

Direct Air Capture 実現に向けた革新的な CO₂ 吸着剤の開発

東北大学 多元物質科学研究所

勢井 宏居

1. はじめに

産業革命以降、大気中の CO₂ 濃度の増加に伴い、地球温暖化が問題となっている。2015 年にはパリ協定が採択され、産業革命以前と比較して平均温度上昇を 2°C より低く抑え、さらに 1.5°C に抑える努力をするという長期目標がたてられた。その目標実現のために、見かけ上の CO₂ の排出量が 0 になるカーボンニュートラルの実現が目指され、大気中の CO₂ を対象とした CO₂ 回収技術である Direct Air Capture (DAC) 技術の社会実装が急務となっている。アミンは、CO₂ と化学的に反応し、大気中の低濃度 (400 ppm) の CO₂ を回収できるため、DAC 用の吸着材として、アミンを多孔質材料に担持した固体吸着剤の研究開発が進んでいる¹⁾。

CO₂ と化学的に反応するアミンは、大気中の水分の有無によって、CO₂ との反応機構が変化する。乾燥条件では、図 1 示すように、アミノ基と CO₂ は 2:1 で反応するが、加湿条件では、アミノ基と CO₂ は 1:1 で反応するため、乾燥条件に比べて理論的に CO₂ の回収量が向上する²⁾。固体吸着剤においても同様に、加湿条件で CO₂ の吸着量の増加が期待できる。固体吸着剤における性能向上のためには、大気中の水分を、アミンが存在している空孔内に効率的に取り込む必要があり、多孔質材料の親水性を高めることが望まれている。

多孔質材料として、有機分子と金属からなる Metal-Organic Frameworks (MOFs) は、有機分子の設計により空孔の親水性の制御が可能である。MOFs の中でも Zeolitic Imidazolate Framework (ZIFs) は、イミダゾール誘導体と金属からなり、塩基性の条件でも構造が安定であるため、固体吸着剤の多孔質材料として注目されている。しかし、ZIFs の多くは、飽和蒸気圧に近い圧力においても水をほとんど吸着せず³⁾、非常に強い疎水性を示し、空孔中への水分子の取り込み量の低減につながっている。

ZIFs の親水化に向けて、これまでに、アルデヒド基、ニトロ基やアミノ基などの極性置換基の ZIFs への導入が試みられてきた⁴⁾。しかし、同置換基の導入は、イミダゾール配位子の pK_a の低下とともに金属イオンとイミダゾールの結合を弱め、耐水性を低下させることに繋がり⁵⁾、親水性と耐水性を兼ね備えた ZIFs は少なく、低圧領域 (0 < P/P₀ < 0.1) から水蒸気を吸着できる高親水性の ZIFs は未達成だった。

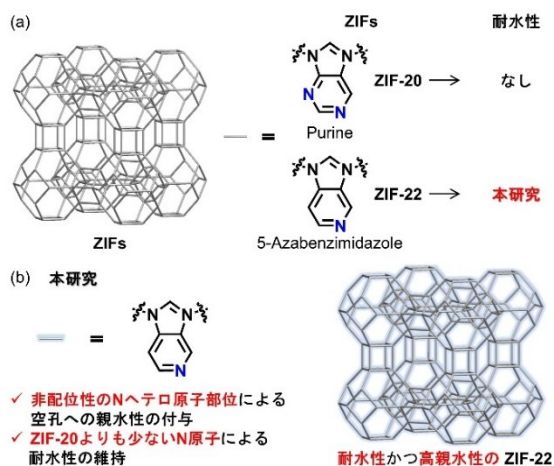
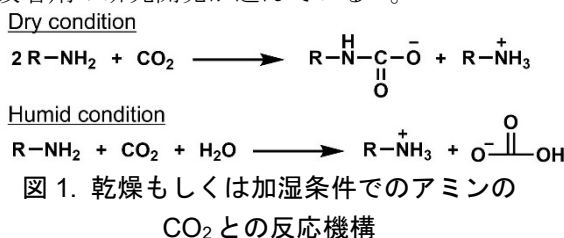


図 2. (a) ZIF-20 および ZIF-22 の構造 (b)

