

大気中の CO₂ を主原料とする多孔性材料の水系合成手法の開拓

京都大学理学研究科化学専攻

門田 健太郎

1. はじめに

大気中の二酸化炭素 (CO₂) を資源として有効利用する技術の開発が求められている。特に、空気中に微量 (約 0.04%) 存在する CO₂ を主原料とし、常温・常圧という温和な条件下で機能性材料へと変換する技術は、持続可能な社会の実現に大きく貢献する。近年、ナノサイズの均一な細孔を有する多孔性錯体 (Metal-Organic Frameworks, MOFs) は、ガスの分離・回収、エネルギー貯蔵などの分野で高い応用可能性が示されており、国内外で実用化が進められている。¹⁾ しかしながら、既存の MOF の多くが、化石燃料由来の有機原料を用い、有機溶媒中で高温加熱を要するなど、環境負荷の大きい条件下で合成されている。一方、CO₂ は再生可能な炭素源であるにもかかわらず、化学的反応性が乏しいため、材料合成への利用には通常、高エネルギー条件や貴金属触媒が必要とされている。²⁾ これに対して自然界では、CO₂ が水中で常温でも金属と反応し、金属炭酸塩として鉱物化する例が知られており、この反応は低濃度 CO₂ の固定化という観点からも興味深い。³⁾ にもかかわらず、金属炭酸塩は通常、密な結晶構造を形成するため、MOF のような空隙構造を持たせることは困難とされてきた。

本研究では、この課題に対し、金属-炭酸塩構造に有機配位子を導入することで、空隙構造を有する新たな多孔性錯体 (以下、CO₂-MOF) を構築することを目的とした。このアプローチにより、金属炭酸結合に起因する高い熱的安定性と、有機分子による構造多様性を両立させた、新規な多孔性材料の創出が期待される。CO₂-MOF の合成が確立できれば、空気中の CO₂ をクリーンな条件下で高付加価値な材料へと変換する、新たな CO₂ 資源化技術の確立につながると考える。

2. CO₂-MOF の単結晶合成

種々の金属イオンと炭酸イオンを構造中に導入するため、中性配位子であるピリジル系配位子を塩基性水溶液中に共存させ、大気中の 400 ppm の CO₂ と反応させることで、CO₂-MOF の合成を試みた。Ca²⁺や Mg²⁺などの金属イオンを用いて得られた粉末を粉末 X 線回折測定 (PXRD) により評価した結果、ピリジル系配位子は導入されず、結晶性の金属炭酸塩の形成が確認された。これは、金属イオン (酸) と配位子 (塩基) の結合形成の傾向を示す HSAB (Hard and Soft Acids and Bases) 則に基づき、硬い酸である Ca²⁺や Mg²⁺が、同じく硬い塩基である炭酸イオンとの結合を優先し、柔らかい塩基であるピリジル系配位子との結合が阻害されたためと考えられる。そこで、HSAB 則において中程度から柔らかい酸に分類される Zn²⁺や Cu²⁺を用いて合成

を検討したところ、 Cu^{2+} においてピリジル系配位子を含む結晶性化合物の合成に成功した。架橋性ピリジル系配位子である 1,3-di(4-pyridyl)propane (dpp) を用いた系では、青色の針状結晶 (**Cu-dpp**) が得られ、単結晶 X 線回折測定 (SC-XRD) によりその結晶構造を明らかにした (図 1)。得られた構造は、 Cu^{2+} と炭酸イオンが形成する一次元ラダー構造を dpp が架橋することにより三次元構造を構築している。ラダー構造内の炭酸イオンは多様な配位様式をとっており、単一の配位構造を示す通常の金属炭酸塩とは異なる配位状態にあることが分かった。dpp 分子は直線状構造と折れ曲がった構造の両方をとっており、柔軟なアルキル鎖に由来するこの構造的多様性が炭酸イオンの多様な配位環境を誘起したと考えられる。本反応系では、大気中の CO_2 の回収、炭酸イオンへの分子変換、 CO_2 -MOF への結晶化という 3 つの反応過程が、数時間以内にワンポットで進行した。一方、対照実験として dpp を添加せずに反応を行った場合には、数日を要して塩基性炭酸銅の沈殿が得られた。この結果は、配位子の存在によって配位結合形成が促進され、それに伴って CO_2 の回収・固定化が加速されたことを示唆している。

