

革新的CO₂分離システム開発を指向した自己熱補償型ソフトMOF複合材料の探求

信州大学 先鋭領域融合研究群 先鋭材料研究所 教授 田中 秀樹



1. はじめに

近年、大気中への CO₂ ガスの排出量削減は喫緊の課題となっており、carbon capture and storage (CCS) 関連技術の研究が盛んに行われている。CO₂ ガスの分離法としてはアミン吸収液を用いる化学吸収法、ゼオライトなどの固体吸着材を用いたガス吸着法 (pressure swing adsorption: PSA, temperature swing adsorption: TSA)、膜分離法などがある。CO₂ 化学吸収法は多くのプラントにおいて用いられているが、装置・設備の腐食、揮発による溶液損などが問題となっており、新規吸収溶液の研究開発プロジェクトが多く進められている。一方、PSA などの固体吸着材を用いたガス吸着法ではそのような問題は無く、安定性に優れ、かつ、高純度な CO₂ ガスを高い回収率で得ることが可能となるため、注目を集めている^{1,2)}。特に近年、ガス吸着特性のデザイン性に優れた porous coordination polymer (PCP)/metal-organic framework (MOF) の登場により、ガス吸着法による CO₂ 分離を指向した新規 CO₂ 吸着材料の開発が盛んとなっているが³⁾、この PCP/MOF の中には、フレームワーク構造が柔軟なものがあ (ソフト MOF)、フリージングあるいはゲート吸着と呼ばれるフレームワークの膨張・収縮を伴うガス分子の包摂挙動を示すものが見出されている⁴⁾。このゲート吸着を示すソフト MOF は、あるガス圧力 (ゲート圧 P_{gate}) においてステップ状の急激な吸着量変化を示すことから、小さな圧力スイングによって大きな working capacity を得ることができる。また、このゲート吸着挙動は、いわゆる分子認識であって、ソフト MOF の中には、高い CO₂ 選択性を発現するものも多い。ここで、このソフト MOF へのガス吸着に伴うフレームワークの構造転移におけるエンタルピー変化が、車載用天然ガス貯蔵システムの開発に有用であることが、2015 年に Mason らによって報告されている⁵⁾。Mason らは、ソフト MOF の一種である Co (bdp) (bdp²⁻ = 1,4-benzenedipyrzolate) への CH₄ 吸着 (298 K) における微分吸着熱を評価し、CH₄ 吸着に伴うフレームワーク構造の膨張が吸熱過程であるために、CH₄ 吸着熱 (発熱過程) の 28% を相殺できることを見出した。このことは、天然ガス吸着貯蔵タンクへの急速ガス充填において、吸着熱の発生に伴うタンク内温度の上昇と、それによるガス

貯蔵量の減少を抑制できることを意味している。この「自己熱補償能」とも言うべきソフト MOF の特性は、PSA による高効率な CO₂ 分離システムの開発においても有用であることが期待される。なぜなら、吸着塔体積を増大させること無く大量のガスを処理するためには、ガス流量を大きくし、かつ、短時間での吸脱着を繰り返す必要があるが (rapid pressure swing adsorption: rapid PSA)、この場合も吸着塔内の熱管理が重要となるためである。この吸着塔内の熱管理法としては、他にも、吸着塔内に放熱板を設ける、あるいは、低融点の高分子を含むカプセルを吸着材ペレット間に混在させ、その融解潜熱を利用するなどの方法も有効と考えられるが、いずれも、ペレット間の熱伝導や、吸着塔の塔内構造の複雑化、吸着塔サイズの増大などの問題が生じ得る。一方、自己熱補償能を有するソフト MOF ならば、それらの問題とは無縁であって、究極の解決法の一つとなるものと期待される。ここで、このソフト MOF を、実際に CO₂ 吸着分離システムに応用するにあたっては、その微結晶をペレット化する必要があるが、そのバインダーとして柔軟な高分子を用いるならば、ガス吸着に伴うソフト MOF の膨張に同調して、高分子バインダーの構造も変形し (吸熱過程)、ソフト MOF の自己熱補償能をアシストする機能や、その弾性によってソフト MOF のゲート吸着圧を制御するといった機能の発現 (図 1) が可能になることが期待される。

