

明 細 書

発明の名称：

賦形用MOF材料、賦形体、ガス吸着材、ガス吸着装置、および、賦形用MOF材料の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、賦形用MOF材料、賦形体、ガス吸着材、ガス吸着装置、および、賦形用MOF材料の製造方法に関する。

背景技術

[0002] MOF (Metal Organic Frameworks) は、金属イオンと有機配位子とが配位結合することにより構成される錯体結晶であり、金属イオンと有機配位子によって形成される規則性の高い多孔質の配位ネットワーク構造を有し、内部に無数のナノ空間を有している。このようなナノ空間の利用により、MOFは、ガス等の種々の物質の吸蔵や分離のための材料や、触媒材料としての利用が可能である。MOFは一般に粉体として合成されるため、上記のようにガスの吸蔵・分離のための材料や触媒材料として用いる際には、粉体状のMOFを成形（賦形化）する必要がある。粉体状のMOFを賦形化する方法としては、従来、バインダーやポリマー等の結着剤を利用した成形方法が知られている（例えば、特許文献1、2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第4980918号公報

特許文献2：特許第6272696号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、上記のようにバインダー等を利用してMOFの粒子を結着させることによりMOFを賦形化すると、多孔体であるMOFの細孔が閉塞

されてMOFの比表面積が低下し、その結果、ナノ空間を利用してガスの吸蔵・分離等を行う機能が損なわれる可能性がある。また、MOFの機能を落とさない場合であっても、バインダーを加えた分、単位重量あたりの吸着量が低下するという問題が生じていた。そのため、MOFの性能低下を抑えつつ、バインダー等の結着剤を用いることなく、あるいは、バインダー等の結着剤の使用量を低減して、MOFを賦形化する技術が望まれていた。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示は、以下の形態として実現することが可能である。

(1) 本開示の一形態によれば、金属有機構造体(MOF)によって構成される賦形用MOF材料が提供される。この賦形用MOF材料は、MOFを構成する結晶粒子の表面に局在してケイ素(Si)を含有する。

この形態の賦形用MOF材料によれば、MOFの表面でケイ素を介した結合が生じることにより、MOFを賦形化するためにバインダー等の結着剤を不要とし、あるいは、バインダー等の結着剤の使用量を削減することが可能になる。

(2) 上記形態の賦形用MOF材料において、前記MOFに含まれる錯体金属とケイ素(Si)の原子分率の比率(MOFに含まれる錯体金属:Si)が、0.98:0.02~0.9:0.10であることとしてもよい。このような構成とすれば、Siの添加量が過剰であることに起因してMOFのガス吸着量などの性能が低下することを抑えつつ、MOFの賦形化を容易にする効果を得ることができる。

(3) 本開示の他の一形態によれば、(1)に記載の賦形用MOF材料によって構成される賦形体が提供される。

この形態の賦形体によれば、MOFの表面でケイ素を介した結合が生じることにより、MOFを賦形化するためにバインダー等の結着剤を不要とし、あるいは、バインダー等の結着剤の使用量を削減することが可能になる。

(4) 上記形態の賦形体において、平均粒径が1mm以上であることとしてもよい。このような構成とすれば、MOFを成形することによる効果、例え

ば、MOF材料の取り扱いが容易になる、MOF材料を備える装置における圧力損失を抑えることができる、MOF材料をガス吸着装置に適用する際にガス分離のための真空引きに付随して生じる不具合を抑える、等の効果を高めることができる。

(5) 上記形態の賦形用MOF材料において、測定温度0℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定して、絶対圧0.4以上における二酸化炭素吸着量を比較したときに、ケイ素を含有しないこと以外は前記賦形用MOF材料と共通する組成を有するMOFの二酸化炭素吸着量の1.5倍以上の二酸化炭素吸着量を示すこととしてもよい。このような構成とすれば、賦形用MOF材料における二酸化炭素吸着性能を確保することができる。

(6) 上記形態の賦形用MOF材料において、測定温度25℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定して、絶対圧0.4以上における二酸化炭素吸着量を比較したときに、ケイ素を含有しないこと以外は前記賦形用MOF材料と共通する組成を有するMOFの二酸化炭素吸着量の1.5倍以上の二酸化炭素吸着量を示すこととしてもよい。このような構成とすれば、賦形用MOF材料における二酸化炭素吸着性能を確保することができる。

(7) 上記形態の賦形体において、測定温度0℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定して、絶対圧0.4以上における二酸化炭素吸着量を比較したときに、ケイ素を含有しないこと以外は前記賦形用MOF材料と共通する組成を有するMOFの二酸化炭素吸着量の1.5倍以上の二酸化炭素吸着量を示すこととしてもよい。このような構成とすれば、賦形体における二酸化炭素吸着性能を確保することができる。

(8) 上記形態の賦形体において、測定温度25℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定して、絶対圧0.4以上における二酸化炭素吸着量を比較したときに、ケイ素を含有しないこと以外は前記賦形用MOF材料と共通する組成を有するMOFの二酸化炭素吸着量の1.5倍以上の二酸化炭素吸着量を示すこととしてもよい。このような構成とすれば、賦形体における二酸化炭素吸着性能を確保することができる。

(9) 上記形態の賦形用MOF材料において、測定温度0℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定したときの、絶対圧0.4における二酸化炭素吸着量が、 $45\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ 以上であることとしてもよい。このような構成とすれば、賦形用MOF材料における二酸化炭素吸着性能を確保することができる。

(10) 上記形態の賦形用MOF材料において、測定温度25℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定したときの、絶対圧0.4における二酸化炭素吸着量が、 $25\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ 以上であることとしてもよい。このような構成とすれば、賦形用MOF材料における二酸化炭素吸着性能を確保することができる。

(11) 上記形態の賦形体において、測定温度0℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定したときの、絶対圧0.4における二酸化炭素吸着量が、 $40\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ 以上であることとしてもよい。このような構成とすれば、賦形体における二酸化炭素吸着性能を確保することができる。

(12) 上記形態の賦形体において、測定温度25℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定したときの、絶対圧0.4における二酸化炭素吸着量が、 $20\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ 以上であることとしてもよい。このような構成とすれば、賦形体における二酸化炭素吸着性能を確保することができる。

(13) 本開示のさらに他の一形態によれば、ガスを吸着および放出するためのガス吸着材が提供される。このガス吸着材は、(3)、(4)、(7)、(8)、(11)、および(12)のうちのいずれか一項に記載の賦形体によって構成される。

この形態のガス吸着材によれば、MOFの表面でケイ素を介した結合が生じることにより、MOFを賦形化してガス吸着材を作製する際にバインダー等の結着剤を不要とし、あるいは、バインダー等の結着剤の使用量を削減することが可能になる。

(14) 本開示のさらに他の一形態によれば、(13)に記載のガス吸着材を備えるガス吸着装置が提供される。

この形態のガス吸着装置によれば、ガス分離のための真空引きに付随して生じる不具合を抑えることができる。

(15) 本開示のさらに他の一形態によれば、賦形用MOF材料の製造方法が提供される。この賦形用MOF材料の製造方法は、金属有機構造体(MOF)に対して、前記MOFの表面の官能基と共に化学結合を形成可能な官能基を有するシラン誘導体を添加する。

