

# 多孔性配位高分子 (PCP, MOF) による 省エネルギー型ガス分離技術の進展と今後の展望

## Development and Future Prospects of Energy-saving Carbon Dioxide Separation Technology Using Porous Coordination Polymer (PCP)/Metal-Organic Framework (MOF)

上代 洋\*  
Hiroshi KAJIRO

### 抄 録

新しい分離材である柔軟性多孔性配位高分子は、既存の固体ガス分離材（ゼオライト等）とは異なる、包接体形成による吸着メカニズムで二酸化炭素を吸着する。これにより、包接体形成が生じるガス圧の前後で急激にガス吸着量が変化し、わずかな圧力変動で、ガスの吸着／脱着制御が可能となる。このため、省エネルギー、高効率での二酸化炭素分離を可能とする、新世代の分離材として期待されている。この柔軟性多孔性配位高分子の開発及び将来展望について述べた。

### Abstract

The flexible porous coordination polymer, which is a new gas separating material, adsorbs carbon dioxide by inclusion formation, which is different from the adsorption mechanism of existing solid gas adsorbent such as zeolites, etc. Since the amount of gas adsorbed changes drastically before and after the pressure of inclusion formation, it is possible to control the adsorption/desorption with a slight pressure swing. Therefore, it is expected as a new generation separating agent that enables carbon dioxide separation with energy saving and high efficiency. The development and future prospects of this flexible porous coordination polymer were described.

## 1. はじめに

二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) 排出量の削減のためには、自然エネルギーの利用や、材料製造効率の向上他、多様な手法があるが、中でも、製造工程から発生した CO<sub>2</sub> を分離・回収する手法は、製鉄を始めとする多くの産業にとって、将来に渡り、CO<sub>2</sub> 削減の重要な手法である。日本製鉄(株)は公益財団法人地球環境産業技術研究機構 (RITE) と共に“環境調和型プロセス技術の開発 (COURSE50, 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 事業)”の中で、アミン水溶液に CO<sub>2</sub> を溶解させ、加熱により CO<sub>2</sub> を回収する化学吸収法の開発を行い、当該技術を利用した CO<sub>2</sub> 分離装置が、すでに室蘭及び新居浜にて稼働中である。本例以外にも、この化学吸収法による大規模な商業実施例は多数存在するため、本技術は実用性が高い CO<sub>2</sub> 分離手法と言える。ただし、水溶液を加熱する本プロセスは、本質的にエネルギー消費量が多く、これに対して水加熱プロセスが無い多

孔体を利用した“物理吸着法”，装置に可動部がほとんど無い“膜分離法”は、本質的にエネルギー消費が少ない技術とする見解もある (図 1)<sup>2)</sup>。

日本製鉄は、日本の製鉄業の中では先駆的な試みとして、

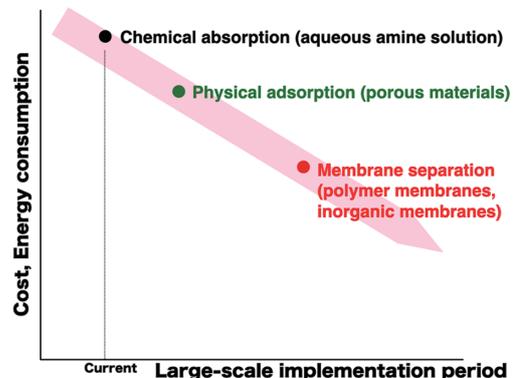


図 1 主要な CO<sub>2</sub> 分離技術の期待される実用化時期とコスト、エネルギー消費量

Expected commercialization time, cost, and energy consumption of major carbon dioxide separation technologies

物理吸着法による CO<sub>2</sub> の分離及びその利用を 1989 年以降実施している。ただし、吸着材ペレットを充填した吸着塔の中にガスを流通する物理吸着法は、大型化した場合には吸着塔での圧力損失が大きくなりやすいため、大規模で商業生産されている例はほとんど無い。また、膜分離法は、高压ガスに適用される場合が多く、製鉄排ガスのような、常圧・多量の CO<sub>2</sub> に適用可能な分離膜は開発途上である。今後、CO<sub>2</sub> 排出量の削減が本格化し、分離量が増大することを考えた場合においては、再生可能エネルギーの利用が可能になったとしても、CO<sub>2</sub> 分離技術のエネルギー消費を極力小さくすることは重要である。このためには、化学吸収法のさらなる省エネルギー化及び効率向上に加え、省エネルギー分離とされる物理吸着法、膜分離法の技術開発への注力も重要である。本稿では、物理吸着法で一般的に使用されるゼオライトや活性炭等の既存多孔体よりも大幅に省エネルギーで CO<sub>2</sub> 分離が可能と考えられる、柔軟性高分子錯体による CO<sub>2</sub> 分離技術及び展望に関して述べる。