そこで、本研究では、CO₂ のゲート吸着 (図 2) を示すソフト MOF の一種である ELM-11 ([Cu (BF₄)₂ (4,4'-bipyridine)₂]_n) に着目し⁶⁻⁹⁾、その CO₂ 吸着速度の測定とモデル化、CO₂ 分離特性および自己熱補償能の評価、高分子バインダーによるペレット化などについて検討を行った。

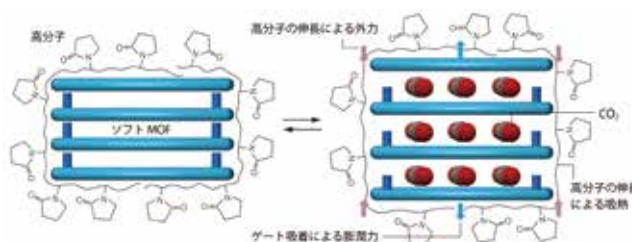


図 1 高分子に被覆されたソフト MOF 微結晶および高分子・ソフト MOF 複合材料における CO₂ ゲート吸着の模式図

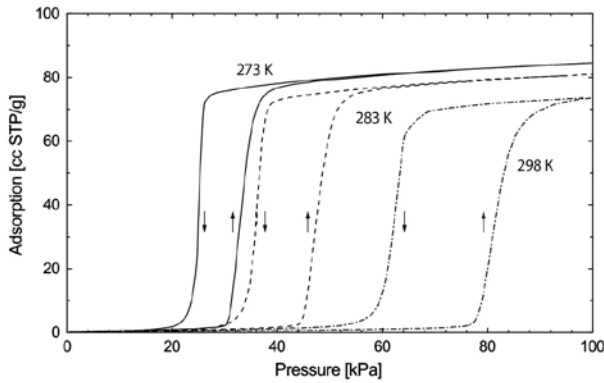


図 2 ELM-11 への CO₂ 吸脱着等温線

2. ELM-11 の CO₂ 吸着速度とそのモデル化

高効率な CO₂ 分離システムにおける急速な吸着を可能とするためには、ソフト MOF が迅速に CO₂ を吸着し、構造変形 (ゲート吸着) をする必要がある。そこで、ELM-11 への CO₂ 吸着における時分割 in situ 粉末 X 線回折 (XRPD) 測定 (露光時間: 1 s, 測定間隔: 50 ms, X 線波長 0.99899 nm, SPring-8 BL02B2 ビームライン¹⁰⁾) を行った。温度 273 K において、CO₂ ガスを瞬時に導入し、ガス圧力を一定 (40.8 kPa) とした際の XRPD パターンの時間依存性を図 3 に、また、CO₂ ゲート吸着前 (closed 構造) の ELM-11 の 020 反射 ($2\theta = 10.2^\circ$) と、CO₂ ゲート吸着後 (open 構造) の ELM-11 の 002 反射 ($2\theta = 6.1^\circ$) のそれぞれより、構造転移率の時間依存性を求めた結果を図 4 に示す。図 4 より、ELM-11 への CO₂ ゲート吸着は約 10 s で完了していることが分かる。ここで、図 4 中の実線は、以下の Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) 式^{11,12)} (a : 時刻 t における構造転移率, k : 速度定数, n : 構造転移の次元) をフィッティングした結果である。

$$a = \exp(-kt^n) : \text{closed 構造} \quad \text{式 (1)}$$

$$a = 1 - \exp(-kt^n) : \text{open 構造} \quad \text{式 (2)}$$

そして、温度 (227 K - 273 K) および導入ガス圧力をパラメーターとして同様の時分割測定を行ったところ、温度が低くなる程、また、導入ガス圧力が大きくなる程、速度定数 k が大きくなることが分かった。さらに、得られた速度定数 k を $P - P_{gate}$ (P : 印加した CO₂ ガス圧力, P_{gate} : ELM-11 の CO₂ ゲート吸着圧) に対してプロットしたところ (図 5)、以下の線形関係が得られることを見出した。

$$k(P, T) = (12.0 \pm 0.8) \times (P - P_{gate}) \quad \text{式 (3)}$$

このことは、CO₂ ガス圧が高くなるほど、ELM-11 の構造変形速度が大きくなることを意味しており (pressure-aided fast gating)、CO₂ ガス圧に対する吸着速度の増加が頭打ちとなる従来型吸着材料とは異なる特性である

