

## 研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
京都大学 理学研究科	助教	門田 健太郎

## 研究テーマ

CO<sub>2</sub>を主原料とするプロトン伝導性錯体材料の合成

## 研究報告

## 1. 研究の背景と目的

二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) は地球温暖化や海洋酸性化の原因の一つであると考えられている。一方で、CO<sub>2</sub>は地球上に豊富に存在する炭素資源とみなすこともできる。<sup>1</sup>これまでCO<sub>2</sub>を原料にした高分子や炭素材料の合成が検討されてきたが、反応性の乏しいCO<sub>2</sub>を別の有用な物質に変換するためには高温・高圧といった高エネルギー条件や貴金属触媒の使用が不可欠であった。<sup>2</sup> CO<sub>2</sub>の反応性は限定的であり、これまでCO<sub>2</sub>由来の機能性材料は有機物が中心であった。一方、多孔性錯体は金属イオンと架橋性配位子の自己集積から構築されるハイブリッド材料である。構成要素の組み合わせを工夫することで、多彩な構造や機能性を実現することができる。数万種類を超える多孔性錯体が報告されてきた一方で、CO<sub>2</sub>を原料に合成されたものはない。我々は最近、CO<sub>2</sub>を原料に高い空隙率を示す多孔性錯体の合成を報告した。<sup>3</sup> 本研究では、水素イオン (H<sup>+</sup>) を高効率で輸送できる特性 (H<sup>+</sup>伝導特性) を示す多孔性錯体をCO<sub>2</sub>から合成することを目的とした。H<sup>+</sup>伝導特性を示す材料は燃料電池の電解質など幅広い応用が期待される重要な材料群であり<sup>4</sup>、高いH<sup>+</sup>伝導特性を示す材料を豊富に存在する再生可能資源であるCO<sub>2</sub>から合成できれば持続可能な材料開発の基盤となる。

## 2. 研究成果および考察

## 2.1. 多孔性錯体の合成と構造解析

CO<sub>2</sub>由来の架橋性配位子として炭酸イオンに着目した。塩基性水溶液中へCO<sub>2</sub>ガスをバブリングすることで水を合成溶媒として常温・常圧という温和な条件でも高効率に炭酸イオンを生成できる。種々の金属イオンと水素結合部位を有する有機カチオンを共存させた状態でCO<sub>2</sub>を反応させることで多孔性錯体の合成を検討した。多孔性錯体を形成しやすい遷移金属を中心に合成をスクリーニングした結果、Cu<sup>2+</sup>、Bi<sup>3+</sup>、Guanidiumカチオンが共存するときに均一な組成と構造を持つ生成物が得られることを明らかにした。粉末X線回折 (PXRD) 測定から、金属炭酸塩などの不純物なく高い結晶性を示す化合物の形成が確認できた (以後、**Cu-Bi-Gua**と呼称する)。純度の高いCO<sub>2</sub>ガスを用いた反応は80%以上の高い収率で進行する一方で、400 ppmなど低濃度CO<sub>2</sub>を反応剤として用いた検討では結晶性の生成物は得られず、結晶性の低い金属炭酸塩のみが主生成物として得られた。得られた生成物の粒子形状と元素の分散を確

