

成果報告書

2023 年度 金属有機構造体を用いた革新的分離膜の開発
補助事業

2025 年 5 月

関西大学 環境都市工学部 エネルギー環境・化学工学科
田中 俊輔

補助事業番号 2023M-412

補助事業名 2023年度 金属有機構造体を用いた革新的分離膜の開発 補助事業

補助事業者名 関西大学 環境都市工学部 エネルギー環境・化学工学科

分離システム工学研究室 田中 俊輔

1 研究の概要

金属有機構造体（MOF）のナノシートをボトムアップ合成し、ナノシートを利用した超薄膜の作製とガス透過特性の評価を実施した。MOFは細孔径と親疎水性の制御性に優れることから、ナノシート化して製膜することができれば、高選択性と高透過性の高次元での両立が期待できる。しかしながら、グラフェンや金属酸化物などのナノシートを製膜するこれまでの手法では、ナノシートが積層された間隙にガスをふるい分けることができない透過経路が残ってしまうことが課題であった。これに対して、本研究では、一旦アモルファス構造を経由してから結晶化させる新しいナノシート製膜プロセスについて検討し、アモルファスからの結晶化をシート面方向にのみ異方成長させるナノシート膜の作製方法を実証した。

2 研究の目的と背景

地球規模の課題である気候変動対策と統合的なビジネス戦略・国家戦略が、国際競争力の前提条件になりつつある中、将来の世代も安心して暮らせる、持続可能な社会をつくるため、カーボンニュートラル、脱炭素社会の実現に向けての取り組みが急務となっている。2050年カーボンニュートラルの目標実現には、温室効果ガス排出の8割以上を占めるエネルギー・産業分野において、CO₂排出量の削減ならびにCO₂回収を強化する必要がある。火力発電等の脱炭素化に向けては、排出されるCO₂を回収・貯留・再利用することで脱炭素化を図ることが必要である。さらに、大気から直接CO₂を回収するDirect Air Capture (DAC) は、正味のCO₂排出を負にするネガティブエミッション技術として近年注目を集めている。しかし、CO₂分離・回収は大きな技術的課題を抱えている。それは、分離・回収にかかるエネルギー消費が大きく、コストが高いことである。特に、DAC技術においては大気中のCO₂濃度が極めて希薄（0.04%）であり、分離の駆動力の確保が難しい。もっとも省エネルギーな分離方法として期待されている膜分離をCO₂分離・回収に適用するためには、CO₂を選択的に吸着・拡散・透過する分子ふるい能を有し、かつ究極に薄い分離膜の開発が望まれる。厳密に定まった細孔径をもつ金属有機構造体 (metal-organic frameworks: MOF) を原子スケールの厚さで薄膜化できれば、高選択性と高透過性を両立する分離膜として利用できる。これまでにMOFによる種々の気体分離の可能性が実験ならびに理論計算により示されているが、原子レベルでの薄膜化、大面積化ならびに高効率分離の具現化には至っていない。本研究では、CO₂を選択的に吸着するMOFに着目し、これをナノシート化して究極に薄く製膜することによって、選択性と透過性を高い次元で両立する分離膜を作製することを目的とする。

3 研究内容

二次元材料であるナノシートを積層して水処理などの液体分離に応用した例は多く報告されているが、グラフェンや金属酸化物などのナノシートを製膜するこれまでの手法では、ナノシートのコロイド溶液をろ過して積層させるため、シート間にはガスをふるい分けることができない透過経路が残ってしまう。そこで、本研究では、ゾルゲル法を利用して、一旦アモルファス層を作製した後に結晶化させるプロセスにおいて、アモルファスからの結晶化をシート面方向にのみ異方成長させるという方法に取り組んだ。

