

## 気体や有機分子を取り込む超撥水性材料を開発 -多孔質撥水材料の新しいデザイン-

京都大学（総長：松本紘）の北川進物質-細胞統合システム拠点（iCeMS=アイセムス）拠点長・教授、樋口雅一 iCeMS 特定助教らの研究グループは、水滴を弾き、一方で水蒸気や有機分子を取り込むことが可能な多孔性構造体\*1の開発に成功しました。この成果は、様々な分子を取り込むことが可能な超撥水\*2性材料の新しい合成手法として期待されます。

材料表面が水滴を弾く性質（超撥水性）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ります。この超撥水性は、特定の有機分子（トリフルオロメチル基または長鎖アルキル基など）を使用することや、材料表面の微細な加工による凹凸によって達成することができます。これまでの方法では、超撥水性材料が気体や有機分子などを吸着する設計指針はありませんでした。

今回の研究では、有機物と無機物からなる「多孔性金属錯体（PCP または MOF、以下『PCP』という）\*3」というナノ細孔をもつ結晶性の多孔性材料を用いました。従来の PCP は、水滴をはじくどころか、水と接触すると構造崩壊が起こります。PCP の原料の有機物にフッ素原子や長鎖アルキル基を使用すると超撥水性をもち、吸着能のある PCP を合成することは可能でしたが、穴が少なくなってしまうという問題がありました。そこで我々は、フッ素原子も長鎖アルキル基も使わず、PCP の粒子表面にあるベンゼン環の配列を精密に制御することによって、超撥水性を示す PCP の開発に成功しました。

本成果により、フッ素原子および長鎖アルキル基を用いない新たな超撥水性材料の合成方法としてベンゼン環の配列制御された表面を提案し、さらに細孔構造も構築した細孔性骨格（PCP）とすることにより、気体や有機分子を取り込む材料の開発に成功しました。この新たな合成手法は水中で気体を自在に扱う技術への応用などが期待されます。

本研究は科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業（さきがけ、ACT-C）および文部科学省（MEXT）地域イノベーション戦略支援プログラムによって推進され、京都大学(物質-細胞統合システム拠点、京都市成長産業創造センター(ACT Kyoto))で行われたものです。

本成果は英国夏時間 2014 年 6 月 27 日正午（日本時間 27 日午後 8 時）に独オンライン科学誌「Angewandte Chemie (アンゲヴァンテ・ケミー)」で公開される予定です。

## 1. 背景

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ります。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、清掃が不要になったり、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広く知られています。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ます。多くの研究から、超撥水性表面を創るためには、表面自由エネルギーを低くし、表面構造を乱雑にするのがよいことが知られています（図1）。

一方で、多孔性金属錯体（PCP）とよばれる金属イオンと有機架橋配位子からなる、極めて均一なナノサイズの細孔を持つ多孔性物質が近年注目を集めています。この結晶性化合物は、細孔のサイズや特性を変えることができるため、目的に応じた設計が可能であり、様々な分子をその細孔中に効率的に取り込むことができます。その性質を活かして、気体や小分子の貯蔵・輸送・分離・変換の機能を有する材料として広く研究されています。一般的に PCP は、水と有機架橋配位子の配位子交換によって構造崩壊が起こるため、水および水蒸気によって壊れますが、一方で、フッ素原子または長鎖アルキル基が導入された有機配位子を用いて合成された PCP は超撥水性を示し、骨格が壊れず、選択的に物質を吸着する機能があることが報告されています。しかし、これらの方法では、フッ素含有化合物の難分解性のため環境負荷が大きいこと、また長鎖アルキル基導入によって細孔が減少することが懸念されます。そこで、本研究グループではこれまでの PCP と同様に、ベンゼン環とカルボン酸のみからなる有機物をデザインし、超撥水性を有する PCP の合成を試みました。

