

令和 3 年 4 月 29 日現在

機関番号：34416

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K18983

研究課題名（和文）高透過・高選択性酸素分離を指向した結晶性ナノ空間を生体模倣場とする分離膜の創製

研究課題名（英文）Development of highly permeable and O<sub>2</sub>-selective separation membranes with crystalline nano-space as biomimetic field

研究代表者

田中 俊輔（TANAKA, Shunsuke）

関西大学・環境都市工学部・教授

研究者番号：20454598

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：分子サイズがよく似た酸素と窒素をその混合気体である空気から効率的に分離することは容易ではない。本研究では、金属イオンと有機配位子が交互に架橋して組み上がるMetal-Organic Frameworks(MOF)の細孔内に酸化還元活性を示すヘム類似化合物を導入・固定化し、空気から酸素分子を選択的に結合できる生体模倣型分離剤の開発について検討した。酸化還元活性物質としてフェロセンを導入したMOFはO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>選択性が向上し、MOFのナノ空間場にO<sub>2</sub>吸着サイトが形成されることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子サイズがよく似た酸素と窒素をその混合気体である空気から効率的に分離することができれば、燃烧用酸素や医療用酸素を供給する技術を提供できる。さらに、生体内のヘモグロビンが酸素分子を運搬するような機能を無機系材料で模倣できれば、高効率な分離プロセスへの展開のみならず、ナノ空間や界面を利用したエネルギーデバイスへの応用展開が拓ける。本研究課題の成果は、人工ヘモグロビン型の分離機能材料の設計指針を示す一助となる。

研究成果の概要（英文）：Efficient separation of oxygen and nitrogen, which have similar molecular sizes, from their mixture, air, is one of the important separation techniques. In this study, redox-active compounds were immobilized in the pores of a metal-organic framework (MOF) composed of metal ions and organic ligands. It was shown that MOF introduced with ferrocene as redox-active substance improved O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity and O<sub>2</sub> adsorption sites were formed in the MOF nanopores.

研究分野：分離工学

キーワード：金属有機構造体 ヘム類似化合物 フェロセン 酸化還元活性 酸素吸着 空気分離

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

分子サイズがよく似た酸素と窒素をその混合気体である空気から効率的に分離することは容易ではない。分子ふるいの効果を有するゼオライトやシリカ、カーボンを材料とした研究開発が精力的に展開されているが、分子の大きさに基づいた分離機構のみで所望の性能を得るには限界がある。そこで視野を転じると、生体内で酸素分子の運搬に携わっているヘモグロビンは4つのサブユニットから構成され、酸素4分子と結合できる。その酸素の結合席として重要なのが鉄-ポルフィリン錯体(ヘム)である。

ゼオライトやシリカなど既存の多孔質材料に対して、金属イオンと有機架橋配位子から組み上がる多孔性金属錯体(金属有機構造体 MOF)は、ゼオライトやシリカの比表面積を遥かに超える多孔質錯体であり、ガス分離、ガス貯蔵、触媒反応などへの応用が期待されている。その構造は結晶性であるため、高い規則性と均一性が担保されている。また、金属種と配位子種の組み合わせによって多彩な構造設計が可能である。このような高比表面積、細孔構造の規則性・均一性、高い構造設計性を活かして、酸素と窒素を分離する場として MOF のナノ空間を活用できれば、空気から酸素分子を選択的に結合できる人工ヘモグロビン型分離剤の具現化が期待できる。

### 2. 研究の目的

金属イオンと有機架橋配位子が交互に連結して組み上がる MOF の細孔内に酸化還元活性を示すヘム類似化合物としてフェロセンを導入・固定化し、空気から酸素分子を選択的に結合できる人工ヘモグロビン型分離剤の開発を目指した。高比表面積、かつ高い規則性と均一性が担保されているナノ空間場を利用し、生体模倣を超越する機能を見出すことを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### ZIF-8 の合成とフェロセンとの複合化

