

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)から現代に至るまで長い間、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、現代社会では欠かせない材料となっている。これらの既存の物質を凌駕するか、全く新しい機能を持つ新たな多孔性物質の開発が出来れば、人類の生活に革新的な変化をもたらす事が期待される。そのためには、微少空間を持つ物質の合成、構造、性質についての新しい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、さまざま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し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、さまざまな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が、その詳細な機構については、いまだに解明がされていないことが多く残っている。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て、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 について、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、続いて 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行った。PCP の細孔中の Van der Waals 相互作用は、Lennard-Jones (LJ) potential を用いて計算を用いた。

得られたガス吸着状態の構造を基に、一点計算(GGA, PBE)によりエネルギーを求め、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することで、ゲート型吸着の起源について解明した。こうした知見は、PCP への選択的吸脱着を利用した将来のガス分離・貯蔵技術開発のための有用な知見となる。

発表論文(謝辞なし)

Mohana Shivanna, Jia-jia Zhang, Keith Ray, Sho Ito, Hirotaka Ashitani, Yoshiki Kubota, Shogo Kawaguchi, Vitalie Stavila, Ming-shui Yao, Takao Fujikawa, Ken-ichi Otake, and Susumu

Kitagawa

"Selective sorption of oxygen and nitrous oxide by an electron donor-incorporated flexible coordination network "

Commun. Chem., 6, 62, 2023

Yifan Gu, Jia-Jia Zheng, Ken-ichi Otake, Shigeyoshi Sakaki, Hirotaka Ashitani, Yoshiki Kubota, Shogo Kawaguchi, Ming-Shui Yao, Ping Wang, Ying Wang, Fengting Li & Susumu Kitagawa

"Soft corrugated channel with synergistic exclusive discrimination gating for CO₂ recognition in gas mixture"

Nature Communications volume 14, Article number: 4245 (2023)

Mohana Shivanna, Ken-ichi Otake, Shotaro Hiraide, Takao Fujikawa, Ping wang, Yifan Gu, Hirotaka Ashitani, Shogo Kawaguchi, Yoshiki Kubota, Minoru T. Miyahara, and Susumu Kitagawa

"Crossover Sorption of C₂H₂/CO₂ and C₂H₆/C₂H₄ in Soft Porous Coordination Networks"

Angew. Chem. Int. Ed., 62, e202308438, 2023