

Functionalization of MOFs for Enhancing Carbon Dioxide Adsorption Ability under Atmospheric Conditions

張, 奥

<https://hdl.handle.net/2324/7443246>

出版情報 : Kyushu University, 2025, 博士 (理学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



氏 名	張 奥			
論 文 名	Functionalization of MOFs for Enhancing Carbon Dioxide Adsorption Ability under Atmospheric Conditions (大気条件下における二酸化炭素吸着能向上に向けた MOF の機能化)			
論文調査委員	主 査	九州大学大学院理学研究院	教授	大場 正昭
	副 査	九州大学先端物質化学研究所	教授	山内 美穂
	副 査	九州大学大学院理学研究院	准教授	大谷 亮

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

産業革命以降、化石燃料の消費や人間活動によって大気中の二酸化炭素(CO₂)濃度は上昇を続け、異常気象や氷河融解の加速、生態系の劣化、水循環や炭素循環の混乱など、地球規模の深刻な環境問題を引き起こしている。この状況に対して、再生可能エネルギーやクリーンエネルギー技術の導入が進められているが、すでに大気中に排出された CO₂ の累積的な影響を解消するのは容易ではない。2024 年の CO₂ 濃度の世界平均値は 420ppm、年間増加量は 3.5ppm となり、観測開始以来の最高値となっている。一方、森林などによる温室効果ガスの吸収量は排出量の 4.4%程度であり、地球規模の気候変動緩和策として、効果的な CO₂ 回収・除去技術の開発が急務となっている。本論文では、大気条件下での CO₂ の直接空気回収 (Direct Air Capture: DAC) を実現するために、吸着材料として金属-有機構造体 (Metal-Organic Framework: MOF) に着目し、その機能強化を検討した。MOF は金属イオンと有機配位子の配位結合によって形成される、周期性の高い無限構造を持つナノ多孔性物質である。同じ多孔質材料である活性炭やゼオライトと比較して、細孔サイズや反応活性点等をナノレベルで精密に構築することが可能であるため、ガス吸着材やガス分離膜への応用が期待されている。本研究では、MOF の有機配位子の修飾と細孔への充填剤の導入による細孔改質を駆使して、CO₂ への親和性を高めることで DAC の実現可能性を検討し、その研究成果をまとめたものである。各章の内容及び審査結果について以下に示す。

第一章では、大気からの効率的な CO₂ 回収に関する多孔質材料について概観し、DAC に適した MOF の設計指針を示した。従来の産業用 CO₂ 回収はアミン系材料の化学吸着に依存しており、高 CO₂ 濃度領域では有効だが、熱的不安定性、耐湿性の低さ、高い再生エネルギーの問題がある。このため、大気中の CO₂ を除去する手法として DAC が注目を集めており、高い CO₂ 親和性、高い安定性、高い耐湿性、低い再生エネルギーの吸着剤が求められている。DAC を指向して開発された様々な多孔質材料の中でも、MOF はその高い比表面積、周期的な細孔構造、調整可能な化学的機能性により有望視されている。本研究では、MOF 合成への汎用性が高く、修飾が比較的容易な Benzene-1,4-dicarboxylic acid (H₂BDC) にアミノ官能基を導入し、置換不活性な Cr(III) を用いることで、MIL-101(Cr) 型の骨格構造を基盤として、低濃度域での CO₂ 親和性の向上、ならびに高安定性および高耐湿性を有する MOF を設計した。

第二章では、アミノ官能基を有する H₂BDC 誘導体の簡便で再現性のある合成経路を開発し、適切な細孔構造と骨格を有する MIL-101(Cr) 型 MOF (**1**) の合成を系統的に検討した。H₂BDC には、骨格内で Cr(III) サイトと相互作用が可能な長さに制御したアミノアルキル側鎖を導入した。修飾

した H₂BDC (H₂L1) は結晶性の低い MOF を形成したため、H₂BDC と H₂L1 を混合した固溶体を合成した。H₂BDC と H₂L1 の比率を最適化することで、1:1 の反応比率で調整した固溶体 (**1-50%L1**) において、高結晶性の骨格の形成が可能になった。粉末 X 線回折と NMR 解析により、MIL-101(Cr) 骨格の保持と H₂L1 の組み込みを確認した。**1-50%L1** では、骨格のアミン官能基化により細孔の親水性が高まり、吸湿性が大きく向上した。しかし、低濃度領域での CO₂ 吸着量に顕著な向上は見られなかった。この原因は、アミン官能基の導入による空隙率の低下と、Cr(III)へのアミンの配位による不活性化であると考察した。本章では、MIL-101(Cr) 型 MOF 固溶体 (**1-x%L1**) において、骨格の修飾、高安定性および高耐湿性を実現しており、次章で CO₂ 親和性のさらなる向上について検討した。

第三章では、アミン官能基化 MIL-101(Cr) 固溶体 **1-50%L1** における CO₂ 吸着能の向上を目指して、**1-50%L1** にアミンを吸着させたアミン添加型 MOF の調整を検討した。**1-50%L1** の MIL-101(Cr) 骨格に小分子アミンを吸着させ、骨格構造を維持しながら CO₂ 親和性を向上させた。各種のアミンを用いて検討した結果、1,4-ブチルジアミン(BDA)を吸着させると、低圧領域において CO₂ 吸着能が大幅に向上した。**1-50%L1** に対し BDA の添加量を最適化した固溶体 **1-50%L1_BDA0.9** は、**1-50%L1** と比べると BDA の吸着により表面積が減少したにもかかわらず、低圧領域での CO₂ 吸着量が 10 倍以上に向上した。分光分析と熱分析から、CO₂ 吸着/脱着過程で可逆的なアミン-CO₂ 付加物が形成されることが示された。また、繰り返し吸脱着試験により、低圧領域での安定した CO₂ 吸着が確認された。これらの結果より、MIL-101(Cr) 型 MOF におけるジアミン添加が CO₂ 吸着能力の向上に有効であることが実証された。

以上、MIL-101(Cr) 型 MOF の骨格へのアミン官能基の導入および細孔へのジアミンの吸着により、低圧領域での CO₂ 吸着能の向上を実現した。この成果は、DAC に利用可能な MOF の重要な設計指針を示す優れた研究業績と認められる。よって、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。