この形態の賦形用MOF材料の製造方法によれば、MOFの表面の官能基と共にシラン誘導体が化学結合を形成して、MOFとシラン誘導体とが結着することにより、MOFの賦形化が容易になる。その結果、MOFを賦形化するためにバインダー等の結着剤を不要とし、あるいは、バインダー等の結着剤の使用量を削減することが可能になる。

本開示は、上記以外の種々の形態で実現可能であり、例えば、賦形体によって構成されるガス吸着材、ガス吸着材を備えるガス吸着装置、賦形体の製造方法などの形態で実現することが可能である。

図面の簡単な説明

[0006] [図1]カルボキシ基を導入した $Uio-66-COOH$ の構造を示す説明図。

[図2]シラン誘導体の例を示す説明図。

[図3]本実施形態の賦形用MOF材料の構成を模式的に表す説明図。

[図4]作製した賦形用MOF材料および賦形体を示す説明図。

[図5A]サンプルS2についてZr元素マッピングを行ったときのTEM像。

[図5B]サンプルS2についてSi元素マッピングを行ったときのTEM像。

[図6A]サンプルS11についてZr元素マッピングを行ったときのTEM像

。

[図6B]サンプルS11についてSi元素マッピングを行ったときのTEM像

。

[図7]サンプルS1～S3、S11について原子分率を求めた結果を示す説明図。

[図8]原子分率の算出結果をプロットしたグラフを示す説明図。

[図9] 25℃で二酸化炭素吸脱着等温線を測定した結果を示す説明図。

[図10] B E T比表面積の測定結果と0℃の二酸化炭素吸着量を示す説明図。

[図11] 0℃で二酸化炭素吸脱着等温線を測定した結果を示す説明図。

[図12] B E T比表面積の測定結果と25℃の二酸化炭素吸着量を示す説明図。

。

[図13] 25℃で二酸化炭素吸脱着等温線を測定した結果を示す説明図。

[図14] 25℃で二酸化炭素吸脱着等温線を測定した結果を示す説明図。

[図15] 25℃で二酸化炭素吸脱着等温線を測定した結果を示す説明図。

発明を実施するための形態

[0007] A. 賦形用MOF材料の構成：

本実施形態の賦形用MOF材料は、金属有機構造体（MOF）によって構成されており、上記MOFを構成する結晶粒子の表面に局在してケイ素（Si）を含有している。MOFは、金属イオンと有機配位子の自己組織化を利用して得られる多孔性金属錯体であり、規則性の高い配列構造を形成する結晶性材料であって、上記配列構造の内部に無数のナノ空間を有することで高表面積を実現する。本実施形態の賦形用MOF材料は、「MOFを構成する結晶粒子の表面に局在してケイ素（Si）を含有」しており、MOFを構成する上記金属イオンや有機配位子は、実質的にケイ素（Si）を含有していない。本実施形態の賦形用MOF材料は、MOFを構成する結晶粒子の表面に局在してケイ素（Si）を含有することにより、バインダー等の結着剤を用いることなく、あるいは、バインダー等の結着剤の使用量を低減して、バインダー等を用いることに起因するMOFの性能低下を抑えつつ賦形化することが可能になる。このような本実施形態の賦形用MOF材料は、後述するように、ケイ素（Si）を実質的に含有しない材料を用いて形成したMOFを用意した後に、MOFに対して、ケイ素（Si）を含む化合物であるシラン誘導体を添加することにより作製することができる。

[0008] 本実施形態の賦形用MOF材料を構成するMOFは、賦形用MOF材料によって構成される賦形体の用途等（例えば、ガスの吸蔵、分離、触媒として

の用途や、対象とするガスの種類等）に応じて適宜選択すればよく、特に制限されない。MOFを構成する錯体金属としての金属イオンは、例えば、ジルコニウムイオン（ Zr^{4+} ）、亜鉛イオン（ Zn^{2+} ）、銅イオン（ Cu^{2+} ）、アルミニウムイオン（ Al^{3+} ）、鉄イオン（ Fe^{3+} ）、コバルトイオン（ Co^{3+} ）、ニッケルイオン（ Ni^{2+} ）、マグネシウムイオン（ Mg^{2+} ）、クロムイオン（ Cr^{3+} ）、マンガンイオン（ Mn^{2+} ）から選択される少なくとも1種とすることができる。MOFを構成する有機配位子としては、例えば、テレフタル酸のような芳香族ジカルボン酸を含むジカルボン酸などのカルボン酸類、アミン類、イミダゾール類、およびこれらの誘導体から選択される少なくとも1種とすることができる。錯体金属と有機配位子との組み合わせ等により、得られるMOFの化学安定性や、孔径や孔表面の性質、その結果としての吸着するガスの種類や吸着量、あるいは、触媒活性、磁性、極性などの種々の性能を調節することが可能になる。例えば、賦形用MOF材料を、二酸化炭素等のガスを吸着する性質を利用して用いる場合には、窒素や水蒸気などの他種のガスの吸着量が抑えられた性質を有することが望ましい。また、本実施形態の賦形用MOF材料を構成するMOFは、比較的剛直なフレームワーク構造を有して固有の細孔径を示すMOFであってもよく、比較的柔軟なフレームワーク構造を有してガスの吸着や脱離に伴ってフレームワークの膨張や収縮が起こるような、いわゆるソフトMOFであってもよい。

[0009] 本実施形態の賦形用MOF材料は、MOFに対してシラン誘導体を添加することにより製造することができる。MOFに対して添加するシラン誘導体は、MOFの表面の官能基（以後、「MOF側官能基」とも呼ぶ）と共に化学結合を形成可能な官能基（以後、「シラン誘導体側官能基」とも呼ぶ）を有するシラン誘導体である。ここで、シラン誘導体がMOF側官能基と共に形成する「化学結合」は、シラン誘導体とMOF側官能基との間で形成される化学結合と、シラン誘導体同士の間で形成される化学結合との双方を含むことができる。そして、このような「化学結合」は、シロキサン結合（—S

i-O-S i-) および (-O-S i-) で表される結合を含む化学結合とすることができる。このような化学結合に関与する「MOF側官能基」としては、例えば、カルボキシ基 (-COOH) やヒドロキシ基 (-OH) を挙げることができる。MOFに含まれる有機配位子が上記のような「MOF側官能基」を本来備える場合には、このような官能基がシラン誘導体と共に化学結合を形成することも可能であるが、有機配位子に対して「MOF側官能基」をさらに導入したMOFを用いることが望ましい。賦形用MOF材料の製造は、例えば、MOFとシラン誘導体とエタノール等の有機溶媒とを、常温等の適切な条件下で攪拌混合した後に、吸引ろ過等により脱溶媒を行い、真空乾燥することにより行うことができる。上記乾燥の工程の後には、容易に粉体状になる賦形用MOF材料が得られる。

[0010] 図1は、有機配位子に「MOF側官能基」を導入したMOFの一例として、Zr系MOFであるUiO-66 ($Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6$ 、ただし、 $BDC=1,4$ -ベンゼンジカルボン酸) にカルボキシ基 (-COOH) を導入したUiO-66-COOHの構造を示す説明図である。このように、MOFに対して積極的に「MOF側官能基」を導入することで、MOFに添加するシラン誘導体の「シラン誘導体側官能基」がMOF側官能基と共に化学結合を形成する効率を高めることができる。

