



高知工科大学 理工学群 機能性ナノマテリアル研究室



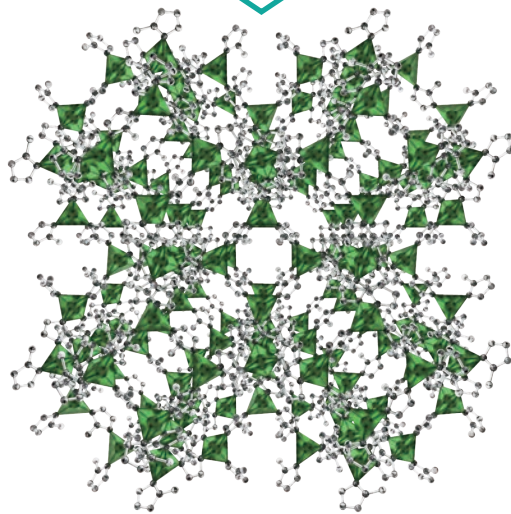
炭素循環社会に貢献する多孔性結晶の合成と機能

多孔性結晶とは？

結晶の内部に分子やイオンが自由に入出りできるほどの大きさの細孔を有する材料のことを「多孔性結晶」と呼びます。沸石や土壌改良剤として知られるゼオライトはその一つです。近年、この多孔性結晶の新しいものの一つとして「金属有機構造体(Metal-Organic Framework: MOF)」が注目を集めています。この材料は、金属イオンと有機分子(有機配位子)が交互に繋がり、分子でできた「ジャングルジム」のような構造を持っています。その内部の空間の大きさと性質は、金属イオンと分子構造の組み合わせ次第で様々に変化することから、従来の多孔性結晶にはない新たな機能性が期待されています。

どのように炭素循環社会に貢献する？

MOF結晶に期待される機能の一つに優れたガス吸着・分離能があります。二酸化炭素(CO₂)やメタン(CH₄)などの分子サイズの小さなガスを、選択的に高効率で集めることは、既存の多孔性結晶では難しいとされています。MOF結晶は、原料成分の組み合わせ次第で細孔内部の構造と機能を吸着したいガスに合わせて微調整することが可能なので、特定のガスにだけ吸着特性を示す材料が構築できると考えられています。また、柔軟な有機配位子の構造を利用すれば、ガスを取り込む際に細孔構造が大きく膨らみ、逆にガスを放出した際には構造が閉じたように変化するMOF結晶も作ることができます。これらの機能を自在に制御する方法が見つかれば、MOF結晶により大気中からCO₂を直接回収し利用する炭素循環社会のための新たな化学が実現できると考えています。



多孔性結晶(金属有機構造体:MOF)

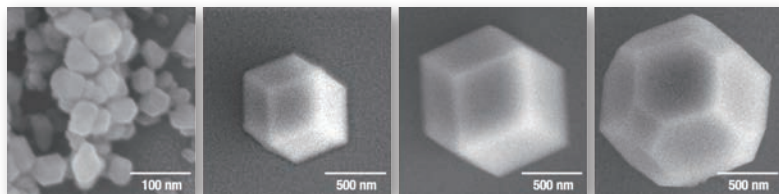
研究室の特色

化学反応速度論に基づく結晶成長の精密制御

MOF結晶の生成と成長の過程は、金属イオンと有機分子が交互に繋がる単純な化学反応の積み重ねと考えることができます。我々の研究室では、溶液中で反応する金属イオンと有機分子の環境を一つ一つ丁寧に調べ上げることで、結晶の粒が生成し成長する過程のメカニズムを解き明かそうとしています。生成した結晶の一つ一つを最先端の電子顕微鏡で観察すれば、溶液中で起こった成長過程の一端を垣間見ることができます。また、X線構造解析を用いれば、これまでに知られていない多孔性結晶の新規結晶構造を詳細に決定することも可能です。一連の研究を通じて、新しい多孔性結晶の化学を切り拓こうとしています。

化学と物理の最先端技術を駆使した機能解明

多孔性結晶の示す特異な性質・機能の解明には、様々な分析手法を組み合わせる必要があります。特に、ガス吸脱着過程のMOF結晶は、構造の変化に伴って吸熱・発熱を繰り返しており、そのメカニズムは複雑です。我々の研究室では、原子分解能分析電子顕微鏡(TEM)の電子線回折像や吸発熱を捉える示差走査熱量分析(DSC)、in situ加熱X線回折測定などを駆使し、その機能発現のメカニズムを解き明かそうとしています。



