

令和 5 年 6 月 7 日現在

機関番号：17501

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21240

研究課題名（和文）オンサイト酸素製造のための革新的多孔質材料の開発

研究課題名（英文）Development of nano porous materials for on-site oxygen generation

研究代表者

近藤 篤（Kondo, Atsushi）

大分大学・理工学部・准教授

研究者番号：60533619

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：多孔性固体を用いた吸着分離により、空気から酸素を分離する手法の開発を目指し、設計性や多様性に優れた多孔質材料であるMetal-organic framework (MOF)を基軸として、酸素選択的吸着に寄与する構造的特徴を評価した。評価には、計算科学的手法を適用し、結晶構造データベースより構造モデルを抽出し、そのモデルを用いて酸素や窒素へのbindingエネルギーを見積もった。その結果、構造モデルにより同種の金属イオンにおいても小分子との相互作用に差が生じること、多くの金属イオン種において窒素選択的な性質を示すが、例外的に酸素選択性を示す金属イオンがあることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

国土の狭い我が国にとって、コンパクトなオンサイト装置で酸素を製造できる技術は極めて有用である。小規模な酸素製造技術は、多孔質材料を用いた吸着分離法が挙げられる。しかし、これまで無数に開発されてきた多孔質材料はほとんどが酸素より窒素を選択的に吸着し、空気からの効率的な酸素分離は実現されていない。本研究は、この課題に対して、根本から解決するための化学を展開する。窒素に対する酸素選択性を有する材料開発に成功すれば、オンサイトの酸素製造技術につながる可能性があり、社会的な波及効果は大きい。また、効率的な酸素分離による省エネ・省コストにつながるため、多大なメリットを生む可能性をもつ。

研究成果の概要（英文）：Separation of oxygen from air by compact systems has been important not only in scientific but also in industrial point of view. Usually, oxygen has been obtained from air by a deep cold separation technique with huge separation systems. On the other hand, small separation systems have used porous materials which selectively adsorb nitrogen than oxygen such as zeolite for air separation. Here, we have focused on the development of porous materials for oxygen selective adsorption from air, quantum calculations were performed on the models extracted from database of Cambridge Crystallographic Date Centre. In tri-metal cluster models, all metals evaluated indicated higher binding energies of nitrogen than those of oxygen, which implies nitrogen selective adsorption. Actually, the MOFs with such tri-metal clusters showed nitrogen selective adsorption properties. On the other hand, in paddle-wheel type di-metal cluster oxygen molecule was strongly bound on Cr metal than nitrogen.

研究分野：材料化学

キーワード：吸着 多孔体 分離 酸素 MOF

## 1. 研究開始当初の背景

酸素は、製鉄プロセス、化学プラント、ごみ処理、工業炉、石炭ガス化複合発電、非鉄金属精錬等幅広い分野で使用されており、我が国はもちろん世界中で膨大なニーズがある。一方、コスト等の問題で使用が制限される場合も多く、安価な酸素製造法の確立が強く望まれており、重要な課題となっている。酸素製造は100年以上の長い歴史があり、気体の液化温度差を利用した深冷分離法により空気から分離する製造法が世界的な主流となっている。深冷分離法はスケールメリットを利用することで大幅にコストを抑えており、大規模なプラントにおける製造には適しているが、小規模なガス製造には向かない。一方、小規模～中規模の酸素製造には、装置をコンパクト化できる多孔質材料を用いたガス吸着分離技術が適している。多孔質材料は、酸素や窒素といった小分子を吸着できる特性を有する。特に、細孔がナノメートルオーダーになると、細孔空間は強く分子を引き付ける場となり、常圧で気体のガスにおいても室温付近で容易に吸着できる。そのようなナノ空間をもつ結晶性材料として多孔質炭素やゼオライトなどが挙げられるが、小分子の分離を目的とした多孔質材料開発の研究が盛んにおこなわれている。小規模～中規模の酸素製造の現在の主流は、多孔質材料にゼオライトを利用したPressure Swing Adsorption (PSA)法により空気から酸素を得ているが、空気の主成分である窒素を吸着・除去して残存する酸素を回収しているため極めて分離効率が悪いことが問題となっている。この主たる原因は、機能性材料の吸着特性に由来し、例えばゼオライトは酸素より窒素を吸着しやすいためであることが明らかになっている。

