

2 族金属塩とアゾベンゼンジカルボン酸から調製した MOFs の CO₂ 吸脱着特性の評価

日大生産工(院) 加賀谷 哲平
日大生産工 古川 茂樹

1. 緒論

我々は大気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。今回は配位子として4,4'-アゾベンゼンジカルボン酸(H₂ADC)、ならびに4,4'-スチルベンジカルボン酸(H₂SDC)に注目した。理由は芳香族ポリマーがCO₂と親和性が高い可能性に加え、共役を拡大させた配位子に対するCO₂の親和性を評価したいと考えたためである。さらに金属イオンは2族を中心に検討した。一般に亜鉛や、銅、アルミニウムや遷移金属を利用した報告^{1), 2), 3)}はあるものの、2族金属を利用したMOFの合成例は少ない⁴⁾。加えて2族金属であれば、マグネシウムからバリウムまでであれば比較的周期の変化を追いやすいのではないかと考えた。付加的にCO₂吸着に伴うMOF構造の変化や共役構造の変化に伴う色相の変化などが期待できるのではないかと想定した。これまでの実験で得られたMOFsを乾燥する温度を変えるとMOFsの構造が変化し、CO₂吸着量が変化することを見いだした。

今回は、2族金属塩とH₂ADCおよびH₂SDCによるMOFsの調製における前処理温度とCO₂吸脱着特性の評価を行った。

2. 実験方法および測定方法

3.1 MOFの調製

2 族の金属イオン(1.0 mmol)を、*N,N'*-ジメチルホルムアミド(関東化学株式会社製)(DMF)5ml で溶解させた。別容器に配位子として、H₂ADC(東京化成工業株式会社)またはH₂SDC(東京化成工業株式会社) (1.0 mmol)をDMF30ml, トリエチルアミン(TEA) (0.08ml)で溶解させた。2 つの溶液を混合し、結晶化のために 95℃で 3 日間混合した。得られた沈殿物を DMF 及びアセトンまたはクロロホルム

で洗浄し、50℃で 18 時間減圧乾燥する事で生成物を得た。金属イオンと配位子の mol 比を変更した MOF の合成では、金属イオンと各有機配位子との比率を 1:1.2 及び 1:1.5 になる様に溶解し、先と同様の方法で調製した。M-BDC の合成では、金属イオンと配位子との比率が 6:1 になる様に溶解し、先と同様の方法で調製後 150℃で時間減圧乾燥し生成物を得た。

2.2 XRD 測定及び CO₂吸着、比表面積

XRD 測定は(株)リガク社製 Mini Flex II を使用した。比表面積測定ならびに CO₂ 吸脱着測定は、マイクロトラック社製 BELSORP-18 を使用した。比表面積は N₂ ガスを用いて 77 K 下 B.E.T.法により測定した。CO₂ 吸脱着等温線は、263K, 273K で測定した。

3. 結果及び考察

先に得られた MOF 様化合物の XRD パターンと 273 K における CO₂ 吸脱着等温線を図 1 に示す。この結果は調製後、従来通り前処理として 423 K で減圧乾燥したものである。図 2 は前処理として 323 K で減圧乾燥した結果である。図 1 中 Mg-ADC の XRD パターンは 5°付近に共通して単位胞由来の回折線が観測されるものの高角度領域の回折パターンは不明瞭な状態であるのに対し、図 2 は明瞭な回折線が観測された。しかしながら最大 CO₂ 吸着量は図 1 の方が多く、脱着過程でのヒステリシスも明確となっている。図 2 で得られた化合物の TG/DTA 分析を行ったところ、およそ 420 K ~ 453 K にかけて約 10%の質量減少とそれに伴う吸熱ピークが観測された。したがって、減圧乾燥過程で結晶構造が変化した可能性がある。また図 1 のように回折線強度が低下したにも係わらず CO₂吸着量が増加したのであれば、今回得られた化合物は MOF ではない可能性

Evaluation of the CO₂ adsorption and desorption properties of MOFs prepared from group 2 metal salts and Azobenzene dicarboxylic acid

Teppei KAGAYA and Shigeki FURUKAWA

も想定しなければならないと考えられる. なお B.E.T.法により算出した比表面積は, いずれも特に大きな値ではなかったものの比較的図 1 の試料が大きくなっていることがわかった. 図 3 に H_2SDC を配位子とする 2 族金属イオンで調製し, 323K で前処理した試料の XRD パターンと CO_2 の吸脱着等温線を示す. 図 2 と比較すると特に Mg を用いて調製すると両者はほぼ一致しており, 当然のことではあるが同形の結晶構造を有することが確認されたが, さらに CO_2 吸着量は全体的に減少した. つまり Mg-ADC と Mg-SDC の構造は類似しているながら CO_2 との親和性は異なる可能性が示唆された.