と言える。そして、CO₂ ガス圧 250 kPa、温度 273 K における CO₂ 吸着を仮定するならば、わずか 1 s で 93 % の ELM-11 がゲート吸着を完了することとなり、rapid PSA に極めて適した特性を有していることが明らかとなった。

ここで、全ての実験結果に対する KJMA 式のフィッティングによって得られた n の値は 1.2-1.3 であり、ELM-11 の構造転移が 1 次元方向に進行することを示唆する結果が得られた。このことは、ELM-11 の CO₂ ゲート吸着前後の Rietveld 解析によって得られた転移メカニズム⁸⁾ に良く合致している。図 6 に示すように、ELM-11 は格子状の 2 次元レイヤーが積層した構造を有しているが、そのレイヤー間隔が 30 % 増大すると、1 次元チャンネルが形成され、そのチャンネル内に CO₂ 分子が配置される。つまり、レイヤー間隔の増大と、それに伴う CO₂ の拡散が 1 次元方向に進行すべきことを意味しており、KJMA 式による解析結果が妥当であることを示唆していると言える。

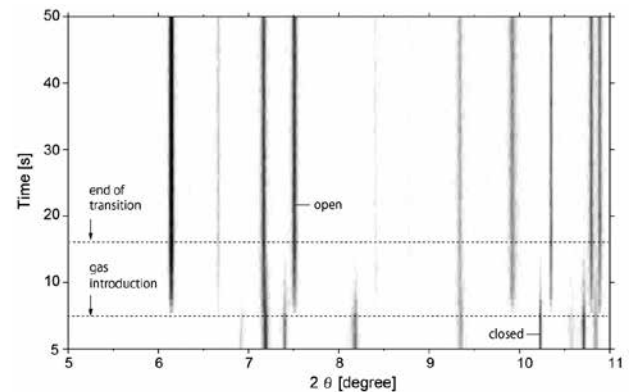


図 3 ELM-11 への CO₂ 吸着における時分割 in situ XRPD 測定結果 (温度 273 K, CO₂ ガス導入後のガス圧は一定 (40.8 kPa))

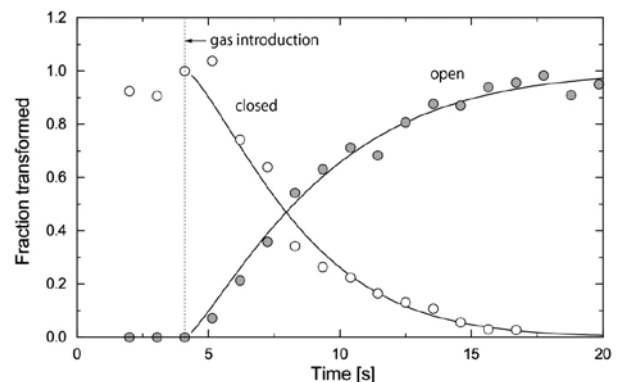


図 4 CO₂ ゲート吸着前 (closed 構造) の ELM-11 の 020 反射 ($2\theta = 10.2^\circ$) と CO₂ ゲート吸着後 (open 構造) の ELM-11 の 002 反射 ($2\theta = 6.1^\circ$) より求めた構造転移率の時間依存性。実線は KJMA 式のフィッティング結果

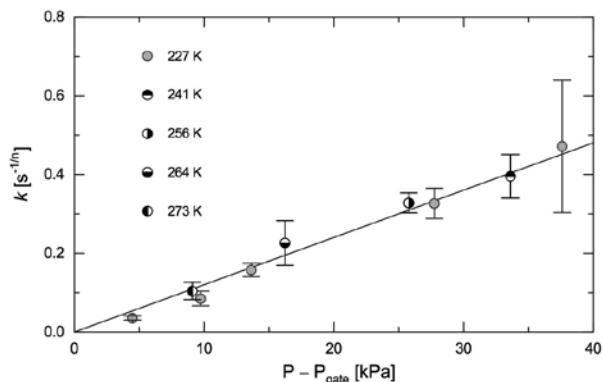


図5 KJMA式のフィッティングによって得られたCO₂ゲート吸着の速度定数 k と $P - P_{\text{gate}}$ (P :印加したCO₂ガス圧力, P_{gate} : ELM-11のCO₂ゲート吸着圧)との関係