## 2. 新しい多孔体, 多孔性配位高分子

### 2.1 多孔性配位高分子の歴史

多数の細孔を内部に有する材料は、多孔体または多孔質材料と総称される。中でもナノレベルの細孔を有するゼオライトや活性炭等は、ガスの吸着、分離、触媒等、各種の産業で広く利用されており、また冷蔵庫の脱臭材等、身の回りでも利用されている。ゼオライトや活性炭の材料開発の歴史は長いが、近年になって開発が始まった新しい多孔体が、多孔性配位高分子である。多孔性配位高分子は、Metal-Organic Framework (MOF), Porous Coordination Polymer (PCP) とも呼ばれるが、後者は多孔体であるのに対し、前者は多孔性を有さないものも含むため、より広義の定義となる (以降 PCP と呼称)。PCP は、金属イオンと、複数の金属イオンを架橋可能な多座配位子から合成される錯体の高分子であり、分子のジャングルジムとも称されるものである (図 2)。金属イオンや配位子の種類、合成条件により、1 次元、2 次元、3 次元のいずれのネットワーク構造の PCP も合成可能である。

PCP の萌芽的な研究は 1950 年代からはじまったとされるが、X 線による構造決定の技術が向上した結果、1990

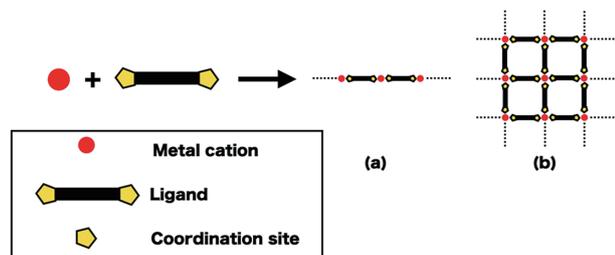


図 2 PCP 合成の模式図 (a) 1 次元構造, (b) 2 次元構造  
Schematic diagram of PCP synthesis  
(a) One dimensional structure, (b) Two dimensional structure

年以降に大学での研究が急激に活発化した材料である。本材料のネットワーク構造のトポロジー研究や、特殊な構造に関する研究例は、1990 年代には多数見られる。1997 年に、PCP がガスを吸着しうる、すなわちゼオライトや活性炭のように、多孔体としての機能を有することが京都大学の北川進教授らにより発見されたことで、PCP は大きな注目を集めることになった<sup>3)</sup>。2000 年代は主として大学を中心に研究が進められ、2010 年以降は、国内外の多くの企業も研究を開始している。大規模な実用例は残念ながらまだ無いものの、PCP が多量にガスを吸着できること、その際ガス圧が低下することを利用して、有毒な半導体ガス向けに、PCP を充填したボンベが実用化されている。ベンチャー企業の中には、2025 年にガス貯蔵、ガス分離、ドラッグデリバリーシステム、触媒、センサー等で実用化され、10 億円市場、35% の成長率が見込まれるとする見解もある<sup>4)</sup>。

### 2.2 PCP の物性

PCP は、金属イオンを“かすがい”, 配位子を“柱”とする、分子のジャングルジムにも例えられる。周期表のほぼすべての金属イオンが利用可能であり、イオン半径、価数、配位構造 (結合の“手”の数, 向き) の違いが、PCP に多様性を与えている。また、遷移金属イオンを使用した場合、触媒特性が発現するケースも知られている<sup>5)</sup>。配位子は、金属イオンを架橋できるような複数の配位点を有するものが広く利用できることから、物理的、化学的な多様性を付与することができる。また、同一の配位子であっても、細孔の形状、大きさを変化させられるため、PCP はさらなる多様性を発現可能となる (図 3)。

2010 年までの大学を中心とした PCP 研究では、ガスの吸着量の指標の一つである BET 値の拡大、細孔径の拡大等に関して、国際的に数値競争が繰り広げられた。その結果、既存材料を遥かに超える BET 値等が達成され、PCP に対する期待感が一気に高まった。その一方で、非常に大きな BET 値を持ち、当時世界で最も有名な PCP の一つであった、亜鉛イオンとテレフタル酸から合成される PCP, MOF-5 が、実は空気中で取り扱えないほど水に対して不安

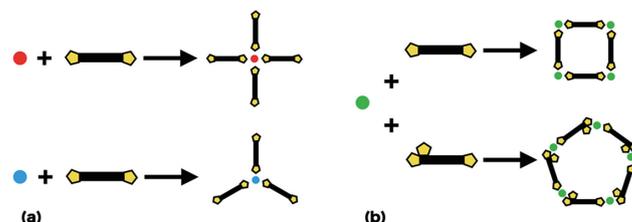


図 3 PCP の多様性 (a) 異なる金属イオンによる異なる配位構造, (b) 同じ長さで配位サイトが異なる配位子による異なった細孔構造

Structural diversity of PCPs  
(a) Different coordination structure by different metal cation,  
(b) Different pore structure using ligands of same length but with different coordination sites

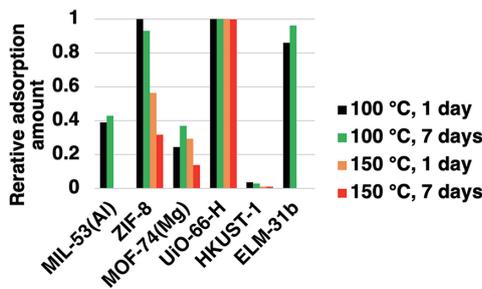


図4 PCPの水、熱に対する耐久性テスト(少量のPCPを水と共に封じて、所定日数、所定温度で加熱した) Water and heat resistance test of PCPs (Aliquot sample of PCP was sealed with water and heated for predetermined time.)