本研究の概要図

本研究では、空孔容積を変えずに親水性を向上させる非配位性の N ヘテロ原子部位（例：プリンジンの N 原子等）を有機配位子中にもつが、その数だけ異なる **ZIF-20** および **ZIF-22** に注目した（図 2a）。非配位性の N ヘテロ原子においても、有機配位子中のその数の増加は、親水性を高める一方で、その pK_a を低下させ、耐水性を低下させる。そのため、**ZIFs** において、親水性和耐水性を両立できる最適な非配位性の N 原子の数の解明を目指した（図 2b）。さらに、親水性和耐水性を兼ね備えた **ZIFs** に対してアミン官能基化を行い、 CO_2 吸着能を高めることも狙った。

2. ZIF-20 および ZIF-22 の合成および特性評価

ZIF-20 と **ZIF-22** は、それぞれソルボサーマル合成で作製した。詳細には、**ZIF-20** の場合は、硝酸亜鉛六水和物とプリンを溶解させたジメチルホルムアミド (**DMF**) 溶液を 65°C で 3 日間加熱することで合成した。**ZIF-22** の場合は、硝酸亜鉛六水和物と 5-アザベンゾイミダゾールを懸濁した **DMF** 溶液を 150°C で 3 日間加熱することで合成した。合成した **ZIF-20** および **ZIF-22** の構造は、粉末 X 線回折測定 (**PXRD**) により評価した。図 3a, 3b に示すように、それぞれの **PXRD** パターンは結晶構造から決定されたシミュレーションのピークと一致し、これらの **ZIFs** の合成に成功した。合成した **ZIF-22** を 298 K の超純水中に 7 日間浸漬し、耐水性を調べた。図 3a に示すように、水に浸漬後の **ZIF-22** の **PXRD** パターンは、合成後のパターンと一致し、**ZIF-22** の高い耐水性を示した。

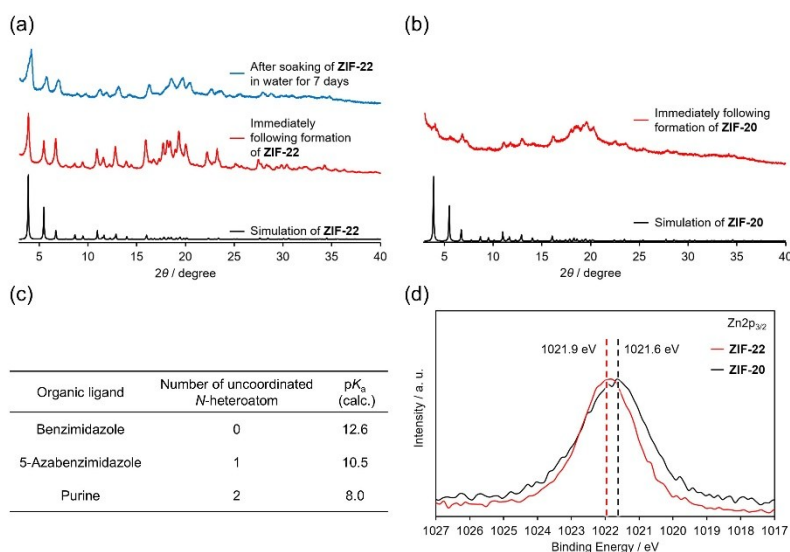


図 3. (a) ZIF-22 の PXRD パターン (b) ZIF-20 の PXRD パターン (c) DFT 計算による各有機配位子の pK_a (d) ZIF-20 と ZIF-22 の Zn (Zn 2p_{3/2}) における XPS スペクトル

以前の研究において、有機配位子としてプリンを用いた **ZIF-20** は、**ZIF-22** と異なり、水への浸漬により構造が変化し、耐水性が低いことが報告されている⁶⁾。**ZIF-20** と **ZIF-22** は同じ構造を持つため、これらの耐水性の違いは、Zn イオンと有機配位子間の配位結合の強さに起因すると考えられた。有機配位子の pK_a が低いほど、その共役塩基の塩基性が低下し、金属イオンと有機配位子との配位結合が弱くなる傾向がある。そこで、密度汎関数理論 (**DFT**) 計算により、**ZIF-20** と **ZIF-22** のそれぞれの有機配位子であるプリンと 5-アザベンゾイミダゾール、および、非配位性の N ヘテロ原子を持たないベンゾイミダゾールの pK_a を決定した。図 3c に示すよう

