変換や非在来型資源のメタン・二酸化炭素分離精製が求められていることを考えると、多孔性材料の重要性は益々大きくなっていくと考えてよい。PCP/MOF のデザイン性を活かして、革新的な分離材料や変換触媒の開発は可能と思われるが、課題が残っている。それとは、あらゆる物質研究について共通して言えることであるが、その材料が使用される環境に耐性があり、発揮すべき機能を長時間・長期間にわたって、維持できるかどうかである。多孔性材料を気体の貯蔵や分離材料として利用する時の大きな問題の一つは、環境中の湿気、つまり水である。水がなぜ問題になるかという、気体 (二酸化炭素、メタンなど) と水 (水蒸気を含めた水分子) が多孔性材料の細孔内に競争的に吸着されることを想定した場合、水の方がはるかに吸着エネルギーが高いため、水吸着が優先的に起こるからである。すなわち、水が存在する環境では、多孔性材料を気体貯蔵・分離材料として使用することは一般に難しくなる。したがって、気体分離のために多孔性材料を使用する場合は、前段で水・水蒸気を取り除くプロセスを必要とする。

3. 代表的な多孔性材料の歴史と PCP/MOF の耐水性

多孔性材料の代表的なものとしては、活性炭、ゼオライト、PCP/MOF が挙げられる。活性炭は、水に対して安定なため、水の浄化剤などとしての利用がパピルスに記されており、3000 年以上の歴史を持つ。ゼオライトは、天然の鉱物が 18 世紀中旬に発見されて以来の約 250 年の歴史がある。現在まで、ゼオライトの構造は約 220 種類が見られている。工業的に利用されているゼオライトは、水や熱などに対する安定性や機能面から数種類に限られるが、今日の生活を支える、工業的になくはならない材料となっている。一方、PCP/MOF は、社会生活での活用や工業的な利用への展開の時期にきている。PCP/MOF の工業的な利用を阻むものとして、やはり耐水性が挙げら

れる。PCP/MOFは、金属イオンと有機分子との配位結合によって、構造を形成しているため、水が存在する場合には、有機分子と水分子との配位子交換によって構造が崩壊する。しかし、近年の研究報告によれば、幅広いpHに対しても安定なPCP/MOFが報告されている。Cr³⁺を用いたMIL-101(Cr)、Zr⁴⁺を用いたUiO-66、Zn²⁺を用いたZIF-8、La³⁺を用いたLaBTBなどである。これらのPCP/MOFの安定性は、金属イオンや有機分子、または両方が導く構造に由来し、水に接触する、または水分子が細孔内に吸着されても、構造が維持されるという特徴を持つものである。これとは、別の方法で、水に対する安定性を増す方法がある。PCP/MOFに超撥水性を持たせる方法である。数としては非常に少なく、僅か6種類が報告されている(2014年5月までの報告)²⁾。(表1)

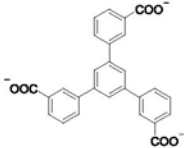

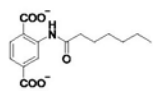
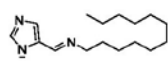
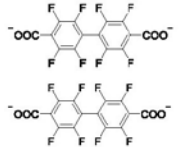
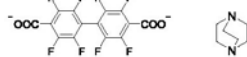

4. 超撥水性と多孔性の融合

材料表面が超撥水性といわれる水滴を弾く性質を持つと、セルフクリーニング効果(自浄効果)をもたらす、防汚性に優れた材料となる。ガラス表面や外壁などに超撥水

性をもつ素材をコーティングすることによって、清掃が不要またはコーティングされる材料の性能の維持が期待されるなど、超撥水性は我々が生活するうえで役立つ機能として良く知られている³⁾。自然界では、ハスの葉や昆虫の表皮などが超撥水性を発現し、産業的のみならず学際的にも構造科学・ナノテクノロジーの観点から広く研究が行われている。

