

Industrial Catalyst News

触媒学会工業触媒研究会

MOF その後

1. 初めに

これまで金属有機構造体 (MOF) について何回か取り上げてきた。今回も、新しい MOF の開発例を紹介したい。

2. アンモニアの分離回収

アンモニアが水素キャリアとして有望視されている。アンモニア以外では、大量に水素を運搬する方法として、液化した水素を船で運ぶことが想定されている。日本化学会の「化学と工業」5月号¹⁾にも、川崎重工業 (株) がオーストラリアから神戸まで液体水素を運搬した記事が載っている。また、メチルシクロヘキサンとしての輸送も、技術的には実証されている。アンモニアは、比較的マイルドな条件で液化するため、低エネルギーコストでの輸送が可能と言われている。

スポンジが水を吸収するように、MOF にアンモニアを吸収させることができる。U.C.Berkley の Snyder らは、 Cu^{2+} と 1,4-シクロヘキサンジカルボン酸からなる MOF が、アンモニア合成時の窒素、水素とアンモニアの混合ガスから、アンモニアを選択的に吸収することを報告している²⁾。アンモニアが選択的に吸収されるのは、アンモニアの存在により Cu^{2+} のダイマーの構造 ($2\text{Cu}^{2+}-4\text{COO}^-$) が、モノマーの構造 ($\text{Cu}^{2+}-2\text{COO}^-$) になり、この時に 4 分子のアンモニアが 1 原子の Cu^{2+} に配位するためである。結合切断が吸熱で、アンモニアの配位が発熱で、このため大きな吸・発熱にならないのもカギとなっている。アンモニアは、重量で約 30% 吸収されている。アンモニアの放出は骨格構造の再生を伴い、アンモニア回収のエネルギーが自己供給されるとしている。結合の開裂と再生を伴うため、MOF の構造が繰り返し使用に耐え得るかがカギと思

われる。

3. 低原子価金属とホスフィン配位子からなる MOF

通常の MOF は多価金属カチオンとジカルボン酸等の多価アニオンからなる塩と解釈できる。U. C. San Diego の Cohen らは、 Si^{4+} にトリフェニルホスフィンの一つのフェニル基が σ 結合し、4 つのトリフェニルホスフィンからなるリンカーを構築した。別々のリンカーのホスフィン部分が、0 価の Pd や Pt に 4 つ配位した MOF が生成する³⁾。フェニル基からなる MOF は細孔が小さく、窒素の吸着もできないが、フェニル基をビフェニルに代えたリンカーでは、マイクロ細孔が期待されている。この MOF が何に使用できるかは想定されていないが、新しいジャンルの MOF であり、今後の展開に期待したい。

4. MOF による水中の重金属除去

MOF の細孔内にレドックス性を有するポリマーを存在させ、水銀や鉛をトラップできることが報告されている⁴⁾。 Na^+ のような妨害イオンが存在しても、還元された金属の水への溶解性が下がるので、水浄化に使用できるかもしれない。レドックスによってポリマーが酸化されるので、低濃度の有害金属イオンを除去し、材は使い捨てが良いと思われるが、酸化されたポリマーの再生も検討されている。

1) 化学と工業、Vol.76-5 May 2023.

2) Nature, **613**, 287-291 (2023).

3) Angew. Chem. Int. Ed. 2022, 61, e202115454.

4) ACS Discovery Report, Q4 2022, 5.