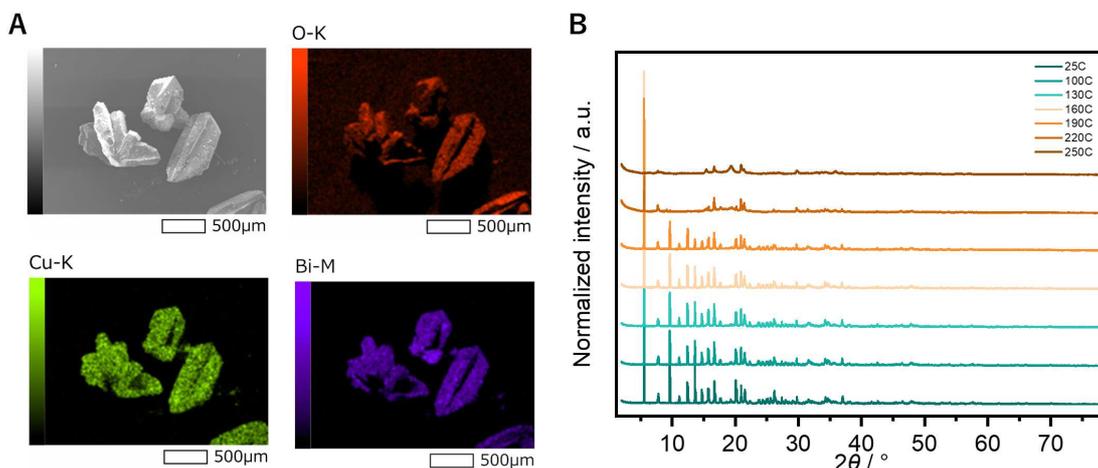


図 1. (A) Cu-Bi-Gua の SEM 画像と EDX mapping (O, Cu, Bi)。 (B) 温度可変 PXRD 測定。

認するために、走査型電子顕微鏡エネルギー分散型X線分光法 (SEM-EDX) 測定を実施した。500  $\mu\text{m}$ 以上の塊状の粒子が確認され、EDXマッピングから $\text{Cu}^{2+}$ イオンと $\text{Bi}^{3+}$ イオンが粒子中で均一に分散していることを確認した (図1A)。**Cu-Bi-Gua**の結晶構造を同定するために放射光X線を用いたPXR測定を実施した。図1Bに示すように、**Cu-Bi-Gua**は線幅の細い良質なPXRパターンを高角領域まで示した。指数付けの結果から立方晶を示すことは分かっており、現状はRietveld解析により詳細な結晶構造の解析を進めている。**Cu-Bi-Gua**の熱安定性を調べるために同様の放射光を用いたin situ温度可変PXR測定を25度から250度まで実施した。10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で昇温し各温度で5 minホールドしサンプルの熱的な均一性を確認した後でPXRを測定した。190度まではPXRパターンに顕著な変化はなく、安定に結晶構造を保持していることが分かった。220度以上では小さなマイナーピークが観測され、一部は炭酸ビスマスであることが文献調査の結果分かった。フーリエ変換型赤外分光法 (FTIR) から、1300  $\text{cm}^{-1}$ 付近にシャープなピークが観測され、炭酸イオンのC-H伸縮振動に由来するものと帰属された。上記の解析とCHN元素分析から同定した組成から、**Cu-Bi-Gua**は重量当たり25%が $\text{CO}_2$ 由来であることが分かった。

## 2.2. 多孔性錯体のH<sup>+</sup>伝導特性の評価

交流インピーダンス法を用いて、**Cu-Bi-Gua**のH<sup>+</sup>伝導度を評価した。温度と相対湿度が制御されている雰囲気の中で、ペレットサンプルを用いて伝導度を測定した。いずれの測定においても抵抗値が十分に安定化した後に測定を実施した。図2に**Cu-Bi-Gua**の40度における湿度可変のNyquist図を示す。相対湿度が増加するにつれて、**Cu-Bi-Gua**は高い伝導度を示し、相対湿度95%においては $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の高いH<sup>+</sup>伝導度を示した。熱重量分析 (TGA) の結果から**Cu-Bi-Gua**は構造中に $\text{H}_2\text{O}$ 分子を補足できることが示唆された。多孔性錯体構造中の $\text{H}_2\text{O}$ 分子がH<sup>+</sup>伝導のキャリアとして働いていることが考えられる。交流インピーダンス測定後のサンプルのPXRとFTIR測定を実施したところ、いずれも測定前と大きな変化は観測されなかったことから、**Cu-Bi-Gua**は高い耐水性を示すことが示唆された。過去に報告したカルバメートからなる $\text{CO}_2$ 由来多孔性錯体は加湿雰囲気下で容易に加水分解される。金属イオンと炭酸イオン間の配位結合のイオン結合性が高いため、本研究の炭酸イオンからなる多孔性錯体は高い耐水性を示すと考えられる。今後は温度可変測定による詳細な伝導メカニズムの解析や、組成を変えた多孔性錯体の系統的な合成により構造と伝導特性の相関関係の解明を進める。

