

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17910

研究課題名(和文)非フッ素系超撥水多孔性材料の開発

研究課題名(英文)Development of non-fluorinated superhydrophobic porous material

研究代表者

樋口 雅一 (Hiuguchi, Masakazu)

京都大学・物質-細胞統合システム拠点・特定助教

研究者番号：90402966

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：超撥水効果は材料としてフッ素原子や長鎖アルキル基を用い、且つ材料表面をナノ～マイクロスケールレベルで乱雑にすることによって達成される。我々は超撥水性を示す多孔性配位高分子の一種を見出している。本研究では、超撥水性多孔性配位高分子と高分子との複合材料の合成を目的として研究を行った。結果として、高温で高分子と材料を混練することで、シート状の複合材料を得ることができた。しかし、接触角に大きな違いは観測されなかった。また、超撥水性材料の基本設計性を得るために、有機分子を新たに設計し合成したところ、新規材料は得られなかった。超撥水性多孔性材料の基本的設計指針を明らかにすることができた。

研究成果の概要(英文)：Superhydrophobic property is to repel the bulk water on the surface of materials, which comprise low-energy surface coming from fluorinated aliphatic compounds and rough structure in micro to nano scales. We have developed new superhydrophobic materials together with micropores that is able to capture carbon dioxide, vapor water, and benzene. To fabricate composite of superhydrophobic materials and polymers, we have synthesized sheet of those materials and check superhydrophobicity by using a contact angle. As a result, composite material as sheet does not show superhydrophobicity rather than only polymers without superhydrophobic materials. Also we have designed and synthesized starting organic molecules for superhydrophobic materials to synthesize the derivative. And we have checked several synthetic conditions but did not obtain single crystal suitable for single crystal analysis. As a result, we have found fundamental designability for superhydrophobic materials with micropores.

研究分野：錯体化学

キーワード：超撥水 複合化

1. 研究開始当初の背景

材料表面の特性の一つである超撥水性は水滴を弾く性質であり、セルフクリーニング効果(自浄効果)をもたらし、その材料自体が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。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きた。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。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、電気引性度のもっと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、

表面がよいとされている(図1A)。しかし、撥水材料の原料となる、パーフロロオクタン酸に代表されるフッ素系化合物は、人体内での長期滞留蓄積性が懸念されており、ヨーロッパでは将来的にフッ素系撥水剤全廃の動きもある。フッ素系化合物は焼却の際にもフッ素を含有する有害物質の発生が指摘されている。一方、長鎖アルキル化合物は、フッ素系に比べて撥水性が低く、耐熱性にも劣る。このようなことからフッ素系に代わる安全で高性能な撥水材料が求められている。一方で、金属イオンと有機物から成る多孔性ハイブリッド材料がある。有機物としては、金属イオンに配位結合するためのカルボン酸部位と芳香族からなる有機分子が用いられ、金属イオンと錯化することによって、気体や有機分子のナノ細孔を有する多孔性材料となる。近年、我々のグループで多孔性配位高分子の一つが、非フッ素系超撥水材料であることを明らかにした(図1B)。この材料は、温暖化ガスである二酸化炭素や水蒸気を吸着することも明らかにしている。超撥水性を持つ多孔性材料の用途は、ガス吸収衣服や高効率気体分離膜のみならず、新規市場を拓く可能性がある。また、この超撥水多孔性材料は、熱耐性が350℃まであり、高分子や不織布との複合化にも適した特性を持つ。この研究をさらに発展させることによって、非フッ素系の熱耐性のある超撥水多孔性材料の展開が期待される。

2. 研究の目的

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。一方で、様々な気体や有機分子を吸着することのできる多孔性材料がある。本研究の目的は、超撥水性と吸着性を融合した革新的な超撥水吸着材料を創製することである。近年、新たな発見として、金属イオンと有機分子からなるハイブリッド材料が超撥水性と吸着性を合わせ持つことが明らかとなった。新規に合成されたハイブリッド材料は、アルキル基やフッ化物を全く含んでおらず、ベンゼン環のナノレベルでの配置が超撥水性の起源であることを明らかにさせている。さらに、このハイブリッド材料を展開