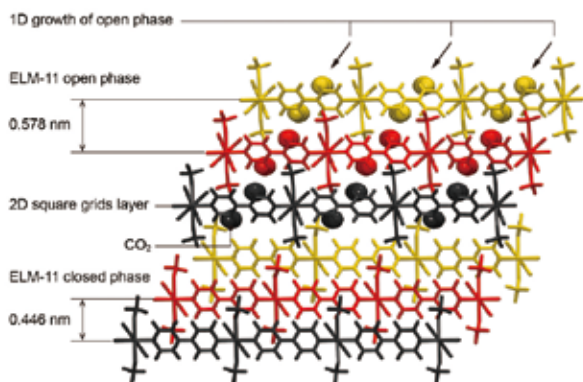


図6 ELM-11のCO₂ゲート吸着前後のRietveld解析より予測される構造転移メカニズム

3. ELM-11のCO₂分離能および自己熱補償能の評価

ELM-11のCO₂分離特性を評価するにあたって、剛直な結晶構造を持つMOFの中で最も有望なCO₂分離材料とされる従来型吸着材料HKUST-1 ([Cu₃(1,3,5-benzenetricarboxylate)₂]_n)¹³⁾を比較対象とし、以下のCO₂/CH₄分離のためのrapid PSA操作を仮定した検討を行った:(i)吸着工程:500 kPaの原料ガス(CO₂:CH₄=50:50)の供給・吸着、(ii)減圧工程:250 kPaへの減圧、(iii)リンス工程:純CO₂によるリンス、(iv)脱着工程:15 kPaでの脱着およびCO₂の回収、(v)パージ工程:純CH₄によるパージ。

図7(a)は、実験によるHKUST-1のCO₂およびCH₄の単成分吸着等温線(298 K)¹⁴⁾であり、これにideal adsorption solution theory (IAST)法¹⁵⁾を適用して得られたCO₂/CH₄混合吸着等温線(混合ガス組成をCO₂:CH₄=50:50とする)を図7(b)に示す。また、図7(c)は、実験によるELM-11のCO₂およびCH₄の単成分吸着等温線(298 K)と、grand canonical Monte Carlo (GCMC)法による各吸着等温線の計算結果を示している。ここで、GCMC法では、Rietveld法によって得られたELM-11のopen構造をクエンチして使用しており、実験によるゲート吸着後のCO₂吸着量を良好に再現できている。一方、CH₄吸着については、実験と計算結果に比較的大きな逸脱が見られるが、これは、実験においてはゲート吸着が生じず、ELM-11がclosed構造のままとなり、CH₄が吸着されなかったためである。図7(d)は、同じくELM-11のopen構造を仮定し、CO₂/CH₄混合吸着等温線をGCMC法によって計算した結果である。以上の吸着データを用いて、等温条件下および断熱条件下におけるHKUST-1とELM-11のCO₂分離特性の評価を行った。

