

金属-カルバメート骨格の結晶化を利用した 低濃度 CO₂ 回収手法の開発

門 田 健 太 郎*

Development of Capture of Diluted CO₂ via Crystallization of Metal-Carbamate Frameworks

Kentaro KADOTA*

The technology to capture and release low-concentration CO₂ within a mild temperature range is essential for achieving a carbon-neutral society. Existing methods utilizing inorganic or organic materials face challenges related to emission temperatures and capture concentrations. In this study, we aimed to control the capture and release properties of low-concentration CO₂ using CO₂-derived metal complexes as carriers. We constructed a flow and a batch system for quantitatively evaluating the behavior of low-concentration CO₂ capture and built a thermogravimetric system to quantify released CO₂ upon heating. By exploring combinations of metal ions and amines, we achieved a reduction in CO₂ release temperature compared to existing systems. Future efforts will focus on elucidating the detailed structure of complexes to further investigate the control of capture and release properties.

1. 背景と目的

大気中の低濃度の二酸化炭素 (CO₂) を直接回収・分離する技術の開発はカーボンニュートラル社会実現の鍵を握る。これまで有機、無機を問わず多様な物質・手法が検討されてきたが、未だ温和な動作温度 (室温～200℃) で高効率に働く決定的な技術はない。現行の CO₂ を金属炭酸塩 (例えば CaCO₃) として回収する手法は、CO₂ 放出に 800℃ 以上の多大なエネルギーを要する課題がある。一方で、アミン (R-NH₂) を用いて CO₂ をカルバメート (R-NHCOO⁻) として回収する手法は、100℃ 以下の温和な加熱であっても CO₂ 放出できる利点を示す。しかし、多くのアミンは低濃度 CO₂ 回収には不向きである。カルバメート生成反応は平衡反応であり、CO₂ 濃度が低い場合は回収効率とキネティクスが低下する。これまで生成するカルバメートを固体化させることで、相分離させ非平衡的に低濃度 CO₂ を回収できるアミンもあるが、ごく少数にとどまる。多彩な分子構造と温和な CO₂ 放出を示すアミンの結晶化を自在に制御できれば、温和な環境でも動作する CO₂ 回収技術の開発へと繋がる。本研究において、カルバメートを固体化させる手法として、金属イオンに注目した。金属イオンとカルバメートから錯体骨格を形成、結晶化することで上記課題の解決を目的とした。

2. 結果と考察

本研究では、幅広い濃度での CO₂ 放出・回収特性を定量するための評価系を立ち上げた。具体的には、フロー系・バッチ系の回収評価系と熱重量分析 (TGA) 装置と CO₂ センサーを組み合わせた加熱式放出評価装置を立ち上げた (図 1)。CO₂ センサーを組み替えることで、ppm～% オーダーまで幅広い濃度レンジで CO₂ 回収・放出特性を定量できる評価系の立ち上げを完了した。

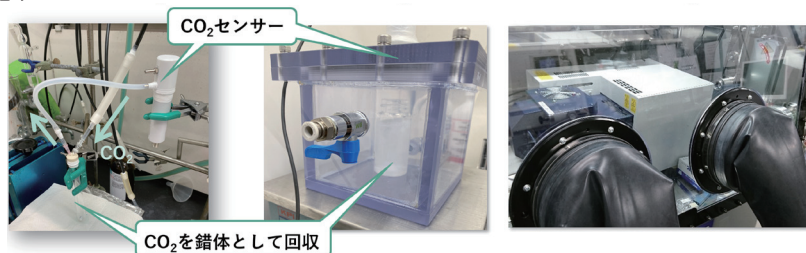


図 1 CO₂ 回収・放出特性の評価系。

(左) フロー系, (中央) バッチ系 CO₂ 回収評価系, (右) CO₂ センサー搭載 TGA による CO₂ 放出評価系。

2024年3月13日 受理

* 豊田理研スカラー

京都大学大学院理学研究科化学専攻

これまでの検討から, Zn²⁺, ピペラジン, CO₂から構成される錯体は300℃付近でCO₂を放出することが分かっている.¹⁾ このような高い放出温度ではCO₂の放出に伴い, アミンも同時に揮発する課題がある. そこで高い熱安定性を示すパラキシレンジアミン (p-XDA) とメタキシレンジアミン (m-XDA) に着目した. Zn²⁺とp-XDAとCO₂雰囲気中で70℃という温和な条件で反応させたところ結晶性粉末を得た. FTIR測定からカルバメート部位の生成が示唆された. 低濃度CO₂ (5%) での検討をした場合でも同様の生成物が得られ, CO₂回収特性を示すことを確認した. Pawley法を用いたcell indexingを行ったところ, Orthorhombic, Pmmm, $a = 9.4554 \text{ \AA}$, $b = 9.6723 \text{ \AA}$, $c = 10.5046 \text{ \AA}$ という格子定数が得られた (図2). 詳細な結晶構造は放射光X線回折を用いたRietveld解析から同定する予定である. 上記のTGA装置からCO₂放出温度を評価したところピペラジンからなる錯体と同様に300℃付近までCO₂放出は確認されなかった.