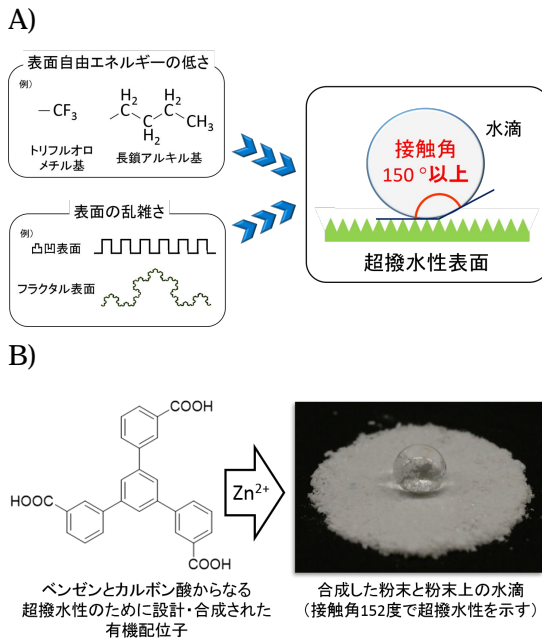


図 1. (A) 超撥水性に必要な表面自由エネルギーの低さと表面の乱雑さ。(B) 新たに開発した、フッ素および長鎖アルキル基を持たない、超撥水性のための有機配位子。Zn イオンと有機配位子を複合化することによって、超撥水性を示す多孔性材料となる。

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、撥水性表面に留まる。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、フラクタル表面や階層的な凹凸

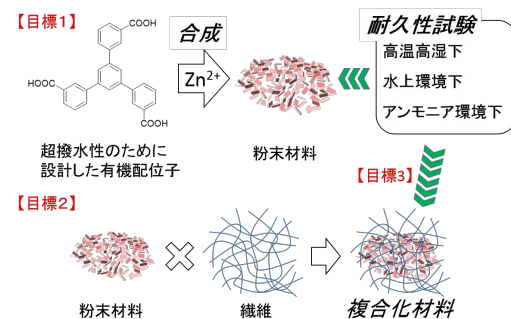


図 2. 目標 1, 2, 3 の图示

することによって、新たな超撥水性材料の設計および吸着特性の発現を明らかにすることができる。

3. 研究の方法

新たな超撥水多孔性材料の合成および特性評価を行う。新規にデザインした有機分子の合成を行い、金属イオン(Zn^{2+})との錯化により、超撥水多孔性材料の合成および単結晶X線結晶構造解析を行う。SEMおよびTEM等の電子顕微鏡による観察によって、粒径等の確認を行う。接触角の測定により撥水性の評価、および種々の気体吸着測定により多孔性・選択吸着性を明らかにする。超撥水多孔性材料の環境耐性および高分子等との複合法の確立を行う。環境耐性としては、高温高湿下等で長時間これらの環境下に晒した前後の粉末X線回折測定および二酸化炭素吸着測定によって、多孔性の持続性を確認する。超撥水性に関しても同時に試験する。以上の実験計画により、超撥水性と吸着性を融合した革新的材料の創成を計る。

図1Bにある有機分子と金属イオンとしてZn(II)を用いることで、超撥水性と吸着性が融合した超撥水性多孔性材料の合成に成功している。図3では、撥水能および吸着能を増大させるために、設計した有機分子を示している。有機分子の合成に関しては、すでにそれぞれ5ステップ以内で合成可能であることが明らかであるが、合成できない場合は、試薬メーカーに外注することで目的の有機分子を得ることを試みる。これらの有機分子を用いて、すでに明らかにした反応条件を用いて、Zn(II)と錯形成させ、材料合成を行う。合成できない場合は、すでに得られている知見として、反応条件(温度・溶媒・時間)

