

## アゾベンゼン-4,4'-ジカルボン酸を配位子とする各種金属イオンを用いた MOFs の合成

日大生産工(院) ○加賀谷 哲平  
日大生産工 古川 茂樹

## 1. 緒論

近年, 人類の人口増加や産業活動の活発化により, エネルギー消費量が急激に増加している. 化石燃料の燃焼は温室効果ガスを発生させ, 地球温暖化等<sup>1)</sup> 多くの環境問題の原因と考えられている. CO<sub>2</sub>は, 温室効果ガス<sup>4)</sup>の重要な原因の一つに分類されており, 大気圏内の熱を閉じ込める役割を果たし, 地球の表面温度は継続的に上昇している. 地球温暖化を防ぐため, CO<sub>2</sub>の削減や再生可能エネルギーの利用等の対策案にCO<sub>2</sub>の回収・貯留技術(CCS)がある. CCS(Carbon dioxide Capture and Storage)は, 選択的にCO<sub>2</sub>の分離・回収を行い, 輸送及び貯留をする一連の流れを指す. 現状の分離・回収の面においてアミン系水溶液を用いた化学吸着が利用されているが, 化学吸着はCO<sub>2</sub>の分離にコストがかかるため困難とされている. そのため, 選択的にCO<sub>2</sub>を吸着し, エネルギーコストが低い分離を可能とする新規材料開発が必要となる.

我々は大气中の二酸化炭素を選択的に吸着する吸着材として注目されている金属有機構造体(Metal Organic Frameworks)に着目した.

MOFは, 金属イオンと有機配位子で構成され, 孔径や表面の性質を分子設計できるため目的の変化に応じてMOFの構造を調節することができる.

## 2. 目的

本実験では, CO<sub>2</sub>吸着時に色相変化<sup>2)</sup>や構造変化<sup>3)</sup>が報告されているMOFであるアゾベンゼン-4,4'-ジカルボン酸(ADA)を有機配位子として選択したMOFの合成を試みた. 本研究では, 金属イオンとして2族の金属(Mg, Ca, Sr, Ba)および第3周期の金属(Ca, Fe, Co, Cu, Zn)を選択した.

一般的なMOFとの結晶構造の比較を行うため有機配位子をテレフタル酸(BDC)に変更したMOFを生成し, 両者の結晶構造や比表面積およびCO<sub>2</sub>吸着量の測定比較を試みた.

## 3. 実験方法および測定方法

## 3.1 MOFの生成

2族の金属イオン(3.0 mmol)を, *N-N*ジメチルホルムアミド(関東化学株式会社製)(DMF)10ml で溶解させた. 別容器に配位子として, ADA(東京化成工業株式会社)またはBDC(関東化学株式会社製)(0.5 mmol)をDMFで溶解させた. 2つの溶液を混合し, 結晶化のために75°Cで3日間静置した. 得られた沈殿物をメタノールで洗浄し, 80°Cで18時間減圧乾燥する事で生成物を得た. 第3周期金属イオンとして選択したMOFの合成では, 第3周期金属イオンと各有機配位子との比率を3:1になる様に溶解し, 先と同様の方法で調製した.

3.2 XRD 測定及びCO<sub>2</sub>吸着, 比表面積

XRD 測定は(株)リガク社製 Mini Flex IIを使用した. 比表面積測定, CO<sub>2</sub>吸脱着は, マイクロトラックベル社製 BELSORP-18を使用した. 比表面積測定はN<sub>2</sub>ガスを用いて77 Kで測定した. CO<sub>2</sub>吸着実験は, 303Kで行った.

## 4. 結果及び考察

## 4-1 XRD 測定

2族の金属イオン-ADA-MOF(a)および2族の金属イオン-BDC-MOF(b)の生成物について, XRD パターンを図-1に示した.(b)の結果を文献<sup>4-6)</sup>データと比較した結果, 白丸印をつけた箇所では回折線が一致し, 目的のMOFは概ね合成できたと判断した. 配位子をADAにしたXRD (a)では(b)の約10°に観測された回折線が約5°まで低角度側にシフトしている. これは配位子の長さに依存した結果であると推察される. また, ADAを用いたMOFではMg-MOFのみ(b)と同様に約14°に強い回折線が認められたが, Ca, Sr, Ba-MOFでは観測されなかった. したがってMg-MOFの結晶構造は

Synthesis of MOFs using Various Metal Ions with Azobenzene-4,4'-dicarboxylic acid as Organic ligands.