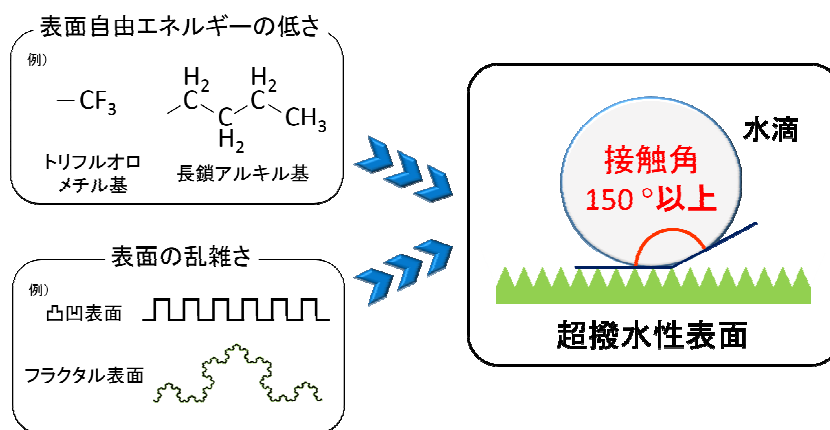


図1. 超撥水性表面のために必要な“表面自由エネルギーの低さ”と“表面の乱雑さ”

## 2. 研究内容と成果

ベンゼン環4つにカルボン酸を3つ導入した有機配位子と二価亜鉛を反応させ今回の PCP を合成しました（図2）。詳細な構造を明らかにするために、X線単結晶構造解析を行ったところ、分子サイズの小さい細孔があり、厚みが約1.5nmの2次元シートが重なってできた PCP であることがわかりました。興味深いことに、この2次元シートの表面は、ベンゼン環のみが外側に出ており、これまでの PCP とは大きく表面構造が異なることがわかりました。実際の単結晶の表面がこのような平らな構造をし

ているかを確認するために、電子顕微鏡と原子間力顕微鏡で結晶表面を観測したところ、同様に平らな構造をしていることも明らかになりました。

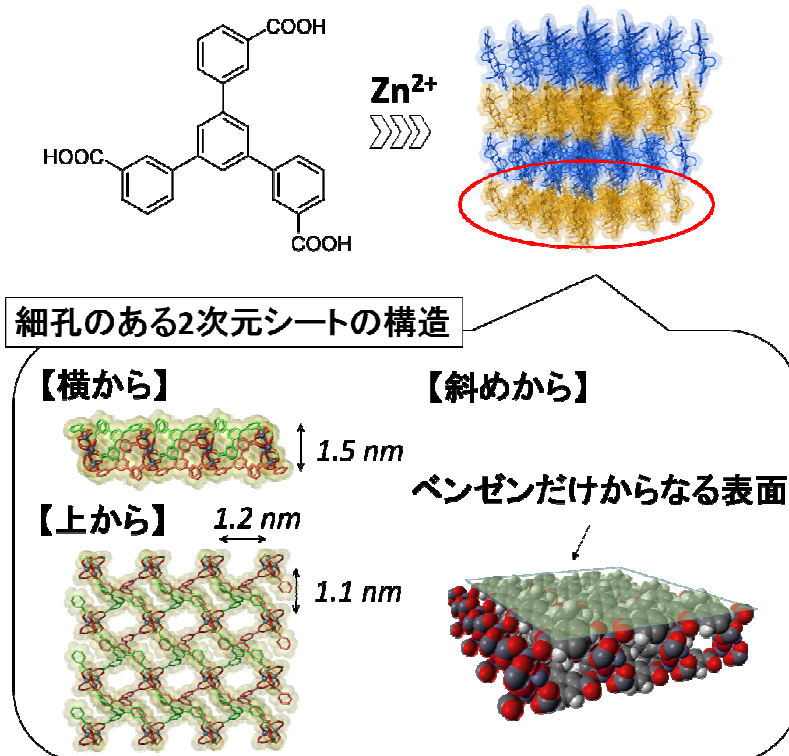


図2. 開発したPCPの構造. 細孔のある二次元シートが重なり合った三次元構造をしている。

次に、結晶表面にベンゼンが周期的に並んだPCPの撥水性を調べました。4つの状態（単結晶・粉末・ペレット）に水滴を乗せたところ、撥水性を示すことがわかりました（図3）。粉末状態においては、接触角が $152^\circ$ となり、超撥水性であることが明らかとなりました（図3左から2つ目）。この超撥水性は、X線結晶構造解析で明らかにされたベンゼンが規則的に並んだ表面が、低い表面自由エネルギーをつくり、粒子同士のつくる乱雑な表面がもたらしたと考えられます。さらに、このPCは $350^\circ\text{C}$ まで安定であるため、高熱処理後も、超撥水性を維持することが確認されました。