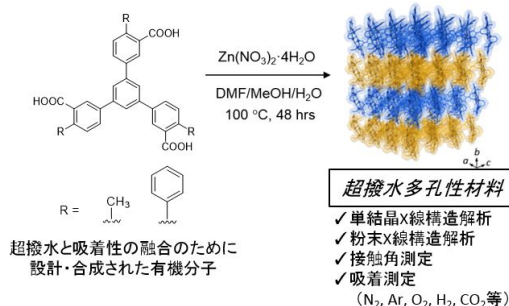


図3. 革新的材料・超撥水吸着材料の合成

を変え合成を行うことで、材料を得る。また、効率よく合成を行うため、異なる比率の混合溶媒を用いて、24ウェルプレート中で同時

合成を行う。得られた材料は、単結晶および粉末X線構造解析を行い、新規化合物の詳細な構造を得る。さらに、吸着測定によって、多孔性および選択的吸着性を明らかにする。接触角計によって、動的・静的接触角を得て、撥水性の評価を行う。得られた材料の詳細な粒子情報は、SEM測定およびTEM測定によって行う。

3つの目標に分けて研究を行う。有機分子および亜鉛イオンから合成された粉末材料を用いて、各環境耐性(高温高湿下、水上環境下、アンモニア環境下等)を行う。粉末耐久性試験の後、シート状材料化するため、高分子、不織布、和紙などとの複合化を行う。

【目標1】

粉末材料の合成と耐久性試験の実施

合成した有機配位子と金属イオン(Zn^{2+})により、本材料を合成し、水滴の接触角(150度以上)および二酸化炭素吸着量(20 mL(STP)/g以上)を確認する。アンモニア吸脱着による多孔性の維持も確認する。合成した材料の環境耐性を調べる。高温加湿下(湿度80%、温度80、3日)、水上に放置(室温、一か月)、アンモニア雰囲気下(25、1日)、に粉末を曝露した後、吸着性が保たれているかどうかを確認し、上記環境曝露前と同じ超撥水性・多孔性を示していることを明らかにする。

【目標2】

材料のシート化

本粉末材料を高分子、不織布、和紙などの繊維と複合化することによって、シート状材料の合成を行う。粉末X線回折測定によって、繊維内に材料の存在を確認する。

【目標3】

シート化材料の固定度評価および耐性評価による性能の確認

シート状材料を適度な振動化に置き1時間後に、粉末材料が離脱するかどうかを確認する。また、シート状材料の超撥水性・吸着性を確認し、接触角が120度以上の撥水性を維持すれば、技術移転の可能性が見出されたと判断する。

これまでの知見として、粉末合成は有機溶媒と水溶媒を用いるのがよいことがわかっている。さらに、簡便かつ省エネルギーな合成手法の確立のために、低温や水溶媒のみでの合成を試みる。問題点としては、新たな合成条件により超撥水性や多孔性が劣化することが考えられる。解決策として、長時間合成および溶解度を考慮した金属イオン種の変更(通常は硝酸塩)を行う。高分子、不織布や和紙などの繊維との複合化に関

しては、簡便な方法として次の2通りの方法で行う。1)有機配位子、金属イオン、繊維原料を用いて複合化、2)粉末材料、繊維を用いて複合化。問題点としては、材料と繊維との結合性が悪く、繊維と材料の複合化が難しい可能性がある。解決策としては、粉末でなく繊維よりも大きい結晶状態での複合化や繊維の積層化が挙げられる。

4. 研究成果

新たな材料合成を行うために、図3においてR=CH₃の有機分子を合成し、Zn(II)との錯体形成を試みた。合成条件としては、有機溶媒N,N-ジメチルホルムアミド、水、エタノール、メタノール、テトラヒドロフランを用い、温度80~120である。Zn(II)イオンとして、硝酸塩、塩化物を用いた。種々の合成条件を用いて、新たな材料合成を試みたが単結晶合成および粉末合成はできなかった。これは、メチル基による立体障害が、錯体形成のための障害となったためと考えられる。R=フェニルも新規材料合成のための新規有機分子として考えられたが、メチル基の立体障害による新規材料の合成が困難であったことから、フェニル基導入の新規有機分子の合成は行わなかった。したがって、高分子との複合材料合成等の研究は、R=Hの多孔性配位高分子材料1を用いて行うこととした。

