

Press Release

2025年3月14日

京都大学アイセムス（高等研究院 物質－細胞統合システム拠点）

ファンデルワールス力を用いた新しい多孔性材料 ～リサイクルできる多孔性材料の開発に成功～

- ・金属錯体多面体（MOP）分子を積み木のように並べることで多孔性結晶の合成に成功
- ・多孔性ファンデルワールスフレームワークという新たな多孔性材料の概念を提案
- ・弱い力を用いて分子を繋げることにより、溶解・再構築が可能な多孔性材料を実現

<概要>

京都大学アイセムス（高等研究院 物質－細胞統合システム拠点：WPI-iCeMS）の徳田駿修 修士課程学生（当時・工学研究科合成・生物化学専攻、現・マックスプランク固体研究所博士課程学生）と古川修平 教授の研究グループは、「多孔性ファンデルワールスフレームワーク（van der Waals open framework: WaaF）」という新しい多孔性材料を開発しました。この技術を用いることにより、従来では困難であった繰り返しリサイクルできる安定な多孔性材料の設計が可能となりました。

気体分離・貯蔵技術はエネルギー効率向上と安全性の観点から重要であり、これまで様々な多孔性材料の開発と工業的活用が進められてきました。しかしながら、従来の多孔性材料は一度劣化した場合には新たなものと交換する必要性があり、経済的・環境負荷的な観点で課題が残されていました。

本研究では弱い結合を用いることで、劣化しても再生が可能な多孔性材料の開発に成功しました。具体的には、積み木のように互いに密着しながら並ぶことのできる金属錯体多面体（MOP）という八面体型の分子を用い、分子同士が引き合う弱い力（ファンデルワールス力）を最大限活用して分子を並べ、網目状の安定な多孔性材料「WaaF」を合成しました。強い結合の場合、一度結合が切れると修復できません。一方で、弱い力が集まって作られたWaaFでは、性能が劣化した際にはMOP同士を引き剥がし溶媒に溶かした後、再びMOP分子を並べ直してWaaFにすることにより、多孔性材料としての機能が復活することが確認されました。

この技術はMOP分子のみならずあらゆる多面体の形状をした分子に適用することができるため、ガス産業の様々なニーズに応じて再生可能な多孔性材料が開発されることが期待されます。

本成果は2025年3月18日19時（日本時間）に、英国出版社 Springer Nature の雑誌である「Nature Chemistry」オンライン版で公開されました。

1. 背景

多孔性材料はナノサイズの空間（細孔）を利用した分子の透過や貯蔵が可能であり、ガス分子の分離や貯蔵、水質浄化、触媒としての利用など幅広い分野で注目されています。特にガスの分離・貯蔵は産業規模が大きく、化学産業の中でもエネルギー消費の大きな分野であり、環境コストに優れた多孔性材料の開発は世界全体におけるエネルギー効率を改善する上で重要です。

現在工業的に利用されている多孔性材料として活性炭やシリカゲル、ゼオライトなどが挙げられますが、これら全ての多孔性材料に共通するのが、ナノサイズの原子・分子の網目が「強力な化学結合」によって構成されている点です。例えばシリカゲルは酸素原子 (O) とケイ素原子 (Si) が安定な共有結合によって結び付き網目を形成することによって、多孔性材料としての機能を発揮しています。これはナノサイズの空間が潰れずに保たれるには強固な網目構造が必要であるためです。このような考え方は近年精力的に研究されている多孔性配位高分子 (MOF) や共有結合性有機構造体 (COF) と呼ばれる次世代の多孔性材料にも引き継がれており、それぞれ配位結合や共有結合という化学結合を巧みに用いた新たな高機能多孔性材料の開発が展開されています。

一方で分子と分子の間には、化学結合が無い場合にも引き合う力が存在することが明らかになっています。この力は「ファンデルワールス力」と呼ばれており、基本的にあらゆる分子同士の間で働いています。例えば空気中に存在する窒素 (N_2) は $-196^\circ C$ 以下に冷やすことで液体に変化しますが (液体窒素)、これは窒素分子同士がファンデルワールス力によって引き合うことで凝縮するためです。ただし化学結合と比較するとファンデルワールス力は非常に弱く、共有結合に比べて数百分の一程度のエネルギーでしか引き合っておりません。当然ながらこのような弱い力で従来の多孔性材料のような強固な分子の網目を作ることは非常に困難です。溶液中で分子がファンデルワールス力を介して集まる現象はこれまで数多く報告されていますが、このようにしてできる分子の網目は往々にして安定性に乏しいことが知られており、通常は網目内部に入り込んだ溶媒を取り除くと網目構造が壊れ、細孔が失われてしまいます。

以上のような報告例も相まって、現在では分子や原子を化学結合で強く繋げることが多孔性材料を合成する必要条件として広く定着しています。合成ゼオライトの登場から数えて多孔性材料の開発研究は 120 年以上の歴史がありますが、ファンデルワールス力は多孔性材料の合成に利用するには弱すぎるとして研究者の関心を集めることはほとんどありませんでした。