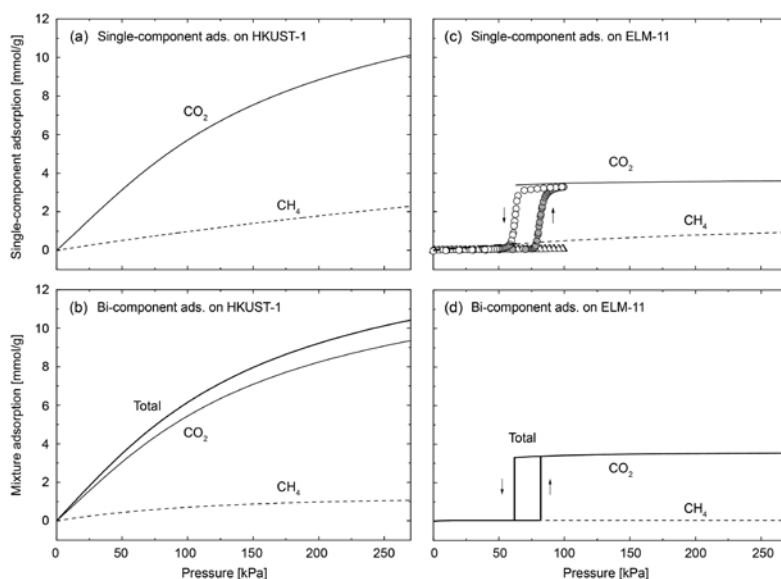


図7 (a) 実験によるHKUST-1のCO₂およびCH₄の単成分吸着等温線(298 K)
 (b) (a)の単成分吸着等温線を用いてIAST法により求めたCO₂/CH₄混合吸着等温線(混合ガス組成はCO₂:CH₄=50:50を仮定)と各成分の吸着等温線
 (c) 実験によるELM-11のCO₂およびCH₄の単成分吸着等温線(298 K,○:CO₂吸着,△:CH₄吸着,灰色:吸着,白色:脱着)と、ELM-11のopen構造を用いたgrand canonical Monte Carlo (GCMC)法による単成分吸着等温線
 (d) GCMC法によるCO₂/CH₄混合吸着等温線と各成分の吸着等温線

3.1 等温条件下における CO₂ 分離特性の比較

PSA プロセスの全てのステップを 298 K の等温条件下で操作するものとして求めた HKUST-1 と ELM-11 の CO₂ 分離特性を表 1 に示す。ELM-11 の CO₂ 選択係数 S^{ads} は HKUST-1 の 9.5 倍と極めて大きな値となっているが (ELM-11: $S^{\text{ads}} = 82.3$, HKUST-1: $S^{\text{ads}} = 8.67$)、この高い CO₂ 選択性は、ELM-11 が CO₂ を分子認識し、CO₂ 分子を包み込むかのように構造変形するためと理解することができる。一方、HKUST-1 は細孔容積が大きいために、CO₂ 吸着量 ($N^{\text{ads}} = 9.08$ mmol/g) は ELM-11 の 2.6 倍、脱着プロセス時の CO₂ working capacity ($\Delta N^{\text{ads}} = 8.13$ mmol/g) は ELM-11 の 2.3 倍となっている。しかし、ELM-11 の再生率 ($R_e = \Delta N^{\text{ads}}/N^{\text{ads}}$) は 100 % であり、HKUST-1 (89.6 %) よりも優れている。これは、脱着プロセスにおいて ELM-11 が closed 構造となり、CO₂ 吸着量がゼロとなるためである。

表 1 等温条件下 (298 K) において PSA を実施する場合の HKUST-1 と ELM-11 の CO₂ 分離特性

		HKUST-1	ELM-11
CO ₂ uptake, N^{ads}	[mmol/g]	9.08	3.53
CO ₂ selectivity, S^{ads}	[-]	8.67	82.3
CO ₂ working capacity, ΔN^{ads}	[mmol/g]	8.13	3.53
Regenerability, R_e	[%]	89.6	100

3.2 断熱条件下における CO₂ 分離特性の比較

完全断熱条件下において rapid PSA を実施する場合の HKUST-1 と ELM-11 の CO₂ 分離特性の評価では、ガスの吸脱着によって生成される全ての熱を吸着材が受け取り、系の温度が変化するものと仮定した (ガスの比熱は吸着材の比熱よりもはるかに小さいことから無視することとする)。そして、この計算に必要な HKUST-1 の吸着熱と比熱には実験結果を用いた^{14,16,17)}。一方、ELM-11 の

吸着熱は、GCMC 法によって計算し、その比熱については、VASP および PHONOPY を用いた密度汎関数摂動理論 (density functional perturbation theory: DFPT) 法によって計算した。ここで、ELM-11 への CO₂/CH₄ 混合ガス吸着 (298 K) におけるエンタルピー変化は 135.3 J/g となったが、フレームワーク構造の膨張に伴う吸熱 (55.7 J/g)⁸⁾ を考慮するならば、正味の発生熱は 79.6 J/g となり、41.1 % の発生熱が相殺 (自己熱補償) されることになる。そして、この ELM-11 の自己熱補償能は、248 K から 335 K の温度範囲において常に約 40 % となることが明らかとなった。

