

2次元金属-有機構造体 CuBDC の固体潤滑機構の理解と 高分子複合材料への応用

Understanding of Solid Lubrication Mechanisms of 2D Metal–Organic Framework CuBDC and Its Application in Polymer Composites

名工大 院・工（正）*江口 裕（学）加藤 早楽（正）前川 覚（正）糸魚川 文広（非）永田 謙二

*Hiroshi Eguchi, Sara Kato, Satoru Maegawa, Fumihiro Itoigawa, Kenji Nagata

Nagoya Institute of Technology

1. 緒言

グラファイトや二硫化モリブデンは層状結晶構造を有しており、層間の劈開に由来した固体潤滑性を示すため固体潤滑剤として用いられている。これらは入手性や固体潤滑性を始めとした諸物性に優れることから汎用的に用いられる材料であるが、化学的に安定な構造であるため、化学構造を改変することで固体潤滑性を制御することは難しい。これまでにいくつかの層状物質について、表面や層間への化学修飾により固体潤滑性が制御できることが見出されているが、今後さらに多様化する要求物性に対応するためには、構造設計に高い自由度を有する材料の開拓が必要と考えられる。そこで、我々は配位高分子の一種である2次元金属-有機構造体（2D-MOF）が新たな固体潤滑剤として有望であると考え、トライボロジー分野への応用を検討してきた。2D-MOFは金属イオンと有機配位子からなる平面構造が積層した結晶構造を形成しており、金属種や配位子を選択することで様々な構造を設計することが可能である。これまでに、二価の銅イオンと1,4-ベンゼンジカルボン酸からなるCuBDCについて、その結晶構造と固体潤滑性の相関を報告してきた^{1,2}。本発表では、CuBDCの潤滑機構についてさらに理解を深めるため、結晶中に含まれる配位溶媒の影響について検討した結果を報告する。また、CuBDCの材料応用の一つとして、アクリル樹脂（PMMA）へ添加した複合材料を調製し、そのトライボ特性を評価した結果についても併せて報告する。

2. 実験

CuBDCは既報³に従い、硝酸銅(II)と1,4-ベンゼンジカルボン酸をジメチルホルムアミド（DMF）中、110℃で反応させることで合成した（Fig. 1(a)）。固体潤滑性評価のための試験片は、CuBDCを分散させたメタノールを吸引濾過によりセルロースろ紙上に担持させることで作製した（Fig. 1(b)）。また、粉体試料/PMMA複合材料の試験片は、PMMAのアセトン溶液に粉体試料（CuBDC、シリカ、グラファイト）をPMMA:粉体試料=1:9(w/w)となるように分散させ、メタノールへ再沈殿させた後、得られた固体を熱プレスによって厚さ1.5 mmの円板にすることで作製した（Fig. 1(c)）。固体潤滑性の評価は往復摺動式ボールオンディスク摩擦試験（荷重5.0 N、摺動速度10 mm/s、摺動回数1000往復、試験球径4.8 mm（クローム球））によって行なった。

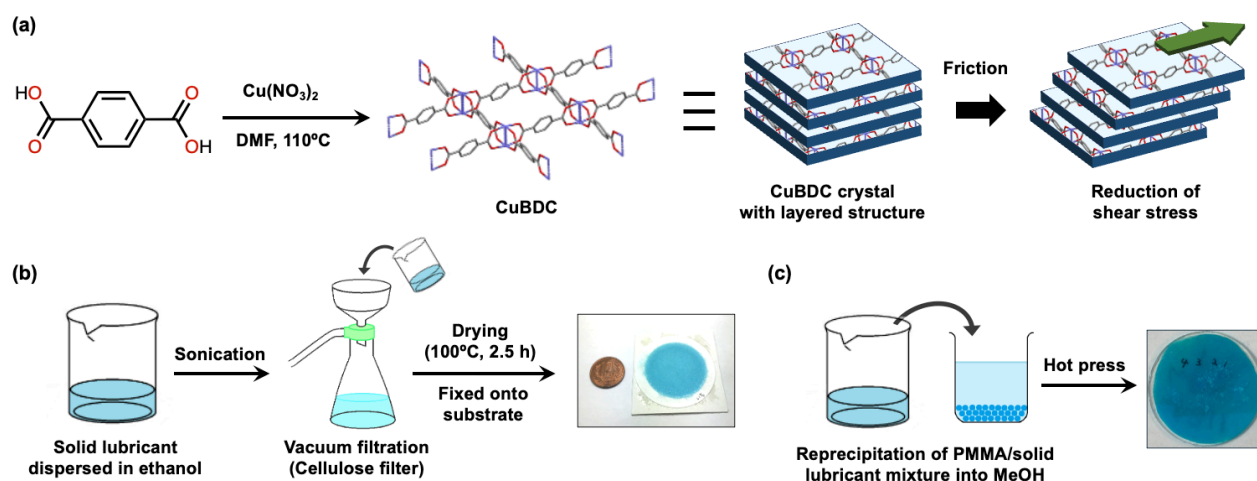


Fig. 1 Preparation procedure of test specimens: (a) Synthesis of copper benzene-1,4-dicarboxylate (CuBDC); Preparation of test specimen for solid lubrication of powder (b), and polymer composites (c).

