

## 時分割 in situ X 線回折測定を用いたゲート型吸着剤の構造転移速度解析

京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻

平出 翔太郎

**【緒言】** 構造柔軟性を有する金属-有機構造体(MOF)は、無孔(Closed)構造から多孔(Open)構造への構造変形を伴う吸着挙動を示すことで知られている。ゲート吸着と呼ばれるこの挙動は、ある閾圧(ゲート圧)において生じる転移現象であり、吸着等温線はステップ状となるのが特徴である。このステップ状の変化からは僅かな圧力操作で大きな吸脱着回収量を得ることができ、さらには、ゲート圧がガス種に依存するために高いガス選択性の発現が期待されることから、「ゲート型吸着剤」は次世代の吸着剤として注目されている。近年、我々は、ゲート型吸着剤を用いた圧力スウィング吸着分離プロセス(PSA)が、従来材料を用いた場合に比して極めて高効率であるという試算を報告しており、より詳細な評価のために吸着塔内の吸着速度・吸着平衡を顕に考慮した PSA シミュレータの開発が求められている。しかし、構造が変形して初めて細孔が生じるゲート吸着現象において、細孔内拡散律速に基づく従来の吸着速度式をそのまま適用することはできない。そこで本研究では、ゲート吸着において構造変形と吸着が同時に生じることに着目し、ガス昇圧時の時分割 in situ X 線回折(TRXRD)データを解析することでゲート型吸着剤の構造転移ならびに吸着速度を解析することを試みた。

**【実験手法】** SPring-8 BL02B2 および BL13XU において、真空加熱処理(373 K, 12 h)を施した ELM-11<sup>3)</sup>に種々の温度(223–273 K)および昇圧速度(0.0032–0.80 kPa/s)で CO<sub>2</sub>を導入し、その過程における XRD を 0.5 秒間隔で測定することで結晶構造の経時変化を追跡した。

**【結果と考察】** 図 1 は典型的な結果として、248 K, 0.80 kPa/s での TRXRD 測定結果をカラーマップで表示したものである。どの時間(圧力)においても、Closed 構造、Open 構造、もしくはそれらが混在した XRD パターンのみが観測され、転移過程において長周期的な遷移状態は存在せず、迅速に転移していることがわかった。図 2 は各昇圧速度について混合ピーク中の Open/Closed 比から構造転移率 $\alpha$ を計算した結果である。これを、熱分解反応の解析法を参考に解析したところ、以下の自触媒反応モデルで表せることが明らかとなった。

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1\alpha + k_2)(1 - \alpha)(P - P_g(\alpha))$$

ここで、 $t$ は時間、 $k_1, k_2$ は速度定数、 $P_g(\alpha)$ は吸着等温線から得られるゲート圧を表す関数である。さて、化学反応機構とその速度式が一对一に対応するように、得られた速度式は ELM-11 の構造転移機構と紐付いているはずである。そこで、ELM-11 の骨格構造を精査した結果、自触媒反応様の速度式が骨格構造の柔軟性と分子拡散パスを反映している可能性を見出した。その傍証として、ELM-11 とは骨格構造が全く異なる 2 種のゲート型吸着剤(MIL-53, CuFB)についても同様の測定を実施した結果、それぞれ、一次反応およびゼロ次反応モデルとなり、かつ、骨格構造から予測される構造転移の描像とも合致することがわかった。

**【参考文献】**

- 1) S. Hiraide *et al.*, *Nat. Commun.* **11**, 3867 (2020).
- 2) Y. Sakanaka *et al.*, *Nat. Commun.* **14**, 6862 (2023).
- 3) A. Kondo *et al.*, *Nano Lett.* **6**, 2581-2584 (2006).

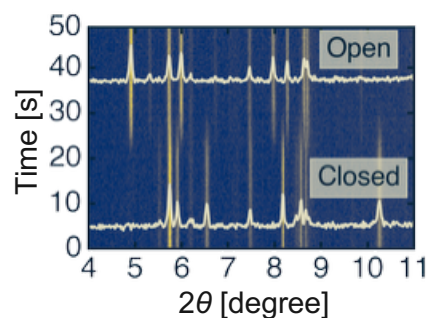


図1 TRXRD 測定結果 (248 K, 0.80 kPa/s)

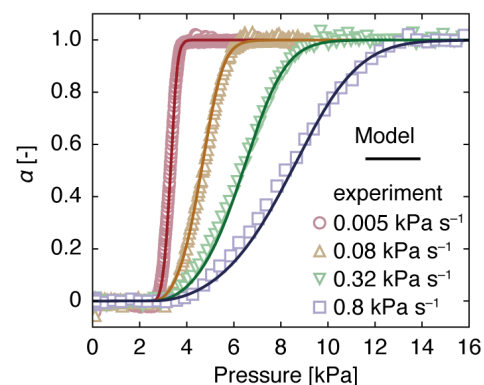


図2 ELM-11 の構造転移速度の解析例