



# 構造柔軟性 MOF 担持フィルターにおけるガス吸着過程の直接観測

堀 彰宏<sup>1</sup>, 小山 真衣<sup>1</sup>, 山本 遼<sup>1</sup>, 戸上 良也<sup>2</sup>, 八木 慎太郎<sup>2</sup>, 川村 拓人<sup>2</sup>, 宮地 洋樹<sup>2</sup>

1: SyncMOF 株式会社, 2: 株式会社 FCC 技術研究所

キーワード：カーボンニュートラル, 多孔性金属錯体 (MOF), 吸着分離

## 1. 測定実施日

2022年9月27日 BL8S3 (2シフト)

2022年9月28日 BL8S3 (2シフト)

2022年11月29日 BL8S3 (2シフト)

2022年11月30日 BL8S3 (2シフト)

## 2. 概要

温室効果ガスの削減が求められる中、ガス分離・回収材である MOF(Metal-Organic Framework)に注目が集まっている。一方で、PSA (Pressure Swing Adsorption)法を用いたガス分離装置の開発において、MOF 成型技術の開発が重要であるが、従来のペレット成型ではガス吸着時の MOF の構造変化が阻害され、MOF 本来のガス分離能を発揮できない問題があった。そこで株式会社 FCC と SyncMOF 株式会社の共同開発により MOF 担持フィルターを作製した。このフィルターについて CO<sub>2</sub> 導入下で時分割 X 線回折測定を行ったところ、CO<sub>2</sub> の圧力揺動に呼応して MOF の骨格構造が変化している様子が観測され、MOF を成型する上でフィルター成型技術の有用性を実証した。

## 3. 背景と研究目的

二酸化炭素をはじめとする温室効果ガス削減に向け、ガス分離・回収材である MOF に注目が集まっている。MOF を利用した圧力変動吸着(PSA)法を用いたガス分離装置の開発において、MOF 成型技術の開発が重要である。合成直後の MOF は粉体であるため、装置内部に MOF の粉体を組込み、ガス圧を変動させると粉体が飛散して使用することができない。これまで様々なプロジェクトにおいて、MOF のペレット成型等が試みられたが、MOF 本来のガス吸着・分離能を得ることが困難であった。一般的に MOF は除去したいガス分子の吸着に応じて骨格構造を柔軟に変化させながら分子を吸着する性質がある。焼成等のペレット化により MOF を固形化してしまうと、ガス吸着時の構造変化が阻害され、MOF 本来のガス分離能を発揮できないことが過去の研究から明らかにされている。MOF の実用化においては、構造柔軟性を損なわずに MOF を固形化する技術開発が望まれている。そこで株式会社 FCC と SyncMOF 株式会社の共同開発により、MOF 担持フィルターを作製した。この MOF 担持フィルターでは、ペレットに見られるような吸着量の減少がないことから、担持状態においても MOF の構造柔軟性を保持できると考えられるが、構造変化の有無は実験的に明らかになっていない。本研究課題では、CO<sub>2</sub> 導入下での MOF 担持フィルターにおけるガス吸着過程を時分割 X 線回折測定において可視化し、フィルターに担持された MOF において構造柔軟性が保持されていることを確認する。

## 4. 実験内容

syn-flm-55(Al)について MOF 担持フィルターを作製する。MOF 担持フィルターをガス導入可能な試料ホルダーに詰め、真空ポンプおよびガスラインに接続する。試料を真空排気しながら 120°C で加熱乾燥し、吸着温度(273 K)まで冷却した後、1 気圧まで CO<sub>2</sub> を導入する。その際ビームライン BL8S3 において 0.16 秒間 X 線 (波長: 0.92 Å, カメラ長: 220.06 mm)を露光しデータを取得する。独自に開発したガス導入装置により CO<sub>2</sub> を 10 sccm の流速でフローした状態で MOF 担持フィルターの X 線回折パターンの

時間変化を得る。両者を比較することで、CO<sub>2</sub>を捕捉する際に、MOF担持フィルターにおいてもMOF本来の構造柔軟性を保持できていることを確認する。また時分割X線回折実験によりCO<sub>2</sub>吸着速度に関しても評価を行う。

## 5. 結果および考察

Fig. 1にSyn-flm-55(Al)担持フィルターの273 Kにおける窒素及び二酸化炭素吸着等温線を示す。Syn-flm-55(Al)では7.2 kPa付近でCO<sub>2</sub>吸着量が増大し100 kPa時点で137 mL/gの吸着量を示す。一方でN<sub>2</sub>はほとんど吸着されず、CO<sub>2</sub>の吸着選択性のあるMOFであることが分かる。Fig. 1中のCO<sub>2</sub>圧力地点a, b, cにおけるSyn-flm-55(Al)担持フィルターのX線回折パターンをFig. 2に示す。aからcにかけて圧力が増加するにつれて $2\theta = 5.5^\circ, 7.2^\circ$ 付近ではピーク強度の増加が、 $2\theta = 5.1^\circ, 8.9^\circ$ 付近ではピーク強度がbで減少し、cでは消失していることからSyn-flm-55(Al)担持フィルター内でSyn-flm-55(Al)の構造変化が観測されていることが分かる。