4. 結論

CO_2 吸着に伴う MOF の構造変化や色相変化は確認されなかった. また, 図 1, 2 を比較すると Mg- H_2ADC は 乾燥温度が吸着性能を向上させると見出したが XRD パターンは大きく変化しているため MOF の構造の詳細は不明である. 今後は, CO_2 の吸着性能向上および比表面積の拡大のために生成物の乾燥温度の見直しを行う.

参考文献

- 1) Kun-Yu. Wang, Zhentao Yang, , nature protocols (2023) pp.604-625.
- 2) Hong. Kyu. Lee, Junsu. Ha, Jihyun. Park, and Hoi Ri Moon, J-STAGE (2022) 79, pp.50-57.
- 3) P. Asha, SuKhendu Mandal, . Cryst. Growth Des. (2018), 18, pp4937-4944
- 4) A. A. Vodyashkin, A. A. Timofeev, P. Kezimana, Indian Academy of Sciences (2023), pp.162.

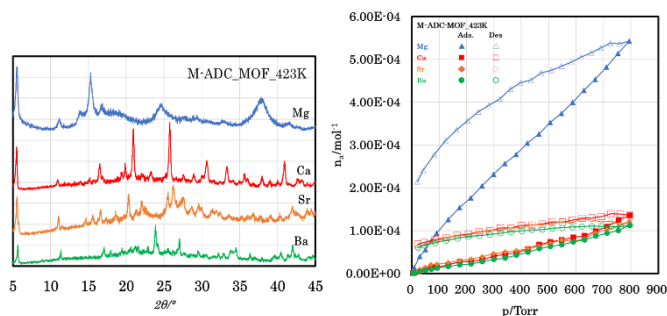


図 1 423K で減圧乾燥した M-ADC の XRD パターンと 273 K における CO_2 吸脱着等温線

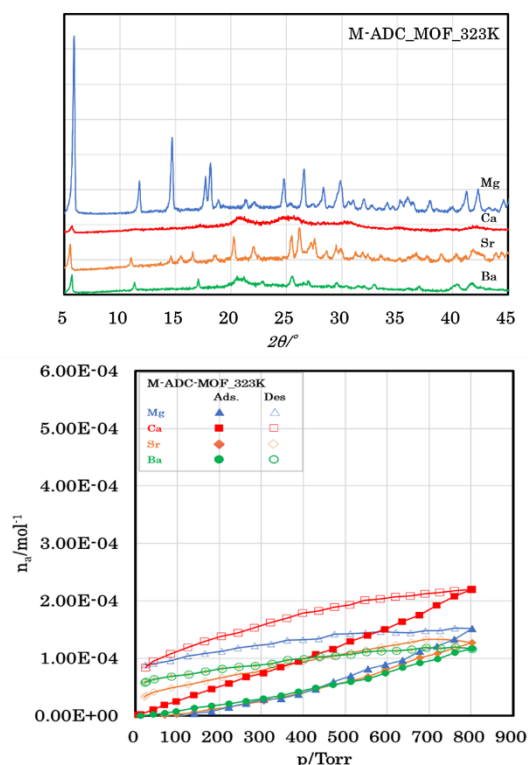


図 2 323K で減圧乾燥した M-ADC の XRD パターンと 273 K における CO_2 吸脱着等温線

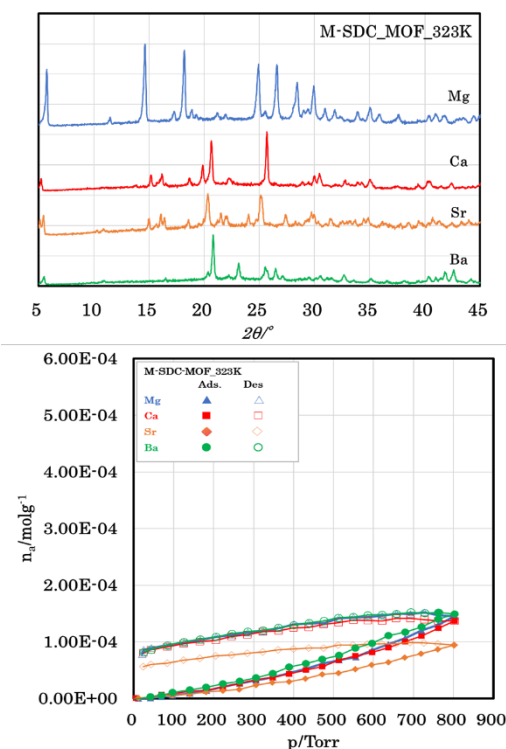


図 3 323K で減圧乾燥した M-SDC の XRD パターンと 273 K における CO_2 吸脱着等温線