[0011] 本実施形態の賦形用MOF材料を製造するためにMOFに加えるシラン誘導体は、既述したように、「MOF側官能基」と共に化学結合を形成可能な「シラン誘導体側官能基」を有していればよく、例えば、「シラン誘導体側官能基」として、メトキシ基 (-OCH₃) やエトキシ基 (-OC₂H₅) に代表されるアルコキシ基等の加水分解性基を含むシランカップリング剤を用いることができる。また、シラン誘導体は、シランカップリング剤以外であってもよく、MOF側官能基と共に化学結合を形成可能な「シラン誘導体側官能基」を有していればよい。好適に利用可能なシラン誘導体としては、例えば、メトキシ型のアルキルシランを例示することができる。

[0012] また、シラン誘導体は、「シラン誘導体側官能基」を2つ以上有すること

としてもよく、このような場合には、1つのシラン誘導体分子が、複数の「MOF側官能基」と結合可能になる。シラン誘導体が2つのシラン誘導体側官能基を有する場合であって、例えば、シラン誘導体がアルキル基等によって構成される直鎖状の構造を有する場合には、その直鎖状構造の両端にシラン誘導体側官能基を有することが望ましい。このようなシラン誘導体としては、例えば、両末端ビストリメトキシ型のシラン誘導体を挙げることができる。シラン誘導体におけるアルキル基の部分の炭素数（メチレン基の数）は、例えば、2～10個とすることができる。

[0013] 図2は、上記のようなシラン誘導体の例を示す説明図である。図2では、シラン誘導体が有する直鎖状のアルキル基の違いにより、メチレン基が2個である1, 2-ビス（トリメトキシシリル）エタン（例えば信越化学工業株式会社製のKBM-3026）、メチレン基が6個である1, 6-ビス（トリメトキシシリル）ヘキサン（例えば信越化学工業株式会社製のKBM-3066）、および、メチレン基が8個である1, 8-ビス（トリメトキシシリル）オクタン（例えば信越化学工業株式会社製のKBM-3086）を例示している。本実施形態の賦形用MOF材料を作製する際には、単一種類のシラン誘導体を用いてもよく、任意の割合で混合した複数種類のシラン誘導体を用いてもよい。

[0014] 本実施形態の賦形用MOF材料の製造時に、MOFに対してシラン誘導体を添加する際の添加量は、MOFを構成する結晶粒子の表面に局在してケイ素（Si）を含有することによる効果が得られるならば、少ない方が望ましい。例えば、MOFとシラン誘導体の合計に対して2.5重量%（wt%）以下とすることが望ましく、1.0wt%程度とすることができる。このようにシラン誘導体の添加量を抑えることで、シラン誘導体によってMOFの細孔が塞がれてMOFの性能（例えばガスの吸着能）が低下することを抑えることができる。

[0015] 本実施形態の賦形用MOF材料において、この賦形用MOF材料を構成するMOFに含まれる錯体金属とケイ素（Si）との原子分率の比率（MOF

に含まれる錯体金属：Si）は、0.98：0.02～0.9：0.10とすることができる。このような原子分率は、EDS搭載透過型電子顕微鏡（TEM-EDS）あるいはEDS搭載走査型透過電子顕微鏡（STEM/EDS）を用いて求めることができる。上記のような電子顕微鏡にEDSを組み合わせることで、元素マッピングが可能になり、定量マッピング（重量%）を行うことで、原子分率を求めることができる。元素の組成比において錯体金属とケイ素（Si）の合計を1としたときのSiの比率（Siの原子分率）の測定値が0.02以上であれば、賦形用MOF材料においてバックグラウンドに対して十分に区別可能な量のSiが存在しているということができ、MOFを構成する結晶粒子の表面にSiが局在することにより賦形化が容易になるという本願効果をより十分に得ることができる。また、Siの原子分率の測定値が0.10以下であれば、Siの添加量が過剰であることに起因してMOFの細孔が塞がれてMOFのガス吸着量などの性能が低下することを抑えることができる。Siの添加量が過剰になることを抑える観点から、Siの原子分率は0.09以下がより好ましく、0.08以下がさらに好ましい。

[0016] B. 賦形体について：

既述した製造方法により例えば粉体状として得られた賦形用MOF材料は、成形（賦形化）により賦形体にして用いることとすればよい。賦形用MOF材料の成型の方法としては、射出成形、押出成形、中空成形、圧縮成形、粉末成形、カレンダー成形、熱成形等の種々の手法を採用可能である。賦形体の形状は、球形状、円柱形状、直方体形状など、種々の形状を採用可能である。本実施形態の賦形用MOF材料を成形した賦形体は、例えば、ガス吸着装置が備えるガス吸着材として用いることができる。上記のようにMOF材料を成形した賦形体とすることで、MOF材料の取り扱いが容易になる。また、MOF材料を賦形体とすることで、MOF材料を備える装置における圧力損失を抑えることができる。さらに、例えば、圧力変動吸着法（PSA法）を用いたガス吸着装置（ガス分離装置）においては、ガス吸着材を賦形

体とすることにより、ガス分離のための真空引きに付随して生じる不具合を抑えることができる。ガス吸着材が粉体状である場合には、真空引きに伴ってガス吸着材が吸引されて失われる（ガスフローによる消散）、あるいは、粉体を吸い込むことで真空ポンプに不具合が生じる、等の問題が生じ得るためである。

[0017] 賦形体は、例えば、平均粒径が1 mm以上であることとすればよい。これにより、MOF材料を成形して賦形体とすることによる既述した効果を高めることができる。上記した賦形化による効果を得る観点から、賦形体の平均粒径は、2 mm以上とすることがより好ましく、3 mm以上とすることがさらに好ましい。また、賦形体を備える装置におけるガス拡散性を確保する観点からは、賦形体の平均粒径は、例えば10 mm以下とすればよく、8 mm以下とすることがより好ましく、6 mm以下とすることがさらに好ましい。賦形体の平均粒径の測定方法は、十分な精度で測定することができれば種々の方法を採用可能であり、例えば、ノギス、デジタルマイクロスコップ、画像寸法測定器などにより測定することができる。

[0018] 本実施形態の賦形用MOF材料を成形して賦形体を作製する際には、成形時にバインダーを加えることとしてもよく、バインダーを加えないこととしてもよい。賦形のための成形方法や、得られる賦形体に要求する性能等に応じて、バインダーの有無およびバインダーの添加量を適宜設定すればよい。例えば、圧縮成形によって賦形体を形成する場合には、成形時に比較的強い圧縮力を加えるため、成形時に加えるバインダー量を削減する効果が得やすく、バインダーレスでの成形が容易になる。また、例えば押出成形によって賦形体を形成する場合には、成形時に加えられる圧縮力が比較的小さいため、さらにバインダーを加えることも好ましい。バインダーの結着力を用いて粉末状のMOFを成形する場合には、一般的には10 wt %を超える量のバインダーを要するが、本実施形態の賦形用MOF材料を成形する場合には、バインダーを加える場合であっても、加えるバインダーの量は10 wt %以下とすることができ、より少ない添加量であっても十分に賦形化することができ

