

Ⅲ2.2.4 気相法によるPCP 複合触媒開発

(1) 本研究開発の目的

昭栄化学工業は電子部品用素材の開発・製造・販売を行っている。これまでに独創的な技術を用いて電子材料の新しい分野に挑戦し、多くの新規材料を開発して市場の要求に答えてきた。本プロジェクトでは、昭栄化学工業が有する素材技術を応用して、PCP と触媒とを複合化したPCP 複合触媒の設計/開発/製造技術を構築することを目的としている。触媒反応のターゲットとしてCO₂の高効率変換という目標を掲げ、このチャレンジングであるが社会的なインパクトの大きい課題を解決することで、PCP 複合触媒の優位性を実証し、PCP 複合機能素材の実用化を加速したいと考えている。

本研究においては、PCP 複合触媒の製造方法として気相法を提案する。昭栄化学工業が有する気相法による粒子製造技術とその量産化で得られた経験やノウハウを生かして研究に取り組み、高機能なPCP 複合触媒およびその合成技術の実用化を目指す。気相法は、新規で効率的な製造方法として、PCP 複合触媒合成の画期的な方法になると考える。

本研究開発の目標を以下に示す。

平成23年度中間目標

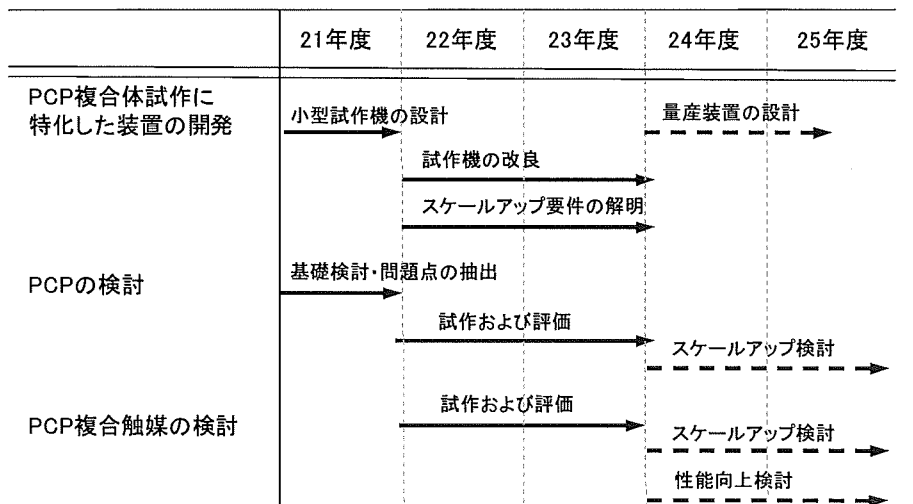
- ① 気相法によるPCPの合成の実証
- ② CO₂からの選択率60%以上で、含酸素化合物（シュウ酸など）を効率的に生成できるPCP複合触媒の調製（2種）
- ③ 次年度以降のスケールアップ検討の試設計プロセスの要件の解明

平成25年度最終目標

- ① 触媒の反応速度向上および目的物をCO₂からの電流効率（選択率）80%以上で含酸素化合物（シュウ酸など）を効率的に生成できるPCP複合電極触媒の開発
- ② 電極触媒としてのスケールアップの可能性の検証

上記目標に対する開発スケジュールを表Ⅲ2.2.4-1に示す。

表Ⅲ2.2.4-1 研究開発スケジュール



(2) 中間目標の達成度

中間目標の達成度を表Ⅲ2.2.4-2 にまとめる。

表Ⅲ2.2.4-2 中間目標の達成度表

研究開発項目	目標	成果	達成度	今後の課題・対応
気相法による PCP 複合触媒の開発	①気相法による PCP 合成の実証	気相法により PCP を合成するための基礎的な条件を見出した	◎	加速費で導入した新しい試作設備を活用して、試作/評価サイクルのスピードアップを図る
	② CO ₂ からの選択率 60% 以上で、含酸素化合物(シュウ酸など)を効率的に生成できる PCP 複合触媒の調製 (2 種)	気相法により PCP 複合触媒粒子が合成できた (現在触媒能を評価中)	△ 23 年度末達成見込	
	③ 次年度以降のスケールアップ検討の試設計プロセスの要件の解明	PCP 合成に関するスケールアップに対しては見通しがたった	○	得られたサンプルの電極触媒能評価を行い、特性面での問題点を抽出する