水に対する表面特性は、水滴と対象とする材料の平面との接触角(Contact Angle:CA)によって大別される。明確な定義はないと言われるが、CAが、0~90°の場合は「親水性」、90~150°の場合は「撥水性」、150~180°の場合は「超撥水性」とされる。固体材料の表面が、撥水性・超撥水性を発現するためには、表面自由エネルギーを下げる必要がある。そのためには、電気陰性度の最も大きいフッ素原子が適しており、トリフルオロメチル基などによる表面修飾が撥水性を高めるために有効である。しかし、トリフルオロメチル基を原子レベルで平滑に並べた場合においても、CAは120°であり、超撥水性は発現せず、撥水性表面にとどまる⁴⁾。超撥水性の発現のためには、表面の乱雑さを導入し、撥水性表面の特性を増長させる必要があり、

表1 様々な状態のPESD-1とその他のPCP/MOFの接触角

PCP/MOFs	Surface modification		Form investigated	as-synthesized(A) or degassed(D)	Contact angle /°	Ref
	Type	Structure of organic linker				
PESD-1	Aromatic Ring		single crystal	A	> 150 ^a	this work
			powder	A	> 150 ^a	
			powder	D	> 150 ^a	
			pellet disc (5 MPa)	D	~ 110	
MIL-53(Al)-AM4	Alkyl chain (C ₄)		powder	—	> 150 ^b	2a)
MIL-53(Al)-AM6	Alkyl chain (C ₆)		powder	—	> 150 ^b	2a)
SIM-2(C12)/Al ₂ O ₃	Alkyl chain (C ₁₂)		film on Al ₂ O ₃ support	—	> 150 ^c	2b)
MOFF-1	Fluorinated Aromatic Ring		pressed crystals	D	108 ± 2 ^d	2b)
MOFF-2	Fluorinated Aromatic Ring		pressed crystals	D	151 ± 1 ^d	2c)
MOFF-3	Fluorinated Aromatic Ring		pressed crystals	D	135 ± 2 ^e	2c)

^a As for conventional superhydrophobic nanomaterials and thin films, it is difficult to make hard and flat surfaces in the case of powder samples of PCPs/MOFs. The contact angle of the PESD-1 powder sample shown in Figure 4 is estimated to be 152°.

^b Water droplets were observed to rapidly roll off of the surface of the material.

^c The contact angle was judged from the picture in Ref. 2b)

^d The material was dried in a vacuum oven (120 °C, 24 h).

^e The material was dried with supercritical CO₂.

フラクタル表面や階層的な凹凸表面がよいとされている⁵⁾。表面自由エネルギーの低下と表面の乱雑さを導入するために、アルキル基などを材料表面に導入する方法も広く用いられている。超撥水性と多孔性を融合するために、PCP/MOFの有機分子の水素原子をフッ素原子に置換したものの、長鎖アルキル基を有機分子に導入したものが合成され、実際に超撥水性を示し、気体・小分子吸着の特性が明らかにされた報告がある(表1)。しかし、フッ素原子の導入は、その化合物自体が難分解性であったり、近年明らかにされたフッ素化合物の人体蓄積性などから、使用が好まれていない。また、長鎖アルキル基の導入は、多孔性を失わせる要因であるため、望まれない。そこで、我々はこれまでと全く異なる有機分子デザインにより、超撥水性と多孔性を融合できることを見出した。つまり、これまで超撥水性を発現するために一般的に用いられてきた、フッ素原子やアルキル基を全く用いず、超撥水性と多孔性を融合したPCP/MOFを開発することができた⁶⁾。この材料に関して以下に述べる。