きる。本実施形態の賦形用MOF材料に加えるバインダーの量は、例えば、2～5wt%とすることができる。

[0019] 本実施形態の賦形用MOF材料を成形する際にバインダーを用いる場合には、用いるバインダーとしては、粉末状の材料を成形するためのバインダーとして従来知られる種々のバインダーを採用することができる。耐熱性を確保する観点から、ポリビニルピロリドン（PVP）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリエチレンオキサイド（PEO）などの無機系のバインダーを用いることが望ましい。バインダーとして利用可能な樹脂の中でも、PVPはより高い耐熱性を有し、例えばMOFの活性化処理のように比較的高い温度条件下でも安定性を確保しやすいため望ましい。さらに、上記のようにバインダーとして利用可能な樹脂の中でも、PVPはより高い吸湿率を示すため、MOFへの水分の影響を緩和することが可能となる。また、PVPは接着性や分散性が比較的良好であるために、MOFとシラン誘導体との結合性を高めることがより容易になる。

[0020] 本実施形態の賦形用MOF材料を成形して得た賦形体は、MOFが有するガスの吸着・分離や触媒活性に係る性質を利用して、種々の装置に適用可能である。例えば、本実施形態の賦形体によって構成されるガス吸着材を備えるガス吸着装置とすることができる。ガス吸着装置としては、例えば、ガス吸着材を備える吸着塔のガスの圧力を、予め定めた高圧力状態と低圧力状態との間で変動させて、ガス吸着時である高圧力時のガス吸着量と、ガス脱離時である低圧力時のガス吸着量との差を利用してガスを分離する圧力スイング吸着法（PSA：Pressure Swing Adsorption）による装置を挙げることができる。また、吸着塔の温度を、予め定めた高温状態と低温状態との間で変動させて、ガス吸着時である低温時のガス吸着量と、ガス脱離時である高温時のガス吸着量との差を利用してガスを分離する温度スイング吸着法（TSA：Thermal Swing Adsorption）による装置としてもよい。あるいは、上記のような圧力変動と温度変動とを組み合わせた圧力・温度スイング吸着法（PTSA：Pressure and Thermal Swing Adsorption）による装置としてもよ

い。比較的短時間で吸着工程と脱着工程とを切り替え可能であるという観点から、P S A法が望ましい。

[0021] 以上のように構成された本実施形態の賦形用M O F材料は、M O Fに対して、M O F側官能基と共に化学結合を形成可能なシラン誘導体側官能基を有するシラン誘導体を添加することによって作製されて、M O Fを構成する結晶粒子の表面にケイ素（S i）が局在する構成を有している。そのため、M O Fを賦形化するためにバインダー等の結着剤を不要とし、あるいは、バインダー等の結着剤の使用量を削減することが可能になる。

[0022] 図3は、M O Fに対してシラン誘導体を添加して作製した本実施形態の賦形用M O F材料の構成、すなわち、M O Fがシラン誘導体と結合して賦形用M O F材料を形成した様子を模式的に表す説明図である。M O Fにシラン誘導体を添加して賦形用M O F材料を作製する際には、シラン誘導体の加水分解性基（例えばメトキシ基（ $-OCH_3$ ））が加水分解によりシラノール（ $Si-OH$ ）とアルコールを生じ、その後、加水分解で生じたシラノールとM O F側官能基との間で縮合反応が進行して化学結合が形成され、M O Fとシラン誘導体とが結着する。また、一部のシラン誘導体では、シラン誘導体のシラノール間で縮合反応が進行して、シラン誘導体同士が結着する。その結果、図3に示すような賦形用M O F材料が得られると考えられる。さらに、一部のM O Fの結晶粒子同士が、シラン誘導体を介して結着すると考えられる。

[0023] このように、M O Fの表面に存在するM O F側官能基同士がシラン誘導体を介して結合されることにより形状が固定されて、賦形用M O F材料として、M O Fの賦形化が容易になると考えられる。また、図2に示したメチレン基が連結された長鎖を有するシラン誘導体のように、比較的分子が大きなシラン誘導体は、M O Fの細孔内に入ることは一般に困難であり、M O F側官能基とシラン誘導体側官能基との間の結合は、ほぼM O F表面のみで進行する。また、賦形用M O F材料の作製時にM O Fに添加されたシラン誘導体のうち、M O F表面との結合に利用されなかった過剰なシラン誘導体は、賦形

用MOF材料の製造工程においてMOFから溶媒を除去する際に、溶媒と共に除去され得ると考えられる。その結果、シラン誘導体（およびシラン誘導体に由来するケイ素）がMOFの表面に局在する状態となる。そのため、シラン誘導体がMOFの内部の細孔を塞ぐことが抑えられ、MOFの細孔が塞がれることに起因するMOFの性能低下が抑制される。特に、本実施形態の賦形用MOF材料では、シラン誘導体の添加量が、一般的なバインダーの添加量に比べて微量とすることができるため、シラン誘導体の添加に起因して細孔が塞がれることを抑える効果を高めることができる。

[0024] また、本実施形態の賦形用MOF材料、および、このような賦形用MOF材料によって構成された賦形体では、賦形用MOF材料を構成するMOFに比べてガス吸着量を増加させることが可能になる。このことは、MOFの表面においてMOFとシラン誘導体とが結合することにより、図3に示すように、MOFの表面とシラン誘導体との間でガス（図3では二酸化炭素として示す）が吸着可能になる箇所が新たに形成される、すなわち、新たなガス吸着機構が生じるためと考えられる。

[0025] さらに、本実施形態の賦形用MOF材料、および、このような賦形用MOF材料によって構成された賦形体によれば、シラン誘導体がMOF側官能基と共に化学結合を形成して、上記化学結合の1種として結合エネルギーが非常に大きい化学結合であるシロキサン結合（ $-Si-O-Si-$ ）が形成されることにより、賦形用MOF材料の化学的な安定性が高まり、その結果、賦形用MOF材料の耐熱性および耐候性を高めることができる。そのため、例えば真空下で100℃を超える温度を加えるMOFの活性化処理のように、比較的高温となる処理を行う場合や、使用条件が比較的高温になる場合であっても、MOF材料の安定性を確保することが容易になる。

[0026] 上記のように、本実施形態の賦形用MOF材料および賦形体は、賦形用MOF材料を構成するMOFに比べてガス吸着量を増加させることが可能になる。このような本実施形態の賦形用MOF材料は、測定温度0℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定して、絶対圧0.4以上における二酸化炭素吸着量

を比較したときに、ケイ素を含有しないこと以外は本実施形態の賦形用MOF材料と共通する組成を有するMOFの二酸化炭素吸着量の1.5倍以上の二酸化炭素吸着量を示すことが望ましい。また、本実施形態の賦形用MOF材料は、測定温度25℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定して、絶対圧0.4以上における二酸化炭素吸着量を比較したときに、ケイ素を含有しないこと以外は本実施形態の賦形用MOF材料と共通する組成を有するMOFの二酸化炭素吸着量の1.5倍以上の二酸化炭素吸着量を示すことが望ましい。

[0027] また、本実施形態の賦形用MOF材料によって構成される賦形体は、測定温度0℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定して、絶対圧0.4以上における二酸化炭素吸着量を比較したときに、ケイ素を含有しないこと以外は本実施形態の賦形用MOF材料と共通する組成を有するMOFの二酸化炭素吸着量の1.5倍以上の二酸化炭素吸着量を示すことが望ましい。また、本実施形態の賦形用MOF材料によって構成される賦形体は、測定温度25℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定して、絶対圧0.4以上における二酸化炭素吸着量を比較したときに、ケイ素を含有しないこと以外は本実施形態の賦形用MOF材料と共通する組成を有するMOFの二酸化炭素吸着量の1.5倍以上の二酸化炭素吸着量を示すことが望ましい。