定なことが判明し、PCPは不安定な材料との印象が広がった<sup>6,7)</sup>。ただし、その後の研究で、沸水試験でも吸着量の低下が生じない、極めて優れた耐水性を有するPCPも発見されている。例えばZr(IV)イオンを含有する3次元ネットワーク構造を有するUiO-66-Hは極めて耐水性が高いことがよく知られているが、ジルコニウムのような、やや特殊なイオンを使用しない場合でも耐水性が高いPCPを合成することが可能である。後述する、日本製鉄と千葉大学との共同開発による2次元積層型の構造を有するPCPの内、Ni(II)イオンとBF<sub>4</sub><sup>-</sup>イオンを含有するELM-31は耐水性が低い一方、同じ金属イオンと対イオンを含み、より長い配位子からなるELM-31bは、非常に高い耐水性を発現する(図4)。水によるPCPの劣化機構は複雑で、必ずしも明らかにされておらず<sup>8)</sup>、非常に安定なPCPも不安定なPCPもあり、種類によるというのが事実である。なお、耐水性が低いPCPに、表面処理等で耐水性を付与する方法も報告されている<sup>9)</sup>。

ガス吸着材として多孔体を使用する場合は、水による材料そのものの劣化が無くても、細孔に水が優先的に吸着されてしまい、目的のガスの吸着能が低下する場合も多い。このため、ゼオライトを使用してガス分離を行う際には、脱水塔などの設置によりガスを乾燥させる等の処理が通常必要となる。水分が各種吸着材の吸着性に及ぼす影響を評価するため、各種吸着材を大気暴露させた後に、各材料毎の条件で吸着前処理を施した後、CO<sub>2</sub>(0°C)の吸着特性を評価した(図5)。CO<sub>2</sub>分離に使用されるゼオライト(東ソー(株)製、F-9HA)は極性が高く、吸湿により速やかに吸着能が低下し、30分でほぼ完全に喪失する。MOF-5も同様の傾向であるが、これはMOF-5の耐水性が低く、PCP自体の構造が変化し、吸着能を失ったと考えられる。耐水性が低いとされるPCPであるHKUST-1も同様の傾向を示した。疎水性の高い活性炭素繊維(A-20)は、約60%まで相対吸着量が低下するが、それ以降は吸着量を維持する傾向が見られる。組成式が[Cu(bpy)<sub>2</sub>(OTf)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>で示されるPCP(3D-OTf<sup>10)</sup>)は、活性炭素繊維と同様、吸着能が一定値以下に低下しない傾向が見られた。これはこのPCPに、疎水

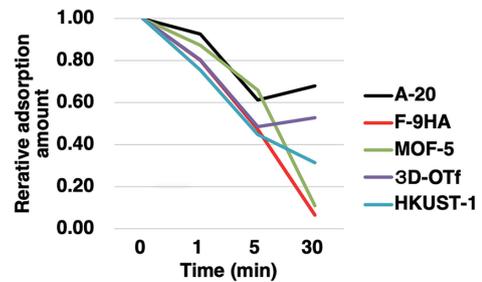


図5 室温での大気暴露による様々な吸着材の吸着特性の変化 Changes in adsorptivity of various adsorbents due to atmospheric exposure at room temperature

性が高い対イオン(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>=OTf)が含まれているためと考えられる。特に水分存在下でもCO<sub>2</sub>の吸着性が低下しないPCPに関しては、空気中のCO<sub>2</sub>を直接捕捉するシステム(Direct Air Capture, DAC)への応用が検討されている<sup>11,12)</sup>。

### 2.3 PCPの合成と価格

世界中の注目を集めた前記のMOF-5の合成法が、ジメチルホルムアミド中で100°C以上で反応させる等、比較的大量生産しにくい方法であったことで、PCPは実用化が困難な、特殊材料のような印象を世界に与えた感も否めない。しかし、研究の進展に伴い、室温で金属塩と配位子を混合するだけで、短時間で収率よくPCPを合成する方法や、原料となる金属塩と配位子を混練機で混合、反応させることで、直接、無溶媒でペレットを製造できることもわかってきた。このような、短時間での合成法、常温での合成法は、基材の上にPCPを担持した複合材の製造を容易にするため、PCPの応用先を拡大する可能性がある<sup>13)</sup>。また、安価なアルミニウムイオンや鉄イオンを原料にするPCPや、テレフタル酸やフマル酸のような安価な配位子から合成できるPCPも知られている。耐水性があり、ヒートポンプ等への応用が検討されているPCPは、量産時に300円/kgとも言われている。

### 3. PCPのCO<sub>2</sub>吸着性

PCPが多量にガスを吸着する特性を有することから、従来、水素貯蔵材、メタン貯蔵材として注目を集めてきたが、近年の脱炭素化の背景の中で、PCPはCO<sub>2</sub>分離材として改めて注目を集めている。図6にCO<sub>2</sub>吸着量が特に多いPCP及びCO<sub>2</sub>分離に利用されているゼオライトの、CO<sub>2</sub>の吸着等温線(298K)を示す。いずれのPCPも吸着量はゼオライトを凌駕しており、中でもHKUST-1は、種々の特性を考慮した上で、CO<sub>2</sub>分離材として最も有望との見方もある<sup>14)</sup>。