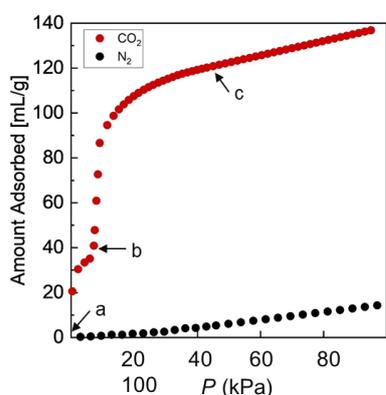


Fig. 1 Syn-flm-55(Al)の273 KにおけるCO<sub>2</sub>

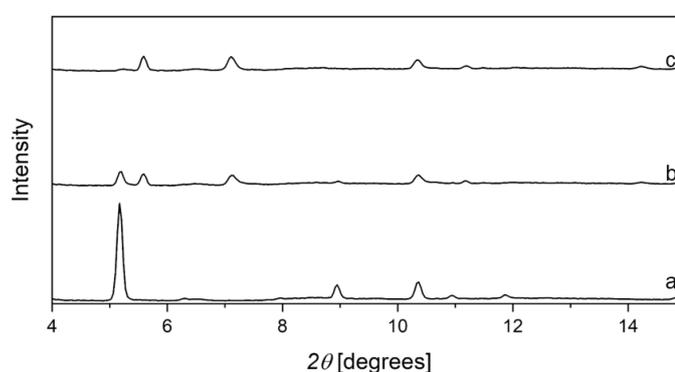


Fig. 2 Syn-flm-55(Al)担持フィルターの粉末X線回

また、Syn-flm-55(Al)担持フィルターにおけるCO<sub>2</sub>圧力揺動下での時分割X線回折実験の結果をFig.3に示す。 $2\theta = 7^\circ, 10.2^\circ, 14^\circ$ 付近に着目すると、圧力が増加するとピークが低角側にシフトする。一方で圧力が減少するとこれらのピークは高角側にシフトする。このようにSyn-flm-55(Al)は圧力揺動に呼応して素早く構造を変化させCO<sub>2</sub>を吸脱着していることが分かる。

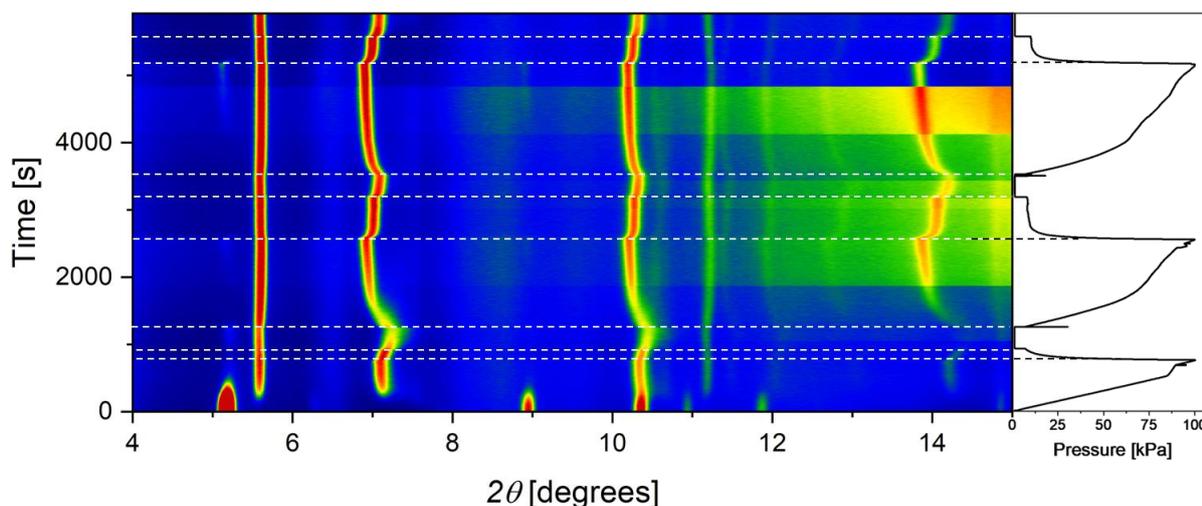


Fig. 3 Syn-flm-55(Al)担持フィルターの時分割X線回折

## 6. 今後の課題

PSA 法を用いたガス分離装置の開発において、MOF 成型技術の開発が重要であるが、従来のペレット成型ではガス吸着時の MOF の構造変化が阻害され、MOF 本来のガス分離能を發揮できない問題があった。一方で株式会社 FCC と SyncMOF 株式会社により開発された MOF 担持フィルターでは CO<sub>2</sub> の圧力揺動に呼応して MOF の骨格構造が変化している様子が時分割 X 線回折測定で観測され、MOF を成型する上でフィルター成型技術の有用性を実証した。今後は CO<sub>2</sub> の分離回収に指向した MOF だけでなく水素やメタン、アンモニア等今後有用なエネルギー資源となるガス種の分離回収を目的とした MOF のフィルター成型技術の開発を進める。