[0028] ここで、上記した本実施形態の賦形用MOF材料あるいは賦形体において、「ケイ素を含有しないこと以外は本実施形態の賦形用MOF材料と共通する組成を有するMOF」は、賦形用MOF材料を作製する際にシラン誘導体を添加する対象として用いたMOFとすることができる。特定の賦形用MOF材料あるいは賦形体について「ケイ素を含有しないこと以外は本実施形態の賦形用MOF材料と共通する組成を有するMOF」に対応するMOFを特定するには、X線回折法(XRD)によって、対象となる賦形用MOF材料あるいは賦形体を構成するMOFの結晶構造を解析し、例えばケンブリッジ結晶学データセンター(CCDC)が提供するケンブリッジ結晶構造データベース(CSD)のような結晶構造に係る既知の情報との比較を行えばよい。

。なお、以下では、「ケイ素を含有しないこと以外は本実施形態の賦形用MOF材料と共通する組成を有するMOF」を、「原料MOF」とも呼ぶ。原料MOFがMOF側官能基を導入されている場合には、例えば、上記したXRDによる解析に加えて、さらに核磁気共鳴分析（NMR）や赤外分光分析（IR）等の定量分析の手法を組み合わせることにより、原料MOFを特定することができる。MOF側官能基の導入状態を含めて原料MOFを特定するためには、MOF側官能基の導入によって引き起こされるMOFのBET比表面積の値の変化（例えば、既述したUiO-66のBET比表面積は $1500\text{ m}^2/\text{g}$ であるのに対し、これにカルボキシ基を導入した図1のUiO-66-COOHのBET比表面積は $700\text{ m}^2/\text{g}$ 程度となる）や、IR分析におけるOH振動ピークの大小や、熱重量・示差熱同時分析（TG-DTA分析）での熱分解量や酸化分解温度の違い等を利用してよい。

[0029] さらに、本実施形態の賦形用MOF材料は、測定温度 0°C での二酸化炭素吸脱着等温線を測定したときの、絶対圧 0.4 における二酸化炭素吸着量が、 $45\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ 以上であることが望ましい。また、本実施形態の賦形用MOF材料は、測定温度 25°C での二酸化炭素吸脱着等温線を測定したときの、絶対圧 0.4 における二酸化炭素吸着量が、 $25\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ 以上であることが望ましい。

[0030] また、本実施形態の賦形用MOF材料によって構成される賦形体は、測定温度 0°C での二酸化炭素吸脱着等温線を測定したときの、絶対圧 0.4 における二酸化炭素吸着量が、 $40\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ 以上であることが望ましい。また、本実施形態の賦形用MOF材料によって構成される賦形体は、測定温度 25°C での二酸化炭素吸脱着等温線を測定したときの、絶対圧 0.4 における二酸化炭素吸着量が、 $20\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ 以上であることが望ましい。なお、上記した賦形用MOF材料あるいは賦形体の二酸化炭素吸脱着等温線を測定したときの絶対圧 0.4 における二酸化炭素吸着量は、二酸化炭素吸脱着等温線における下側の吸着曲線によって示される二酸化炭素吸着量を指す。

[0031] 上記のような賦形用MOF材料や賦形体における二酸化炭素吸着量に係る性質は、例えば、MOFを構成する錯体金属と有機配位子との組み合わせ、および、MOFに添加するシラン誘導体の種類等により、適宜調節することができる。例えば、MOFとして、Zr系MOFである UiO-66 に対してMOF側官能基であるカルボキシ基($-\text{COOH}$)を導入した UiO-66-COOH を用い、シラン誘導体として、メチレン基が6個である1,6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン(例えば信越化学工業株式会社製の KBM-3066)を用いる場合には、二酸化炭素吸着量に係る上記した数値を容易に満たすことが可能になる。

実施例

[0032] <賦形用MOF材料および賦形体の作製>

図4は、性能評価のために作製した賦形用MOF材料および賦形体を示す説明図である。サンプルS1～サンプルS3は、粉末状の賦形用MOF材料である。サンプルS4～サンプルS10は、賦形用MOF材料を成形した賦形体である。サンプルS11は、サンプルS1～サンプルS10を作製するための材料として用いたMOF(原料MOF)である。サンプルS1～サンプルS10を作製する際には、原料MOFに対して、この原料MOFが備えるMOF側官能基と共に化学結合を形成可能な官能基を有するシラン誘導体を添加して、賦形用MOF材料を作製した。サンプルS1～サンプルS10に係る賦形用MOF材料を作製するための原料MOF、すなわち、サンプルS11のMOFとしては、既述した UiO-66 に対してカルボキシ基($-\text{COOH}$)を導入した UiO-66-COOH (株式会社Atomis製)を用いた。また、原料MOFに添加するシラン誘導体としては、1,6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン(信越化学工業株式会社製の KBM-3066)を用いた。以下では、各サンプルの作製について順に説明する。

[0033] [サンプルS1～S3]

MOF(UiO-66-COOH)とシラン誘導体(KBM-3066)と有機溶媒(エタノール)とを常温で24時間攪拌混合後に、吸引ろ過によ

り脱溶媒し、130℃5時間の条件で真空乾燥することで、サンプルS1～S3の賦形用MOF材料を作製した。各サンプル作製時におけるシラン誘導体の添加量（MOFとシラン誘導体の合計に対するシラン誘導体の比率）は、サンプルS1では2.5wt%、サンプルS2では5wt%、サンプルS3では10wt%とした。

[0034] [サンプルS4、S9、S10]

サンプルS2の賦形用MOF材料を圧縮成形することにより、サンプルS4、S9、S10の賦形体を作製した。具体的には、サンプルS2の賦形用MOF材料を一軸プレスすることによって、径3mm、高さ3mmの円柱状に成形した（平均粒径3mmに相当する）。圧縮時の圧力（プレス荷重）は、サンプルS4およびS9は1MPaとしており、サンプルS10は5MPaとした。また、サンプルS4はタップ無し、サンプルS9およびS10はタップ有りとした。ここで、「タップ」とは、圧縮成形のために賦形用MOF材料を充填する際に、タッピング（上下に振動）しながら固めに充填することを指す。

[0035] [サンプルS5～S8]

サンプルS2の賦形用MOF材料を押出成形することにより、サンプルS5の賦形体を作製した。また、サンプルS1の賦形用MOF材料を押出成形することにより、サンプルS6～S8の賦形体を作製した。具体的には、上記したサンプルS1またはS2の賦形用MOF材料に対して、バインダーとしてのポリビニルピロリドン（K-85、株式会社日本触媒製）を混合し、さらに純水を加えて混練後に押出成形機に供して、径3mm、高さ3mmの円柱状に成形した（平均粒径3mmに相当する）。バインダーの添加量（賦形用MOF材料とバインダーの合計に対するバインダーの比率）は、サンプルS5およびS6では5wt%、サンプルS7では10wt%、サンプルS8では20wt%とした。

[0036] <測定方法>

（比表面積の算出）

サンプルの比表面積は、BET多点法を用いて評価した。BET比表面積は、重量に対する面積で表記しており、単位は「 m^2/g 」とした。

[0037] (ガス吸着量の算出)

