

藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2026年 5月 30日

公益財団法人藤森科学技術振興財団
理事長 藤森 行彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 京都大学大学院理学研究科

職 名 助教

氏 名 門田 健太郎



【提出書類】

(1) 研究実施概要報告書(本紙)

添付書類(A4版3枚以内): 研究状況を示す写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類: 助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合: 支払一覧表と支払部門担当者記名捺印

(1)テーマ

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

空気中の CO₂を原料とする炭酸イオン含有多孔性錯体の合成

(2)本研究の期間

(西暦) 2025年4月～2026年3月

(3)本研究の目的

本研究では、常温・常圧で大気中の低濃度 CO₂(0.04%)を主原料とする多孔性錯体(MOF)の合成を目的とする。均一なナノ細孔を持つ MOF はガス分離/回収やエネルギー貯蔵特性を示し、国内外で実用化が検討されている。一方で、大多数の MOF は化石燃料由来の原料を用いて、有機溶媒中で高温加熱によって合成される。持続的な材料合成の実現には、温和な条件で再生可能な資源を用いた MOF の合成技術の開拓が必須である。CO₂ は普遍的に存在する再生可能な炭素源であるが、反応性が乏しいため、CO₂ を用いた材料合成には高いエネルギーや貴金属触媒が必要となる。一方で、自然界では大気中 CO₂ の炭酸カルシウム(CaCO₃)への固体化が触媒を用いることなく常温・常圧下で行われている。水系・常温で進行するこの反応は材料合成の観点から魅力的であるが、MOF の合成に適用されたことはない。これは金属炭酸塩が密な構造を形成するため、多孔性構造を形成できないからである。

そこで本研究では、金属-炭酸骨格に配位サイトを持つ有機分子を導入することで空隙構造を構築し、CO₂ 由来の MOF を構築する。炭酸イオンを用いて、多孔性構造を形成するために必要な金属イオンと架橋性有機分子の設計指針と、低濃度 CO₂ を直接 MOF 合成に用いるために合成条件を明らかにする。炭酸イオン MOF の合成が確立されれば、空気中の CO₂ をクリーンな条件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思う。

(4)本研究の概要

本研究では、金属イオンの酸素/窒素親和性に着目し、大気中の CO₂ を原料とした炭酸イオン含有金属-有機構造体(炭酸 MOF)の常温・常圧合成を実現した。PXRD および FT-IR 測定により、得られた生成物が炭酸イオンを含む新規結晶相であることを明らかにした。また、熱重量分析により熱安定性を評価した結果、導入する配位子構造に応じて熱安定性が大きく変化することを見出した。さらに、放射光温度可変 X 線回折測定から、ゲスト分子の脱離に伴い結晶構造が多段階に変化することを明らかにし、その過程で非多孔性構造へと転移している可能性が示唆された。今後は単結晶構造解析による構造決定を進めるとともに、多孔性構造の形成と保持が可能な新規炭酸 MOF の開発を目指す。

(5)本研究の内容及び成果

【1. 炭酸 MOF の合成と構造評価】

低濃度 CO₂ を捕捉して炭酸イオンを生成するため、反応溶液としてアルカリ性水溶液を用いた。種々の金属イオンと架橋性配位子をアルカリ性水溶液に溶解し、大気中 25 °C で静置することで炭酸 MOF の合成を検討した。構造中ヘカウンターアニオンとして炭酸イオンを導入するために、中性配位子であるピリジル系配位子を中心に検討を行った。Ca²⁺ や Mg²⁺ などの酸素親和性の高い金属イオンを用いた場合には、金属炭酸塩の生成が優先し、ピリジル系配位子を含む炭酸 MOF は得られなかった。一方、より窒素親和性の高い Cu²⁺ を用いた場合には、炭酸イオンとピリジル系配位子の両方を含む結晶性固体が得られた(図 1)。具体的には、架橋性配位子である 4,4'-ビピリジン(bpy)、1,2-ビス(4-ピリジル)エタン(dpe)、4,4'-アゾピリジン(azpy)および非架橋性配位子である 4-フェニルピリジン(pp)を用いた際に結晶性固体が得られた。得られた生成物は、用いた配位子に応じて Cu-L (L = bpy, dpe, azpy, pp) と表記する。

生成物について粉末 X 線回折 (PXRD) 測定を行ったところ、いずれも既知の金属炭酸塩とは異なる回折パターンを示した(図 2)。さらに、ケンブリッジ結晶学データセンター(CCDC)の結晶構造データベースを調査した結果、これらに対応する結晶構造の報告例はなく、新規結晶相であることが示唆された。