5. 新しいデザインに基づいた超撥水性を示すPCP/MOF (PESD-1)の合成と表面の特徴

我々は、これまでのPCP/MOFと同様に、ベンゼン環とカルボン酸のみからなる有機架橋配位子をデザインし、超撥水性を有するPCP/MOFの合成を試みた。ベンゼン環4つにカルボン酸を3つ導入したC3対称有機配位子1,3,5-benzene-tris(m-benzoic acid)(H₃BTMB)とZn(NO₃)₂・4H₂OをN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、メタノール(MeOH)、水(H₂O)の混合溶媒中、100℃において48時間水熱合成条件下で反応させることによって、組成式[Zn₄(μ₃-OH)₂(BTMB)₂(DMF)₃(MeOH)]・(DMF)₂(H₂O)₂(MeOH)で表される新規PCP/MOF、PESD-1 Guestを得た(図1)。単結晶X線構造解析によりPESD-1の結晶構造を明らかにした(図2)。単結晶構造解析の結果を詳しく調べてみると、PESD-1は、多孔性の二次元シートが集積した三次元構造であることが明らかとなった(図2d)。PESD-1の二次元シートの構造に注目すると、有機分子のBTMBのベンゼン環部分が二次元シートの表面に配置され、BTMBのカルボン酸部分とZn²⁺の配位結合部位は二次元シートの内部に配置されていることがわかる。この構造は、これまでの2万種以上のPCP/MOFの中で、極めて稀な構造といえる。すなわち、通常のPCP/MOFの構造の末端は、有機分子のカルボン酸や用いた金属イオンであるのに対し、PESD-1の末端は有機分子のベンゼン環から構成されている。単結晶構造解析の結果とフレーク状のPESD-1の単結晶を並べて得られるX線回折の結果を比較することによって、実際のフレーク状のPESD-1の単結晶の平らな部分がどのような構造から形成されているかを知ることができる。フレーク状のPESD-1の単結晶を並べて得られるX線回折は、0k0の

みの回折ピークを与えることから、フレーク状単結晶の広い面は、単結晶構造解析で得られた、ベンゼン環のみからなる表面であることがわかった。また、FE-SEM(Field-emission Scanning Electron Microscope:電界放射型走査電子顕微鏡)およびAFM(Atomic Force Microscope:原子間力顕微鏡)測定により、実際のPESD-1粒子のベンゼン環のみからなる面は、原子レベルで平滑であり、二次元シートの一層分である1.5nmのステップが数100nm毎に存在することが明らかとなった。したがって、PESD-1は1.5nmの多孔性二次元シートが積層した三次元構造であり、ベンゼン環のみからなる結晶面が支配的な粒子表面をもつ物質である。

