

京都大学は地球温暖化防止のためカーボンニュートラルを目指す新たな手法として、CO<sub>2</sub> を大量に貯蔵できる多孔性材料の開発に成功した。これにより、大気中の低濃度 CO<sub>2</sub> の直接利用や、大スケールでの合成のほか、工場排ガス中の CO<sub>2</sub> など資源化対象の拡大も期待される。

企業名	京都大学アイセムス（高等研究院 物質-細胞統合システム拠点：iCeMS）		
研究内容	物質・細胞統合科学という新たな学際領域を創出することを目指す		
所在地	〒606-8302 京都府京都市左京区吉田牛ノ宮町 69		
TEL	075-753-9753	URL	<a href="https://www.icems.kyoto-u.ac.jp/">https://www.icems.kyoto-u.ac.jp/</a>

### 【本技術の概要】

京都大学アイセムスの堀毛悟史准教授、京都大学工学研究科博士課程学生の門田健太郎（現・オレゴン大学 JSPS 海外特別研究員）らの研究グループは、株式会社 JEOL RESONANCE の西山裕介研究員（兼理化学研究所科技ハブ産連本部バトンゾーン研究推進プログラム 理研-JEOL 連携センター ナノ結晶解析連携ユニットユニットリーダー）、京都大学高等研究院アイセムスの Daniel Packwood 講師のグループらと共同で常温・常圧下において二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）を有用な多孔性材料へと変換する新しい手法の開発に成功した。これにより、大気中の低濃度の CO<sub>2</sub> の直接利用や大スケールでの合成も可能となると期待される。

#### <背景>

地球温暖化防止のため、CO<sub>2</sub> 排出量の削減が急務となっている。政府では 2050 年まで CO<sub>2</sub> を含む温室効果ガスの排出量と吸収量を均衡させる、カーボンニュートラルの実現を目指すことが宣言された。一方、CO<sub>2</sub> は地球上に普遍的に豊富に存在する再生可能な炭素源（資源）として捉えることもでき、CO<sub>2</sub> を有用な物質・材料への変換する方法の開発は社会的課題となっている。多くの場合、CO<sub>2</sub> を化学反応で変換させるには高温・高圧の過酷な条件や、白金などの貴金属を用いなければならない障壁があった。これは、CO<sub>2</sub> の持つ炭素（C）が最も酸化した状態であり、化学反応を引き起こすには過酷な条件が不可欠であったためである。このため、温和な条件下（常温・常圧）で CO<sub>2</sub> から、優れた特性や機能を持つ材料を開発することは困難とされていた。

### 【本研究の成果】

浄水器や空気清浄機に入っている活性炭やゼオライトとして知られている多孔性材料は、近年、エネルギー貯蔵からガス分離まで幅広い分野で活用されている。多孔性材料は、その内部にミクロな穴（細孔）を無数に持つ固体である。本研究では、その中で金属イオンと有機分子（架橋性配位子）からなるジャングルジムのような構造を持つ PCP/MOF に着目、当該材料の開発に取り組んだ。PCP/MOF は 90 年代後半に発見されて以来、90,000 以上の種類が開発され、その一部は半導体ガス貯蔵用途などへ実用化されている。しかし、PCP/MOF の合成に適した架橋性配位子を CO<sub>2</sub> から簡便に作る手法が未探索であったため、CO<sub>2</sub> を原料として用いられることはなかった。

## 【有望技術紹介 No.77】

本研究では、常圧・常温の CO<sub>2</sub> から PCP/MOF を1ステップで合成する手法開発に取り組んだ。応用性を念頭に、安価・無毒な亜鉛イオン (Zn<sup>2+</sup>) と、ピペラジンと呼ばれるアミンの組み合わせに着目し、常温で、この金属イオンとアミンを含む溶液中に常圧の CO<sub>2</sub> を吹き込むことで、80%以上の高い収率で PCP/MOF が得られることを見出した。この反応は数分で完了し、高純度の PCP/MOF が得られた。

CO<sub>2</sub> がどのように PCP/MOF に組み込まれているかを、固体核磁気共鳴分光法 (NMR) 測定 (JEOL RESONANCE、西山裕介研究者らとの共同研究) により、CO<sub>2</sub> がアミンと反応し架橋性配位子として存在していることを確認した (図 1 右)。また放射光 X 線回折測定から、PCP/MOF の結晶構造を決定したところ、CO<sub>2</sub> 由来の架橋性配位子が金属イオンを連結することで周期性を持った均一な細孔を持つ構造が観察された (図 1 左)。