## 2. 研究の目的

ナノ多孔体への分子吸着は 分子と固体表面との相互作用と 分子と細孔空間ポテンシャルが重要であると考えられる。従来より、 および を考慮した多孔体の開発がなされてきているが、例えば同様な細孔空間を有し、かつ固体表面において分子と相互作用する活性サイトの位置や数を制御した多孔質材料を得ることは容易ではなく、従来の多孔質材料を用いて活性サイトの効果を詳細に検討することは困難であった。

近年、新たな多孔体として結晶性多孔質材料metal-organic framework (MOF)もしくはPorous coordination polymerが出現し、近年の研究によりそれらの材料において優れた構造設計性や多様性が示されてきた。また、基本構造は同様に構造の一部が異なるような、制御された構造をもつ異なる材料を比較的容易に構築できるようになってきた。本研究では、そのような制御されたナノ空間中の活性サイトを評価し、酸素を選択的に吸着できる多孔質材料の特徴を明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

上記のような目標を達成するため、本研究では次のような研究を行った。なお、MOF 構造内の活性サイトとして金属イオンの配位不飽和サイトを考えた。計算化学的手法を活用し、いくつかの活性サイトを含む構造モデルにおいて酸素や窒素の binding エネルギーを評価し、その知見を材料合成にフィードバックさせる手法を用いた。研究の具体的な方法を以下に示す。

### (1) 計算化学的評価 I

Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)より得た結晶構造から、さらに活性サイトを含む構造モデルを抽出し、その構造モデルを用いて安定化計算を行った。続いて、構造モデルにガス分子を導入したモデルにおいても安定化計算を行い、エネルギーを見積もった。これらのエネルギーとガス分子のエネルギーを用い、吸着エネルギーを算出するとともに、吸着状態を可視化した。

### (2) 材料合成及び吸着特性評価

同ネットワーク構造を有する MOF を含む複数の MOF を合成し、XRD や TG, 77 K の窒素吸着等温線測定より目的物質が得られたことを確認した。その後、298 K において酸素や窒素の吸着等温線測定を行い、吸着分離特性を検討した。

### (3) 計算化学的評価 II

計算化学的評価 I および合成した材料の吸着特性結果を受け、構造モデルにフィードバックして新しい構造モデルを CCDC から抽出し、そのモデル構造を用いて、評価 I と同様に酸素や窒素の binding エネルギーを評価した。

## 4. 研究成果

### (1) モデル構造の構築と計算化学評価

ケンブリッジの結晶構造データベースから複数の結晶構造情報を入手し、その結晶構造を元に評価対象モデルとして抽出した。構造モデルを Fig. 1 に示す。3つの金属イオンと中心酸素、6つの配位カルボキシレートからなるクラスターモデルである。抽出後、末端は水素処理を行い、構造モデルの安定化計算を行ったところ、金属イオンを Cr、Fe、Al などに変化させても類似の構造体として安定であった。これらのモデルに対してエネルギーを算出した。なお、モデルごとに取りうるスピンの複数の可能性が存在し、スピンの違いによってエネルギーが変化するため、適宜スピンを変えて計算を行った。

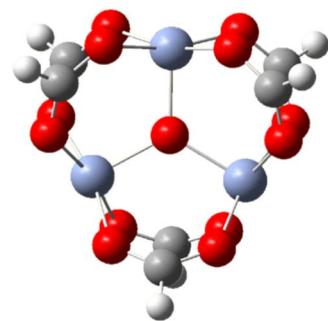


Fig. 1. 結晶構造データから抽出した構造モデル。

酸素と相互作用する際、金属イオン種依存性を評価するために同構造かつ金属イオンの異なるモデルを用いて計算を行った結果、金属イオンの違いにより吸着エネルギーが異なることが明らかとなった。しかし、これらのモデルを用いたすべての計算において、

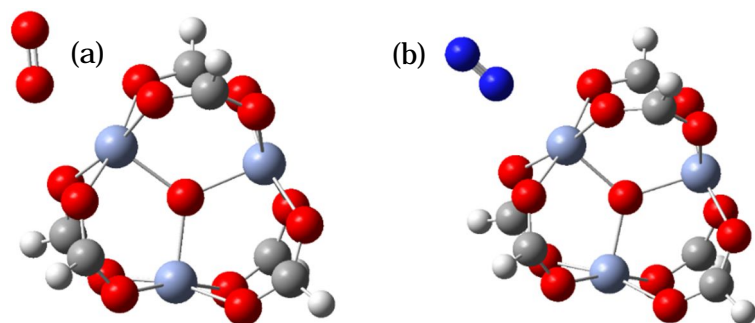


Fig. 2. 抽出した構造モデルを用いた(a)酸素および(b)窒素吸着状態の計算結果。

酸素の binding エネルギーが窒素の binding エネルギーを下回っていた。これらの結果より、空気成分からの選択的に窒素を吸着する能力を有しているといえる。

binding エネルギーの差の理由を明らかにするため、電子状態計算等を行った。すると、金属種に依存して吸着分子 - モデル構造間で電子移動がわずかに起こっていることが明らかとなった。Mulliken charge を比較すると、分子の binding エネルギーと電荷移動度に明ら