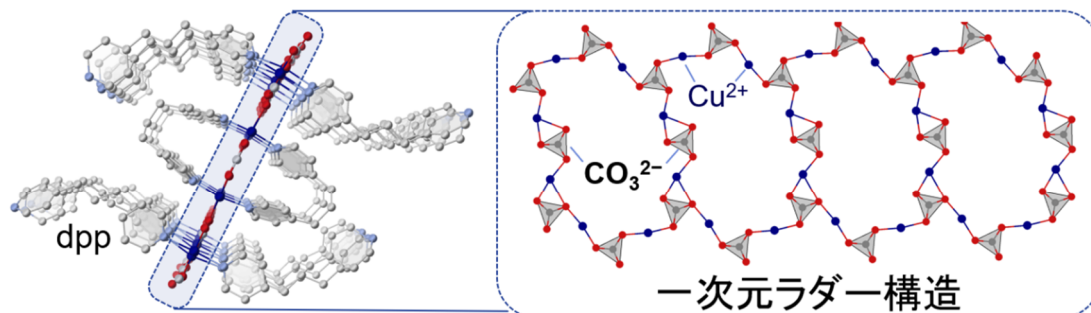


図1. **Cu-dpp**の結晶構造。

3. CO_2 -MOF のバルク粉末合成

上述の **Cu-dpp** のバルク粉末合成について検討を行った。単結晶試料の合成条件では、良質な単結晶を得るために反応溶液を静置していたが、バルク粉末の合成においては反応溶液を攪拌し、大気との接触効率を高めることで、均一な青色粉末を得ることができた。得られた生成物の結晶性を評価するため、PXRD 測定を実施した。単結晶 X 線回折測定から得られたシミュレーションパターンと、実測された PXRD パターンは良好な一致を示し、バルク粉末においても単結晶と同様の結晶構造が形成していることを確認した (図 2)。さらに、炭酸銅や水酸化銅といった副生成物相は検出されず、目的とする **Cu-dpp** 相が高い純度で得られていることを確認した。

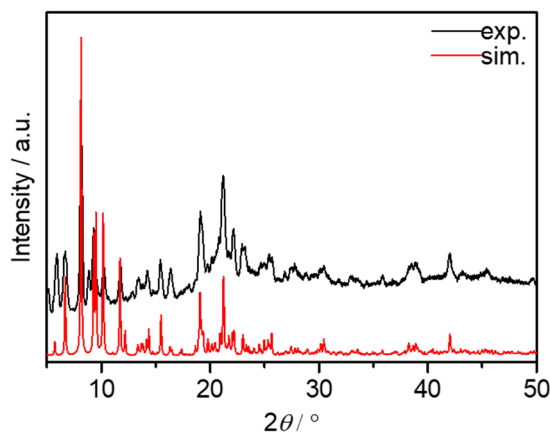


図2. **Cu-dpp**のPXRDパターン。

4. CO₂-MOF の熱安定性評価

Cu-dpp のバルク粉末を用いて、熱重量分析 (TGA) により N₂ フロー雰囲気下で熱安定性を評価した (図 3)。**Cu-dpp** は、合成時にゲスト分子として取り込まれた約 4 wt% の水分子を 100 °C までに放出した。続いて 150 °C 付近から 2 段階の熱分解が進行し、250 °C までに約 25 wt% の重量減少を示した。この水分子放出以降の熱分解は、炭酸イオンの分解に伴う CO₂ の放出や、dpp の揮発によるものであると考えられる。

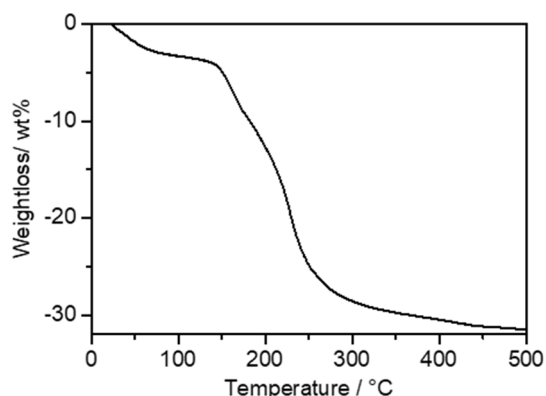


図3. **Cu-dpp** の TGA プロファイル。

そこで詳細な熱的反応を追跡するために、TGA 装置の下流に非分散赤外線吸収法 (NDIR) による CO₂ センサーを設置し、**Cu-dpp** の熱分解に伴う CO₂ 放出挙動を定量的に評価した (図 4)。比較対象として炭酸銅についても同様の測定を行ったところ、炭酸銅は 300 °C 付近で単一の CO₂ 放出ピークを示したのに対し、**Cu-dpp** は 120 ~ 220 °C の範囲に複数の CO₂ 放出ピークが観測された。この結果は **Cu-dpp** が構造中に複数の配位様式をとる炭酸イオンを含んでいることに起因すると考えられる。また、**Cu-dpp** において炭酸イオンがより低温から CO₂ へと変換される要因としては、炭酸銅と比較して熱的に不安定な一次元ラダー構造の形成や、窒素供与性配位子である dpp の電子供与効果により Cu²⁺ と炭酸イオン間の配位結合が弱まり、脱離しやすくなっていることなどが挙げられる。

