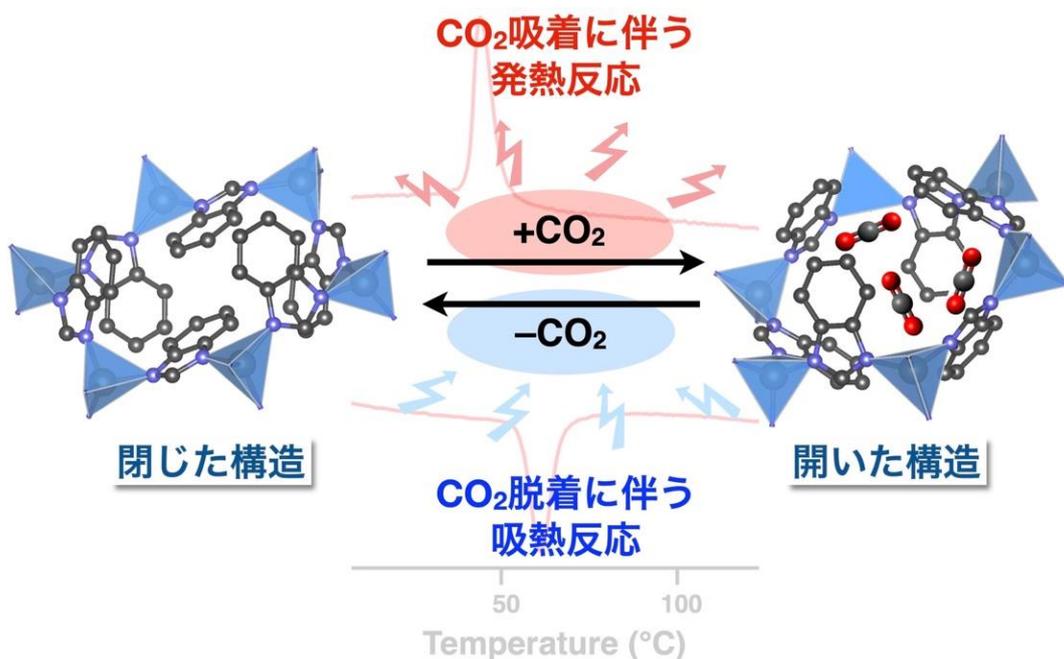


炭素循環社会の実現に向けて 多孔性材料の二酸化炭素吸着プロセスを 分析する新しい手法を開発

【概要】

大気中から二酸化炭素（CO₂）を回収・分離する技術「Direct Air Capture（DAC）（*1）」の実現には、優れた固体吸着剤の開発が望まれています。そのためには、固体材料の表面あるいは細孔にどのようにCO₂が吸着されるのか、そのメカニズムを解明することが必要不可欠です。高知工科大学の大谷 政孝教授、甘中 詩乃（大学院修士課程 化学コース2年）らは、優れた固体吸着剤の開発に向けた取り組みの一つとして、金属有機構造体（MOF）（*2）と呼ばれる固体吸着剤におけるCO₂吸着過程を、熱量変化によって追跡・分析する新たな手法を考案、実証しました。

この成果は、2024年3月18日、英国王立化学会誌 Chemical Communications に掲載され、Front Cover に採用されました。



【研究の背景】

CO₂を回収・分離し、そして化石燃料に変わる資源として再利用する新たな科学技術の開発は、持続可能な社会（炭素循環社会（*3））の実現に向けた重要課題の一つです。

特に、大気あるいは排ガス中に含まれる CO₂を吸着剤により直接回収する技術は、「Direct Air Capture (DAC)」と呼ばれ、その実現が期待されています。DAC の実現には、窒素 (N₂) や酸素 (O₂) など様々な気体成分を含む複雑な混合気体から CO₂のみを選択的に吸着することが可能な、高性能な固体吸着剤が求められています。その有力な候補の一つが、「金属有機構造体 (MOF)」と呼ばれる多孔性結晶材料です。

MOFは、金属イオンと有機分子が規則正しく交互に結合し、ジャングルジムのような三次元的な立体構造を形成しています。金属イオンと有機分子の組み合わせを変えれば、その立体構造は様々な形となり、内部にできた空間に気体分子を吸着して取り込むことが可能です。

