

CO₂ 吸脱着用 MIL-96 モノリスの開発

(早大先進理工*・早大ナノ・ライフ**・ENEOS 株式会社***・

早大理工総研****)

○堀 隼太*・さかい 求**・まつもとたかや***・あさの つよし***
・まつかたまさひこ*、**、****

1. 緒言

炭素循環型社会の実現に向けて CO₂ 吸着材の開発が必要とされており、その材料として金属イオンと有機配位子で構成され多孔質物質である金属有機構造体(Metal-organic framework, MOF)が注目されている。MOF は高い比表面積を持ち、金属イオンと有機配位子の組み合わせを変えることで、細孔構造や吸着特性を制御することが可能である。しかし、粉体である MOF を吸着材として用いると、飛散し、配管閉塞や圧力損失などが生じるため、吸着材として実用化するには MOF をペレットなどに形づくる賦形化技術の開発が必要である。これまで報告されている MOF の賦形化技術の研究報告例としては、ポリマー複合体¹⁾や MOF 含有ゲル²⁾などが挙げられるが、熱的安定性や機械的強度に課題があった。本研究では、あらかじめ形を持った金属酸化物モノリスを直接 MOF へ転換する手法を提案した。

今回、Al とトリメシ酸(1,3,5-ベンゼントリカルボン酸)で構成され、高い CO₂ 吸着能が報告されている MIL-96 という MOF のモノリス合成の合成条件の検討を行った。

2. 実験方法

MIL-96 モノリスの原料には、有機配位子としてトリメシ酸を、金属源として管状の α -Al₂O₃ モノリスを用いた。まず 0.083 M トリメシ酸溶液を調製した。このトリメシ酸溶液中に、0~1.0 M HNO₃ 溶液になるように HNO₃ を加え、353 K で 80 分間加熱し合成溶液を調製した。その後、オートクレーブに α -Al₂O₃ モノリスと調製した合成溶液を入れ、423 K で、1~7 日間水熱合成を行った。水熱合成終了後、冷却したオートクレーブから α -Al₂O₃ モノリスを取出し、水とエタノールの混合溶液で洗浄を行い、乾燥を経て MIL-96 モノリスを得た。得られた MIL-96 モノリスについて、XRD や定容法による CO₂ 吸着試験などのキャラクタリゼーションを行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に合成前後の XRD パターンを示す。水熱合成後の α -Al₂O₃モノリス上に MIL-96 特有の回折線が見られた。このことから、合成溶液中に Al 源を加えることなく、形を保ったまま α -Al₂O₃を直接 MIL-96 に転換させることに成功した。

Fig. 2 に CO₂ 吸着試験結果を示す。合成前の

α -Al₂O₃モノリスは、CO₂吸着能を示さなかったが、合成した MIL-96 モノリスは CO₂吸着能を示した。また、HNO₃を加えずに合成した MIL-96 モノリスは、CO₂吸着能を示さなかった。よって HNO₃を加えて、Al の溶出を促進させることが MIL-96 モノリスの CO₂吸着能の発現に重要であることが示唆された。合成溶液組成や合成時間を検討した結果、トリメシ酸 0.083 M、HNO₃ 0.5 M を合成溶液として、3 日間水熱合成を行うことで、供給圧力 100 kPa 付近での MIL-96 粉末の CO₂吸着量の約 68 %程度の吸着能を持つ MIL-96 モノリスの合成に成功した。

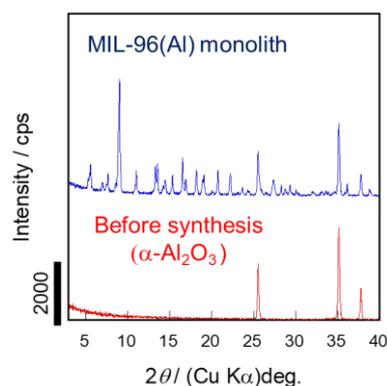


Fig. 1 XRD patterns before and after synthesis

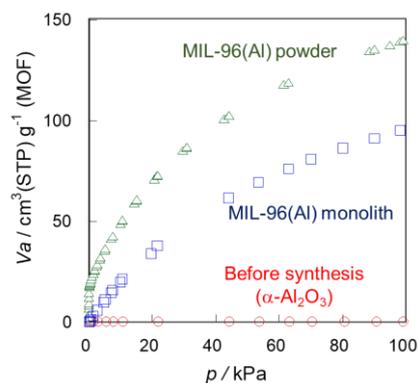


Fig. 2 CO₂ adsorption test

4. 参考文献

- 1) Y. Zhang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **138** (2016) 5785-5788.
- 2) 山本ら、複合材料及びガス吸着材並びに複合材料の製造方法、WO2018/062504