ただし、これらいずれのPCPも、圧力上昇に応じて吸着量が増大する上に凸型の、ゼオライトと類似した吸着等温線を示している。これは、いずれの吸着材のCO<sub>2</sub>吸着も、

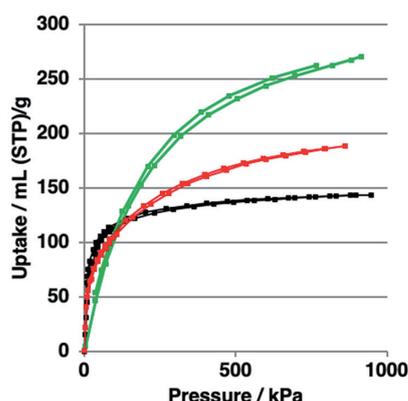


図6 ゼオライト(黒), HKUST-1(緑)及びMOF-74(Mg)(赤)のCO<sub>2</sub>吸着等温線(298K)  
Carbon dioxide adsorption isotherms (298K) of zeolite (black), HKUST-1 (green), and MOF-74(Mg) (red)

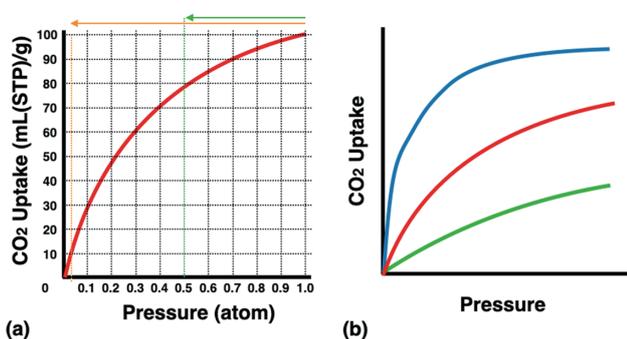


図7 仮想的なCO<sub>2</sub>の吸着等温線 (a) 典型的な吸着等温線, (b) 異なる吸着性を示す3種の吸着等温線  
Virtual CO<sub>2</sub> adsorption isotherms  
(a) Typical adsorption isotherm, (b) Three types of adsorption isotherms with different adsorptivities

細孔吸着という共通する吸着メカニズムに基づくためである。このタイプの吸着材を使用して、圧力スイング方式<sup>\*1</sup>でガスを吸着、回収する場合の模式図を図7に示す。

図7(a)の吸着等温線を示す材料に1気圧で吸着したガスの9割を回収するためには、0.97気圧(1.0気圧から0.03気圧まで、図中オレンジ色矢印)もの幅広い圧力変動が必要となる。幅広い圧力変動は、消費エネルギーが大きく、操業に時間がかかる。また低圧までの減圧は、高性能なブロアが必要となり、装置コストが上昇する。低圧ブローアの使用を避けるために、高压部と中圧部での圧力操作によるCO<sub>2</sub>回収を考えた場合(例えば1.0気圧から0.5気圧までの圧力変動、図中緑色矢印)、回収できるCO<sub>2</sub>量は、1気圧での吸着量の22%に過ぎず、効率が低下する。吸着量を増大させるために吸着材のCO<sub>2</sub>親和性を増大させると、多くの場合、図7(b)の青線のように、より低圧部での吸着量が多い吸着等温線となり、回収は困難になりがちである。これを避けるために材料とCO<sub>2</sub>の親和性を下げた場合、吸

<sup>\*1</sup> 加圧によりガスを吸着させ、減圧によりガスを脱着(回収)させる方式(Pressure swing adsorption)、あるいは加圧か常圧で吸着させ、減圧で脱着させる方式(Vacuum swing adsorption)。空気からの酸素の製造、メタンと水素の分離等、ガス製造で広く利用されている。

着量が減ってしまうため(図中緑線)、回収量も減りかねない。すなわち、細孔吸着のメカニズムに基づく典型的なCO<sub>2</sub>吸着等温線の形状を示す材料は、吸着量を増大させてもガス回収が容易ではないという特性を有しており、それはPCPであっても例外ではない。このため、CO<sub>2</sub>吸着量が特に大きいPCPでも、大規模CO<sub>2</sub>回収に関してエンジニアリング的に考察した場合、必ずしもゼオライトに対して明確な優位性が無いとする見方もある<sup>15)</sup>。

#### 4. 柔軟性PCPのガス吸着特性

様々な金属イオンや配位子から合成でき、多様な物理的、化学的性質を付与でき、また既存の多孔体を超える多量のガスの吸着を実現しうるPCPであるが、単純な吸着量の増大や、CO<sub>2</sub>との相互作用の強化では、必ずしも高効率なCO<sub>2</sub>分離が達成できないことはすでに述べた。すなわち、既存材料を使用したCO<sub>2</sub>分離効率を大幅に上回る革新的分離システム創出のためには細孔吸着とは異なるCO<sub>2</sub>メカニズムの導入が重要である。