また、生成物および対応する配位子のフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 測定を行ったところ、生成物では配位子由来の吸収に加え、炭酸イオンに帰属される $1,400\text{--}1,500\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収帯が観測された。以上の結果から、 Cu^{2+} 、各種ピリジル系配位子および炭酸イオンから構成される炭酸 MOF を大気中の CO_2 を原料として常温・常圧で合成した。現在、結晶構造の決定に向けて、反応基質の濃度やガスの拡散速度などの単結晶合成条件の最適化を進めている。

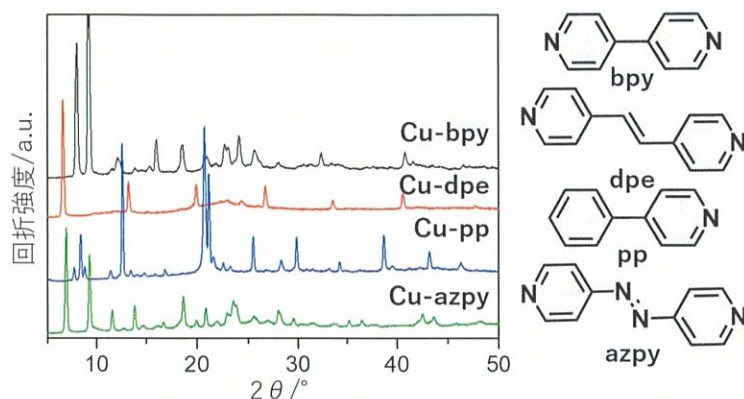


図1. 大気中の CO_2 を原料に得られた炭酸MOFのPXRDパターンと用いたピリジル系配位子の分子構造。

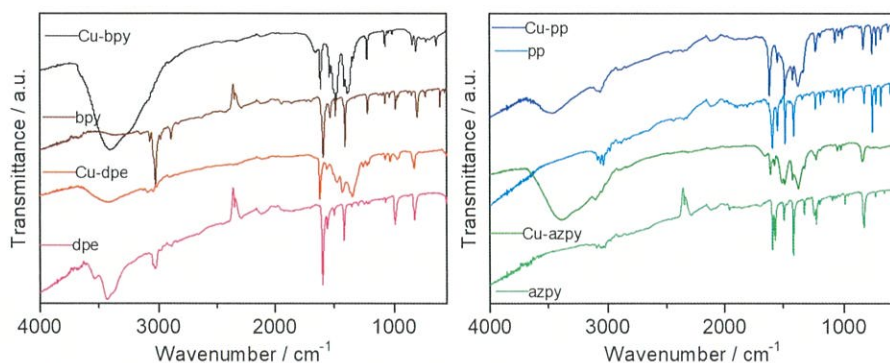


図2. 炭酸MOFと用いたピリジル系配位子のFTIRスペクトルの比較。

【2. 炭酸 MOF の熱安定性評価】

得られた炭酸 MOF の熱安定性を評価するため、熱重量分析 (TGA) を N_2 雰囲気下で実施した。Cu-bpy では、 $100\text{ }^\circ\text{C}$ までに約 $20\text{ wt}\%$ の重量減少が観測され、これは結晶構造中に含まれる H_2O などのゲスト分子の脱離に起因すると考えられる。その後、 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 付近で $50\text{ wt}\%$ 以上の大きな重量減少が確認され、配位子の揮発や骨格構造の分解に由来するものと考えられる。Cu-pp および Cu-azpy においても、まず $5\text{--}10\text{ wt}\%$ 程度のゲスト分子由来の重量減少が観測された後、 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 付近で骨格の熱分解に対応する重量減少が確認された。一方、Cu-dpe では約 $10\text{ wt}\%$ のゲスト分子の脱離が生じた後も高い熱安定性を示し、 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 付近まで顕著な骨格分解は観測されなかった。これらの結果から、炭酸 MOF の熱安定性は導入するピリジル系配位子の構造に大きく依存し、特に Cu-dpe は他の炭酸 MOF と比較して優れた熱安定性を有することが明らかとなった。