2. 研究内容と成果

こうした多孔性材料に関する常識を打ち破るべく開発を行ったのが、本研究で提案する「多孔性ファンデルワールスフレームワーク (WaaF)」という新たな材料です。WaaF は従来の多孔性材料と異なり分子の網目が化学結合で繋がれていないことから、必要に応じて溶解・再結晶させることで、多孔性材料としての機能を何度も再生させることが可能です。

本研究の最大の鍵は、分子間のファンデルワールス力を化学結合レベルまで強くする方法を確立したことにあります。そのヒントとなったのが、壁や天井を歩くことのできる「ヤモリ」でした。ヤモリの足の裏には先端がヘラ状になった毛のような器官 (スパチュラ) が無数に発達しており、ヤモリはこのスパチュラの先端部分を壁の表面に密着させることによって足を壁に張り付けています。このとき足と壁の間に働いている力こそが、ファンデルワールス力です。これまで弱いと信じられてきたファンデルワールス力ですが、大きな面積で 2 つの物体を近づけた場合にはその接触面積に比例してファンデルワールス力は強くなります。ヤモリはこれを達成するためにスパチュラを利用して効率的に足と壁を密着させ、その体を支える程の強いファンデルワールス力を発生させているということです。このような戦略は分子の世界でも再現できるはずであり、例えば平らで大きな分子同士は互いに大面積で接触できるため、強いファンデルワールス力で結び付くことが期待されます。

このような着想に基づき、本研究では金属錯体多面体（MOP）分子を用いて、ファンデルワールス力を基盤とする多孔性材料の合成に挑戦しました（図1）。本研究で用いた MOP 分子は八面体の形状をしており、分子表面が互いに効率的に接触できるように平らに設計されている点が特徴です。また直径は約 2 ナノメートルあり、従来の多孔性材料の合成に用いられる分子の典型的なサイズと比較して約 4 倍以上の大きさがあります。

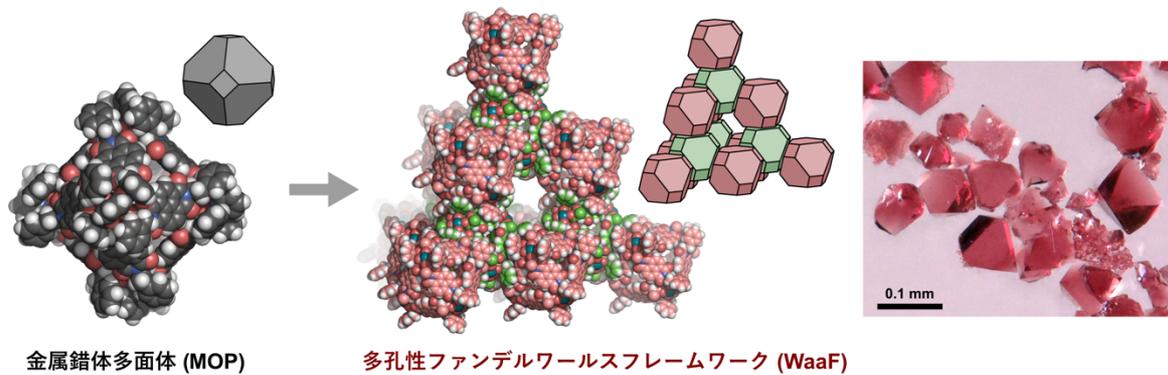


図 1. MOP 分子の結晶化による WaaF の合成。MOP 分子は八面体の形状をしており、互いに面部分を接触させるようにして集合することでフレームワーク状の構造（WaaF）を形成する。図中の WaaF（WaaF-1）は赤色透明の八面体型結晶として得られる。

以上の特徴を併せ持つ MOP 分子を溶液から結晶化させることにより、MOP 分子が三次元の網目状に積み重なった構造体の合成に成功しました。MOP 分子同士はその八面体型構造に由来して互いに平面部分を密着させるようにして規則的に並んでおり、従来の多孔性材料と同様、細孔から溶媒を取り除いても元の網目構造は完全に維持されました。また網目構造に対して計算を行ったところ、MOP 分子の間には共有結合に匹敵する強さでファンデルワールス力が働いていることが明らかになりました。本研究ではこの新材料を「多孔性ファンデルワールスフレームワーク（WaaF: van der Waals open Framework）」と命名しました。

同様の WaaF は分子表面の構造が類似した別の MOP 分子を用いても合成することができます（図 2）。例えば安価な原料から合成した MOP 分子を用いることで、10 グラム以上の WaaF を 1 時間程度で合成することに成功しました。また従来の多孔性材料と異なり WaaF は分子が化学結合で繋がれていないため、簡単に溶媒に溶かすことができます。この溶液から再び MOP 分子を結晶化させることで元と同じ WaaF に戻すことができ、この再生プロセスは何度も繰り返すことができます。すなわち WaaF は「リサイクル可能な多孔性材料」です。