##### 4.1 ガスの容易な吸脱着を可能にする生体物質の戦略

小さな圧力変動で多量のガス回収を可能とする“材料”が自然界には存在する。酸素と結合能を有するヘムを含むサブユニット4個からなるヘモグロビンは、生体内で、酸素分圧が高い部位(例えば肺)でヘム鉄に酸素が結合する。酸素分圧が低い部位(末梢部)で酸素がヘムから乖離して抹消組織に酸素を供給することで、生体内の酸素キャリアとして機能する。ヘモグロビンには酸素が4個結合しうるが、1個目の酸素との結合により、ヘモグロビン全体の構造が変化し、2個目以降の酸素との結合が加速される。この結果、横軸に酸素分圧、縦軸に酸素結合量をプロットしたグラフは、一定値以上で急激に酸素結合量が増大するS字型(シグモイド)を示す。このため、ヘモグロビンは、肺と抹消組織は僅かな酸素濃度しかないにも関わらず、容易な酸素の吸脱着が可能となり、高効率な酸素キャリアとして機能する。このようなS字の酸素結合現象は、単量体からなるミオグロビンでは生じず、ヘモグロビンのように4量体が協奏的に構造を変化することで発現することがわかっている。

##### 4.2 柔軟性PCPの構造と機能

多くのPCPは、ゼオライトと同様に剛直な材料である<sup>\*2</sup>。しかし、ごく一部のPCPは、ガス吸脱着に際して、自身の結晶構造が大きく変化することが知られている。これらは“柔軟性PCP”“Soft PCP”“Soft Porous Crystal”等と呼ばれる。図8に、柔軟性PCPの構造変化の主なモードを示す。

<sup>\*2</sup> PCPはゼオライトや活性炭と比較すれば柔軟性を有するため、応力により結晶構造が多少変形するケースや、ガス吸着により配位子内のベンゼン環の回転等の変形が生じることは知られている<sup>16)</sup>。本稿では、ガス吸着特性に大きな変化を与えるような、大きな構造変化のみを取り上げる。

3 種の内、ブリージング型 (図 8 (a)) は、ガスの吸着量に応じて構造が徐々に変化することが多い。一方、積層型は、ガスを全く吸わない構造 (図 8 (c) の上) から、ガスを吸着した構造 (図 8 (c) の下) へと、僅かな圧力変動により構造が大きく変化する場合がある。典型的な積層型 PCP である ELM-13<sup>17)</sup> の窒素吸着等温線 (77K) を図 9 に示す。低圧部 (<33kPa) では、網目状の 2 次元ネットワークが密に積層し、ガスを吸わないが、一定以上のガス圧 (ゲート圧, 図 9 では 33kPa) で、積層したネットワーク構造が相互にずれ、また層間距離が拡大することで、ガス分子が吸着される。このガス吸着は、既存材料のガス吸着メカニズムである細孔吸着ではなく、ガス分子が PCP の層に包接される現象であり、また多数のユニットからなる PCP で生じる協同現象であるため、状態変化が急激に生じると考えられている<sup>18)</sup>。

このような特異な吸着挙動を示す PCP の世界最初の報告は、PCP のガス吸着が初めて報じられた 1997 年からわずか 4 年後に、千葉大学 (当時) の金子克美教授らにより行われている<sup>19)</sup>。この PCP の組成は  $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BF}_4)]$

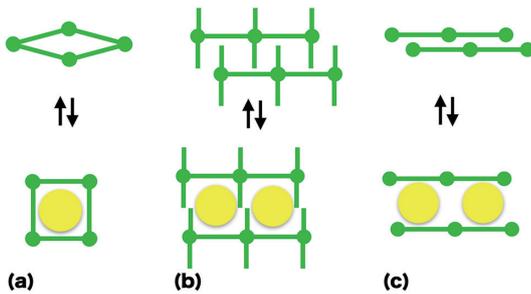


図 8 3 種の PCP の構造変化 (a) ブリージング型, (b) 嵌合型, (c) 積層型 (黄色い球は、構造変化により生じる吸着可能な空間を示す)

Three types of structural change of PCPs  
(a) Breathing type, (b) Interdigitated type, and (c) Stacked-layer type (The yellow spheres indicate the adsorption space created by the structural change.)

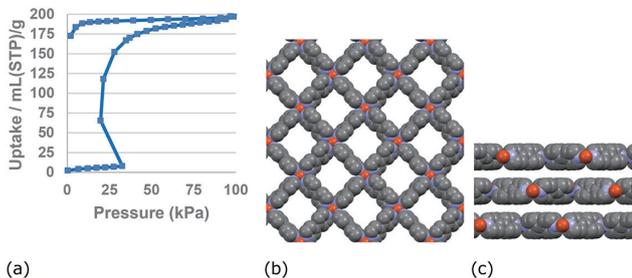


図 9 柔軟性 PCP, ELM-13 の吸着性と構造 (a)  $\text{N}_2$  の吸着等温線 (77K), ネットワーク構造の (b) 上面図, (c) 側面図 (アセトン (ゲスト分子) 及び水素原子はわかりやすさのために省略されている)

Adsorptivity and structure of flexible PCP, ELM-13  
(a) Adsorption isotherm ( $\text{N}_2$ , 77K), network structure of (b) Top view and (c) Side view (Cu, red; C, gray; N, purple) (Acetone (guest molecule) and H atoms are omitted for clarity.)