かな相関は見られなかった。一方、金属イオンと分子間の距離を評価したところ、吸着エネルギーの大きな分子は金属イオンの近傍に存在しており、van der Waals 半径を考慮すると最短原子間距離との比較により binding エネルギーを評価できることが示された。

## (2) 試料合成と吸着評価

Fig. 1 の局所構造を有し、金属イオンの異なる 2 種の MOF を合成し、XRD を用いて評価した。これらの材料は、結晶学的な空間群や基本骨格構造が同様であるため、XRD も類似のパターンを示している。また、TG 測定においても同様の重量減少曲線を示しており、類似組成を持つことが確認された。金属イオンに Fe を持つ MOF の 77 K における窒素の吸着等温線(Fig. 3a)の結果より、BET 比表面積  $1760 \text{ m}^2/\text{g}$ 、ミクロ細孔容量  $0.71 \text{ mL/g}$  であり、結晶学的な構造評価により計算された細孔容量  $0.71 \text{ mL/g}$  と良い一致を示した。SEM 観察より、Fe-MOF はマイクロメートルオーダーの結晶粒子サイズをもっていた (Fig. 3b)。298 K における窒素および酸素の吸着等温線を Fig. 3c に示す。金属イオンに Fe を用いている MOF は窒素および酸素の等温線にほとんど差は見られなかった。一方、Cr イオンを含む MOF では、窒素の吸着量が酸素の吸着量を大幅に上回り、窒素選択性の高い材料であるといえる。計算化学的評価においても Cr イオンでは窒素の吸着エネルギーが酸素の吸着エネルギーを大幅に上回っており、計算結果と整合した実験結果が得られた。

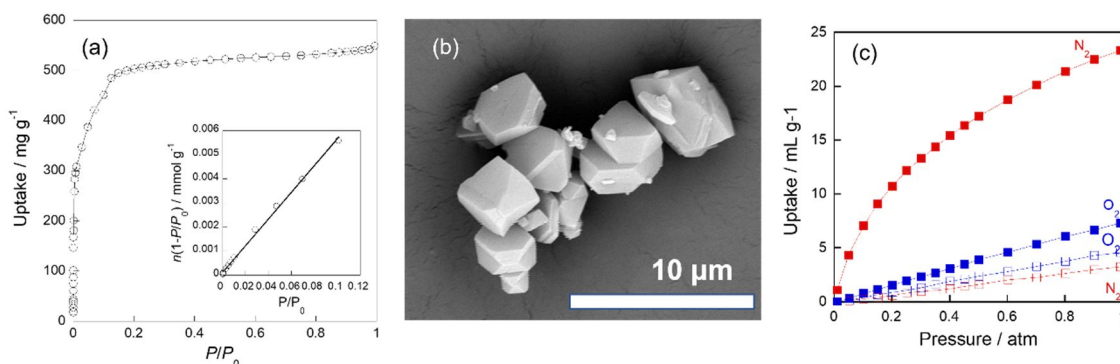


Fig. 3. (a) Fe-MOF の 77 K における窒素吸着等温線 (Insert; BET プロット)、(b) 合成した Fe-MOF の SEM 画像、および(c) Fe-MOF (open) と Cr-MOF (close) の 298K における  $\text{N}_2$  および  $\text{O}_2$  の吸着等温線。