ガス吸着量測定装置を用いて容量法(JIS Z 8831-2およびJIS Z 8831-3に準拠)によりガス吸着量(二酸化炭素の吸着量)の測定を行い、吸脱着等温線を作成することにより、ガス吸着量を算出した。

[0038] (MOFの錯体金属とSiの原子分率の算出)

EDS搭載透過型電子顕微鏡(TEM-EDS)を用いて、元素の定量マッピング(重量%)を行うことで、原子分率を求めた。

[0039] <MOF粒子表面におけるSiの局在の確認>

図5Aおよび図5Bは、サンプルS2について元素マッピングを行ったときのTEM像であり、図6Aおよび図6Bは、サンプルS11について元素マッピングを行ったときのTEM像である。図5Aおよび図6Aは、ジルコニウム(Zr)の元素マッピングの分析画像であり、図5Bおよび図6Bは、ケイ素(Si)の元素マッピングの分析画像である。

[0040] 図5Aおよび図6Aに示すように、Zrの元素マッピングの結果によれば、実施形態の賦形用MOF材料に対応するサンプルS2と、賦形用MOF材料を構成する原料MOFであるサンプルS11と、のいずれにおいても、MOFの結晶粒子全体にZrが存在することが確認された。これに対して、図5Bおよび図6Bに示すように、Siの元素マッピングの結果によれば、サンプルS2では、MOFの結晶粒子の表面に局在してSiが存在しており、サンプルS11では、画面全体の結晶粒子が存在しない箇所にバックグラウンドと考えられるシグナルが存在しており、Siの存在が認められないことが確認された。なお、図5Aおよび図5BはサンプルS2の結果を示すが、実施形態の賦形用MOF材料および賦形体に対応するサンプルS1、S3～S10においても、同様にMOFの結晶粒子の表面に局在してSiの存在が認められる(データ示さず)。

[0041] <原子分率>

図7は、サンプルS1～S3およびサンプルS11について原子分率を求めた結果を示す説明図である。また、図8は、図7に示す原子分率の算出結果をプロットしたグラフを示す説明図である。サンプルS1～S3は、既述したように、各サンプルの作製時に原料MOFに添加したシラン誘導体の添加量が異なっている。図8では、横軸にシラン誘導体の添加量を示し、縦軸にSiの原子分率を示している。図7および図8では、各サンプルについて原子分率を2回測定した結果を示している。

[0042] 図8に示すように、シラン誘導体の添加量が0.5wt%程度までは、シラン誘導体の添加量とSi原子分率との間に正の相関があり、シラン誘導体の添加量が増加するほどSi原子分率も増加した。しかしながら、シラン誘導体の添加量が0.5wt%を超えてさらに増加しても、Si原子分率の増加は抑えられていた。これは、シラン誘導体のうち、MOF表面のMOF側官能基との結合に利用されなかった過剰なシラン誘導体が、賦形用MOF材料の製造工程においてMOFから溶媒を除去する際に溶媒と共に除去されたためと考えられる。また、図8に示す結果より、Si原子分率が0.02以上であれば、賦形用MOF材料においてバックグラウンドに対して十分に区別可能な量のSiが存在しているといえることが理解される。賦形用MOF材料においては、シラン誘導体の添加量を2.5wt%以上とすることで、Si原子分率0.02以上を容易に実現可能となり、その結果、MOFを構成する結晶粒子の表面にSiが局在することにより賦形化が容易になる効果が、より十分に得られると考えられる。

[0043] <二酸化炭素吸着量>

図9は、サンプルS1～S3およびS11について測定温度25℃で二酸化炭素吸脱着等温線を測定した結果を示す説明図である。図9において横軸は絶対圧を示し、縦軸は二酸化炭素の吸着量を示す。図9に示すように、サンプルS1～S3の二酸化炭素吸脱着等温線はいずれも、サンプルS11の二酸化炭素吸脱着等温線よりも上方にシフトしており、MOFに対するシラン誘導体の添加により二酸化炭素吸着量が増加したことが確認された。また

、シラン誘導体の添加量が2.5 wt %～10 wt %の範囲では、シラン誘導体の添加量が少ないほど二酸化炭素吸着量の増大の程度が大きいことが確認された。具体的には、例えばシラン誘導体の添加量を5 wt %以下とすることで、測定温度25℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定したときの、絶対圧0.4における二酸化炭素吸着量を、 $25 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上にする事ができた。

[0044] 図10は、サンプルS2、S4、S5、およびS11について、BET比表面積を測定した結果と、0℃で二酸化炭素吸着量を測定した結果を示す説明図である。また、図11は、サンプルS2、S4、S5、およびS11について、測定温度0℃で二酸化炭素吸脱着等温線を測定した結果を示す説明図である。また、図12は、サンプルS2、S4、S5、およびS11について、BET比表面積を測定した結果と、25℃で二酸化炭素吸着量を測定した結果を示す説明図である。また、図13は、サンプルS2、S4、S5、およびS11について、測定温度25℃で二酸化炭素吸脱着等温線を測定した結果を示す説明図である。

[0045] 図10および図12では、BET比表面積として、サンプルS5およびサンプルS11については2回測定した結果を示している。また、図10および図12では、二酸化炭素吸着量として、二酸化炭素吸着量の最大値、すなわち、図11および図13に示す二酸化炭素吸脱着等温線における絶対圧1.00における吸着量を示している。さらに、図10および図12では、サンプルS2、S4、S5について、二酸化炭素吸着量と共に、サンプルS11の二酸化炭素吸着量と比較した増加比率を括弧内に示している。なお、以下では、特定の測定温度および絶対圧において、ケイ素を含有しないこと以外は賦形用MOF材料と共通する組成を有するMOF（原料MOF）の二酸化炭素吸着量に対する、賦形用MOF材料や賦形体の二酸化炭素吸着量の割合を、「増加比率」とも呼ぶ。

[0046] 図9～図13に示すように、MOFにシラン誘導体を添加した賦形用MOF材料であるサンプルS1～S3、サンプルS2を圧縮成形したサンプルS

4、および、サンプルS 2を押出成形したサンプルS 5は、0℃および25℃のいずれの測定温度においても、シラン誘導体の添加前のMOFに比べて二酸化炭素吸着量が大きく増加することが確認された。図10に示すように、二酸化炭素吸着量が最大となる絶対圧1.00、測定温度0℃の条件下では、サンプルS 11と比べた二酸化炭素吸着量の増加比率は、サンプルS 2では2.3倍、サンプルS 4では2.15倍、サンプルS 5では2.4倍となった。また、図12に示すように、二酸化炭素吸着量が最大となる絶対圧1.00、測定温度25℃の条件下では、サンプルS 11と比べた二酸化炭素吸着量の増加比率は、サンプルS 2では3.1倍、サンプルS 4では2.65倍、サンプルS 5では3.1倍となった。

[0047] 上記のような賦形用MOF材料は、測定温度0℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定して、絶対圧0.4以上における二酸化炭素吸着量を比較したときに、ケイ素を含有しないこと以外は上記賦形用MOF材料と共通する組成を有するMOF（原料MOF）の二酸化炭素吸着量の1.5倍以上の二酸化炭素吸着量を示すことができる。また、上記のような賦形用MOF材料（例えば図9に示すサンプルS 1～S 3）は、測定温度25℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定して、絶対圧0.4以上における二酸化炭素吸着量を比較したときに、原料MOF（例えば図9に示すサンプルS 110）の二酸化炭素吸着量の1.5倍以上の二酸化炭素吸着量を示すことができることが確認された。