一般的な製膜方法では、あらかじめ調製されたMOF結晶を種結晶として、それを二次成長させることで多孔質支持体上にMOF膜が製膜される。これに対して、本研究では種結晶を用いない新規なプロセスを考案し、従来の膜より極めて薄い分離膜の作製に成功した。図1に調製したMOF ($\text{Zn}_2(\text{benzimidazole})_4$) のXRDパターンと熱重量曲線を示す。本研究にて室温合成した生成物は従来法で合成したMOFと同程度の耐熱性を示すことが確認された。MOF膜の開発ならびにその評価は、X線回折測定、ガス吸着測定、電子顕微鏡観察を用いて実施した。図2に調製したMOF ($\text{Zn}_2(\text{benzimidazole})_4$) 薄膜のXRDパターンと構造を示す。あらかじめ支持体表面にgutter層を作製することによって膜面内方向に層状構造が形成することを確認した。積層されたナノシートの層間はおよそ1.1 nmであることがわかった。

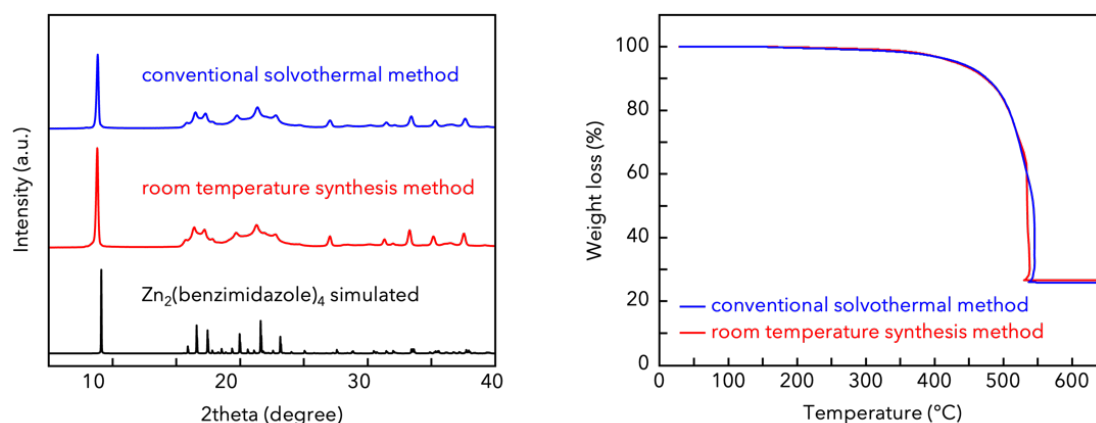


Fig. 1 調製したMOF ($\text{Zn}_2(\text{benzimidazole})_4$) のXRDパターンと熱重量曲線

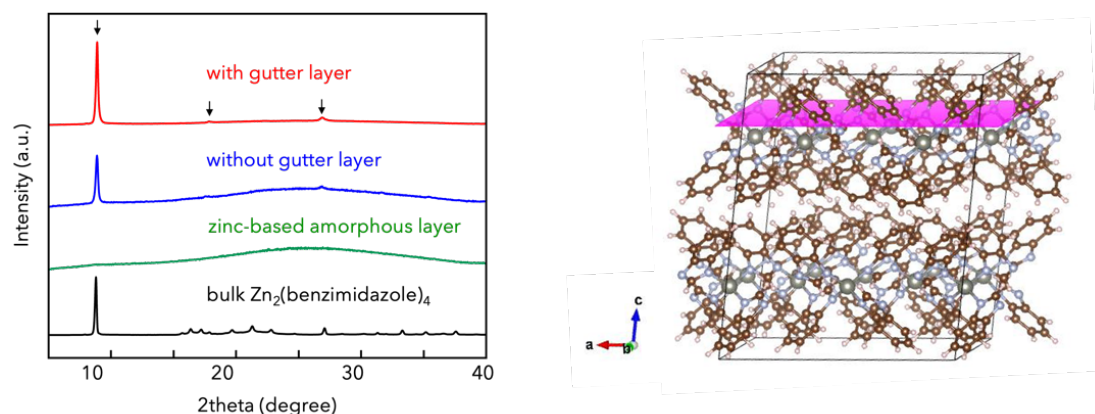


Fig. 2 調製した MOF ($\text{Zn}_2(\text{benzimidazole})_4$) 薄膜の XRD パターンと構造

図3に調製したMOF膜のSEM写真を示す。本事業では、アモルファスMOFを前駆体として結晶性のMOF薄膜を製膜するプロセスを考案・実証した。膜材料物性の評価については、差圧式ならびに等圧式のガス透過試験によって実施した。開発した分離膜は、CO₂分離・回収に加えて、H₂精製や炭化水素分離に対しても有効であることを見出した。新しい製膜プロセスの開発に関して、研究計画当初の期待を上回る制御性の高さを確認するに至った。