【3. 炭酸 MOF の多孔性評価】

TGA 測定の結果から最も高いゲスト分子含有率を有すると示唆された Cu-bpy について、加熱真空下で活性化した後、 77 K における N_2 吸着測定を行った。しかし、明確なガス吸着挙動は観測されなかった。この結果から、ゲスト分子の脱離に伴い空隙構造が維持されていない可能性が考えられた。そこで、構造変化を直接追跡するため、SPRing-8 BL02B2 において放射光温度可変 PXRD 測定を実施した(図 3)。測定は Cu-bpy 粉末をガラスキャピラリーに封入して行った。 $80\text{ }^\circ\text{C}$ までは顕著な構造変化は認められなかったものの、ゲスト分子の脱離が生じる $100\text{ }^\circ\text{C}$ 付近において、 $2\theta = 6$ 度付近の回折ピークの消失や 7 度付近のピーク強度の変化が観測され、結晶構造の変化が示唆された。さらに昇温すると、 $140\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$ では 7 度付

近のピークが消失し、180 °C 以上では再び同ピークが出現した。これらの結果から、Cu-bpy は熱分解に至るまでに複数段階の構造相転移を伴うことが明らかとなった。今後の Cu-bpy の単結晶 X 線構造解析により結晶構造を同定し、これらの熱的構造変化との相関を明らかにする。

【4. まとめと今後の展望】

本研究では、金属イオンの酸素／窒素親和性に着目し、Cu²⁺と各種ピリジル系配位子を用いることで、大気中の CO₂を原料とした炭酸

イオン含有金属-有機構造体(炭酸 MOF)の常温・常圧合成に成功した。PXRD 測定および FTIR 測定の結果から、得られた生成物はいずれも炭酸イオンを含む新規物質であることを明らかにした。4,4'-ビピリジン (bpy)を配位子とする Cu-bpy では、TGA 測定から比較的少量のゲスト分子を含有していることが示された一方で、77 K における N₂ 吸着測定では明確なガス吸着挙動は確認されなかった。そこで、放射光温度可変 PXRD 測定を実施したところ、ゲスト分子の脱離に伴い結晶構造が多段階に変化することが明らかとなった。今後は、炭酸 MOF の単結晶 X 線構造解析による詳細な構造決定を行うとともに、加熱に伴う構造変化の機構解明を進める。さらに、より長い分子長を有し、多孔性構造の形成および保持が期待されるピリジル系配位子を用いた新規炭酸 MOF の合成を検討する予定である。

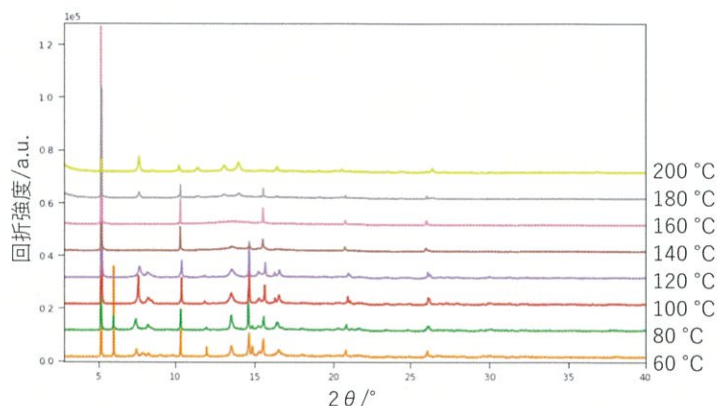


図3. Cu-bpyの温度可変PXRDパターン。

(6) 本研究の考察

これまで我々は、アミンと CO₂の反応によって生成するカルバメートを用いた CO₂由来 MOF の開発を進めてきた。しかし、カルバメートは水中で不安定であり、水系での合成や利用に課題があった。本研究では、水中で安定な炭酸イオンを構成要素として利用することで、水溶液中かつ大気中 CO₂を原料とした炭酸 MOF の合成を実現した。本手法は、有機溶媒や高圧 CO₂を必要とせず、常温・常圧条件で進行することから、環境負荷の小さい材料合成プロセスとしての発展が期待される。また本研究で得られた知見は、低濃度 CO₂を利用した MOF の合成のみならず、CO₂循環材料の開発につながるものと期待される。

(7) 共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

京都大学大学院理学研究科・教授・堀毛 悟史

(8) 本研究の成果の公表先

1. Control of Carbonation and Decarbonation Reactivity in Coordination Polymers
Sae Matsui, Kentaro Kadota, Satoshi Horike, 錯体化学会第 75 回討論 2025 年 9 月 15 日

2. CO₂をトリガーとする金属-有機構造体の多孔性/非多孔性の相互変換
田村 一平、門田 健太郎、堀毛 悟史、日本化学会 第 106 春季年会 2026 年 3 月 17 日

[注]この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。