3. 結果・考察

CuBDC は結晶細孔内に DMF 分子を有しているが、加熱処理により DMF が除去されるとともに、層間に新たな配位結合が生じることが報告されている (Fig. 2(a))⁴。そこで、この結晶構造変化が固体潤滑に与える影響について検討を行った。CuBDC を 250℃、2h の条件で加熱することで CuBDC-heat を調製し、熱重量分析と XRD (Fig. 2(b)) の評価結果から既報と同様の結晶転移の進行が支持された。それぞれの試料の固体潤滑性を摩擦試験により評価した結果を Fig. 2(c)に示す。CuBDC を担持した試料表面での摩擦係数は 0.20 付近で安定して推移しているのに対し、CuBDC-heat 担持表面での摩擦係数は 0.68 と大きく上昇していることが明らかとなった。これは、加熱によって新たに生じた Cu-O 間の配位結合によって層状結晶の劈開面が消失したためであると考えられる。このことから、CuBDC の示す固体潤滑性は化学的な組成によるものでなく、結晶構造に起因することが支持された。

次に、CuBDC/PMMA 複合材料の摩擦摩耗特性評価を行った。比較として、シリカ粒子、グラファイト粒子についても同様に複合材料を作製し、それぞれの試験片について摩擦摩耗試験を行った結果を Fig. 3 に示す。複合化を行っていない PMMA 試料の摩擦係数は 0.58 付近となり、シリカ粒子を複合化した試料では PMMA 単独試料よりも高い摩擦係数 (0.71) を示した。一方、グラファイトや CuBDC を複合化した試料 (それぞれ Graphite/PMMA、CuBDC/PMMA) では摩擦係数の値が 0.2 付近で推移し、PMMA 複合材料においても固体潤滑性が効果的に発現していることが確認された。また、摩耗体積評価から算出した比摩耗量についても、Graphite/PMMA と CuBDC/PMMA では PMMA 単独試料よりも低い値を示し、複合化による耐摩耗性向上の効果が認められた。これらの結果から、CuBDC は高分子トライボ材料用のフィラーとして用いた場合においても、グラファイトと同程度の特性向上効果を有することが明らかとなった。本発表ではさらに、摩耗面の観察結果なども併せて考察を行う。

4. 結言

本研究では、2 次元金属-有機構造体の一種である CuBDC について、その固体潤滑機構についての理解と、高分子複合材料への応用を試みた。その結果、CuBDC の固体潤滑性は層状結晶構造に由来することを実験的に検証するとともに、複合材料としての利用可能性を示した。

参考文献

- 1) 加藤, 江口, 前川, 糸魚川, 永田, トライボロジー会議 2024 春 東京, 2024, 講演番号 E2.
- 2) H. Eguchi, S. Kato, S. Maegawa, F. Itoigawa, K. Nagata, *RSC Appl. Interfaces*, **2025**, in press (doi: 10.1039/D4LF00267A).
- 3) C. G. Carson *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 16, 2338.
- 4) Y. Jing, Y. Yoshida, P. Huang, H. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61, e202117417.

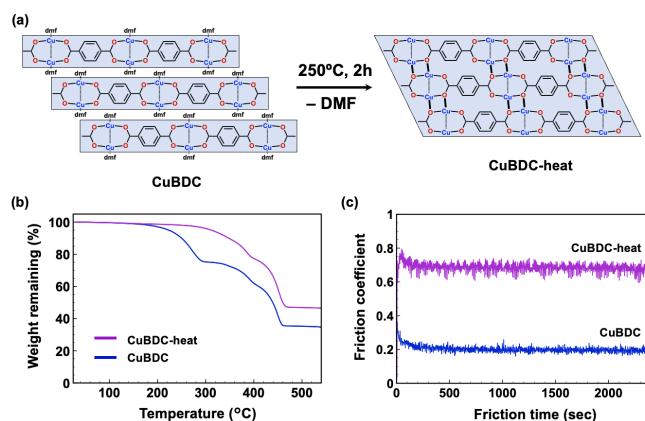


Fig. 2 Crystal transformation of CuBDC: (a) Schematic image of the structural change of CuBDC by heat process; Thermogravimetric analyses (b) and friction coefficient vs. time curves (c) of CuBDC and CuBDC-heat.

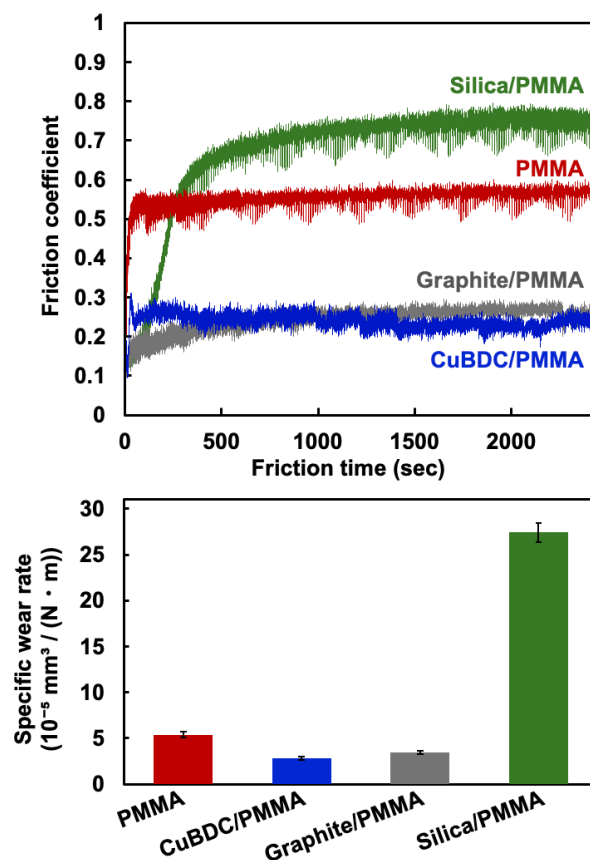


Fig. 3 Friction coefficient vs. time curves and specific wear rates of PMMA composites.