[0048] また、賦形用MOF材料を成形した賦形体（例えば図11に示すサンプルS 4、S 5）は、測定温度0℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定して、絶対圧0.4以上における二酸化炭素吸着量を比較したときに、ケイ素を含有しないこと以外は上記賦形用MOF材料と共通する組成を有するMOF（原料MOF、例えば図11に示すサンプルS 11）の二酸化炭素吸着量の1.5倍以上の二酸化炭素吸着量を示すことができることが確認された。また、賦形用MOF材料を成形した賦形体（例えば図13に示すサンプルS 4、S 5）は、測定温度25℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定して、絶対圧0

、4以上における二酸化炭素吸着量を比較したときに、原料MOF（例えば図13に示すサンプルS11）の二酸化炭素吸着量の1.5倍以上の二酸化炭素吸着量を示すことができることが確認された。

[0049] なお、既述した図9、図11、図13、および、後述する図14、図15に示すように、MOF（サンプルS11）や、MOFにシラン誘導体を添加した賦形用MOF材料（サンプルS1～S3）や、賦形用MOF材料を成形した賦形体（サンプルS4～S10）の二酸化炭素吸脱着等温線は、例えば細孔径2nm以下のマイクロポアを備える吸着材等の吸脱着等温線において一般的に見られるような、いわゆるI型の吸脱着等温線となる。そのため、絶対圧が比較的低いとき（例えば、絶対圧0.3未満）には、絶対圧の上昇と共に二酸化炭素吸着量が急激に増加し、絶対圧が比較的高いとき（例えば、絶対圧0.3以上）には、絶対圧の上昇に伴う二酸化炭素吸着量の増加の程度が抑えられる。また、絶対圧が比較的低いときだけでなく、絶対圧が比較的高いときにも、測定温度にかかわらず、MOFにシラン誘導体を添加した賦形用MOF材料（サンプルS1～S3）や賦形体（サンプルS4～S10）の二酸化炭素吸脱着等温線の傾きは、ケイ素を含有しないこと以外は上記賦形用MOF材料と共通する組成を有するMOF（原料MOF、サンプルS11）の二酸化炭素吸脱着等温線の傾きよりも大きくなる。そのため、賦形用MOF材料や賦形体の絶対圧0.4における二酸化炭素吸着量が、原料MOFの絶対圧0.4における二酸化炭素吸着量に対して、増加比率が特定の値を示す場合には、絶対圧0.4以上の条件下において、増加比率は上記特定の値以上を示すということができる。

[0050] 上記のような賦形用MOF材料では、0℃で測定した二酸化炭素吸脱着等温線における絶対圧0.4での二酸化炭素吸着量は $45\text{ cm}^3\text{ (STP) / g}$ 以上にすることができる。また、このような賦形用MOF材料では、25℃で測定した二酸化炭素吸脱着等温線における絶対圧0.4での二酸化炭素吸着量は $25\text{ cm}^3\text{ (STP) / g}$ 以上にすることができることが確認された（例えば、図9に示すサンプルS1およびS2）。

[0051] また、賦形用MOF材料を成形した賦形体では、0℃で測定した二酸化炭素吸脱着等温線における絶対圧0.4での二酸化炭素吸着量は $40\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ 以上にする事が確認された(例えば、図11に示すサンプルS4、S5)。また、賦形用MOF材料を成形した賦形体では、25℃で測定した二酸化炭素吸脱着等温線における絶対圧0.4での二酸化炭素吸着量は $20\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ 以上にする事が確認された(例えば、図13に示すサンプルS4、S5。図14に示すサンプルS6～S8。図15に示すサンプルS4、S9)。

[0052] <押出成形の条件>

図14は、賦形用MOF材料であるサンプルS1、および、賦形用MOF材料を押出成形した賦形体であるS6～S8について、測定温度25℃で二酸化炭素吸脱着等温線を測定した結果を示す説明図である。サンプルS1、S6～S8のいずれも、原料MOFに比べて二酸化炭素吸着量が増加することが確認された(例えば、図9および図13のサンプルS11参照)。押出成形体であるサンプルS6～S8は、バインダー(PVP)を加えて成形を行ったが、図14に示すように、バインダーの添加量が多いほど二酸化炭素吸着量が抑制されることが確認された。ただし、バインダーの添加量が最も少ない5wt%であるサンプルS6は、バインダーを含まない賦形用MOF材料であるサンプルS1と同程度の二酸化炭素吸着量を示した。このことは、図3を用いて説明したように、MOFにシラン誘導体を添加してMOFとシラン誘導体とが結合することにより、MOFの表面とシラン誘導体との間でガスが吸着可能になる箇所が新たに形成されたためと考えられる。すなわち、新たなガス吸着機構が生じたことにより、微量のバインダーを添加しても、バインダーの添加により二酸化炭素吸着量が抑えられる影響がキャンセルされて、二酸化炭素吸着量がほとんど変化しなかったと考えられる。さらに、押出成形は、圧縮成形に比べて成形時にかかる圧力が小さく、MOF粒子が押さえつけられる程度が比較的小さいため、賦形体の内部にまでガスが流通しやすく、二酸化炭素吸着量が確保されやすいと考えられる。

[0053] <圧縮成形の条件>

図15は、賦形用MOF材料を圧縮成形した賦形体であるS4、S9、S10について、測定温度25℃で二酸化炭素吸脱着等温線を測定した結果を示す説明図である。サンプルS4、S9、S10のいずれも、原料MOFに比べて二酸化炭素吸着量が増加することが確認された（例えば、図9および図13のサンプルS11参照）。図15に示すように、圧縮成形時のプレス荷重が大きいほど、賦形体における二酸化炭素吸着量は抑えられた（サンプルS9とS10）。また、タップ有りとする（圧縮成形時にタッピングしながら充填する）ことによっても、賦形体における二酸化炭素吸着量は抑えられた（サンプルS4とS9）。

[0054] 本開示は、上述の実施形態等に限られるものではなく、その趣旨を逸脱しない範囲において種々の構成で実現することができる。例えば、発明の概要の欄に記載した各形態中の技術的特徴に対応する実施形態中の技術的特徴は、上述の課題の一部又は全部を解決するために、あるいは、上述の効果の一部又は全部を達成するために、適宜、差し替えや、組み合わせを行うことが可能である。また、その技術的特徴が本明細書中に必須なものとして説明されていなければ、適宜、削除することが可能である。

[0055] 本開示は、以下の形態としても実現することが可能である。

[適用例1]

金属有機構造体（MOF）によって構成される賦形用MOF材料であって、

前記MOFを構成する結晶粒子の表面に局在してケイ素（Si）を含有することを特徴とする

賦形用MOF材料。

[適用例2]

適用例1に記載の賦形用MOF材料であって、

前記MOFに含まれる錯体金属とケイ素（Si）の原子分率の比率（MOFに含まれる錯体金属：Si）が、0.98：0.02～0.9：0.10

であることを特徴とする

賦形用MOF材料。

[適用例3]

適用例1または2に記載の賦形用MOF材料によって構成されることを特徴とする賦形体。

[適用例4]