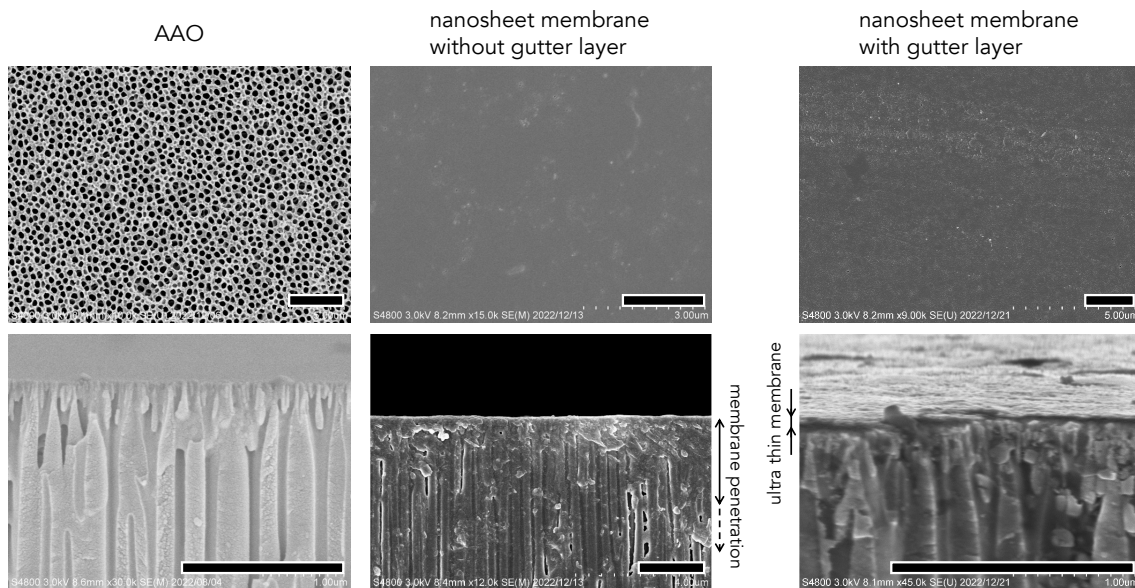


Fig. 3 調製したMOF ($\text{Zn}_2(\text{benzimidazole})_4$) 薄膜のSEM写真

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

CO₂を資源として捉えてカーボンリサイクルする技術において、CO₂分離・回収は共通技術である。本事業は、CO₂分離・回収技術の開発に貢献し、エネルギー消費抑制、CO₂排出削減、カーボンリサイクルの社会実装の発展に資するものである。さらに、本事業で提案するナノシート膜を自在に設計する技術は、膜分離への展開のみならず、ナノ界面を利用した発光デバイスや触媒との複合化によるエネルギーデバイスへの波及も見込まれる。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

研究代表者は、これまで一貫して化学工学的手法に基づいた多孔性材料の合成や膜分離・吸着に関する研究に携わってきた。自己組織的に規則正しく配列したナノ～サブナノレベルの微小空間を有するナノ空間材料（ゼオライト、MOF、メソポーラス材料）を簡便な操作で効率よく合成する手法を開発するとともに、省エネルギー性に優れた分離・精製や触媒、蓄電デバイスなどに適用するための工学研究を展開してきた。本研究は、MOFのさらなる高機能化を図る形態制御技術を提案するものであり、次世代の分離技術の革新につながる成果として位置付けられる。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