に、 pK_a の値はN原子の増加に伴い減少し、プリンの pK_a 値 ($pK_a(\text{calc.}) = 8.0$) は5-アザベンズイミダゾールの値 ($pK_a(\text{calc.}) = 10.5$) よりも低かった。また、電気陰性度の高い有機配位子の共役塩基は高い塩基性と電子密度を示し、強い配位結合の形成につながる。X線光電子分光測定(XPS)では、電気陰性度の高い原子との化学結合の形成により、内殻電子の結合エネルギーが高い値にシフトするため、**ZIF-20**と**ZIF-22**について測定した。図3dに示すように、配位結合に関与するZn (Zn 2p_{3/2})のXPSスペクトルでは、**ZIF-22**の結合エネルギー (1021.9 eV) が、**ZIF-20** (1021.6 eV) よりも高くなった。これは、**ZIF-22**の配位子である5-アザベンズイミダゾールの共役塩基の電気陰性度が、**ZIF-20**の配位子であるプリンの共役塩基よりも高く、**ZIF-22**の配位結合 (Zn-N結合)の方が**ZIF-20**よりも強いことを示した。したがって、**ZIF-20**の場合、プリン中に多数のN原子 (有機配位子あたり2つの非配位Nヘテロ原子)が存在するため pK_a が低下し、Znイオンと有機配位子間の配位結合が弱まることで、耐水性が低下する。一方で、**ZIF-22**は5-アザベンズイミダゾール中に非配位Nヘテロ原子を1つしか含まないため、配位結合は弱くなりすぎず、耐水性を示すことを明らかにした。

3. ZIF-22の親水性の評価

ZIF-22の水蒸気吸着測定を行い、その親水性を調べた。**ZIF-20**については、水の存在下で構造が崩壊するため、水蒸気吸着測定をできなかった。図4aに298 Kでの水蒸気の吸着等温線を示す。**ZIF-22**は、 $P/P_0 = 0.9$ で9.6 mmol/gの水蒸気を吸着し、さらに、 $0 P/P_0$ から吸着量が増加するII型の吸着等温線を示した。以前の研究において、極性部位をもたないイミダゾールと5-クロロベンズイミダゾールの2種類の有機配位子から成る**ZIF-76**は、**ZIF-22**と同じ構造を持つが、 $0.9 P/P_0$ で水蒸気を1.8 mmol/gしか吸着せず、かつ、飽和蒸気圧の付近 ($0.8 < P/P_0 < 0.9$)で吸着し始めるため、疎水性であることが報告されている⁷⁾。したがって、**ZIF-22**の空孔表面に露出した非配位性のNヘテロ原子部位の極性が、親水性を高めることを示した。

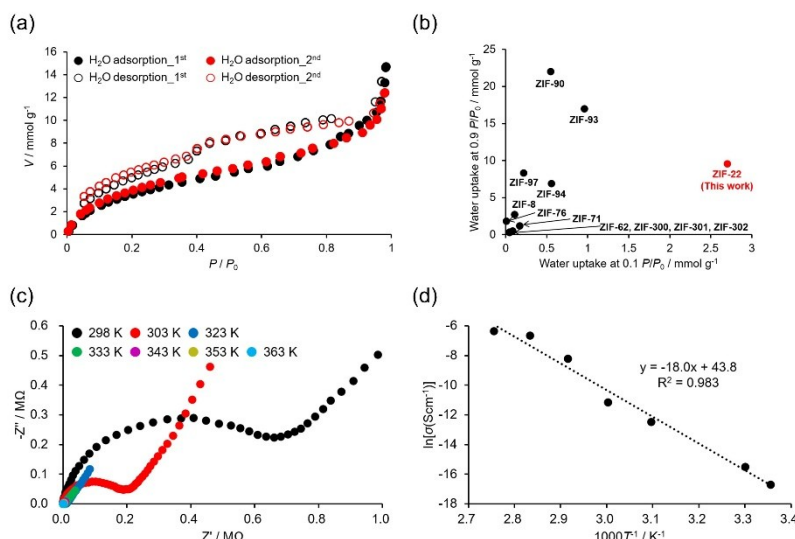


図4. (a) ZIF-22の水蒸気吸着等温線 (25°C) (b) ZIFsの水吸着におけるZIF-22の位置づけ (c) ZIF-22のインピーダンス測定 (d) ZIF-22の伝導度についてのアレニウスプロット