## (3) 計算モデルの再構築と計算化学

先の計算および材料の吸着特性の結果より、Fig. 1のような構造的特徴を有する金属イオンの吸着サイトは、評価した金属イオン種においては空気から酸素を選択的に吸着させるには適さないと考えられる。そこで、モデル構造を再構築し、新たな構造的特徴をもつ計算モデルをケンブリッジデータベースから抽出した(Fig. 4a)。この構造モデルは、金属2核クラスターであり、4つのカルボキシレートが配位することで、金属イオン1つに対して1つの配位不飽和サイトを構築できるものであり、MOFの構造内によくみられる。Fig.1のモデルと同様に、カルボキシレートは末端水素処理を行い、スピン評価と安定化計算を行い、初期構造モデルを得た。酸素および窒素を導入したモデルにおいても計算を行い、吸着状態の構造を得た(Fig. 4b-e)。Crクラスターへの酸素および窒素のbindingエネルギーを計算したところ、酸素に対して選択性のあるエネルギーを示した。また、金属イオンをFeに変えて、同様

の計算を行ったところ、Fig. 1のモデルと同様に窒素選択的な結果を示した。金属イオンと、金属イオン近傍に存在する分子中の原子の間の距離を見積もったところ、Cr-O(酸素)の距離は1.9 Åであり、かなり酸素が金属イオンに近接していることが分かった。また、吸着様式も酸素と窒素で大きく異なり、窒素は金属イオンに対して分子の長径方向にエンドオンで吸着しているのに対して、酸素は折れ曲がり状態もしくは分子の長径方向を金属イオン-金属イオン結合軸方向と直行するサイドオンで吸着していた。その他、銅イオンを含む複数の金属イオンにおいて同様の評価を行ったが、それらすべてにおいて窒素のbindingエネルギーのほうが酸素のbindingエネルギーより大きかった。これらの結果より、評価した金属イオン種の中には、酸素選択的吸着特性が期待できる金属種は少ないと予想される。以上の結果より、Fig. 4のような構造部位を有し、金属イオンを選択することにより窒素に対して酸素選択性を示す材料を得ることができることが分かった。

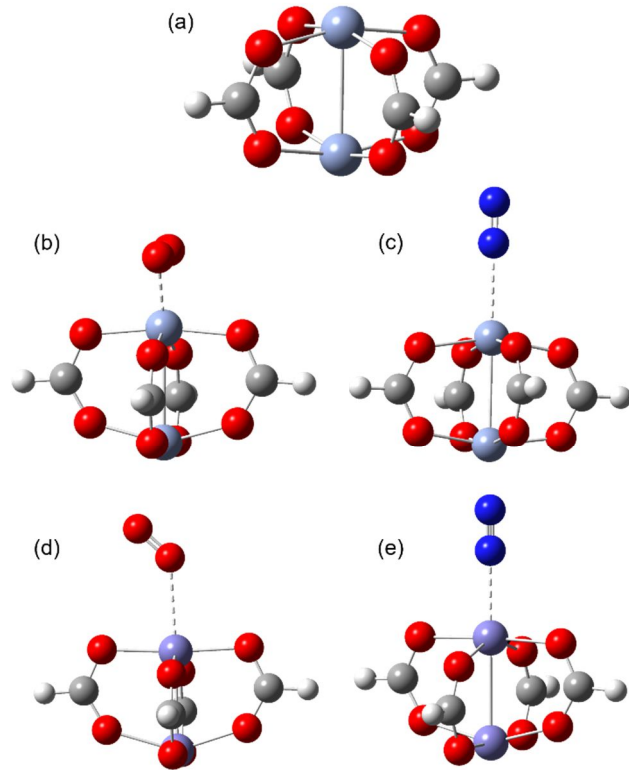


Fig. 4. (a)paddle-wheel 型構造モデル、(b)酸素-Cr cluster モデル、(c)窒素-Cr cluster モデル、(d)酸素-Fe cluster モデル、および(e) 窒素-Fe cluster モデル .

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 百瀬大雅、近藤篤
2. 発表標題 金属Cr(III)配位サイトへの小分子吸着現象の理解
3. 学会等名 第72回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 増田張良、近藤篤
2. 発表標題 室温付近における空気成分のUi0-66の高圧吸着特性評価
3. 学会等名 第34回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 百瀬大雅、湯浅巧海、近藤篤
2. 発表標題 多孔性配位高分子結晶MIL-100含有ポリイミド膜の合成およびその検討
3. 学会等名 第35回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 近藤篤
2. 発表標題 新奇的視点による研究の面白さ
3. 学会等名 日本化学会 コロイドおよび界面化学部会、若手WEBセミナー（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 近藤篤
2. 発表標題 MOFに関連した吸着材料の開発
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会（招待講演）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室HP <a href="https://kondoa.wixsite.com/kondo-lab">https://kondoa.wixsite.com/kondo-lab</a>
--

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

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
---------	---------