(bpy) (bpy=4,4'-bipyridine) であり、1 次元のネットワークを有する PCP である。この構造は 1997 年に報告されていたが<sup>20)</sup>、金子らにより、この PCP が IUPAC (国際純正・応用化学連合) のガス吸着様式の種類では区分不可能な、特異なガス吸着挙動を示すことが明らかにされ、さらにその特異な吸着挙動は、“ゲート吸着 (ゲート現象)” として命名された。当時はこのゲート吸着挙動を示した PCP が、X 線結晶構造解析によれば無孔であるにもかかわらずガスを吸着することから、Latent Porous Crystal (LPC, 潜在性多孔結晶) と名付けられた。この LPC の構造中には、水分子を介した多数の水素結合ネットワークが存在するため、ゲート現象の発現には水素結合の関与が考えられたが、後にこの組成を持つ PCP 自体は吸着性を示さず、吸着性を示す別種の PCP の前駆体であることが判明した。すなわち、吸着測定の際の減圧加熱前処理で脱水反応が生じ、ネットワーク構造が 1 次元から 2 次元に変化することで生じた  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{BF}_4)_2]$  の構造を有する PCP が、ゲートの吸着挙動を示す PCP であることが明らかにされた<sup>21)</sup>。この脱水反応で生じる PCP は、2 次元の網目状格子が積層した構造を有し、ガス吸着に際して、結晶性でありながら、層間距離が大きく拡大することから、Elastic Layer-structured Metal-organic framework (ELM) と命名された。さらにその後の日本製鉄と千葉大学の共同研究の中で、銅イオン以外に Co(II) イオンや Ni(II) イオンを含む等構造体や、 $\text{BF}_4$  イオンの代わりに  $\text{CF}_3\text{BF}_3$  イオンを含むもの、さらには配位子として、bpy より長い配位子から形成されるものも合成された。ゲート現象を示す一群の ELM には固有の名称が与えられ、図 10 に示すように分類されている。

図 10 に示した ELM 型 PCP は、いずれも一定のガス圧以上で急激に吸着量が増大するゲート型の吸着特性を示すが、ゲート圧は主として金属イオンに、またゲート形状は対イオンに大きな影響を受けることがわかっている。ただし、複数種の対イオンを含有する ELM-12/3<sup>\*3)</sup> は、ELM-12 に比してゲート圧が大幅に低下していることから、対イオンは、ゲート圧に大きな影響を及ぼしうることもわかっている<sup>22)</sup>。

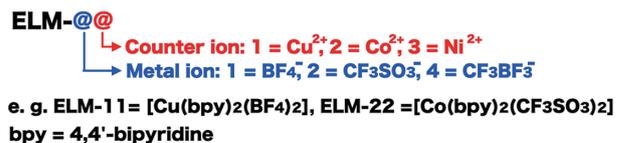


図 10 柔軟性 PCP の ELMs の定義  
Nomenclature of flexible PCPs, ELMs

\*3)  $\text{CF}_3\text{BF}_3$  イオンと  $\text{CF}_3\text{SO}_3$  イオンを含有し、 $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{CF}_3\text{BF}_3)(\text{CF}_3\text{SO}_3)]$  の組成を有し、ELM 型のネットワーク構造を有していると考えられているが、詳細は明らかにされていない。

## 5. 柔軟性PCP, ELM-11による高効率なCO<sub>2</sub>分離

### 5.1 柔軟性PCP, ELM-11のCO<sub>2</sub>の回収の容易さとCO<sub>2</sub>選択性

2次元積層型の構造を有し、銅イオンとBF<sub>4</sub><sup>-</sup>イオン、bpyを配位子として有するELM-11及び、CO<sub>2</sub>分離に利用されるゼオライトのCO<sub>2</sub>吸着等温線を図11に示す。

ELM-11は、ゲート圧以上で急激にガスの吸着挙動が変化する特性から、わずか20kPaの圧力変動(40kPaで吸着、20kPaで脱着)により、70mL(STP)/gのCO<sub>2</sub>が回収可能である。一方、ゼオライトは、100kPaでの吸着量はELM-11よりはるかに大きい。ELM-11と等量のCO<sub>2</sub>を回収するためには、100kPaから11kPaまで、89kPaもの大きな圧力幅での減圧が必要となる。また、ELM-11では、20kPaまでの減圧に対し、ゼオライトでは、より電力コスト及び操業に時間がかかる低圧(11kPa)まで減圧が必要なことにも注目すべきである。このような極端な回収効率の差が生じる原因は、ELM-11のCO<sub>2</sub>吸着メカニズムが、既存材料の細孔吸着とは全く異なる、協同現象による包接体形成メカニズムによるもので、柔軟性PCPならではの特性と言える。このような容易なガス回収の他に、ELM-11はCO<sub>2</sub>選択性の点でもゼオライトに対して優位性を持っている。図12にELM-11と、柔軟性を有していないがCO<sub>2</sub>分離材として注目を集めるPCP、及びゼオライトのCO<sub>2</sub>選択性を示す<sup>\*4</sup>。

