



# 多孔質構造体の最近の研究動向

加藤 南 Minami KATO

気候変動対策は急務であり、世界的に脱炭素化に向けた取り組みが加速している。CO<sub>2</sub>の排出量をゼロにすることが難しい産業もあるため、大気中へのCO<sub>2</sub>排出抑制のために分離・回収・貯蔵技術の普及は必要不可欠である。有機金属構造体 (MOF) や共有結合性有機構造 (COF) は構成する有機分子や金属を選択することにより細孔空間を設計できるという特徴があり、環境やエネルギーの分野での活用が期待されている。本稿では脱炭素化を背景として注目されている、MOF および COF の最近の研究動向について紹介する。

## はじめに

脱炭素化社会の実現が国際的な課題となる中、日本政府は2020年10月に、2050年までに温室効果ガスの排出を全体としてゼロにする、カーボンニュートラルを目指すとして宣言している。カーボンニュートラルの達成のためには、温室効果ガスの排出量の削減が必要である。CO<sub>2</sub>の排出量をゼロにするのは難しい産業もあり、大気中へのCO<sub>2</sub>排出抑制のためのCO<sub>2</sub>の分離・回収・貯蔵そして有効利用の技術の普及が必要不可欠である。

MOF (Metal Organic Framework) や COF (Covalent Organic Framework) と呼ばれる多孔性材料は、従来の多孔性材料 (活性炭、ゼオライトなど) よりも細孔表面積が大きく、細孔サイズの揃った材料を合成できることから、近年急速に研究が発展しており、環境やエネルギーの分野への応用が期待されている (図1)。本稿では、MOFを用いたCO<sub>2</sub>分離回収技術、有用な材料への変換を中心に、多孔質構造体の最近の研究動向について紹介する。

かとう・みなみ

国立研究開発法人産業技術総合研究所 主任研究員

〔経歴〕2015年日本学術振興会特別研究員 (DC2)。16年愛媛大学大学院理工学研究科博士後期課程修了。博士 (工学)。同年4月から現職。〔専門〕構造有機化学。〔趣味〕漫画・アニメ鑑賞、パン屋巡り。

E-mail: katou.minami@aist.go.jp

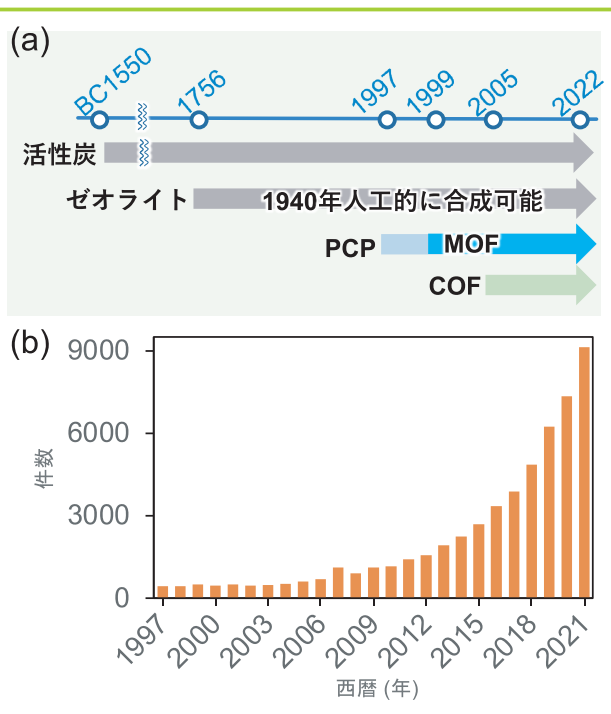


図1 (a) 多孔性材料の歴史, (b) 「COF or MOF or PCP」をキーワードに、ISI Web of Knowledge (トムソンコーポレーション株式会社) で調べた論文件数

## MOF

MOFはnode (金属イオンまたはクラスター) と linker (有機配位子) の配位結合を組み合わせることで、細孔を持つ結晶性の高分子構造を構成している。代表的な構造としてMOF-5を図2に示す。1997年に北川らによりPCP (Porous Coordination Polymer) として報告され<sup>1)</sup>、1999年にMOFと呼ばれるようになり、CO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>ガスなどの吸着・分離能を持つ多孔性材料として、

現在研究が加速している。

例えば2020年に、linkerとしてテトラアミンを $Mg^{2+}$ に配位させたMOF ( $Mg_2(dobpdc)$ (tetraamine))が新たな $CO_2$ 固体吸着材として報告された<sup>2)</sup>。天然ガス火力発電所の排出ガスは高濃度の水と酸素を含み、 $CO_2$ 分圧が石炭燃焼の1/3という低さから、分離・回収が難しいとされていたが、 $Mg_2(dobpdc)$ (tetraamine)のtetraamineとしてスペルミンを用いたものは選択性も高く、天然ガス複合サイクル煙道排出物から十分な低圧下で、およそ2 mmol/gの吸着容量を達成し90%の $CO_2$ を回収したと報告されている。