Zn イオンと 2-methylimidazole (Hmim) から構成される ZIF-8 MOF と酸化還元活性を示す有機金属化合物 ferrocene (fc) を複合化した。酸化亜鉛、酢酸亜鉛二水和物、2-methylimidazole、fc をジルコニア製容器(250 ml)に Hmim/Zn=2、fc/Zn=1~10 となるように粉碎用ジルコニアボールとともに入れて、遊星ボールミル(150 rpm)で1時間混練した。酢酸亜鉛の添加量は仕込み Zn 全量に対して 10 mol%とした。得られた生成物をメタノールで洗浄した後、自然乾燥し、fc@ZIF-8 複合体を得た。

#### MIL-101 の合成とフェロセンとの複合化

クロムとテレフタル酸から構成され、MOF の中でも高い比表面積と大きな細孔容積を有する MIL-101 に酸素親和性の高い物質を含有させることで O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> の選択的な吸着分離能が発現するか検討した。テレフタル酸 10 mmol に、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAOH) X mmol (X = 1.5~80) を含んだ水溶液 50 mL を加え回転子を入れ 10 分間攪拌した。そこに 10 mmol の硝酸クロム(III)九水和物を加え、20 分間攪拌した。それをテフロン容器に入れ、180°C で 24 時間加熱し MIL-101 を合成した。酸素親和性物質として酸化還元活性なフェロセンを上述の手順で硝酸クロム(III)九水和物を入れるときと同時に、クロムに対して 10、50 mol% のフェロセンを入れて、同様に合成し、フェロセン内包 MIL-101 を得た。さらに、フェロセン内包 MIL-101 0.1 g にポリベンズイミダゾール(PBI) 10% 溶液(溶媒: N,N-ジメチルアセトアミド) 0.25 g を加えて加熱乾燥し、複合体を得た。

### 4. 研究成果

#### ZIF-8 の合成とフェロセンとの複合化

いずれの生成物 fc@ZIF-8 も SOD 構造に由来する回折パターンを示したことから(図1)、MOF の構造を保持したまま fc と複合化していることが示唆された。

図2に生成物の熱重量分析(TG)曲線を示す。ZIF-8 は 400°C で熱分解することが知られている。一方、fc@ZIF-8 の TG 曲線には ZIF-8 の熱分解とは別に 100°C および 300°C 付近に重量減少が確認された(図2)。100°C 付近で観察される重量減少は粒子表面および粒子間隙に存在する fc の蒸発、300°C 付近からの重量減少は ZIF-8 の粒子(細孔)内に存在する fc の熱分解によるものと考えられる。fc の添加量の増加とともに ZIF-8 の細孔内に導入、固定化されない fc が粒子表面および粒子間隙に残存することが示唆された。生成物 fc@ZIF-8

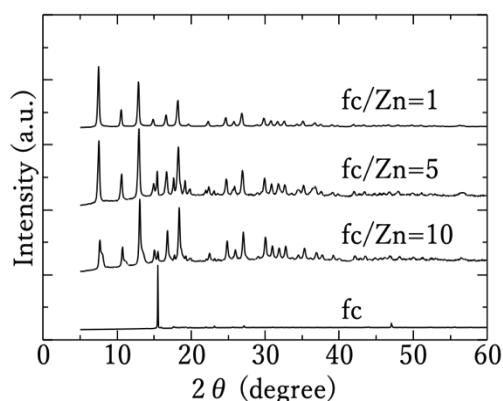


図1 生成物の XRD パターン

の比表面積および細孔容積は fc の添加量の増加とともに低下した (表 1)。

fc@ZIF-8 (fc/Zn=1) のサイクリックボルタモグラム (CV) を図 3 に示す。fc 単体の酸化還元電位 (fc-Fe(II)  $\rightleftharpoons$  fc-Fe(III) + e<sup>-</sup>) に比べて fc@ZIF-8 の酸化還元電位が大きくなることが確認された。これは、ZIF-8 の細孔内に fc が固定化されていることに起因すると考えられる。