Tepei KAGAYA and Shigeki FURUKAWA

他の MOF とは異なると推察される。

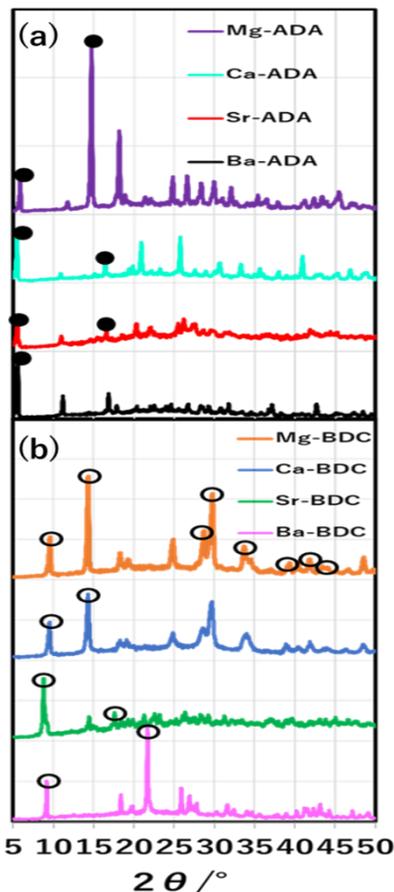


図-1 MOFs の XRD パターン

#### 4-2 比表面積および CO<sub>2</sub> 吸着量の測定

生成物の比表面積は, Mg-ADA で 37.56 m<sup>2</sup>/g, Ca-ADA で 2.72 m<sup>2</sup>/g, Sr-ADA で 22.67 m<sup>2</sup>/g, Ba-ADA で 5.84 m<sup>2</sup>/g と全般的に著しく低い結果となった. 2 族金属イオン-BDC-MOF の CO<sub>2</sub> 吸着実験結果および ADA-MOFs の CO<sub>2</sub> 吸着結果をそれぞれ図-2, 図-3 に示した.

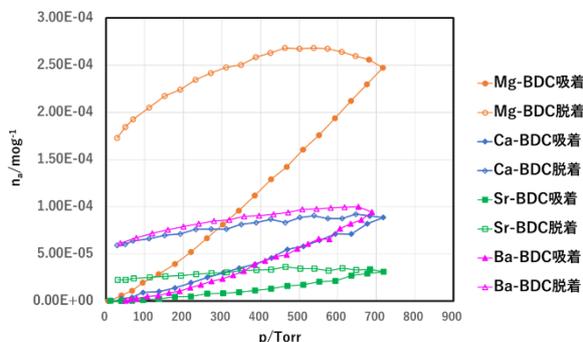


図-2 BDC-MOF の CO<sub>2</sub> 吸脱着量の変化

CO<sub>2</sub> の吸着量が多かったのは, 2 族金属イオン-BDC-MOF の場合 Mg-MOF であった. 同様に ADA-MOF も Mg のみ吸着量が高くなった. この結果は XRD の結果を踏まえ結晶構造の違いに由来する可能性が示唆された.

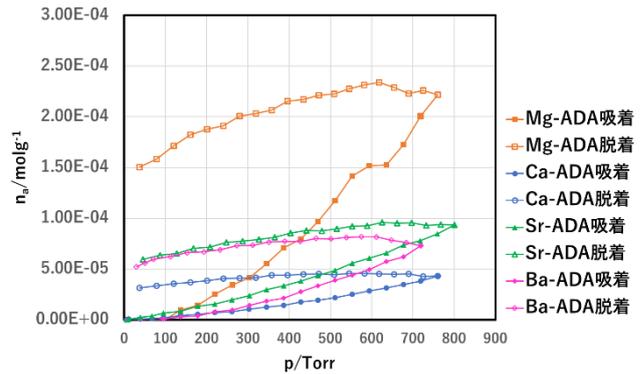


図-3 ADA-MOF の CO<sub>2</sub> 吸脱着量の変化

## 5. 結論

本研究では, ADA-MOF と BDC-MOF を生成し, 両者の結晶構造や比表面積および CO<sub>2</sub> 吸着量の測定比較を行った. 2 族の金属イオン-MOF において吸脱着にヒステリシスが観測されたことから, CO<sub>2</sub> と MOF 間の相互作用が単純な物理吸着ではない事を示唆している. 今後は, 比表面積の拡大のために生成時に超音波法を用いた方法を検討する. また, CO<sub>2</sub> 吸着に関してもより低温での測定を検討する.

## 参考文献

- 1) H. Cleugh, "Climate Change: Science and Solutions for Australia. CSIRO Publishing, Collingwood" (2011)
- 2) Kun-Yu. Wang, Zhentao Yang, , nature protocols (2023) pp.604-625.
- 3) Hong. Kyu. Lee, Junsu. Ha, Jihyun. Park, and Hoi Ri Moon, J-STAGE (2022) 79, pp.50-57.
- 4) X. Yang, Y. Hao, L. Cao, PubMed Central (2020), 12(49), pp.931.
- 5) A. A. Vodyashkin, A. A. Timofeev, P. Kezimana, Indian Academy of Sciences (2023), pp.162.
- 6) S. Breitfeld, G. Scholz, Science Direct (2018), pp. 13682-13689
- 7) Wahiduzzaman1, K. Allmond, Nano Express, (2017), 6