

多能性細孔物質の深化

Development of multifunctional porous materials

京都大学 高等研究院 物質-細胞統合システム拠点 北川グループ

大竹研一

研究成果概要

多孔性物質は、古代エジプト(例:活性炭など)の時代から現代に至るまで、人類の生活に欠かせない役割を果たしてきた。特に、活性炭やゼオライトといった多孔性物質は、貯蔵、分離、変換などの重要な機能を提供し、現代社会において不可欠な材料となっている。これらの既存の物質を凌駕する、あるいは全く新しい機能を持つ多孔性物質を開発できれば、人類の生活に革新的な変化をもたらすことが期待される。そのためには、微小空間を持つ物質の合成、構造、性質に関する新たなサイエンスの開拓が必要である。

我々は、多孔性配位高分子(Porous Coordination Polymer:PCP)と呼ばれる結晶性の多孔体を基盤として、多様な機能空間のデザインと新しい現象・機能の探索を行ってきた。PCP は均一な細孔を持ち、さまざまな気体分子を吸着・取り込む性質を有する。さらに、一部の PCP はガス吸着に伴い結晶格子が変形する「フレキシブル」な性質を示し、ガス選択性のゲート型吸着と呼ばれる挙動を示す。近年、世界中でさまざまな PCP が開発され、特定のガスに対して特異的なゲート型吸着挙動が報告されている。しかし、その詳細な機構については、いまだに未解明の部分が多く残されている。ゲート型吸着挙動の詳細な機構を理解するためには、格子変形エネルギーとガス吸着エネルギーの両方を考慮する必要がある。

本研究では、京都大学化学研究所のスーパーコンピュータシステムを利用し、PCP の結晶構造からガス分子の吸着サイトを予測し、ゲート開閉前後のエネルギー変化とガス吸着エネルギーを計算した。ゲート型吸着を示す PCP に対して、Material Studio の DMol3 パッケージを用いた密度汎関数法(LDA, VWN)による構造最適化を行い、その後 Adsorption Locator パッケージを用いた Simulated-Annealing 法によるガス吸着サイトのモンテカルロ探索を実施した。また、PCP の細孔内における Van der Waals 相互作用は、Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルを用いて計算した。

得られたガス吸着状態の構造を基に、一点計算(GGA, PBE)を実施し、エネルギーを求めることで、PCP の格子変形エネルギーと吸着エネルギーの関係を明らかにした。これにより、ゲート型吸着の起源について解明を試みた。こうした知見は、PCP を利用した選択的吸脱着を基盤とする将来のガス分離・貯蔵技術の開発において、有用な指針となることが期待される。

発表論文(謝辞なし)

(1) Maryam Nurhuda, Ken-ichi Otake, Susumu Kitagawa, Daniel M. Packwood, “Density of States and Binding Energy Informatics for Exploring Early Disease Detection in MOF-Metal Oxide Chemiresistive Sensors”, *Advanced Theory and Simulations*, in press, 2025, (DOI = 10.1002/adts.202401404)

(2) Zirui Lin, Ken-ichi Otake, Takashi Kajiwara, Shotaro Hiraide, Maryam Nurhuda, Daniel Packwood, Kentaro Kadota, Hirotohi Sakamoto, Shogo Kawaguchi, Yoshiki Kubota, Ming-Shui Yao, Satoshi Horike, Xiaoqi Sun, Susumu Kitagawa,
“Interconnected Lamellar 3D Semiconductive PCP for Rechargeable Aqueous Zinc Battery Cathodes”,
Small, 21, 2411386, 2025

(3) Hengcong Huang, Niko Prasetyo, Takashi Kajiwara, Yifan Gu, Tao Jia, Ken-ichi Otake, Susumu Kitagawa, Fengting Li,
“Engineering Trifluoromethyl Groups in Porous Coordination Polymers to Enhance Stability and Regulate Pore Window for Hexane Isomers Separation”,
Chem. Asian j. 20, e202400899, 2025

(4) Ziqian Xue, Kang Liu, Jia-Jia Zheng, Takashi Kajiwara, Hirotohi Sakamoto, Tetsuo Honma, Ken-ichi Otake, Susumu Kitagawa,
“Single-Atom Tailoring of the Electronic Structure of the Conductive Porous Coordination Polymer Enhances Efficient Electrochemical NH₃ Production”
Chem. Mater. 36, 5897–5903, 2024,

(5) Ziqian Xue, Ming-Shui Yao, Ken-ichi Otake, Yusuke Nishiyama, Yoshitaka Aoyama, Jia-Jia Zheng, Siqian Zhang, Takashi Kajiwara, Satoshi Horike, and Susumu Kitagawa,
“Modular Design of Highly Stable Semiconducting Porous Coordination Polymer for Efficient Electrosynthesis of Ammonia”
Angew. Chem. Int. Ed. 63, e202401005, 2024