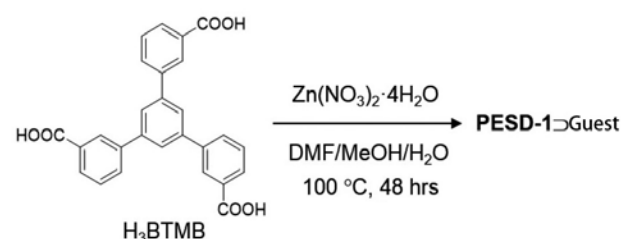


図1 PESD-1 Guestの合成

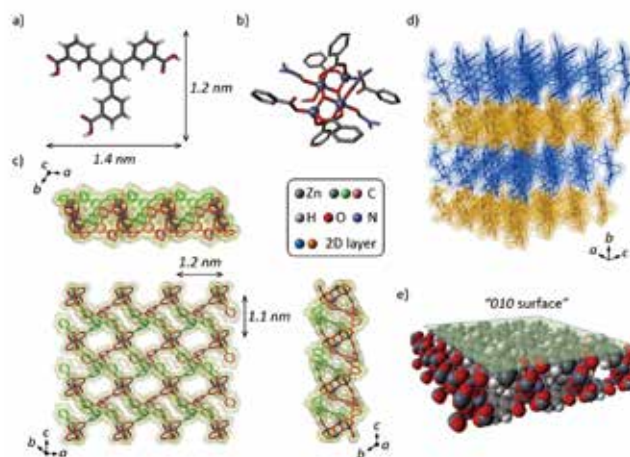


図2 単結晶X線による構造解析

(a) benzene-1,3,5-tris(m-benzoic acid)(H₃BTMB), (b) the coordination environment around a single [Zn₄(μ₃-OH)₂]⁶⁺ cluster, (c) views of a 2D layer consisting of the clusters shown in (b) linked by BMTB³⁻ linkers, (d) the 3D stacking of individual 2D layers (e) the structure of the 0k0 surface, which affords a low energy surface. dark blue: Zn, grey/green/pink: C, light grey: H, red: O, purple: N, H atoms and solvent molecules have been omitted for clarity; blue/orange: 2D layers.

6. PESD-1 の撥水性と多孔性

PESD-1 の撥水性を調べるため、単結晶・粉末・ペレットの種々の状態に水の液滴を乗せたところ、単結晶・粉末状態において CA が 150° 以上となり、超撥水性であることが明らかになった (図 3b)。この超撥水性は、結晶構造解析で明らかにされた PESD-1 の 010 面を主な最外面とする粒子によって発現したものと考えられる。PESD-1 の多孔性を調べるために、熱重量減少測定により、ゲストである有機分子 (DMF、MeOH、 H_2O) を $150^\circ C$ 付近で放出することを明らかにし、真空下 $150^\circ C$ で前処理することによって、脱ゲストした細孔のある状態とした。脱ゲストした PESD-1 は窒素を吸着せず、 $195K$ において、二酸化炭素を吸着した。二酸化炭素の吸着結果より BET 比表面積 $295\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 、Langmuir 表面積 $570\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ と見積もられた。興味深いことに、脱ゲストした PESD-1 の水の吸着測定を $25^\circ C$ で行ったところ、飽和蒸気圧付近で約 $200\text{ mL (STP) g}^{-1}$ の吸着量を示した。この結果は、表面張力を持つバルクの水は、PESD-1 粒子表面の化学的特性と粒子が作り出す表面構造の乱雑さによって弾かれる。一方で、分子状の水、つまり水蒸気は PESD-1 の細孔内部にカルボン酸や Zn^{2+} などの親水性部位があるため吸着されたと解釈できる。また、他の有機分子に対する吸着能を明らかにするため、ベンゼンおよびトルエン吸着測定を行ったところ、吸着能を示すことも明らかにした。PESD-1 は、超撥水性を示し、芳香族有機分子を吸着することから、水上に浮かべたトルエンを選択的に吸着することが可能であることもわかった。

7. まとめと今後の展望

金属イオンと有機分子からなる多孔性配位高分子 PCP/MOF を用いて、フッ素原子や長鎖アルキル基を用いない超撥水性多孔性材料を合成することができた。このような構造の物質、つまりベンゼン環が表面に規則的に並んでいる多孔性物質が超撥水性を示すことが予想できたであろうか。超撥水性材料の研究には、フッ素や長鎖アルキル基がまず思い浮かぶ。超撥水性の研究を行っていなかったため、ベンゼン環と超撥水性と多孔性の意外な組み合わせに導かれたのかもしれない。今回の研究・発見がブレイクスルーに繋がるかどうかは、これからの研究展開によるところだが、偶然の発見が物質科学の面白さであることを実感した研究成果のひとつであった。多孔性と超撥水性を融合する意義について考えると、いろいろと応用展開できそうである。高効率ガス分離材料、特殊機能衣服への応用、介護施設での利用など、用途や活躍の場は意外と多いのかもしれない。

謝辞

本研究は、公益信託 ENEOS 水素基金、科学技術振興機構さきがけ (超空間制御と革新的機能創成)・先導的物質変換領域、文部科学省地域イノベーション戦略支援プログラム、日本技術振興会世界トップレベル研究拠点プログラム (WPI-iCeMS) から多大なご支援を頂き、得られた成果である。ここに記して感謝の意を表したい。

