

## 1. 緒言

金属有機構造体 (Metal-Organic Framework : MOF) は、金属イオンと有機配位子から構成される多孔性材料であり、その一部はガス吸脱着に伴い可逆的な結晶構造変化が起こる「柔軟性MOF」として知られている。これらは、原料の組み合わせを変えることで、配位子の回転を伴う吸着、層間の拡大を伴う吸着など、構造転移に応じた吸着特性の制御が可能である。これらのような柔軟性MOFによる吸着では、ガス吸着に伴う吸着熱（発熱）と、MOF自身の結晶構造の変化に伴う吸熱が生じることが知られている<sup>[1]</sup>。このことから柔軟な構造変化により生じる吸熱の利用により、吸着熱の発生による吸着量の減少を抑制する効果が期待できる。しかしながら、MOFを充填吸着剤とした実用的な条件でのガス吸脱着・分離過程における吸発熱・温度変化の影響についてはほとんど報告されていない。そこで本研究では、柔軟性MOFのガス吸脱着・分離能のさらなる理解に向けて、結晶構造の異なる吸着剤のCO<sub>2</sub>吸脱着挙動と、breakthrough試験によるCO<sub>2</sub>吸脱着に伴う吸着剤の経時的温度変化の関係を調べた。

## 2. 結果と考察

実験には剛直な結晶構造を有する多孔性材料と、ガス吸脱着挙動の異なる柔軟性MOFを用いた。CO<sub>2</sub>吸脱着測定の結果、剛直な結晶構造を有する多孔性材料(ゼオライト)の場合、圧力の増加に応じて吸着量が増加する。それに対し、柔軟性MOFの一つであるZIF-7は、ある圧力で急激なガス吸脱着が起こる。これは、金属イオン (Zn<sup>2+</sup>) と結合する配位子 (Benzimidazolate) がCO<sub>2</sub>吸脱着に伴い扉のように開閉することで生じるものと理解される。これらの吸着剤について breakthrough試験 (CO<sub>2</sub>吸着とArフローによる脱着) を行った。いずれの試料においてもCO<sub>2</sub>吸脱着に起因すると思われる発熱・吸熱ピークが観測された。CO<sub>2</sub>吸着直後において、ゼオライトの場合ではおよそ15°Cの温度上昇が見られた。一方、ZIF-7はおよそ5°Cの温度上昇であった。この原因として、ZIF-7の場合、CO<sub>2</sub>吸着に伴う構造変化による吸熱が、吸着熱（発熱）の一部を打ち消していることが考えられる。また、CO<sub>2</sub>吸脱着測定から、ZIF-7はCO<sub>2</sub>濃度が低いと顕著な吸着が起こらないため、吸着剤近傍のCO<sub>2</sub>濃度が薄いガス流通直後には、急激なCO<sub>2</sub>吸着が起こらず吸着熱を抑えられたことも考えられる。脱着過程においては、ゼオライトと比較してZIF-7で急激な温度低下が観測された。これもまた、吸着剤由来のCO<sub>2</sub>保持力に加え、構造変化が影響していると考えられる。同様に、他の吸着剤でも、構造変化を伴うCO<sub>2</sub>吸脱着挙動の違いが吸着剤の熱量変化に影響していると考えられる測定結果が得られた。さらに実用的利用を考え、CO<sub>2</sub>吸着分離の際、発熱による吸着量の減少、冷却による脱着のしにくさへの影響を抑えるために、吸着剤の混合を検討した。一連の検討により、種々の構造を有する吸着材を充填したガス吸着分離カラム内において、吸着材自身の結晶構造の違いが吸脱着時の熱量変化に顕著な影響を与えることを明らかにした。

## 文献

- 1) S. Hiraide *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, *9*, 41066-41077.