## 今回のPCPの4つの状態に対する水滴

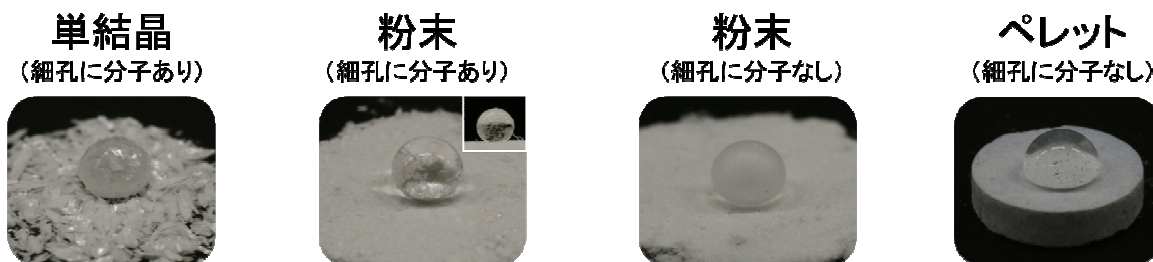


図3. 合成したPCP上の水滴の写真

興味深いことに、この PCP は超撥水性を示して水滴を弾くにも関わらず、分子状の水は細孔の中に入っていくことができることがわかりました (図4左)。この結果は、PCP 粒子表面の表面自由エネルギーの低さと粒子サイズの乱雑さによって超撥水性を示す一方で、PCP 細孔内部は親水的であることを示しています。従来の方法、つまりフルオロアルキル基や長鎖アルキル基を使った PCP は超撥水性を示しますが、水の吸着は示しませんでした。しかし、今回の PCP のように、ベンゼン環とカルボン酸からなる有機配位子を用いた表面構造制御によって、超撥水性の機能を持たせると、細孔内は親水性を保つことが明らかとなりました。分子状の水のほかに、二酸化炭素やエチレンが吸着されることも確認できました。細孔サイズから考えると、水や二酸化炭素よりも大きなサイズのベンゼンなどの有機分子が入ることのできる細孔であるため、ベンゼン、トルエン、メチルシクロヘキサンの吸着測定を行ったところ、ベンゼンとトルエンに対しては吸着能を示すことが明らかになりました (図4右)。したがって、この PCP は水滴を弾き、トルエンやベンゼンを吸着することができるため、水の上に浮かべたトルエンを取り除くことができることがわかりました。

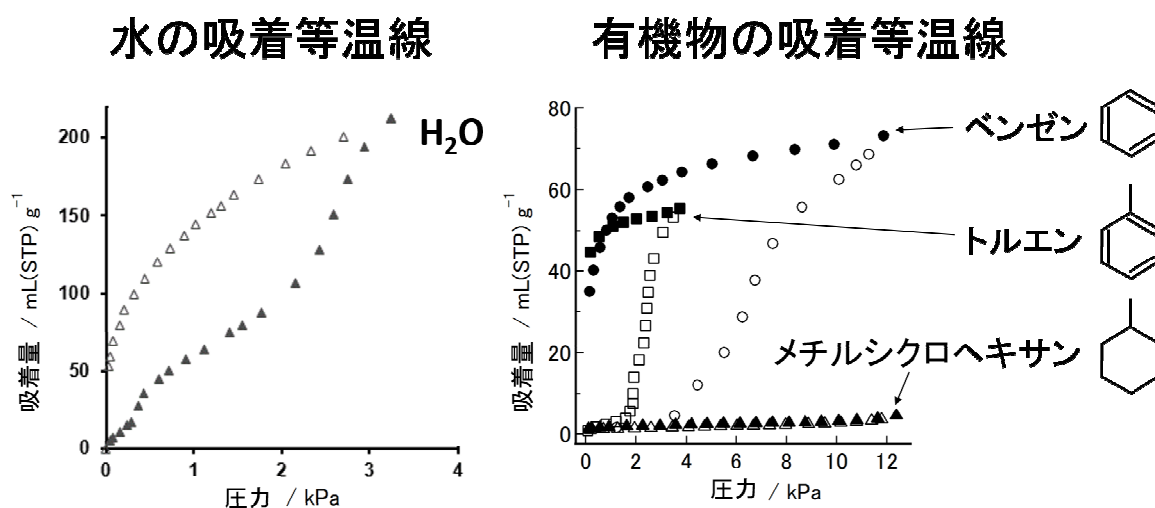


図4. 今回の PCP が、水分子や有機分子を吸着することを示したデータ (吸着等温線)