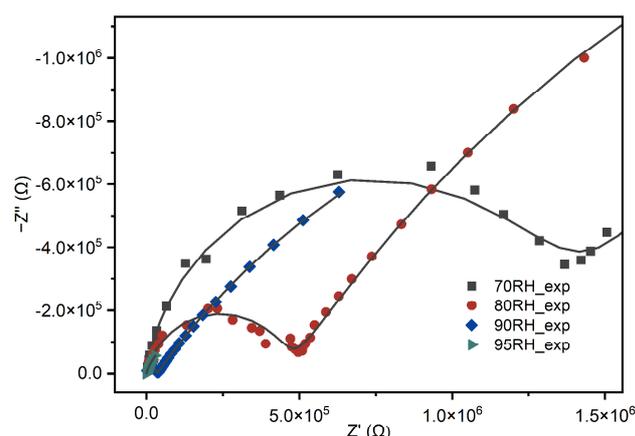


図 2. **Cu-Bi-Gua** の Nyquist 図 (40 度、相対湿度：70, 80, 90, 95%)。

交流インピーダンス測定後のサンプルのPXRとFTIR測定を実施したところ、いずれも測定前と大きな変化は観測されなかったことから、**Cu-Bi-Gua**は高い耐水性を示すことが示唆された。過去に報告したカルバメートからなる $\text{CO}_2$ 由来多孔性錯体は加湿雰囲気下で容易に加水分解される。金属イオンと炭酸イオン間の配位結合のイオン結合性が高いため、本研究の炭酸イオンからなる多孔性錯体は高い耐水性を示すと考えられる。今後は温度可変測定による詳細な伝導メカニズムの解析や、組成を変えた多孔性錯体の系統的な合成により構造と伝導特性の相関関係の解明を進める。

## 2.3. まとめ

本研究では、 $\text{CO}_2$ を原料に常温常圧という温和な条件で、 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の高いH<sup>+</sup>伝導性と25 wt%以上の $\text{CO}_2$ 含有率を示す多孔性錯体を合成した。本研究成果は、 $\text{CO}_2$ を用いた機能性物質合成に新たな設計指針を与えるものであり、カーボンニュートラルな材料開発への貢献が期待される。最後になりましたが、本研究は、公益財団法人 八洲環境技術振興財団の研究助成により実施できたもので、厚く御礼申し上げます。

## <参考文献>

1. Q. Liu, L. Wu, R. Jackstell and M. Beller, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 5933.
2. X. Cheng, M. Wu, J. Li, W. Wang, N. Mitsuzaki and Z. Chen, *Catal. Sci. Technol.*, 2023, **13**, 3891-3900.
3. K. Kadota, Y. L. Hong, Y. Nishiyama, E. Sivaniah, D. Packwood and S. Horike, *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**, 16750-16757.
4. S. Horike, D. Umeyama and S. Kitagawa, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **46**, 2376-2384.

## 3. 将来展望

今後の展開としては、低濃度 $\text{CO}_2$ を直接利用した多孔性錯体合成があげられる。研究成果でも示した通り現状は低濃度 $\text{CO}_2$ を用いた合成では目的に多孔性錯体は得られていない。金属炭酸塩と構造形成が競合していることが原因だと推察でき、今後の合成条件の最適化によっては大気中の $\text{CO}_2$ を直接材料合成

に利用できる可能性がある。直接利用が可能になれば、CO<sub>2</sub>回収のエネルギーコストの削減も期待される。

#### 4. 研究発表

錯体化学会 第74回討論会（発表予定）