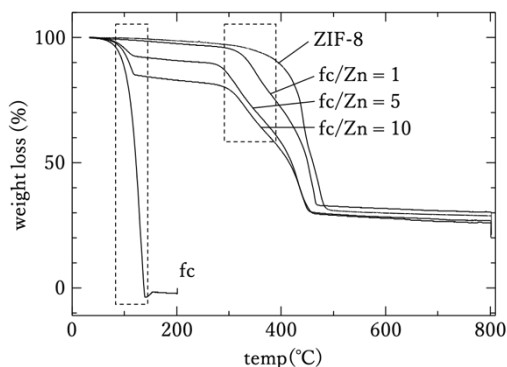


図 2 生成物の TG 曲線

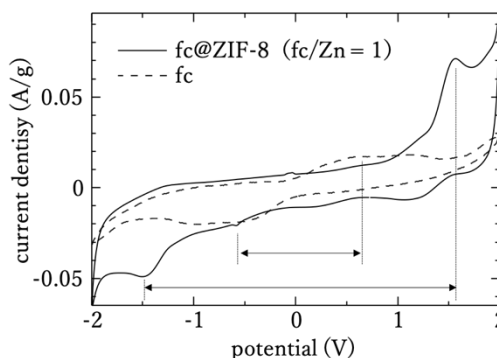


図 3 生成物の CV 曲線

表 1 生成物の細孔特性

fc@ZIF-8	SBET (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>micro</sub> (cc/g)	V <sub>total</sub> (cc/g)
fc/Zn = 1	1330	0.41	0.56
fc/Zn = 5	836	0.28	0.40
fc/Zn = 10	790	0.27	0.38

#### MIL-101 の合成とフェロセンとの複合化

図 4 に TMAOH の量を変化させて合成した MIL-101 の XRD 測定結果のデータを示す。TMAOH を添加しない場合、生成物は得られなかった。これに対して、TMAOH を加えることによって MIL-101 が生成し、TMAOH = 1.5 mmol の条件で最も結晶性が高い MIL-101 が得られた。また、図 5 の窒素吸脱着測定の結果より、結晶性が高くなるとともに MIL-101 の比表面積が向上することが確認された。フェロセンを内包した MIL-101 を PBI バインダーで成型することによって、フェロセンの昇華脱離を抑制することができた。

MIL-101 の 298 K での O<sub>2</sub> 及び N<sub>2</sub> の吸着測定において、O<sub>2</sub> 吸着量が N<sub>2</sub> を上回る生成物は得られなかった。一方、理想吸着相溶液理論 (IAST) を用いて、N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>=79:21 (空気組成) に対する O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 選択性を試算したところ、MIL-101 単体は O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 選択性 0.41 を示した。これに対して、フェロセンを導入した MIL-101 はすべて O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 選択性 0.41 を超え、最大で O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 選択性 1.02 を示した。このことから、フェロセンを導入することで O<sub>2</sub> 吸着サイトが形成されたと考えられる。フェロセンは電子的に酸化還元活性な分子であり、電子的にプラスの要素がある酸素がフェロセンと電子のやり取りを行うことによって、MIL-101 細孔中に取り込まれたと考えられる。