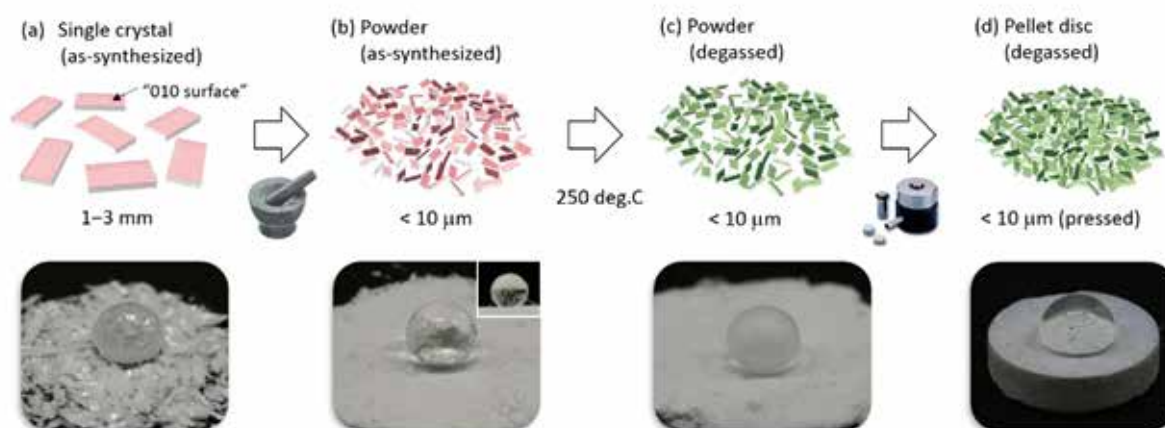


図 3 4つの状態の PESD-1 のイメージ図と PESD-1 に水を滴下した時の写真

(ピンク色：合形状 緑色：脱ガス形状)

— 参考文献 —

- 1) M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1997, 36, 1725-1727; J. R. Li, R. J. Kuppler, H. C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1477-1504; J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, *Nature* 2000, 404, 982-986.
- 2) a) J. G. Nguyen, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 4560-4561; b) S. Aguado, J. Canivet, D. Farrusseng, *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 7582-7588; c) T.-H. Chen, I. Popov, O. Zenasni, O. Daugulis, O. S. Miljanic, *Chem. Commun.* 2013, 49, 6846-6848.
- 3) D. Ehre, E. Layert, M. Lahav, I. Lubomirsky, *Science* 2010, 327, 672-675; L. Mishchenko, M. Khan, J. Aizenberg, B. D. Hatton, *Adv. Funct. Mater.* 2013, 23, 4577-4584; A. D. Stroock, S. K. W. Dertinger, A. Ajdari, I. Mezic, H. A. Stone, G. M. Whitesides, *Science* 2002, 295, 647-651; J.-M. Nam, C. S. Thaxton, C. A. Mirkin, *Science* 2003, 301, 1884-86; S. Minko, M. Müller, M. Motornov, M. Nitschke, K. Grundke, M. Stamm, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 3896-3900; O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer, Ch. Wöll, *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1477-1504.
- 4) T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita, Y. Ueda, *Langmuir* 1999, 15, 4321-4323; S. R. Coulson, I. Woodward, J. P. S. Badyal, S. A. Brewer, C. Willis, *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 8836-8840.
- 5) T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, K. Tsujii, *Langmuir* 1996, 12, 2125-2127; (b) S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh, K. Tsujii, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 19512-19517; S. Herminghaus, *Europhys Lett.* 2000, 52, 165-170; D. Oner, T. J. McCarthy, *Langmuir* 2000, 16, 7777-7782.
- 6) K. P. Rao; M. Higuchi; K. Sumida; S. Furukawa; J. Duan; Susumu Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014, 126, 8364-8369.