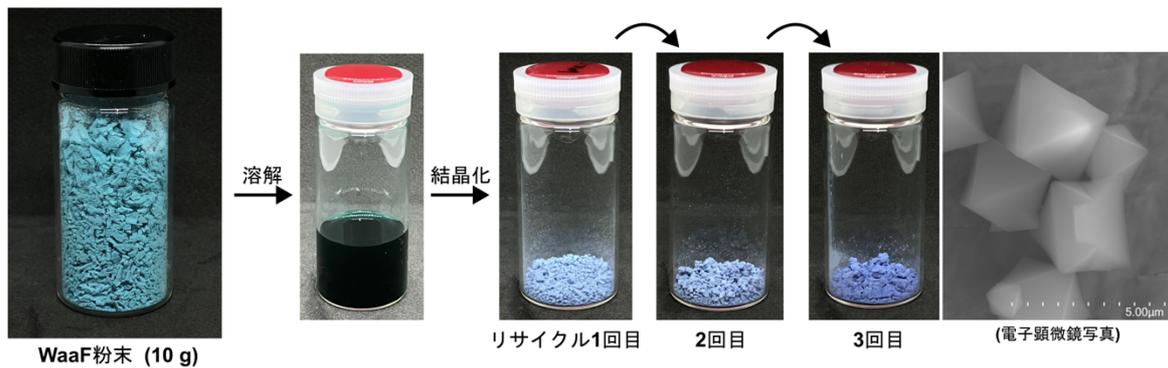


図 2. WaaF のグラムスケール合成とリサイクル。図中の WaaF (WaaF-4) は比較的安価な原料から合成されるため、10 g 以上の規模で容易に合成できる。WaaF は有機溶媒中で溶解し、再び結晶化することで WaaF として再生することができる。3 回目の再生後も本来の八面体型の結晶の形状を示し、多孔性も元通り維持される。

本研究の成果は、ファンデルワールス力が化学結合と同じように制御でき、多孔性材料の合成に利用できることを示した点で、従来の多孔性材料の開発指針を塗り替えるものです。特にファンデルワールス力は分子間に働く最も弱い力のひとつであることから、これまで注目されて来なかったその他の弱い結合を用いた多孔性材料の合成にも注目が集まると考えられます。ファンデルワールス力は物質の種類によらずあらゆる分子同士の間にも働くことも、化学結合とは大きく異なる点です。今後 MOP 分子に限らない様々な機能性分子に対して、WaaF の合成技術が応用されることが期待されます。

3. 今後の展開

WaaF はそのリサイクル可能性を活用することにより、経済・環境負荷の低い新たなガス分離・貯蔵材料として今後の応用が期待されます。現在は研究室レベルでの少量生産が主体であり、将来的に工業規模で利用するには生産コストの低い多面体分子の開発や機能性の改善が必要となります。

また WaaF に限らず、ファンデルワールス力はあらゆる物質に存在します。本研究で得られた知見をその他の既存の分子材料に応用することによって、これまで実現しなかった優れた触媒や発光材料、電子デバイスへと研究が展開されていくことが期待されます。

4. 用語解説

- ※1 金属錯体多面体 (MOP: Metal-organic polyhedron) :
金属イオンと有機分子から組み上がる多面体の形状をした分子です。多面体の形状を利用することで分子内部にナノサイズの空間を設計したり、分子表面にねらった構造を持たせたりすることができます。本研究では八面体型に設計したMOPを用いました。
- ※2 ファンデルワールス力:
あらゆる分子同士の間にも働いている、非常に弱い引力です。窒素ガスが液体窒素に変化したり、匂い分子が活性炭に吸着したりするなどの身近な現象に密接に関わっています。
- ※3 多孔性配位高分子 (MOF: Metal-organic framework) :

金属イオンと有機分子を配位結合で連結させることで合成される、網目状の構造をした結晶です。1990年代での発見を皮切りに、現在では次世代の多孔性材料として活発に研究されています。

- ※4 共有結合性有機構造体 (COF: Covalent-organic framework) :
有機分子を共有結合で連結させることで合成される、多孔性材料です。MOFと同様に次世代の多孔性材料として注目を集めています。

5. 研究プロジェクトについて

本成果に関わる研究は、日本学術振興会 科学研究費助成事業 (基盤研究 (A) JP23H00298)、文部科学省 データ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト事業 (JPMXP1122714694)、および日本科学協会 笹川科学研究助成 (2023-3034) のサポートを受けて行われました。

6. 論文タイトル・著者

“Three-dimensional van der Waals Open Frameworks”

(参考訳: 三次元多孔性ファンデルワールスフレームワーク)

著者: Shun Tokuda, Shuhei Furukawa

Nature Chemistry (Springer Nature) | DOI: 10.1038/s41557-025-01777-0