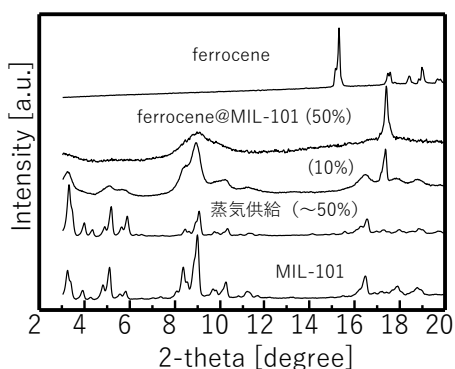


図 4 生成物の XRD パターン

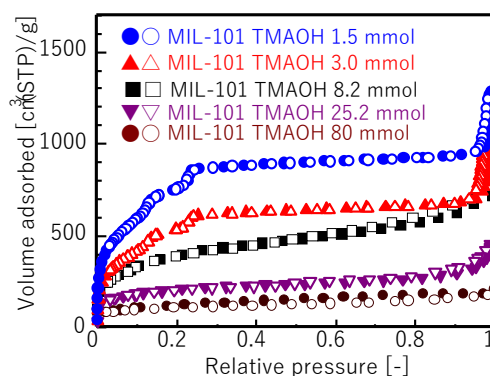


図 5 生成物の N<sub>2</sub> 吸着等温線

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 田中俊輔	4. 巻 45
2. 論文標題 Metal-organic framework膜による炭化水素分離	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 膜	6. 最初と最後の頁 286-294
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 田中俊輔	4. 巻 45
2. 論文標題 Metal-organic framework膜による炭化水素分離	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 膜	6. 最初と最後の頁 286-294
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tanaka Shunsuke、Tanaka Yasuhito	4. 巻 4
2. 論文標題 A Simple Step toward Enhancing Hydrothermal Stability of ZIF-8	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 19905 ~ 19912
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsomega.9b02812	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Imawaka Kota、Sugita Miki、Takewaki Takahiko、Tanaka Shunsuke	4. 巻 158
2. 論文標題 Mechanochemical synthesis of bimetallic CoZn-ZIFs with sodalite structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polyhedron	6. 最初と最後の頁 290 ~ 295
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.poly.2018.11.018	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 田中俊輔	4. 巻 43
2. 論文標題 多孔性金属錯体の粒径制御による機能設計と分離膜への応用	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 膜	6. 最初と最後の頁 224 ~ 230
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 田中俊輔	4. 巻 64
2. 論文標題 多孔性金属錯体の粒子径・形態制御による吸着能制御	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ケミカルエンジニアリング	6. 最初と最後の頁 23 ~ 29
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計7件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 Shunsuke Tanaka
2. 発表標題 Material processing of ZIF-8 MOF membranes for gas and liquid separation
3. 学会等名 2020 Dalian University of Technology-Overseas Partner Universities Series Online Exchange Conference (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shunsuke Tanaka
2. 発表標題 Microstructure control of metal-organic framework in designing high-performance adsorbent and membrane for gas and liquid separations
3. 学会等名 International Chemical Engineering Symposia 2021 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中俊輔
2. 発表標題 ガス選択透過を可能とするMOFベース膜
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会「イノベーション共創プログラム(CIP)規則性配列で「孔」と「機能」をデザインする:PCP/MOF最前線」(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shunsuke Tanaka, Ruo Miyashita, Kenta Okubo, Miki Sugita, Takahiko Takewaki
2. 発表標題 Synthesis of Polycrystalline Metal-Organic Framework Adsorbents and Membranes
3. 学会等名 Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shunsuke Tanaka
2. 発表標題 Synthesis of Metal-Organic Framework Adsorbents and Membranes for Separation Applications
3. 学会等名 6th Global Congress & Expo on Materials Science and Nanoscience (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mei Yamaguchi, Shunsuke Tanaka
2. 発表標題 Crystal formation of RHO zeolitic imidazolate frameworks in an aqueous system
3. 学会等名 6th International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds (MOF2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Goya Takasaki、Taku Sakamoto、Shunsuke Tanaka
2. 発表標題 Fabrication of ZIF-8 membranes using nano-sized ZnO seeds
3. 学会等名 13th Korea-Japan Symposium on Materials and Interfaces (13th KJSMI) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 田中俊輔	4. 発行年 2020年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 599
3. 書名 フロー合成、連続生産のプロセス設計、条件設定と応用事例	

1. 著者名 Shunsuke Tanaka	4. 発行年 2020年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 564
3. 書名 Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	デナイヤー ユーリ  (Denayer Joeri)	Vrije Universiteit Brussel・Professor	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------