ナノスケールの大きさで様々に作りわけたMOFナノ結晶の走査型電子顕微鏡(SEM)画像

高知工科大学で利用可能な研究設備

- ・原子分解能分析電子顕微鏡(JEOL ARM200F NEOARM)
- ・透過型電子顕微鏡(JEOL JEM-2100F)
- ・走査型電子顕微鏡(Hitachi SU8200)
- ・粉末X線回折装置(XRD, Rigaku SmartLab SE)
- ・単結晶X線回折装置(Rigaku XtaLAB Synergy-S)
- ・核磁気共鳴分光装置(NMR, JEOL JNM-ECZ400S)
- ・質量分析装置(ESI/APCI-TOF-MS, Bruker compact QTOF)
- ・ガス吸着測定装置(MicrotracBEL BELSORP mini X)
- ・熱重量分析装置(TG/DTA, Hitachi STA7200 RV)
- ・示差走査熱量分析装置(DSC, Hitachi DSC-7000X)
- ・蛍光X線分析装置(Malvern Epsilon1)



原子分解能分析電子顕微鏡(JEM-ARM200F NEOARM)

電子線照射下における多孔性結晶材料の崩壊メカニズムの解明

電子線回折を用いた結晶構造解析は、有機分子を主成分とする結晶材料においても有力な構造解析手法 (microED法) として近年注目を集めています。しかしながら、一般に有機結晶は電子線に対する耐性が低いとされ、その崩壊メカニズムに関する研究は行われていませんでした。本論文では、様々な多孔性結晶に対して一定条件下で電子線を照射し、その崩壊過程を追跡しました。その結果、結晶内の非占有体積 (原子・分子の存在しない空間) が大きいほど電子線散乱の影響が強くなり、結晶崩壊が早まることを実験的に明らかにしました。

Direct observation of crystal degradation behaviour in porous crystals under low-dose electron diffraction conditions

Hikaru Sakamoto and Masataka Ohtani

Chem. Commun. 2023, 59, 5039–5042.



多孔性結晶のナノサイズ化に伴い発現する熱的結晶構造転移

金属のような結晶材料では、融点や相転移温度といった熱物性が結晶サイズに依存することが知られています (量子サイズ効果)。しかしながら、金属有機構造体 (MOF) のように金属と有機分子の両方を含む新しいタイプの結晶材料では、その熱物性が結晶の外形やサイズに依存して変化することは実験的に明らかにされていませんでした。本論文では、結晶性を維持したまま 2 μm から 20 nm 以下のサイズまでの結晶を作りわけ、その熱物性を詳細に検討しました。その結果、ナノサイズ化に伴って発現する前例のない結晶相転移現象を見出しました。

Thermal crystal phase transition in zeolitic imidazolate frameworks induced by nanosizing the crystal

Takaya Kaneshige, Hikaru Sakamoto and Masataka Ohtani

Chem. Commun. 2022, 58, 4588–4591.

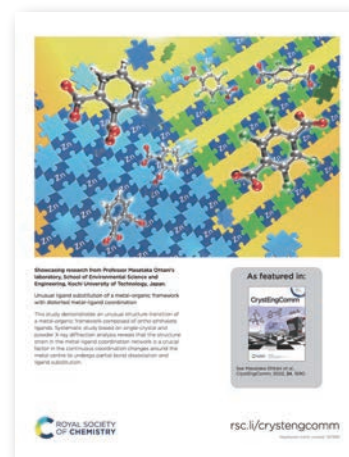
歪んだ配位構造を有する金属有機構造体の特異な配位子交換

金属有機構造体の配位ネットワークは、金属イオンの配位子場と有機配位子の分子構造に依存して多様な構造をとります。亜鉛イオンとオルトフタル酸からなる配位ネットワークは特に歪んだ構造を示し、わずかな量の水分子の存在下でもその結晶構造が変化することを、我々の以前の論文 (2016年) で報告しています。本論文では、亜鉛-オルトフタル酸結晶の構造変化のメカニズムを明らかにする目的で、様々な配位子が共存する中で結晶構造の変化を追跡しました。その結果、構造変化は結晶内の歪みを解消するように連続的に変化することを見出しました。

Unusual ligand substitution of a metal-organic framework with distorted metal-ligand coordination

Hikaru Sakamoto, Akitaka Ito and Masataka Ohtani

CrystEngComm 2022, 24, 1690–1694.