- (1) 膜材料及び気体分離膜並びに膜材料の製造方法、特願2024-025853（出願日：2024年2月22日）、発明者：田中俊輔、丸田大翔、出願人：学校法人 関西大学
- (2) Recent progress and challenges in the field of metal-organic framework-based membranes for gas separation, Shunsuke Tanaka, Kojiro Fuku, Naoki Ikenaga, Maha Sharaf, Keizo Nakagawa, Compounds, 4 (2024) 141-171.
- (3) Zinc-imidazole-based metal-organic framework nanosheet membrane for H₂/O₂ separation, Shunsuke Tanaka, Yuka Kimura, Kojiro Fuku, Naoki Ikenaga, Keizo Nakagawa, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 1318 (2024) 012035.
- (4) Selective extraction of terbium using functionalized metal-organic framework-based solvent-impregnated mixed-matrix membranes, Maha Sharaf, Mohamed S. Atrees, Gehad M. Saleh, Hamed I. Mira, Shunsuke Tanaka, Compounds, 4 (2024) 679-678.
- (5) Zinc-imidazole-based metal-organic framework nanosheet membrane for H₂/O₂ separation, 20th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE2023), Shunsuke Tanaka, Yuka Kimura, Kojiro Fuku, Naoki Ikenaga, Keizo Nakagawa (2023年9月7日)
- (6) 金属有機構造体の合成・形態制御と構造安定性の優劣による用途展開、鳥取地区化学講演会・発表会/ GSCセミナー、招待講演、田中俊輔（2023年12月4日）
- (7) 金属有機構造体CALF-20充填mixed matrix membraneによるCO₂分離、分離技術会年会2024、米津駿平、樋口雄斗、岸本友貴、杉田美樹、武脇隆彦、田中俊輔（2024年12月20日）
- (8) ガラスMOFの結晶構造転換を利用したガス分離膜の作製、分離技術会年会2024、郭子倫、丸田大翔、樋口雄斗、田中俊輔（2024年12月20日）
- (9) 金属有機構造体Aluminum formateが示すCO₂吸着の機構解明、化学工学会第90年会、李毅華、樋口雄斗、田中俊輔（2025年3月14日）

7 補助事業に係る成果物

- (1) 補助事業により作成したもの

JKA研究成果報告書(2023M-412)

U R L: <https://wps.itc.kansai-u.ac.jp/sepsyseng/wp-content/uploads/sites/255/2025/04/JKA研究成果報告書.pdf>

(2)(1)以外で当事業において作成したもの

「大学見本市2023～イノベーション・ジャパン」展示ポスター

U R L: https://www.jst.go.jp/tt/fair/doc/report/report_ij2023.pdf

U R L: <https://wps.its.kansai-u.ac.jp/sepsyseng/wp-content/uploads/sites/255/2025/>

04/JKAposter01.pdf

金属有機構造体(MOF)を複合機能化する 粒子設計・加工技術

関西大学 環境都市工学部
教授 田中俊輔

研究の内容

金属有機構造体(MOF)は、構造設計性の高い有機無機ハイブリッド型の多孔質材料として期待されています。MOFを使用するには、低コストでの大量生産と粒子の加工・層形成が不可欠です。本技術では、噴霧乾燥プロセスを活用して、従来の空間分選プロセスであるパッチ合成に対して、時間分解的なMOFの連続フロー合成を可能にしました。

生体適合性・生分解性MOF

- オリゴ糖とカルウムからなる安価なMOF
- 高い比表面積と高い空孔率 (～1000m²/g) (～54%)
- 親水性細胞と疎水性細胞を共有
- 水に易溶、アルコールやヘキサンには不溶

本技術 噴霧乾燥法 大量・連続生産

従来の技術 高圧釜法 高圧釜法 高圧釜法

本技術のポイント MOFの粒子設計・加工技術 微粒子化と球形成を達成 (シングルミクロン)

MOFの製法と技術 MOFの製法と技術 MOFの製法と技術

キーワード MOF、医薬品、薬物送達システム、吸入粉末製剤、経肺吸収性

関西大学 社会連携部 産学官連携センター
【連絡先】 〒564-8680 大阪府吹田市山手町3-3-33
関西大学 研究推進・社会連携事務局内
Tel: 06-6368-1245 E-mail: sangakukan-mm@kandai.jp