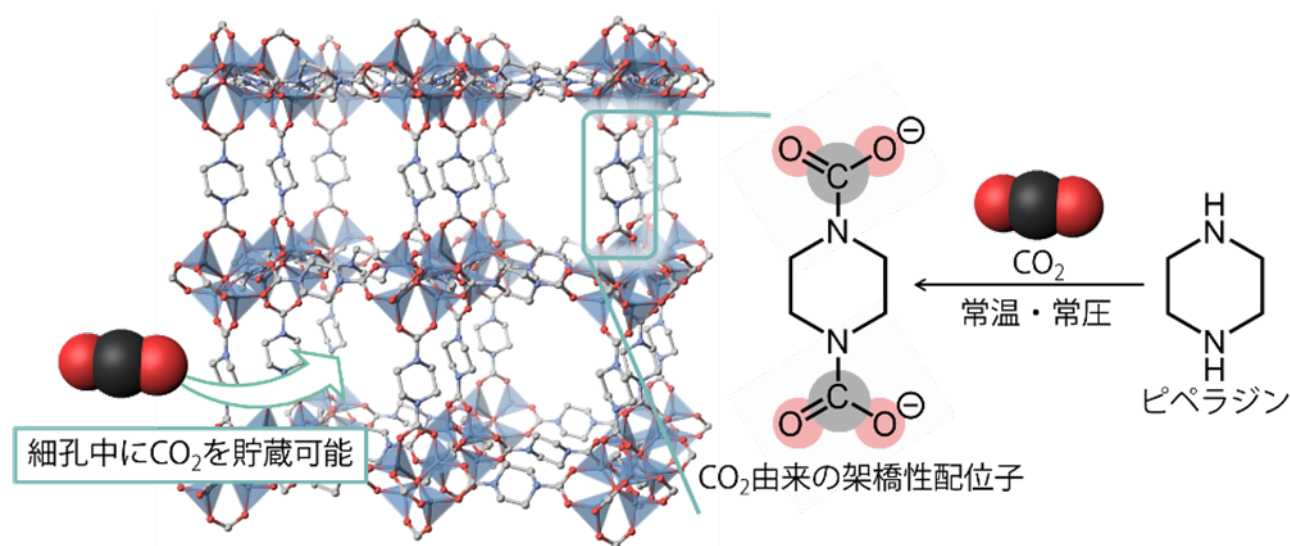


図1. (左) 常温・常圧の CO<sub>2</sub> から作られる PCP/MOF の結晶構造  
(右) ピペラジンと CO<sub>2</sub> により架橋性配位子が形成され、同時に亜鉛イオン (Zn<sup>2+</sup>) と反応し、PCP/MOF が形成された

今回開発した手法は、さまざまな条件下の CO<sub>2</sub> に適用できる。たとえば合成容器を大きくし、効率的に CO<sub>2</sub> を吹き込むことで、一度に 9L (16g) の CO<sub>2</sub> を 50g の PCP/MOF 粉末に変換することも可能である (図 2)。また、金属イオンとアミンが高選択的に CO<sub>2</sub> と反応するため、空気中に存在する低濃度 (0.04%) の CO<sub>2</sub> であっても、本手法で直接 PCP/MOF に変換することもできる。空気中の CO<sub>2</sub> を直接用いて、資源化・材料化できる手法は材料を問わず限られており、CO<sub>2</sub> の回収や分離などのプロセスを必要としない簡単で省エネルギーな手法といえる。このようにして CO<sub>2</sub> から直接合成した PCP/MOF の細孔内部に、さらに CO<sub>2</sub> を貯蔵することで、最大で重さ当たり 70% の CO<sub>2</sub> 含有量を実現した (常温・26 気圧)。

以上のように、金属イオンとアミンを組み合わせることで、温和な条件下で、高い CO<sub>2</sub> 含有量を持つ多孔性材料の開発に成功した。

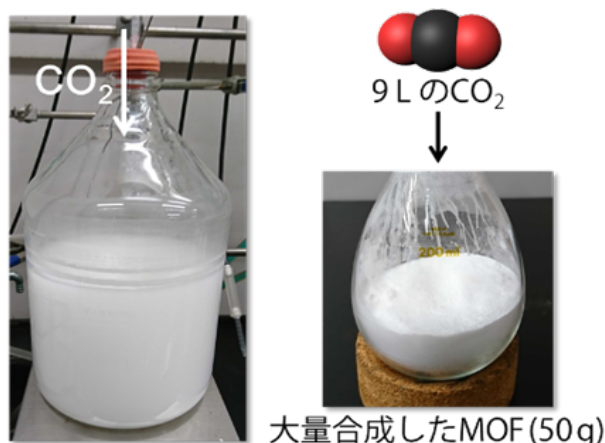


図2. (左) CO<sub>2</sub> のフローにより生成する PCP/MOF の大量合成の例。  
80%を超える収率と高い純度で生成物が得られた。  
(右) 9L の CO<sub>2</sub> から得られた PCP/MOF 粉末 (50g)