他のCO<sub>2</sub>分離材に比して、ELM-11が圧倒的に高いCO<sub>2</sub>選択性を示すのは、ELM-11のCO<sub>2</sub>吸着メカニズムが、細孔吸着ではなく、CO<sub>2</sub>包接体形成に基づくものと考えられている。すなわち、包接体形成の場合、N<sub>2</sub>分子が包接されると、包接体の安定性が低下するため、包接体の安定性を高めるCO<sub>2</sub>が選択的に吸着されると考えられている。図12は、混合ガスではなく、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>それぞれの純粋ガスで測定された等温線から算出された値ではあるが、ELM-11

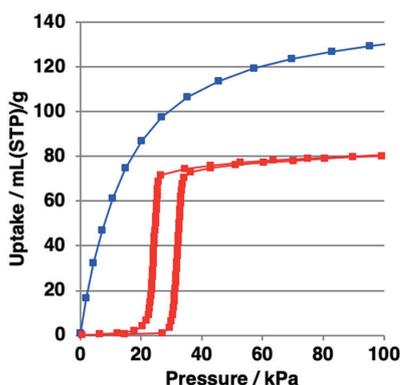


図11 ELM-11(赤)とゼオライト(F-9HA, 青)の吸着等温線(CO<sub>2</sub>, 273K)

Adsorption isotherms of ELM-11 (red) and zeolite (F-9HA, blue) (CO<sub>2</sub>, 273K)

\*4 298 K, 95 kPaでのそれぞれの材料のCO<sub>2</sub>吸着量をN<sub>2</sub>吸着量で割った値。吸着量は純ガスを用いて測定されており、混合ガスを用いた測定ではない。

及びELM-13を用いたCO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>の混合ガス吸着実験の結果も、非常に高いCO<sub>2</sub>選択性を示している<sup>23,24)</sup>。このため、ELMは混合ガスの場合でも共吸着が生じにくく、高いCO<sub>2</sub>選択性の発現が期待される。

### 5.2 ELM-11を利用したCO<sub>2</sub>分離システムの大規模適合性

活性炭、ゼオライト、PCP等、細孔吸着によりガスを吸着する材料は、ガス吸着に際して発熱する。しかし、一般に高温では吸着量が減少するため、吸着発熱は実効吸着量を減少させてしまう。この吸着発熱の緩和のために、蓄熱材を吸着材に混合する技術等も提案されている(大阪ガスケミカル(株)製、造立蓄熱材“サーモペレ”) <sup>25)</sup>。しかし多量のCO<sub>2</sub>分離のために装置を大型化した際には、抜熱不良による吸着量の低下の問題が生じる。また圧力スイング方式によるガス分離では、吸脱着サイクルを短時間で実施することで分離量の向上が可能であるが、吸着発熱が大きい場合にはやはり抜熱の問題が生じるため、分離効率の向上が可能で、ハイサイクルでの操業が困難になる。一方、柔軟性PCP、ELM-11は、吸着により発熱する点は他の吸着材と同様であるが、CO<sub>2</sub>吸着に際して生じる材料自身の構造変化が吸熱現象であるため、正味の発熱量は既存吸着材と比べて小さくなる傾向がある。このため、大型装置、あるいは、吸着/脱着のサイクルを短時間で行う高速圧力制御型ガス分離システム等への適合性が高いと考えられ、大規模なCO<sub>2</sub>排出源への応用が期待される<sup>26,27)</sup>。

常温域でCO<sub>2</sub>をゲート機能により分離可能なPCPの例は必ずしも多くないが、PCPにアミンを担持させ、アミンが協奏的にCO<sub>2</sub>と反応することで、ゲート吸着現象が生じる例が知られている<sup>28)</sup>。固体吸着材にアミンを担持することでCO<sub>2</sub>を分離する技術は固体吸着法として知られており、アミン水溶液を利用する化学吸収法に比べて、水溶液の加

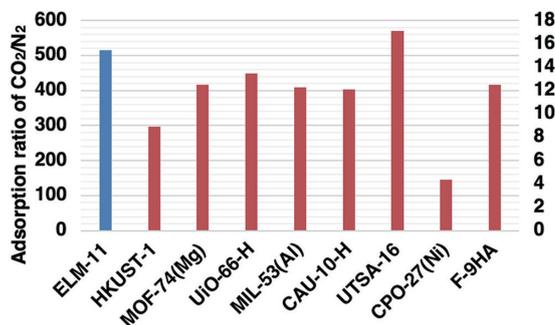


図12 二酸化炭素とN<sub>2</sub>の吸着量比(273K)の比較(吸着量比はCO<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>の純粋ガスを使用して測定した吸着等温線の、それぞれの95kPaでの値から計算された。ELM-11の値のみ左軸、他の吸着材は右軸参照)

Comparison of adsorption ratio of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> (273K) (The adsorption amount ratio was calculated from the adsorption amount at 95kPa of the adsorption isotherm measured using each pure gas. See the left axis only for ELM-11. See the right axis for other adsorbents.)