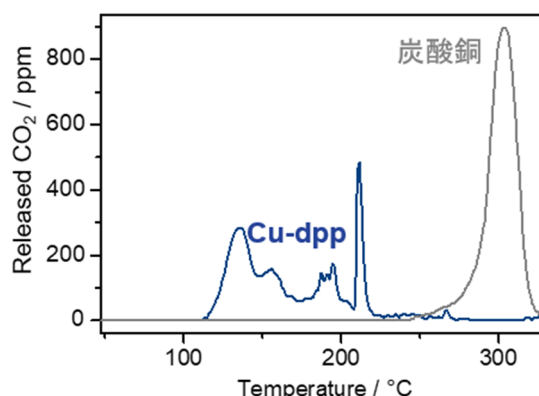


図4. **Cu-dpp** と炭酸銅の CO₂ 放出プロファイル。

5. CO₂-MOF の多孔性評価

TGA 測定の結果に基づき、水分子の放出が完了する 100 °C で **Cu-dpp** を真空加熱乾燥することで活性化を行い、77 K において N₂ ガス吸着測定を実施したが、N₂ の吸着は確認されなかった。加熱・真空処理後も **Cu-dpp** の結晶構造が保持されているかを確認するため、温度可変 PXRD 測定を行った (図 5)。N₂ フロー雰囲気下で **Cu-dpp** の粉末を室温から 160 °C まで加熱しながら PXRD を測定した結果、加熱に伴ってピーク強度の低下および線幅の増大が観察され、結晶性の低下が示唆されたものの、100 °C 付近では明瞭なピークが維持されており、結晶構造が保持されていることが確認された。**Cu-dpp** が N₂ 吸着を示さなかった要因として、細孔サイズが小さ

く N₂ 分子 (kinetic diameter: 3.64 Å) がアクセスできなかった可能性が考えられる。今後は、より分子サイズの小さい CO₂ (3.30 Å)などをプローブ分子としたガス吸着測定を実施する予定である。

また、今回用いた dpp 配位子はアルキル鎖を有しており構造柔軟性が高く、細孔サイズの規定が難しい。そこで今後は、より剛直な構造を持つ配位子として 1,2-di(4-pyridyl)ethylene (dpe) などの二重結合を有する分子を用いた CO₂-MOF の合成も検討していく。現時点で、大気中の CO₂ を原料とした dpe からなる結晶性固体の合成には成功しており、今後は詳細な構造解析およびガス吸着測定による多孔性評価を進めていく予定である。

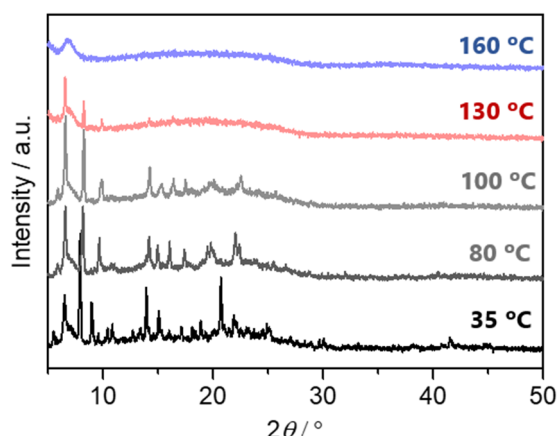


図5. Cu-dppの温度可変PXRDパターン。

6. まとめ

本研究では、大気中の低濃度 CO₂ を原料とし、常温・常圧下で三次元構造を有する多孔性錯体 (MOF) の合成を検討した。HSAB 則に基づく金属イオンの選定により、CO₂ 由来の炭酸イオンとピリジル系配位子の両方を MOF 構造中に導入することが可能となった。単結晶 X 線構造解析の結果、MOF の結晶構造を明らかにするとともに、架橋性配位子の構造柔軟性に起因して炭酸イオンが多様な配位構造をとることが確認され、それが CO₂ 放出挙動を含む熱的反応性にも影響を与えていることが示唆された。ゲスト分子の除去後においても、MOF は結晶構造を保持していたが、有意な多孔性は確認されなかった。今後は、本研究により得られた大気中の低濃度 CO₂ を MOF 構造中に取り込むための合成条件や金属イオン・配位子の選定指針といった知見を基に、配位子の分子設計を工夫し、構造の剛直性や細孔制御を通じて多孔性の向上を図る予定である。

謝辞

本研究の遂行にあたり、公益財団法人天野工業技術研究所より多大なるご支援を賜りました。ここに深く感謝の意を表します。

参考文献

- (1) Horike, S.; Kitagawa, S. The development of molecule-based porous material families and their future prospects. *Nat. Mater.* **2022**, *21* (9), 983-985.
- (2) Cheng, X.; Wu, M.; Li, J.; Wang, W.; Mitsuzaki, N.; Chen, Z. Conversion of carbon dioxide into solid carbon materials – a mini review. *Catal. Sci. Technol.* **2023**, *13* (13), 3891-3900.

- (3) Jones, A. P.; Genge, M.; Carmody, L. Carbonate Melts and Carbonatites. *Rev. Mineral. Geochem.* **2013**, 75 (1), 289-322.