以上のデータを用いて求めた HKUST-1 と ELM-11 の CO₂ 分離特性を表 2 に示す。ここで、各データは 3 つの「開始温度」に分類されている。開始温度は、吸着工程を開始する際の吸着塔内の温度であり、開始温度を 298 K とすると、HKUST-1 の CO₂ 吸着量は $N^{\text{ads}} = 2.00$ mmol/g となって、等温条件下における $N^{\text{ads}} = 9.08$ mmol/g から大幅に減少することが分かる。これは吸着熱の発生に伴う系内温度の上昇 ($\Delta T = 71.5$ K) によるもので、選択係数 S^{ads} 、working capacity ΔN^{ads} 、再生率 R_e もそれぞれ大きく減少している。一方、ELM-11 では系内温度の上昇が比較的小さいために ($\Delta T = 36.5$ K)、 S^{ads} 、 ΔN^{ads} 、 R_e の 3 つの特性が、HKUST-1 よりも大きくなっている。そして、開始温度を 283 K 以下とするならば、ELM-11 の CO₂ 分離特性はさらに向上し、全ての CO₂ 分離特性が HKUST-1 よりも優れた値となっている。特に開始温度を 263 K とする場合、 ΔN^{ads} は HKUST-1 の 2 倍となり、等温条件下における CO₂ 分離特性に対して遜色の無い値となる。この開始温度は比較的低い温度ではあるが、仮にシステムを完全断熱系とするならば、吸着材を冷却するための冷熱は、周期的定常状態が確立されると不要になる。つまり、不完全断熱系においても、その周期的な定常状態を維持するための冷熱は小さなものになると予想される。以上の結果は、自己熱補償能を持つソフト MOF が rapid PSA の高効率化に有用であることを強く示唆する結果であると言える。

表 2 完全断熱条件下において rapid PSA を実施する場合の HKUST-1 と ELM-11 の CO₂ 分離特性

		Starting from 298 K		Starting from 283 K		Starting from 263 K	
		HKUST-1	ELM-11	HKUST-1	ELM-11	HKUST-1	ELM-11
N^{ads}	[mmol/g]	2.00	1.68	2.27	2.32	2.66	3.13
S^{ads}	[-]	3.64	40.0	3.84	40.0	4.12	39.9
ΔN^{ads}	[mmol/g]	1.41	1.68	1.47	2.32	1.50	3.13
R_e	[%]	70.2	100	64.6	100	56.3	100
ΔT	[K]	71.5	36.5	80.4	51.4	92.9	71.3

4. ELM-11 の高分子被覆および賦形

ELM-11をはじめ多くのソフト MOF は μm オーダーの微結晶であり、rapid PSA に応用するためには mm オーダーの賦形体とする必要がある。そこで本研究では、ポリビニルアルコール (PVA) およびポリビニルピロリドン (PVP) と ELM-11 を複合化するため、高分子水溶液と ELM-11 微結晶を混合することでスラリー状とし、これをシリコン型に流し込んで乾燥させ、 $\phi 3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ のペレット状とした。ELM-11 に対する PVA の重量分率を 30 wt% とした場合の CO₂ 吸着等温線 (273 K) を図 8 示す。まず、PVA/ELM-11 ペレットでは、ゲート吸着圧が高圧側にシフトしており、ELM-11 の CO₂ ゲート吸着挙動の制御が可能であることを示唆する結果が得られた。ただし、CO₂ 吸着量については、PVA の添加量から予想される量よりも大幅に減少することが分かった。そこで、 $18\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ の板状ペレットを作製し、in situ XRPD 測定 (273 K) を行ったところ、CO₂ ガス導入後も一部の ELM-11 微結晶が CO₂ を包摂せずに closed 構造のまま存在していることが明らかとなった。これは、ELM-11 微結晶を被覆する PVA 鎖の数にムラがあり、PVA 鎖の被覆量が大きい ELM-11 微結晶には CO₂ 分子がアクセスできない、あるいは、PVA 鎖による大きな外力によって、ELM-11 微結晶の膨張 (ゲート吸着) が阻害されたためと考えられる。そこで、PVA の添加量を 20 wt% としたところ、CO₂ 吸着量は増加したものの、1 度の吸脱着サイクルでペレットが崩壊してしまうという問題が生じた。よって、この ELM-11 微結晶への PVA 被覆量の減少と、ペレットの強度保持を両立させる手法として、PVA の重量分率を 5 wt% としたペレットを作製した後、そのペレット表面のみを PVA によってコーティングし、カプセル状とすることを試みた。その結果、30 wt% の PVA/ELM-11 ペレットよりも CO₂ 吸着量は大幅に改善し (図 8)、かつ、ペレットの崩壊も生じないことを確認することができた。ただし、このカプセル状 PVA/ELM-11 ペレットにおいても、CO₂ を包摂することができない ELM-11 微結晶が存在しており、その原因としては、PVA 鎖が集合して結晶構造を作りやすいことが挙げられる。そこで、比較的かさ高い分子構造を有する PVP を用いた PVP/ELM-11 ペレットの作製を行った。平均分子量の異なる 3 種の PVP (分子量: 1×10^4 , 4×10^4 , 36×10^4) をそれぞれ 30 wt% を加えて作製したペレットの CO₂ 吸着等温線 (273 K) を図 9 に示す。PVP の分子量を大きくすると、その外力が大きくなり、ゲート圧が高圧側へとシフトする、つまり、ELM-11 の CO₂ ゲート吸着挙動を制御可能であることが分かる。また、PVA/ELM-11 ペレット (30 wt%) に対して、それぞれの CO₂ 吸着量は大きくなっており、高分子鎖による CO₂ 吸着の阻害効果が PVA よりも少なくなっているものと考えられる。そして、CO₂ 吸着量とペレット強度をパラメーターとし、最適な PVP の分子量と添加量を探索したところ、分子量 36