熱による CO<sub>2</sub> 回収プロセスが無いことから、より省エネルギーな CO<sub>2</sub> 分離技術として注目を集めている<sup>29)</sup>。アミン担持の PCP も、これと同様に原理的に省エネルギーと言えるが、ゲート型の吸着特性により、さらに省エネルギー、高効率な CO<sub>2</sub> 分離が期待される。本材料は、耐水性が極めて高く、高温水蒸気でも材料劣化が生じないことから、幅広い条件での利用が期待される。

## 6. おわりに

新しい CO<sub>2</sub> 分離材として注目を集める多孔性配位高分子 (PCP)、中でも CO<sub>2</sub> 吸脱着に際して、結晶構造が変化し、高効率な CO<sub>2</sub> 分離を可能とする柔軟性 PCP に関して概観した。

2020 年 10 月 26 日の菅義偉総理による“2050 年カーボンニュートラル宣言”により、国内では、鉄鋼業はもとより、多くの産業で、脱炭素化の流れが加速すると考えられる。脱炭素化には、再生可能エネルギーの利用、一層の省エネルギー化等、多様な対応が求められるが、CO<sub>2</sub> 分離技術は将来に渡り、その一翼を担うことが期待されている。化学吸収液による CO<sub>2</sub> 分離においても、相変化型の吸収液の検討が進むなど、従来の技術では達成不可能な省エネルギー・低コストを実現する新技術の開発の重要性が今後ますます高まると考えられる。そうした情勢のもとで、既存の固体 CO<sub>2</sub> 分離材を凌ぐ省エネルギー、高効率な CO<sub>2</sub> 分離の達成が、本稿で述べた柔軟性 PCP にも期待されている。

## 謝 辞

大分大学理工学部共創理工学科、近藤准教授に有益なご助言を頂きました。また、ELM-13 の構造データをご提供頂きました。この場を借りて深く御礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) IEA: Energy Technology Perspectives 2020
- 2) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO): エネルギー・環境分野での革新的技術の実用化に向けた評価分析 (平成

30 年度～令和元年成果報告書)

- 3) Kondo, M. et al.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 36 (16), 1725-1727 (1997)
- 4) EuroMOF2019 併催 Workshop でのベンチャー企業の発表, <https://euromof2019.sciencesconf.org>
- 5) Naito, S. et al.: *Chem. Lett.* 1178-1179 (2001)
- 6) Kaye, S.S. et al.: *J. Am. Chem. Soc.* 129, 14176-14177 (2007)
- 7) Hafizovic, J. et al.: *J. Am. Chem. Soc.* 129, 3612-3620 (2007)
- 8) McHugh, L.N. et al.: *Nature Chem.* 10, 1096-1102 (2018)
- 9) Zhang, W. et al.: *J. Am. Chem. Soc.* 136, 16978-16981 (2014)
- 10) Kondo, A. et al.: *J. Am. Chem. Soc.* 133, 10512-10522 (2011)
- 11) Sanz-Perez, E.S. et al.: *Chem. Rev.* 116, 11840-11876 (2016)
- 12) Sadiq, M.M. et al.: *Adv., Sust. Syst.* 4, 12 (2020), DOI: <https://doi.org/10.1002/adsu.202000101>
- 13) Wisser, D. et al.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 12588-12591 (2015)
- 14) Bae, Y.-A., et al.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 11586-11596 (2011)
- 15) Danaci, D., et al.: *Mol. Sys. Des. Eng.* 5, 212-231 (2020), DOI: 10.1039/c9me00102f
- 16) Fairen-Jimenez, D. et al.: *J. Am. Chem. Soc.* 8900 (2011)
- 17) Kondo, A. et al.: *Dalton Trans.* 49, 3692-3699 (2020)
- 18) Kanoh, H. et al.: *J. Coll. Int. Sci.* 334, 1-7 (2009)
- 19) Li, D. et al.: *Chem. Phys. Lett.* 335, 50-56 (2001)
- 20) Blake, A.J. et al.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 913-914 (1997)
- 21) Kondo, A. et al.: *Nano Lett.* 6 (11), 2581-2584 (2006)
- 22) Kajiro, H. et al.: *Int. J. Mol. Sci.* 11, 3803-3845 (2010)
- 23) Kanoh, H. et al.: *J. Coll. Int. Sci.* 334, 1-7 (2009)
- 24) Kondo, A. et al.: *Dalton Trans.* 49, 3692-3699 (2020)
- 25) 小嶋 ほか: *Adsorption News.* 31 (1), 8-11 (2017)
- 26) Friedrich, D. et al.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (26), 8897-8905 (2013)
- 27) Hiraide, S. et al.: *Nature Commun.* 11, 3867 (2020), <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17625-3>
- 28) Kim, E.J. et al.: *Science.* 369, 392-396 (2020)
- 29) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO): CCUS 研究開発・実証関連事業 / CO<sub>2</sub> 分離回収技術の研究開発 / 先進的二酸化炭素固体吸収材の石炭燃焼排ガス適用性研究



上代 洋 Hiroshi KAJIRO  
 先端技術研究所 環境基盤研究部  
 主幹研究員 博士(理学)  
 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511