色素包接結晶のナノサイズ化に伴う高効率発光・エネルギー移動

金属有機構造体の内部のナノ空間は、蛍光・リン光発光性色素を閉じ込め安定化させるホスト構造として注目されています。本論文では、色素の包接量は維持したまま、ホストとなる金属有機構造体の結晶サイズを様々に作りわけ、その発光特性・効率がどのように変化するかを詳細に調べました。その結果、結晶サイズがナノメートルレベルまで小さくなるとその発光効率は溶液中と同等にまで高くなることを見出しました。また、ナノ結晶表面に吸着した色素と内部の色素の間で生じる蛍光共鳴エネルギー移動も同様に高効率化することを見出しました。

Impact of nanosizing a host matrix based on a metal-organic framework on solid-state fluorescence emission and energy transfer

Hikaru Sakamoto, Akitaka Ito and Masataka Ohtani

Mater. Adv. 2022, 3, 2011–2017.

研究室学生の受賞

1. 高知化学シンポジウム2023 優秀ポスター賞(ポスター発表) S. Kannaka(2023.7.8)
2. 2022年 日本化学会中国四国支部大会(広島大会)ポスター発表賞 H. Sakamoto(2022.11.24)
3. 高知化学シンポジウム2021 優秀ポスター賞(ポスター発表) T. Kaneshige(2021.10.30)
4. 高知化学会 会長賞 T. Kato (2020.12.18)
5. 高知化学会 会長賞 S. Nakata (2020.12.18)
6. ナノテク研シンポジウム2020 優秀発表賞(口頭発表) H. Sakamoto(2020.11.14)
7. 2019年度 日本化学会中国四国支部 支部長賞 H. Sakamoto (2020.03.18)
8. 2019年度 日本化学会中国四国支部 支部長賞 T. Kaneshige (2020.03.18)
9. ナノテク研シンポジウム2019 優秀発表賞(口頭発表) A. Yoshida(2019.12.14)
10. ナノテク研シンポジウム2019 優秀発表賞(ポスター発表) H. Sakamoto(2019.12.14)
11. ナノテク研シンポジウム2019 優秀発表賞(ポスター発表) T. Kaneshige(2019.12.14)
12. ナノテク研シンポジウム2019 優秀発表賞(ポスター発表) F. Mori(2019.12.14)
13. 2019年 日本化学会中国四国支部大会(徳島大会)口頭発表賞 H. Sakamoto(2019.11.25)
14. 2019年 日本化学会中国四国支部大会(徳島大会)口頭発表賞 M. Taomoto(2019.11.25)
15. 高知化学シンポジウム2019 優秀ポスター発表賞 H. Sakamoto (2019.10.12)
16. 2019年度 日本化学会中国四国支部 支部長賞 M. Ishida (2019.03.20)
17. 2018年 日本化学会中国四国支部大会(愛媛大会)優秀ポスター賞 T. Setoguchi(2018.11.30)
18. 高知工科大学 学長褒賞 H. Sakamoto, C. Ozaki, T. Setoguchi (2018.11.07)
19. ナノテク研シンポジウム2018 優秀ポスター賞 S. Ohmiya(2018.11.03)
20. 高知化学シンポジウム2018 優秀ポスター発表賞 T. Setoguchi (2018.10.13)
21. 第7回サイエンス・インカレ 文部科学大臣表彰 H. Sakamoto, C. Ozaki, T. Setoguchi (2018.03.04)
22. 高知化学会 会長賞 H. Sakamoto (2017.12.22)
23. ナノテク研シンポジウム2017 優秀ポスター賞 H. Sakamoto(2017.11.05)

これまでの卒業生

- 2017年度: 学士 5名(大学院進学:4、就職:1)
2018年度: 学士 5名(大学院進学:4、就職:1) *早期卒業:1名
2019年度: 学士 3名(大学院進学:2、就職:1)、修士 4名(博士課程進学:1、就職:3)
2020年度: 学士 5名(大学院進学:3、就職:2)、修士 5名(博士課程進学:1、就職:4)
2021年度: 学士 5名(大学院進学:5) *早期卒業:1名、修士 2名(就職:2)
2022年度: 学士 3名(大学院進学:3)、修士 2名(就職:2)、博士 1名(就職:1)

卒業生の就職先

大学院卒(修士・博士課程修了)

アイカ工業(東証プライム)、石原ケミカル(東証プライム)、エア・ウォーター(東証プライム)、
小林クリエイト(非上場)、テイカ(東証プライム)、日華化学(東証プライム)、バンドー化学(東証プライム)、
DOWAホールディングス(東証プライム)、TDK(東証プライム)、YKK(非上場)

学士卒

エリエールプロダクト(非上場)、カワソーテクセル(非上場)、鴻池組(非上場)、NISSHA(東証プライム)、
Rセキュリティ(非上場)



高知工科大学
KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

高知工科大学 理工学群 機能性ナノマテリアル研究室
教授 大谷 政孝
〒782-8501 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185
E-mail: ohtani.masataka@kochi-tech.ac.jp
Web: <http://www.scs.kochi-tech.ac.jp/ohtani/>