◎大幅達成、○達成、△一部未達成(平成 23 年 5 月末)、×未達

中間目標①については、気相法を用いて PCP を試作する基礎的な条件を見出し、十分目標達成ができた。

中間目標②については、すでに「液相法による PCP 複合触媒の開発」検討において目標を達成しており、PCP と触媒の複合化の効果は検証されている。「気相法による PCP 複合触媒の開発」検討においては、PCP 複合触媒の性能評価には至っていない。しかし、合成条件の調整によって、触媒成分との複合化が可能であることを見出した。このことから、23 年度末までには中間目標②が達成可能と判断している。

スケールアップ検討については、量産化を視野に入れた試作設備を分担研に導入し、その検討結果からスケールアップの可能性が確認されたので、PCP 複合触媒粒子を合成するプロセスについては、目標③が達成できたと判断する。今後は、試作した PCP 複合触媒サンプルの電極触媒としての特性評価を進めながら、電極触媒としての使用形態や使用条件に対する調査を行う。

(3) 研究開発成果

(3)-1 小型反応試作機的设计開発

気相法による PCP の合成は世界初の試みであるため、はじめに PCP 合成および触媒複

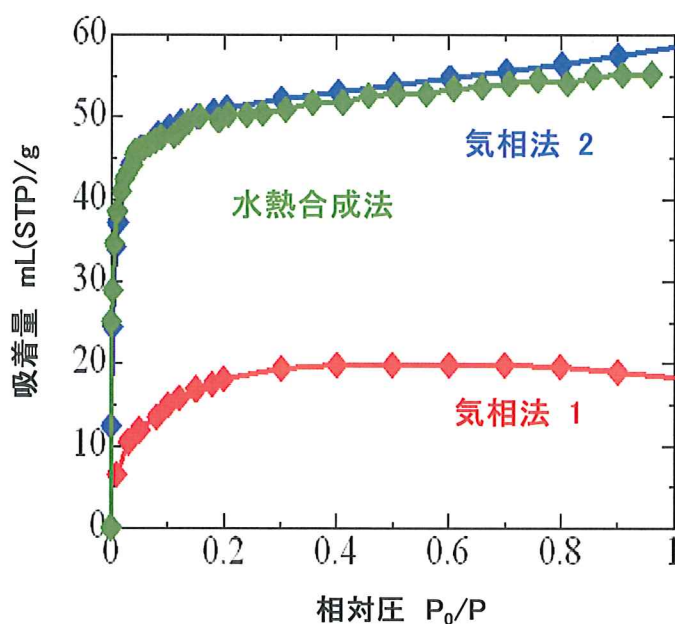
合化に特化した反応装置を設計・開発して集中研に導入した。試作機の設計では、条件設定の自由度の高さ、実験の高効率化、反応の可視化、有機溶媒への対応、安全性などに留意し、実験とともに改良を継続しながら PCP の試作に取り組んだ。

(3)-2 気相法による PCP の生成可能性の検証

気相法による PCP 生成の可能性を検証するにあたり、既存の PCP の耐熱性や耐溶媒性、CO₂ の吸着性等の物性を調査して、PCP SC-1 と PCP SC-2 の 2 種の PCP を主な検討対象として選定した。

(3)-2-1 PCP SC-1 の合成試験

気相法で得られたサンプルは従来の水熱合成法サンプルと同じ X 線回折パターンを示した。図Ⅲ.2.2.4-1 に、試作した PCP SC-1 の 195K での CO₂ 吸着測定の結果を示す (サンプル名：気相法 1、気相法 2)。



図Ⅲ.2.2.4-1 気相法により得られた PCP SC-1 の 195K での CO₂ 吸着測定結果

気相法 1 のサンプルの 195K での CO₂ 吸着量は、水熱合成法サンプルの半分以下であった。検討の結果、条件を最適化したサンプル (気相法 2) は、X 線回折パターンは水熱合成法サンプルと同じ回折パターンになったが、詳しく見ると 気相法 1 とはピーク強度等が異なっていた。そして、CO₂ 吸着量は水熱合成法サンプルと同等の吸着量を示し、性能の向上が見られた。

(3)-2-2 PCP SC-2 の合成試験

PCP SC-2 の初期の検討では、X 線的にアモルファスな生成物しか得られなかった。しかし、反応条件を最適化することで、PCP SC-1 と同様に、水熱合成法サンプルと同じ X 線回折パターンを有する生成物が得られた。さらには、195K での CO₂ の吸着量も水熱合成法サンプルと同等のものが得られた。