$\times 10^4$ 、添加量 20 wt% とする時、前述の PVA/ELM-11 カプセルを上回る CO₂ 吸着量が得られることを見出した。

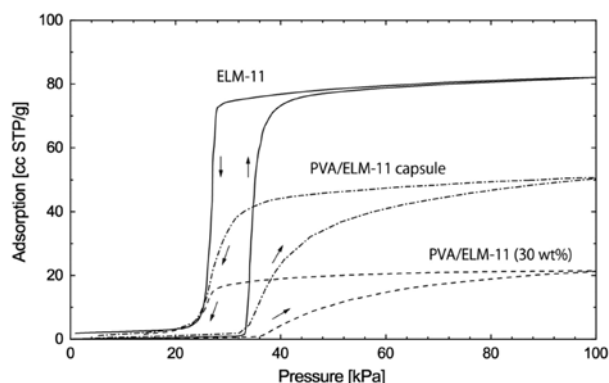


図 8 PVA/ELM-11 ペレット (PVA 重量分率 30 wt%)、PVA/ELM-11 カプセルおよび ELM-11 の CO₂ 吸着等温線 (273 K) の比較

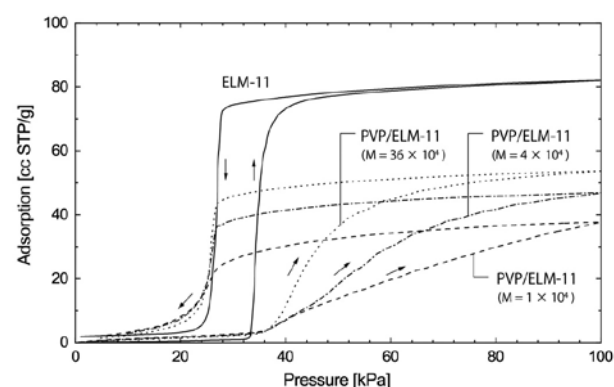


図 9 PVP/ELM-11 ペレット (PVP 分子量: 1×10^4 , 4×10^4 , 36×10^4 , 各重量分率 30 wt%) および ELM-11 の CO₂ 吸着等温線 (273 K) の比較

5. まとめ

放射光を用いた時分割 in situ XRPD 測定によって、ELM-11 の CO₂ ゲート吸着挙動が、フレームワークの構造転移と CO₂ の拡散が同時に進行するという複雑な現象であるにもかかわらず、ゲート圧 P_{gate} よりも導入ガス圧 P が十分大きい場合において、その時定数が極めて大きくなることを見出した。また、種々の実験と理論計算によって、ELM-11 への CO₂ ゲート吸着においては、約 40 % の吸着熱が相殺 (自己熱補償) されるために、完全断熱系での CO₂ 分離においては、従来型の CO₂ 吸着材よりも優れた CO₂ 分離能を発揮できることを明らかにした。以上の結果は、ELM-11 のようなソフト MOF を用いるならば、rapid PSA を高効率化し、革新的な CO₂ 分離システムを開発することが可能となることを強く示唆するものと考えている。さらに、ELM-11 の高分子被覆および賦形についての検討を行い、ペレット化およびゲート圧の制御が共に可

能であることを確認することができた。しかし、ELM-11 微結晶に遜色の無い CO₂ 吸着量を実現するためには、更なる検討の余地があると考えており、今後も研究を進めて行く予定である。