### 【今後の予定】

今回得られた成果は、天然資源が乏しい日本において普遍的に存在する空気（中に含まれる CO<sub>2</sub>）から、多孔性材料のみならず高い付加価値を持つさまざまな材料を生み出す方法の確立につながる可能性を持っている。大気中の低濃度の CO<sub>2</sub> の直接的な資源化に加えて、不純物を多く含む工場の排ガス中の CO<sub>2</sub> など、資源化の対象を拡大することも期待される。

（本研究プロジェクト）

本研究成果は、日本学術振興会（JSPS）基盤研究(B)「液体の分子運動性が導入された結晶性有機構造体の合成と動的機能」（18H02032）、特別研究員奨励費「水素化物アニオン含有錯体骨格を用いた水素貯蔵材の創成」（18J14153）、新学術領域研究(研究領域提案型)「配位アシンメトリー：非対称配位圏設計と異方集積化が拓く新物質科学」（19H04574）の支援を受けた。

（論文タイトル&著者）

“One-Pot, Room-Temperature Conversion of CO<sub>2</sub> into Porous Metal-Organic Frameworks”

（参考訳：二酸化炭素の多孔性金属-有機構造体への常温・常圧ワンポット変換）

著者：門田健太郎、You-lee Hong、西山裕介、Easan Sivaniah、Daniel Packwood、堀毛悟史、  
Journal of the American Chemical Society | DOI: 10.1021/jacs.1c0822

（参考：カーボンリサイクル例）

カーボンリサイクルの従来例では、油田にある原油をできるだけ回収するため、水などを、圧力をかけて注入し（圧入）、岩石の小さな穴などに溜まっている原油を押し流すが、水の代わりに炭酸ガスを圧入する「EOR（原油増進回収技術）」と呼ばれる方法や、ドライアイスや溶接などに直接利用する方法などが想定されるが、使用する量には限度がある。現在では、CO<sub>2</sub> を“資源”ととらえ、素材や燃料に再利用を進めていこうとする取り組みが、世界中の研究開発機関、大学、企業などで推進されている。CO<sub>2</sub> の利用先

【有望技術紹介 No.77】

としては、①化学品、②燃料、③鉱物、④その他が想定されている（図3）。また、経済産業省は、各分野で研究開発が必要な技術的な課題を整理した「カーボンリサイクル技術ロードマップ」を、2019年6月に公表した（図4）。

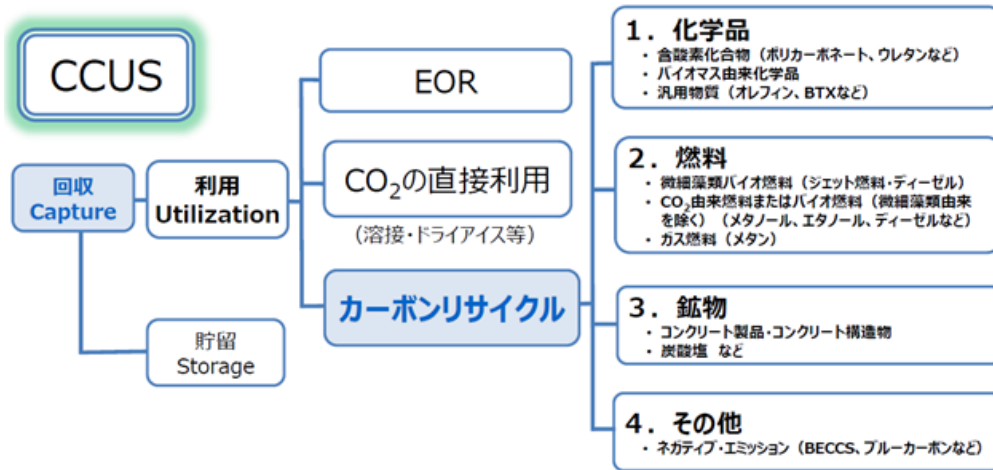


図3. カーボンリサイクル例

[https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteiky/carbon\\_recycling.html](https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyو/carbon_recycling.html)