材料1は、粉末状態において水との接触角が152度であり超撥水性材料であることが明らかとなっている。材料1の環境耐久性を明らかにするために、下記の環境下に晒したのちに、撥水性試験を行い耐久性の確認を行った。

条件1：アンモニア雰囲気下

条件2：高温高湿下（湿度80%、温度80度、3日間）

上記二つの条件に晒した後の材料1の水との接触角を測定したところ、それぞれ150度であり超撥水性を示した。したがって、汎用な多孔性配位高分子が有しない環境耐性を材料1が持つことが明らかとなった。

材料1のシート化に関して、ナイロン系樹脂との複合化を行った。選んだ理由として、耐久性や耐衝撃性にすぐれ、融点が比較的低いため、混練中に材料1の崩壊の可能性が低いためである。複合化方法として、混練・押出成形評価試験装置を用いた。混練条件は、温度230度、混練時間10分、回転数50rpmである。ナイロン系樹脂に対して、材料1を3%用いた。尚、樹脂を10分間混練し柔らかくした後に材料1を投入し10分混練後に、温度を室温に下げため、1時間程度放置した。室温付近になり柔らかいうちに、アルミプレートで挟むことでシート状の複合材料シートを得た。粉末X回折測定からは、ナイロン系樹脂に由来する回折ピークが25度付近に観測され、材料1に由来するピーク

は添加量が低いため、観測されなかった。複合材料シートを目視で確認したところ、材料1の使用量が3重量%にも関わらず、材料1の粒子が複合材料シートの表面に確認できた。複合材料シートの表面にある粒子の固定状態を確認するために、シートを強く振動させた後、粒子を確認したが特に粒子の離脱が確認されなかった。複合材料シートに関して撥水性の試験を行った。対照実験として、ナイロン系樹脂のみのシートも作成し、複合材料シートと比較した。これらのシートの撥水性を確認したところ、接触角がナイロン系樹脂のみのものと変化がないことがわかった。

超撥多孔性水性材料の高温高湿下およびアンモニア雰囲気下での耐久性があることが明らかとなった。超撥水性材料とナイロン系樹脂を複合化することが可能であり、シート状にすることが可能であることが分かった。複合材料シートでは、超撥水材料がシート表面に露出していることが分かった。複合材料シートの撥水性を試験したところ、ナイロン系樹脂シートとの顕著な違いは見られなかったため、今後超撥水材料の含有量を多くするか、材料を効率的にシート表面に露出させる手法の開発が必要であることが分かった。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計4件)

【学会】春季年会 日本化学会第97春季年会(2017)コラボレーション企画

CREST & さきがけ「超空間制御」合同シンポジウム(JST)【発表者】樋口雅一

【発表標題】電荷分離空間の創製と革新的機能の展開【場所】慶應義塾大学 日吉キャンパス【日時】2017年3月18日

【学会】国際学会 MOF2016 5th

International Conference on Metal-Organic Frameworks & Open Framework Compounds 【発表者】

Masakazu Higuchi, Susumu Kitagawa

【発表標題】Superhydrophobic Porous Coordination Polymer【場所】アメリカ、カリフォルニア【日時】2016年9月13日

【学会】Pacifichem 2015 【発表者】

Masakazu Higuchi【発表標題】Design of

Junus material with superhydrophobic and adsorptive properties without

fluoride and alkyl chain moiety【場所】

Hawaii Convention Center【日時】2015年12月18日

【学会】錯体化学会第65回討論会 【発表者】

樋口雅一、清長友和、北川進【発表標題】Dependence of Crystal Size on

the Catalytic Performance of a Porous

Coordination Polymer【場所】奈良女子大学【日時】2015年9月22日

6. 研究組織

(1)研究代表者

樋口雅一 (HIGUCHI, Masakazu)
京都大学・物質 細胞統合システム拠点・
特定助教
研究者番号：90402966