6. 謝辞

時分割 in situ XRPD 測定は、高輝度光科学研究センター (JASRI) の承認により SPring-8 BL02B2 ビームラインにおいて実施した (課題番号: 2018A1082 および 2018B1539)。また、本研究は平成 29 年度公益信託 ENEOS 水素基金の助成を受け、行われたものであり、JXTG エネルギー株式会社の佐藤氏を始め、宇賀神氏、塚越氏、原田氏には、本研究の推進にあたって多くの貴重なご意見を頂いた。この場をお借りして厚く御礼を申し上げます。

— 参考文献 —

- 1) D'Alessandro, D. M., Smit, B. & Long, J. R.; Carbon dioxide capture: Prospects for new materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 6058-6082 (2010).
- 2) Kenarsari, S. D. et al.; Review of recent advances in carbon dioxide separation and capture. *RSC Advances* 3, 22739 (2013).
- 3) Liu, J., Thallapally, P. K., McGrail, B. P., Brown, D. R. & Liu, J.; Progress in adsorption-based CO₂ capture by metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* 41, 2308-2322 (2012).
- 4) Horike, S., Shimomura, S. & Kitagawa, S.; Soft porous crystals. *Nat. Chem.* 1, 695-704 (2009).
- 5) Mason, J. A. et al.; Methane storage in flexible metal-organic frameworks with intrinsic thermal management. *Nature* 527, 357-361 (2015).
- 6) Kondo, A. et al.; Novel expansion/shrinkage modulation of 2D layered MOF triggered by clathrate formation with CO₂ molecules. *Nano Lett.* 6, 2581-2584 (2006).
- 7) Tanaka, H., Hiraide, S., Kondo, A. & Miyahara, M. T.; Modeling and Visualization of CO₂ Adsorption on Elastic Layer-Structured Metal-Organic Framework-11: Toward a Better Understanding of Gate Adsorption Behavior. *J. Phys. Chem. C* 119, 11533-11543 (2015).
- 8) Hiraide, S., Tanaka, H. & Miyahara, M. T.; Understanding gate adsorption behaviour of CO₂ on elastic layer-structured metal-organic framework-11. *Dalton Trans.* 45, 4193-4202 (2016).
- 9) Hiraide, S., Tanaka, H., Ishikawa, N. & Miyahara, M. T.; Intrinsic Thermal Management Capabilities of Flexible Metal-Organic Frameworks for Carbon Dioxide Separation and Capture. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9, 41066-41077 (2017).
- 10) Kawaguchi, S. et al.; High-throughput powder diffraction measurement system consisting of multiple MYTHEN detectors at beamline BL02B2 of SPring-8. *Rev. Sci. Instrum.* 88, 085111 (2017).
- 11) De Bruijn, T.J.W, De Jong, W.A. & Van Den Berg P.J.; Kinetic parameters in Avrami-Erofeev type reactions from isothermal and non-isothermal experiments. *Thermochimica Acta* 45, 315-325 (1981).
- 12) Krüger P.; On the relation between non-isothermal and isothermal Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami crystallization kinetics. *J. Phys. Chem. Solids* 54, 1549-1555 (1993).
- 13) Bae, Y. S. & Snurr, R. Q.; Development and evaluation of porous materials for carbon dioxide separation and capture. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 11586-11596 (2011).
- 14) Chowdhury, P., Mekala, S., Dreisbach, F. & Gumma, S.; Adsorption of CO, CO₂ and CH₄ on Cu-BTC and MIL-101 metal organic frameworks: Effect of open metal sites and adsorbate polarity. *Microporous Mesoporous Mater.* 152, 246-252 (2012).
- 15) Myers, A. L. & Prausnitz, J. M.; Thermodynamics of Mixed-Gas Adsorption. *AIChE J.* 11, 121-127 (1965).
- 16) Kloutse, F. A., Zacharia, R., Cossement, D. & Chahine, R.; Specific heat capacities of MOF-5, Cu-BTC, Fe-BTC, MOF-177 and MIL-53 (Al) over wide temperature ranges: Measurements and application of empirical group contribution method. *Microporous Mesoporous Mater.* 217, 1-5 (2015).
- 17) Mu, B. & Walton, K. S.; Thermal Analysis and Heat Capacity Study of Metal-Organic Frameworks; *J. Phys. Chem. C* 115, 22748-22754 (2011).