さらに2021年、常温・常圧下において $CO_2$ をMOFへと変換する手法が報告された<sup>3)</sup>。それまで $CO_2$ を新たな材料に変換する際には、高温・高圧という厳しい条件や、貴金属触媒の使用を必要としていた。しかし、ピペラジンと酢酸亜鉛二水和物を含む溶液中に $CO_2$ を流し込み、25℃、12時間反応させることにより、80%の収率で $[Zn_4O(piperazine\ dicarbamate)_3]$ を得ることに成功している。 $CO_2$ を400 ppm含む(大気と同程度)乾燥空気を用いた場合、収率は61%と低下するものの、大気中の $CO_2$ 濃度と同様な条件下で合成可能であると報告されている。さらに合成したMOFは $CO_2$ を吸着することも確認されている。

## COF

COFは軽元素の共有結合からなる、2次元または3次元構造の多孔性構造体であり、2005年にYaghiらにより初めて報告された<sup>4)</sup>。有機分子間の共有結合は、金属-配位子の配位結合よりも一般的に強いいため、COFはMOFと比べて熱的・化学的に高い安定性を示しやすいとされる。ヒドラジン水和物と1,3,5-トリホルミルフロログリスノールからなるazine-linked COF、COF-JLU2は1 bar、0℃で最大217 mg/gの $CO_2$ 吸着容量を達成し、 $CO_2/N_2$ 吸着量比も77と優れた $CO_2$ 選択性を示す<sup>5)</sup>。

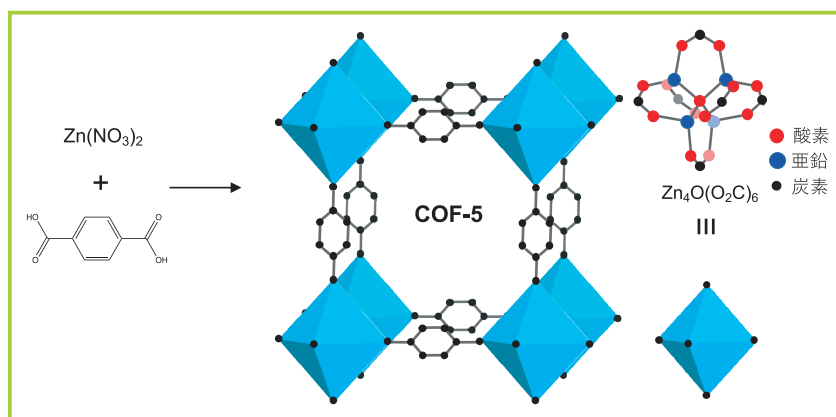


図2 MOF-5の構造

## おわりに

PCP/MOFが報告されてから24年が経ち、様々な分野への応用が検討され、中には実用化にまで至っているものもある(TruPick™, ION-X™など)。また、有機分子のみで構成されるCOFに関してはいまだ実用化に至っていないものの、ここ数年で報告例が急激に増えており、全固体電池の固体電解質として優れた性能を示す<sup>6~8)</sup>ことも報告されている。PCP/MOFそしてCOFの自由度の高い分子(構造)設計は、新たな特徴を発現し、世界規模で解決していかなければならない環境・エネルギー問題を解決する鍵となると期待する。

- 1) M. Kondo, T. Yoshitomi, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, K. Seki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, 36, 1725.
- 2) E. J. Kim, R. L. Siegelman, H. Z. H. Jiang, A. C. Forse, J.-H. Lee, J. D. Martell, P. J. Milner, J. M. Falkowski, J. B. Neaton, J. A. Reimer, S. C. Weston, J. R. Long, *Science* **2020**, 369, 392.
- 3) K. Kadota, Y. L. Hong, Y. Nishiyama, E. Sivaniah, D. Packwood, S. Horike, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 16750.
- 4) A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, 310, 1166.
- 5) Z. Li, Y. Zhi, X. Feng, X. Ding, Y. Zou, X. Liu, Y. Mu, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 12079.
- 6) D. A. Vazquez-Molina, G. S. Mohammad-Pour, C. Lee, M. W. Logan, X. Duan, J. K. Harper, F. J. Uribe-Romo, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 9767.
- 7) Y. Hu, N. Dunlap, S. Wan, S. Lu, S. Huang, I. Sellinger, M. Ortiz, Y. Jin, S.-H. Lee, W. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 7518.
- 8) X. Li, Q. Hou, W. Huang, H. S. Xu, X. W. Wang, W. Yu, R. L. Li, K. Zhang, L. Wang, Z. X. Chen, K. Y. Xie, K. P. Loh, *ACS Energy Lett.* **2020**, 5, 3498.

© 2022 The Chemical Society of Japan