金属有機構造体(MOF)を複合機能化する 粒子設計・加工技術

関西大学 環境都市工学部
教授 田中俊輔

本技術のポイント 良好な吸入特性とその制御性 (ドライパウダータイプ)

① 汎用性に優れたプロセスであり、
② 生産性に優れた連続運転可能な
プロセスを構築でき、
③ 管理・運用負担が低く、経済性に優れたMOF製造・高機能化技術

研究のポイント 合成過程でガラス化するMOFのアモルファス-結晶相転移を制御して、乾燥粉末・微粒子の主要特性 (組成、構造、多孔度、タップ密度、安定性など) を満たす粒子設計
MOFの微細構造の制御、異種材料との複合機能化による機能強化や新規創出の可能性

応用例: ファイトケミカル、サプリメント、吸着剤、分離膜、フォトレジスト etc.

特許・文献情報

- 特開2022-071673 (金属有機構造体及びその製造方法)
- 特開2022-071673 (金属有機構造体及びその製造方法)
- Crystal Growth & Design 22 (2022) 1143-1154
- 月刊フライングスター 52 (2023) 5-12

本研究は公益財団法人JKAの補助により実施されたものです。

関西大学 社会連携部 産学官連携センター
【連絡先】 〒564-8680 大阪府吹田市山手町3-3-35
関西大学 研究推進・社会連携事務局内
Tel: 06-6368-1245 E-mail: sangakukan-mm@kandai.jp

JKA研究成果ポスター

U R L: <https://wps.its.kansai-u.ac.jp/sepsyseng/wp-content/uploads/sites/255/2025/>

04/JKAposter02.pdf

Zinc-Imidazole-Based Metal-Organic Framework Nanosheet Membrane for Gas Separation

Separation Systems Engineering Group, Kansai University, JAPAN Shunsuke Tanaka
E-mail: shun@kandai-u.ac.jp TEL/FAX: 06-6368-0881 HP: <https://wps.its.kansai-u.ac.jp/sepsyseng/>

Metal-organic framework (MOF) nanosheets are promising candidates for molecular sieves because of their structural diversity and minimized mass transfer barrier. However, design of appropriate MOF nanosheets and preparation of high-performance MOF nanosheet-based membranes, especially for gas separation, remain great challenges. Structural degradation may simultaneously occur with conventional exfoliation method, which has hindered its widespread application in high-performance membrane preparation. Even if nanosheets could be stacked, grain, boundary, void, and pore between the nanosheets, which could be applied to liquid separation but not to gas separation.

In this study, we developed a bottom-up method of nanosheet membrane formation in which zinc-based amorphous layer is applied on top of an intermediate layer of Zn₂(benzimidazole), nanosheets fabricated by conventional interface synthesis, followed by crystallization of zinc-based layer by supplying benzimidazole vapor. The concept of our method is to entropically control the crystallization of Zn₂(benzimidazole) during crystallization of the zinc-based amorphous layer by using sufficient.

Experimental

- Preparation of Zn₂(benzimidazole) nanosheet
- Conversion of zinc-based amorphous layer to Zn₂(benzimidazole) nanosheet
- Conversion of Zn₂(benzimidazole) nanosheet to Zn₂(benzimidazole) nanosheet

Structure and thermal stability of bulk Zn₂(benzimidazole)

Conversion of zinc-based amorphous layer to Zn₂(benzimidazole)

Gas permeation properties

Supporting information

Acknowledgements

JKA and its promotion funds from K2020
K2020 (Grant No. 202204-472)

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 関西大学 環境都市工学部（カンサイダイガク カンキョウトシコウガクブ）

住 所： 〒564-8680

大阪府吹田市山手町3-3-35

担 当 者： 教授 田中 俊輔（タナカ シュンスケ）

担 当 部 署： エネルギー環境・化学工学科（エネルギーカンキョウカガクコウガツカ）

E - m a i l: shun_tnk@kansai-u.ac.jp

U R L: <https://wps.itc.kansai-u.ac.jp/sepsyseng/>