

1. 緒言

二酸化炭素 (CO₂) を炭素資源として再利用する技術の開発は、化学燃料に依存しない代替エネルギーを得る上で極めて重要である。特に、CO₂ の吸着・化学変換については基礎・応用の両面から盛んに研究が行われてきた^(1,2)。この反応の鍵となるのは、大気中あるいは水中にわずかにしか存在しない CO₂ を選択的に吸着し、還元反応により効率よく変換することである。しかしながら、CO₂ の吸着・変換能力を高効率で両立した決定的な触媒材料は、未だ開発されていない。本研究では、これらの能力を兼備した材料の候補として、BIF-3-Cu と呼ばれる「Cu⁺イオン」と「ホウ素に対して 4 つの 2-Methylimidazolate が結合したホウ素架橋配位子[B(2-methylimidazolate)₄]⁻」で形成される材料に注目した⁽³⁾。BIF-3-Cu の構造は、触媒活性点となりうる Cu⁺を中心とした多孔質空間を形成しており、CO₂ 吸着・触媒反応の両面で有望である。しかしながら、既報では単結晶構造から予見される大きな比表面積 (BET 法: 180 m²/g) はみられず、CO₂ 吸着や触媒反応に関しても未解明であった。そこで本研究では、BIF-3-Cu の合成法を改めて精査し、結晶の生成条件と得られた結晶の CO₂ 吸着結晶空間とガス吸着能力の関連性を明らかにすることを目的とした。

2. 実験結果

BIF 結晶の合成は、金属塩の種類、反応溶媒、反応温度、添加剤の影響など、様々な条件で系統的に検討した。得られた BIF-3-Cu 結晶について、走査型電子顕微鏡 (SEM)、単結晶 X 線回折構造解析 (SXRD)、粉末 X 線回折 (PXRD)、ガス吸脱着測定 (N₂, CO₂) を用いて評価した。

加熱反応では、2-amino-1-butanol を反応溶媒とすることで、粒径 100 μm 以上の大きな単結晶を得た。得られた結晶の SXRD 結果より、既報の BIF-3-Cu と同様の構造であった (図 1a)。一方、室温での反応では、粒径約 30 nm のナノ結晶が生成した。室温条件で得られたナノ結晶の PXRD 測定より、その回折パターンは BIF-3-Cu の単結晶構造の 1 次元シミュレーションパターンと一致し、同一の結晶構造であることがわかった。

両者の結晶にはガス吸着挙動において大きな違いが見られた。77 K における窒素 (N₂) 吸脱着測定では、加熱合成によって得られたバルク結晶は N₂ ガスをほとんど吸着せず、その比表面積は 8 m²/g であった (図 1b 赤)。一方、室温反応により得られたナノ結晶の場合では、その比表面積は 1010 m²/g であった (図 1b 青)。CO₂ 吸着測定においては、室温付近 (300K) での最大 CO₂ 吸着量は 0.5 mmol/g (バルク結晶)、0.4 mmol/g (ナノ結晶) であり、両者はほぼ同等の性能を示した。一連の結果は、BIF-3-Cu 結晶内空間のガス吸着能力 (吸着表面積・ガス選択性) は、結晶性だけでなく配位子欠損や電荷の影響などを強く受けていることを示唆している。

文献

1) Y. Chen et al., *Joule*. **2018**, *18*, 1242–1264. 2) A. S. Varela et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10758–10762. 3) J. Zhang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2542–2545.

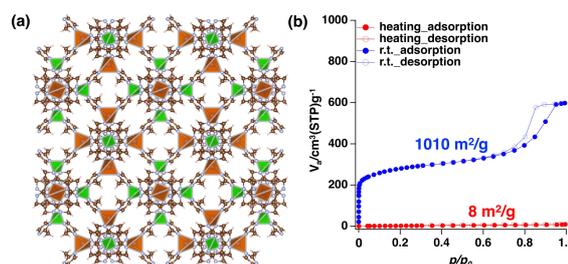


図 1. (a) 本手法で合成した BIF-3-Cu の結晶構造と (b) N₂ 吸脱着等温線