MOFs の親水性は、水蒸気に対する細孔充填圧力が低いほど高くなるため、水蒸気の吸着等温線が報告されている ZIFs の $0.1 P/P_0$ の水蒸気の吸着量を比較した。図 4b に示すように、 $0.1 P/P_0$ における ZIF-22 の水蒸気の吸着量 (2.7 mmol/g) は、報告されている ZIFs の中で最高値であり、ZIF-22 が ZIFs の中で最も親水性が高いことを示した。さらに、ZIF-22 の水蒸気吸着測定を連続で行った。吸着等温線は、1 回目 (図 4a, 黒丸) と 2 回目 (図 4a, 赤丸) で一致し、吸着量の低下は見られないことから、PXRD 測定だけでなく水蒸気吸着測定からも ZIF-22 の高い耐水性を示した。したがって、これらの結果は、ZIF-22 の有機リンカー中に 1 つ含まれる非配位の N ヘテロ原子が、空孔表面に極性を与える一方で、有機リンカーと亜鉛の配位結合を弱めすぎないことにより、ZIF-22 の親水性と耐水性を両立できたことを支持した。

ZIF-22 の高い親水性について、さらに実験的証拠を得るために、そのプロトン伝導性を測定した。高親水性の空孔の場合、プロトン源およびプロトン輸送の仲介となる水分子をより多く空孔内に含むことができるため、プロトン伝導することが期待できた。図 4c に示すように、ペレット化した ZIF-22 のプロトン伝導性を、電気化学インピーダンス分光法 (EIS) により測定した。図 4c に示すように、298 K かつ 95% RH の条件において、ZIF-22 のナイキストプロットは高周波領域に半円を示し、ZIF-22 のプロトン伝導度は、 $5.54 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ だった。ZIF-22 の 298 K での直流電気伝導率は、 $8.34 \times 10^{-12} \text{ Scm}^{-1}$ であり、 $5.54 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ よりも 4 桁小さいため、この伝導度はプロトンに由来する。一般に、プロトン伝導度は温度の上昇に伴い増加するため、図 4c に示すように、異なる温度 (298, 303, 323, 333, 343, 353, 363 K) での ZIF-22 のプロトン伝導度を測定した。ZIF-22 の伝導度は、温度上昇につれて 298 K で $5.54 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ から 363 K で $1.77 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ に劇的に増加した。この伝導度は、酸性基およびプロトンキャリアとなるゲスト分子を含まない ZIFs の中で最大の値だった。

また、図 4d に示すアレニウスプロットから、活性化エネルギーは 1.6 eV であり、 0.4 eV よりもはるか大きいため、ZIF-22 のプロトン伝導は、 H_3O^+ イオンが空孔を介して直接移動するビーヒクル機構であることが示された。以前の研究において、ZIF-8 の狭い窓 ($3.4 \text{ \AA}$) がプロトンの輸送を阻害し、プロトン伝導における高い活性化エネルギー (1.1 eV) の原因であることが報告されている⁸⁾。したがって、ZIF-22 のより狭い窓 ($3.0 \text{ \AA}$) が、 H_3O^+ イオンの拡散を阻害し、高い活性化エネルギーに繋がっていると考えられ、空孔内をプロトンが移動していることを支持した。以上から、プロトン伝導性の面からも、ZIF-22 の高親水性を示した。

4. ZIF-22 のアミン官能基化と CO_2 吸着能

CO_2 回収に使用される代表的なアミンであるモノエタノールアミンを ZIF-22 の表面の Zn に配位させ、アミン官能基化させることを試みた。構築後の ZIF-22 を同アミンのメタノール溶液に浸漬させ、アミン官能基化した ZIF-22_amine を合成した。図 5a に示すように、ZIF-22_amine と ZIF-22 の PXRD パターンは一致し、アミン官能基化後も ZIF-22 の多孔質構造が維持されることが示された。ZIF-22_amine の CO_2 吸着能を調べるために、 25°C での CO_2 吸着測定を行った。図 5b に、ZIF-22_amine および ZIF-22 の CO_2 の吸着等温線を示す。ZIF-22_amine (図 5b, 赤丸) の CO_2 吸着量は、ZIF-22 (図 5b, 黒丸) よりも高く、配位したアミンが CO_2 との相互作用を高め、 CO_2 吸着能を高めていることが支持された。