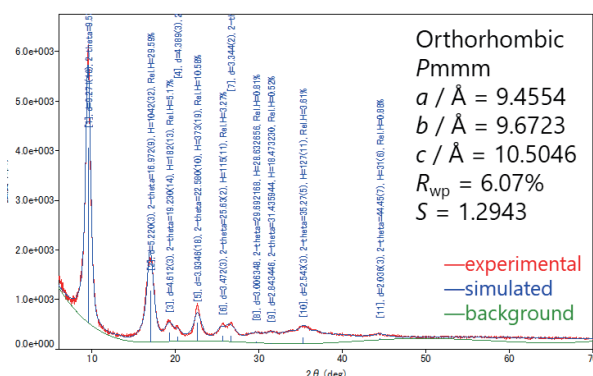


図2 Zn²⁺とp-XDAから構成されるCO₂由来錯体のcell indexingの結果.

Co²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺などの幅広い遷移金属イオンとm-XDAを用いて新規CO₂由来錯体の合成を検討した. Zn²⁺を用いた場合, 粉末X線回折 (PXRD) からシャープなBraggピークを有する結晶性の固体生成物が得られた. 一方で, Co²⁺を用いた場合は非晶質固体が得られた. 上述のTGA装置から加熱に伴うCO₂放出特性を検討したところ, Zn錯体は320℃と高温域でCO₂を放出した. 一方で, Co錯体は140℃でCO₂を放出し, 同一アミンを用いた場合でも大幅なCO₂放出温度の低温化が見られた (図3). 非晶質化により全体構造が不安定化されたことで, CO₂放出温度が低下した可能性が示唆された. 提案当初は120℃以下でのCO₂放出を目標としていたため, 今後は*in situ* PXRD/PDFやFT-IRを用い反応メカニズムを解明することでさらなる低温化を狙う. このように構造錯体の構造を変えることで, CO₂放出温度を制御 (低温化) できる可能性を示した.

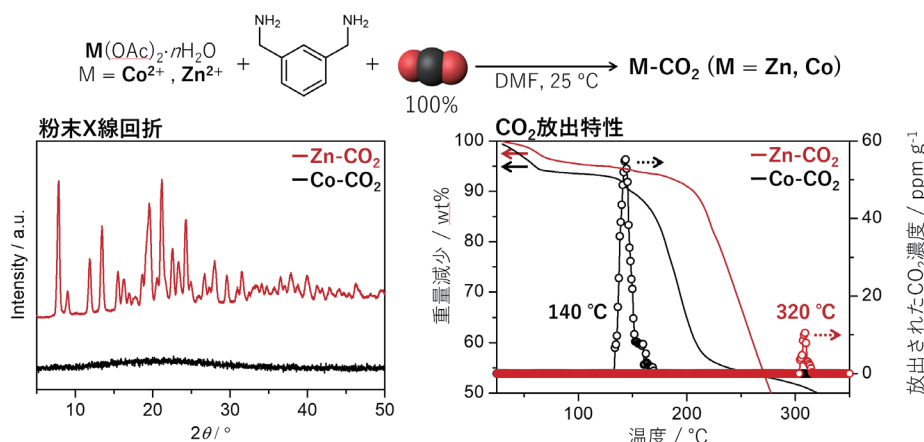


図3 Zn²⁺またはCo²⁺とm-XDAから構成されるCO₂由来錯体合成スキーム (上) とPXRDパターン (左下) とCO₂放出挙動 (右下).

4. まとめ

本研究において, 低濃度CO₂回収・放出評価系の立ち上げと錯体の結晶性制御によりCO₂放出温度の低温化を達成した. 今後は, 得られたCO₂由来錯体の構造を解析することで, 構造と回収・放出特性の相関の解明を検討していきたい. なお本研究は2023年度豊田理研スカラー「金属-カルバメート骨格の結晶化を利用した低濃度CO₂回収手法の開発」により実施されたものである. この場を借りて感謝申し上げます.

REFERENCE

- 1) K. Kadota, Y. L. Hong, Y. Nishiyama, E. Sivaniah, D. Packwood and S. Horike, *J. Am. Chem. Soc.*, **143** (2021) 16750-16757.