大谷教授らは、すでに報告されている様々な MOF のうち、CO₂を選択的に吸着する「ZIF-7」(*4) という種類の MOF に着目しました。ZIF-7 では、亜鉛イオンで繋がれた有機分子（ベンズイミダゾレート：BIm）が CO₂の出入りを制限する「扉」のような役割を果たし、「ゲートオープン型 CO₂吸着」と呼ばれる特徴的な挙動を示すことが知られています。そこで、ZIF-7 の選択的な CO₂吸着機能の起源を明らかにすることをめざし、新たな分析手法の開発に取り組みました。

【研究内容と成果】

CO₂吸着過程は、気相のガス分子が固体表面に引き寄せられる「化学平衡」の一種であり、気体分子が自由に運動し拡散する自然現象「エントロピー増大」に逆らう現象です。そのため、強い吸着力によって固体材料の表面あるいは細孔に気相中のCO₂が吸着されれば、そのエントロピー減少分を打ち消すほどの「発熱」を伴います。一方、CO₂脱着過程では、逆の「吸熱」を伴う変化が見られます。

大谷教授らは、CO₂の吸脱着過程に見られる、これらの熱量変化を正確に測定できれば、材料固有の吸着特性の違いを熱力学的に比較・評価できると考えました。実際に、示差走査熱量測定装置（Differential Scanning Calorimetry : DSC）(*5) という物質の熱量変化を測定できる装置を用いて、その過程を追跡しました。

その結果、ある特定の温度領域でCO₂の吸着または脱着が始まる過程を熱量変化として正確に捉えることに成功しました。また、大気中のようにN₂ガスとCO₂ガスを混合した状態では、その混合割合（CO₂ガス濃度）に応じて吸発熱ピーク温度が変化することを示しま

した。これにより、吸着化学平衡の前後で変化するエネルギーが、材料ごとにどの程度異なるのかを実験的に見積もることが可能となりました。

【今後の展開】

この新たな分析手法は、様々なガス吸着材料にも適用可能な極めて汎用性の高い手法です。今後のさらなる検証により、選択的な CO₂ 吸着機能の解明や、さらなる高機能材料の開発の一助となることが期待されます。

【用語解説】

*1) Direct Air Capture (DAC)

大気あるいは排出ガス中から直接、CO₂ を分離・回収する技術のこと。固体吸着剤による吸着以外にも、アミン系化合物などを用いた液体吸収法などがある。

*2) 金属有機構造体

金属イオンと有機分子が交互に規則正しく結合することで形成される結晶性材料のこと。金属イオンと有機分子の組み合わせにより、特定のガスに対する高い吸着能力など、様々な特性を示すことが知られている。これまでに約 10 万種類以上が報告されている。

*3) 炭素循環社会

化石資源の消費による CO₂ の排出を抑えるだけでなく、植物の CO₂ 吸収・固定に依存せず新たな科学技術によって CO₂ を資源として再利用することで、CO₂ 排出量と吸収・再利用のバランスが保たれた資源循環型社会の実現を目指すもの。

*4) ZIF-7 (Zeolitic Imidazolate Framework-7 の略称)

金属有機構造体の一種。ZIF は Zeolitic Imidazolate Framework の頭文字をとったもの。無機固体材料の一つである「ゼオライト」と類似した骨格構造を有することが知られている。

*5) 示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry : DSC)

測定試料がある温度で示す構造変化や反応を、発熱または吸熱変化として検出する分析手法の一つ。

【研究資金】

本研究は、日本学術振興会 (JSPS) 科研費 基盤研究 (C) 22K04857, 基盤研究 (C) 19K05186 の支援を受けて行われました。

【論文情報】

タイトル : Thermodynamic analysis of gate-opening carbon dioxide adsorption behavior of metal-organic frameworks (金属有機構造体のゲートオープン型二酸化炭素吸着挙動の熱力学的解析)

著者 : Shino Kannaka, Ayumi Ohmiya, Chiho Ozaki, Masataka Ohtani

掲載誌 : Chemical Communications

公開日 : 2024 年 3 月 18 日

D O I : <https://doi.org/10.1039/D3CC05700C>

【研究に関するお問い合わせ先】

高知工科大学 理工学群 大谷 政孝

TEL. 0887-57-2419

E-mail : ohtani.masataka@kochi-tech.ac.jp

【広報に関するお問い合わせ先】

高知工科大学 広報課

TEL. 0887-53-1080

E-mail : kouhou@ml.kochi-tech.ac.jp