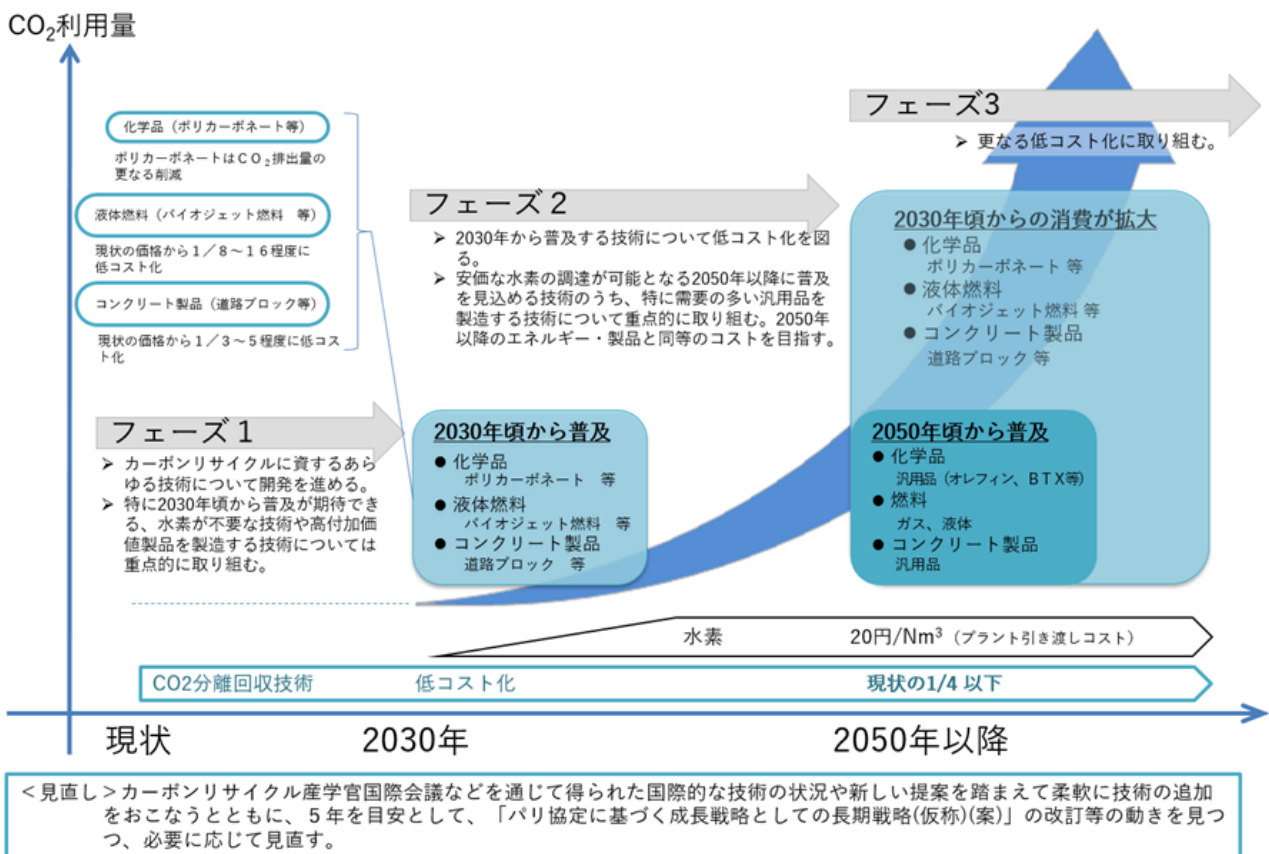


図4. カーボンリサイクルロードマップ

専門家による目利きコメント

地球温暖化の原因となる CO<sub>2</sub> を大量に貯蔵できる素材を安価につくれる材料が開発された。CO<sub>2</sub> を化学材料として利用する研究は世界中で進んでいるが、CO<sub>2</sub> と容易に反応するアミンをつなぎ役とする発明は、地球温暖化の抑制と優れた特性や機能を持つ新材料創出につながるものと期待できる。

お問い合わせ

京都大学アイセムス 物質—細胞統合システム拠点  
アイセムス コミュニケーションデザインユニット  
電話：075-753-9749