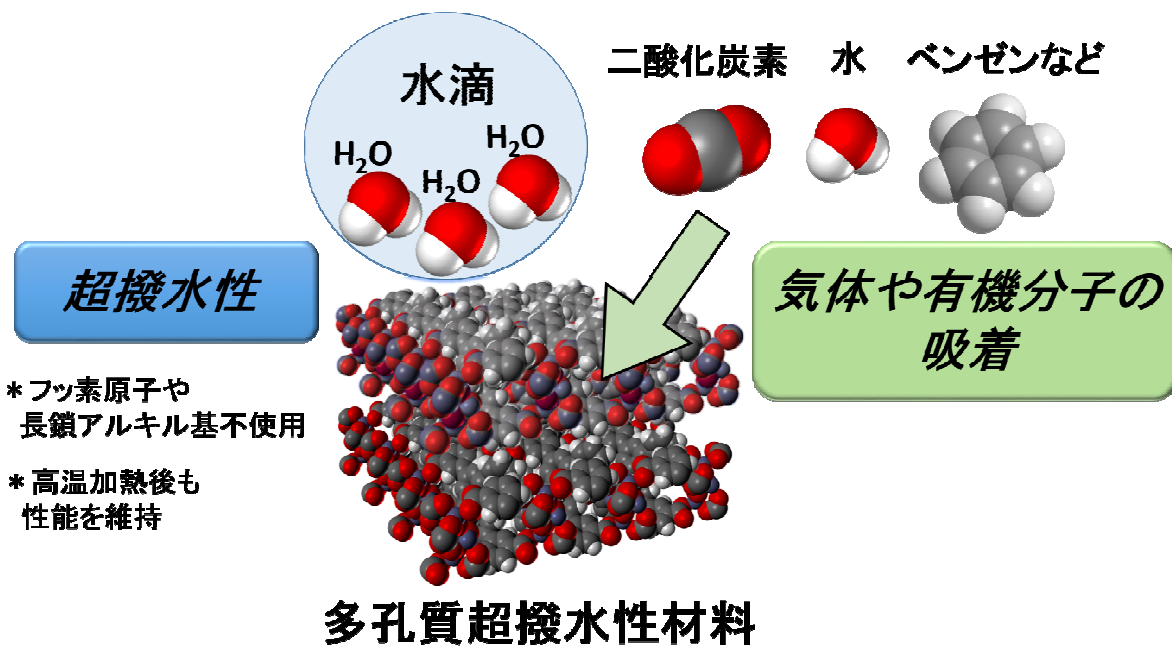


図5. 今回の研究のまとめ

### 3. 今後の期待

今回、本研究グループが開発した手法によって、フッ素原子および長鎖アルキル基を用いず、ベンゼン環の配列制御された表面を持つ多孔性材料が超撥水性を示すことが明らかとなりました。今後、この技術を利用した、高効率な気体分離膜や水と空気からメタノールなどのエネルギー貯蔵分子の合成が可能な材料開発への応用などが期待されます。

#### 用語解説・注釈

- ※1 **多孔性構造体**：多数の微細な孔を持つ物質。吸着材、分離材や触媒などに利用される。
- ※2 **超撥水**：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)によって定義され、CAが150°以上の場合は超撥水性、120~150°の場合は撥水性である。
- ※3 **多孔性金属錯体 (PCP もしくは MOF)**：金属イオンと有機物から組み上がった金属錯体結晶。本質的に内包するナノサイズの細孔を利用した、ガス貯蔵・ガス分離・触媒・センサーなど幅広い分野での応用が期待されている化合物群。

---

論文タイトルと著者

---

**“Design of Superhydrophobic Porous Coordination Polymers via Introduction of External Surface Corrugation using an Aromatic Hydrocarbon Building Unit”**

Koya Prabhakara Rao, Masakazu Higuchi, Kenji Sumida, Shuhei Furukawa, Jingui Duan, and Susumu Kitagawa\*

*Angewandte Chemie International Edition* | DOI: 10.1002/anie.200