適用例3に記載の賦形体であって、
平均粒径が1mm以上であることを特徴とする
賦形体。

[適用例5]

適用例1または2に記載の賦形用MOF材料であって、
測定温度0℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定して、絶対圧0.4以上における二酸化炭素吸着量を比較したときに、ケイ素を含有しないこと以外
は前記賦形用MOF材料と共通する組成を有するMOFの二酸化炭素吸着量の1.5倍以上の二酸化炭素吸着量を示すことを特徴とする

賦形用MOF材料。

[適用例6]

適用例1、2、および5のうちのいずれか一項に記載の賦形用MOF材料
であって、

測定温度25℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定して、絶対圧0.4以上における二酸化炭素吸着量を比較したときに、ケイ素を含有しないこと以外
は前記賦形用MOF材料と共通する組成を有するMOFの二酸化炭素吸着量の1.5倍以上の二酸化炭素吸着量を示すことを特徴とする

賦形用MOF材料。

[適用例7]

適用例3または4に記載の賦形体であって、

測定温度0℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定して、絶対圧0.4以上における二酸化炭素吸着量を比較したときに、ケイ素を含有しないこと以外

は前記賦形用MOF材料と共通する組成を有するMOFの二酸化炭素吸着量の1.5倍以上の二酸化炭素吸着量を示すことを特徴とする

賦形体。

[適用例8]

適用例3、4、および7のうちのいずれか一項に記載の賦形体であって、測定温度25℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定して、絶対圧0.4以上における二酸化炭素吸着量を比較したときに、ケイ素を含有しないこと以外は前記賦形用MOF材料と共通する組成を有するMOFの二酸化炭素吸着量の1.5倍以上の二酸化炭素吸着量を示すことを特徴とする

賦形体。

[適用例9]

適用例1、2、5、および6のうちのいずれか一項に記載の賦形用MOF材料であって、

測定温度0℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定したときの、絶対圧0.4における二酸化炭素吸着量が、 $45 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上であることを特徴とする

賦形用MOF材料。

[適用例10]

適用例1、2、5、6、および9のうちのいずれか一項に記載の賦形用MOF材料であって、

測定温度25℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定したときの、絶対圧0.4における二酸化炭素吸着量が、 $25 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上であることを特徴とする

賦形用MOF材料。

[適用例11]

適用例3、4、7、および8のうちのいずれか一項に記載の賦形体であって、

測定温度0℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定したときの、絶対圧0.

4における二酸化炭素吸着量が、 $40\text{ cm}^3\text{ (STP) / g}$ 以上であることを特徴とする

賦形体。

[適用例 1 2]

適用例 3、4、7、8、および 11 のうちのいずれか一項に記載の賦形体であって、

測定温度 25°C での二酸化炭素吸脱着等温線を測定したときの、絶対圧 0 . 4 における二酸化炭素吸着量が、 $20\text{ cm}^3\text{ (STP) / g}$ 以上であることを特徴とする

賦形体。

[適用例 1 3]

ガスを吸着および放出するためのガス吸着材であって、

適用例 3、4、7、8、11、および 12 のうちのいずれか一項に記載の賦形体によって構成されることを特徴とする

ガス吸着材。

[適用例 1 4]

適用例 1 3 に記載のガス吸着材を備えることを特徴とするガス吸着装置。

[適用例 1 5]

賦形用 MOF 材料の製造方法であって、

金属有機構造体 (MOF) に対して、前記 MOF の表面の官能基と共に化学結合を形成可能な官能基を有するシラン誘導体を添加する

賦形用 MOF 材料の製造方法。

請求の範囲

- [請求項1] 金属有機構造体（MOF）によって構成される賦形用MOF材料であって、
前記MOFを構成する結晶粒子の表面に局在してケイ素（Si）を含有することを特徴とする
賦形用MOF材料。
- [請求項2] 請求項1に記載の賦形用MOF材料であって、
前記MOFに含まれる錯体金属とケイ素（Si）の原子分率の比率（MOFに含まれる錯体金属：Si）が、0.98：0.02～0.9：0.10であることを特徴とする
賦形用MOF材料。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の賦形用MOF材料によって構成されることを特徴とする賦形体。
- [請求項4] 請求項3に記載の賦形体であって、
平均粒径が1mm以上であることを特徴とする
賦形体。
- [請求項5] 請求項1または2に記載の賦形用MOF材料であって、
測定温度0℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定して、絶対圧0.4以上における二酸化炭素吸着量を比較したときに、ケイ素を含有しないこと以外は前記賦形用MOF材料と共通する組成を有するMOFの二酸化炭素吸着量の1.5倍以上の二酸化炭素吸着量を示すことを特徴とする
賦形用MOF材料。
- [請求項6] 請求項1、2、および5のうちのいずれか一項に記載の賦形用MOF材料であって、
測定温度25℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定して、絶対圧0.4以上における二酸化炭素吸着量を比較したときに、ケイ素を含有しないこと以外は前記賦形用MOF材料と共通する組成を有するMO

Fの二酸化炭素吸着量の1.5倍以上の二酸化炭素吸着量を示すことを特徴とする

賦形用MOF材料。

[請求項7]

請求項3に記載の賦形体であって、

測定温度0℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定して、絶対圧0.4以上における二酸化炭素吸着量を比較したときに、ケイ素を含有しないこと以外は前記賦形用MOF材料と共通する組成を有するMOFの二酸化炭素吸着量の1.5倍以上の二酸化炭素吸着量を示すことを特徴とする

賦形体。

[請求項8]

請求項3に記載の賦形体であって、

測定温度25℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定して、絶対圧0.4以上における二酸化炭素吸着量を比較したときに、ケイ素を含有しないこと以外は前記賦形用MOF材料と共通する組成を有するMOFの二酸化炭素吸着量の1.5倍以上の二酸化炭素吸着量を示すことを特徴とする

賦形体。

[請求項9]

請求項1または2に記載の賦形用MOF材料であって、

測定温度0℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定したときの、絶対圧0.4における二酸化炭素吸着量が、 $45 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上であることを特徴とする

賦形用MOF材料。

[請求項10]

請求項1または2に記載の賦形用MOF材料であって、

測定温度25℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定したときの、絶対圧0.4における二酸化炭素吸着量が、 $25 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上であることを特徴とする

賦形用MOF材料。

[請求項11]

請求項3に記載の賦形体であって、

測定温度 0℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定したときの、絶対圧 0.4 における二酸化炭素吸着量が、 $40 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上であることを特徴とする
賦形体。

[請求項12] 請求項 3 に記載の賦形体であって、
測定温度 25℃での二酸化炭素吸脱着等温線を測定したときの、絶対圧 0.4 における二酸化炭素吸着量が、 $20 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上であることを特徴とする
賦形体。

[請求項13] ガスを吸着および放出するためのガス吸着材であって、
請求項 3、4、7、8、11、および 12 のうちのいずれか一項に記載の賦形体によって構成されることを特徴とする
ガス吸着材。

[請求項14] 請求項 13 に記載のガス吸着材を備えることを特徴とするガス吸着装置。

[請求項15] 賦形用 MOF 材料の製造方法であって、
金属有機構造体 (MOF) に対して、前記 MOF の表面の官能基と共に化学結合を形成可能な官能基を有するシラン誘導体を添加する
賦形用 MOF 材料の製造方法。