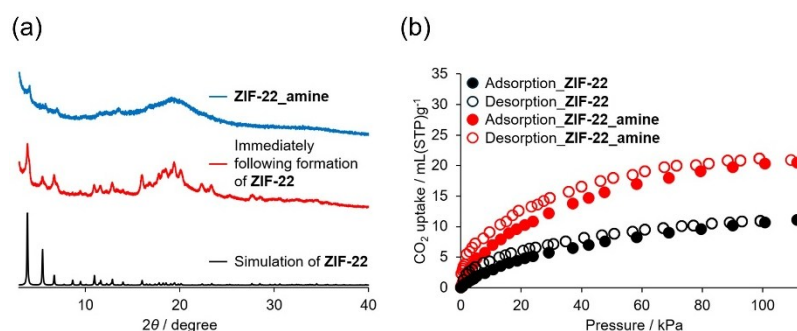


図 5. (a) ZIF-22_amine の PXRD パターン (b) ZIF-22_amine の CO₂ 吸着等温線 (25°C)

5. まとめ

DAC の固体吸着剤の高性能化に向けて、アミンを固定化する多孔質材料である **ZIFs** において、耐水性を維持した親水化を目指した。親水性を与える非配位性の N ヘテロ原子部位に着目し、その有機配位子への導入が親水性と耐水性の両方に及ぼす影響を同時に調査し、**MOFs** において高い親水性と耐水性の維持の両方を達成するための最適な N ヘテロ原子数を初めて明らかにした。有機配位子に 1 つの非配位 N ヘテロ原子を有する **ZIF-22** は、7 日間水に浸漬した後も結晶構造を維持し、高い耐水性を示した。さらに、**ZIF-22** は 298 K で 9.6 mmol/g ($P/P_0 = 0.9$) の水を吸着し、0 P/P_0 から水蒸気吸着が始まったことから、**ZIF-22** は **ZIFs** の中で最も親水性が高いことが示された。この研究成果は、学術論文として報告している⁹⁾。さらに、親水性の **ZIF-22** の表面の Zn にアミンを配位させることで、アミン官能基化させ、その CO₂ 吸着能を高めることに成功した。本研究の結果から、**ZIF-22** は **DAC** の加湿条件で利用できる、アミンの担持用の多孔質材料としての応用が期待できる。今後は、アミン官能基化させた **ZIF-22** の大気条件での CO₂ 吸着能を明らかにする予定である。

謝辞

本研究は（公益財団法人）天野工業技術研究所、2025 年研究助成を受けて実施されました。

参考文献

- 1) T. Gelles, S. Lawson, A. A. Rownaghi and F. Rezaei, "Recent advances in development of amine functionalized adsorbents for CO₂ capture", *Adsorption*, **2019**, 26, 5-50.
- 2) D. Panda, V. Kulkarni and S. K. Singh, "Evaluation of amine-based solid adsorbents for direct air capture: a critical review", *React. Chem. Eng.*, **2023**, 8, 10-40.
- 3) K. Zhang, R. P. Lively, M. E. Dose, A. J. Brown, C. Zhang, J. Chung, S. Nair, W. J. Koros and R. R. Chance, "Alcohol and water adsorption in zeolitic imidazolate frameworks", *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 3245-3247.
- 4) M. Gao, J. Wang, Z. Rong, Q. Shi and J. Dong, "A combined experimental-computational investigation on water adsorption in various ZIFs with the SOD and RHO topologies", *RSC Adv.*, **2018**, 8, 39627-39634.
- 5) S. Bhattacharyya, R. Han, W.-G. Kim, Y. Chiang, K. C. Jayachandrababu, J. T. Hungerford, M. R. Dutzer, C. Ma, K. S. Walton, D. S. Sholl and S. Nair, "Acid Gas Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks: Generalized Kinetic and Thermodynamic Characteristics", *Chem. Mater.*, **2018**, 30, 4089-4101.
- 6) B. Seoane, J. M. Zamaro, C. Téllez and J. Coronas, "Insight into the crystal synthesis, activation and application of ZIF-20", *RSC Adv.*, **2011**, 1, 917-922.

- 7) C. Byrne, M. Mazaj and N. Z. Logar, "Assessing the heat storage potential of zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) using water and ethanol as working fluids", *Mater. Chem. Phys.*, **2025**, 332, 130143.
- 8) P. Barbosa, N. C. Rosero-Navarro, F.-N. Shi and F. M. L. Figueiredo, "Protonic Conductivity of Nanocrystalline Zeolitic Imidazolate Framework 8", *Electrochim. Acta*, **2015**, 153, 19-27.
- 9) H. Sei, H. Kasai, and K. Oka, "Zeolitic imidazolate framework-22: high hydrophilicity, water resistance, and proton conduction", *Nanoscale. Adv.*, **2025**, 7, 5501-5506.