(3)-3 気相法による PCP 生成プロセスと合成条件

以上に例示した PCP の合成試験の結果から、気相法による PCP 生成のメカニズムを推定し、各種合成条件を適正化することで、非常に短時間の反応時間においても PCP が合成できることが分かった。そこで、この成果に基づいた試作設備を、平成 22 年度加速費で改めて分担研に導入した。新しい試作設備を用いて合成したサンプルの X 線回折測定結果は、水熱合成法で合成したサンプルと同じ X 線回折パターンを示した。また、CO₂ の吸着測定結果も同等であった。新たな試作機を用いることで、小型反応試作機を使用した時より収量が約 100 倍になり、格段に試作効率が向上し、今後の PCP 複合触媒の試作・評価サイクルの大幅なスピードアップが望める。また、新しい試作機を使用した試験の結果から、気相法による PCP 複合触媒粒子合成のスケールアップについてはほぼ見通しが立った。

(3)-4 PCP 複合触媒の合成

気相法による PCP 合成が実証されたことから、現在は PCP 複合触媒の合成試験を進めている。PCP に対して、複合化する触媒の配合量は 10wt% とした。生成した粉末の X 線回折パターンは、PCP と同様のパターンを示した。FT-IR 測定結果においては、PCP に相当する吸収が観察された。しかし、STEM/EDX による元素分析の結果では、PCP の構成元素と触媒の構成元素が、粒子全体に均一に存在していることが確認された。

以上の結果は、小型反応試作機における結果であり、サンプル量が微量なために触媒性能の評価までは至っていない。現在、新しい試験設備を使用した PCP 複合触媒サンプルの合成を進めており、早急に触媒性能の評価を実施する予定である。そして、液相法で合成された PCP 複合触媒サンプルとの特性比較も含め、PCP 複合触媒粒子の微細構造と触媒性能との関係を明確にすることで、CO₂ 還元触媒としての性能向上を目指す。以上の取り組みにより、中間目標である「CO₂ からの選択率 60% 以上で、含酸素化合物（シュウ酸など）を効率的に生成できる PCP 複合触媒 2 種類の調製」の達成は可能であると判断する。

(4) 成果の普及

現在までに、論文発表等の情報発信は行っていない。合成法に関する技術については、将来的な事業化における昭栄化学工業の独自性を確保するために、情報発信には慎重にならざるを得ない。PCP 複合触媒の組成や微細構造と触媒性能について得られた知見について

では、知財的な対応を整えた上で論文発表等の情報発信を行いたいと考えている。

(5) 成果の最終目標の可能性

表Ⅲ2.2.4-3 に、最終目標達成に向けた課題と達成見通しをまとめる。

本プロジェクトの最終目標は、CO₂ からの選択率（電流効率）の向上とスケールアップの可能性を明らかにすることである。提案書では CO₂ からの選択率の最終目標を 80%以上としている。「液相法による PCP 複合触媒の開発」検討においてすでに 60%を超える成果を得ており、PCP 複合触媒の組成や微細構造制御の解析とその最適化検討によって選択率の向上を目指す。さらに、電極触媒としての検討は始めたばかりであり、今後の電極構造の最適化と電荷移動速度向上のための検討を継続することで高効率な電極触媒が実現できると考える。気相法による PCP 複合触媒合成のスケールアップについては、量産化を踏まえた新たな試作機を導入し PCP の合成条件もほぼ確定されたことから、ほぼ目標は達成できたと判断する。電極触媒としてのスケールアップで最も問題となるのは触媒寿命の向上と考えており、寿命を決定する因子の早急な解明が求められる。

表Ⅲ2.2.4-3 成果の最終目標の可能性

課題	最終目標（平成 25 年度末）	達成見通し
気相法による PCP 複合触媒の開発	触媒の反応速度向上および目的物を CO ₂ からの電流効率（選択率）80%以上で含酸素化合物（シュウ酸など）を効率的に生成できる PCP 複合電極触媒技術の開発	液相法による PCP 複合触媒開発検討において、すでに電流効率 60%を超える成果を得ており、以下の取り組みによって目標を達成できると判断する ① 液相/気相両法における PCP 複合触媒の組成や微細構造の解析と最適化検討 ② 電極触媒としての電極構造の最適化と電荷移動速度向上のための検討
	電極触媒としてのスケールアップの可能性の検証	・気相法による PCP 複合触媒粒子のスケールアップについては、新たな試作機を導入し、合成条件がほぼ確定されたことで、目標は達成できたと判断する ・電極触媒としてのスケールアップについては、以下の点について検討を重ねることで達成可能と判断する。 ① 電極触媒としての寿命を決定する因子の解明 ② 電荷移動速度を向上させる手段の検討

以上

Ⅲ2.3 プロジェクト共通基盤技術開発の成果

Ⅲ2.3.1 理論化学・計算化学による PCP 設計アプローチ

(1) PCP 研究における理論化学・計算化学の役割

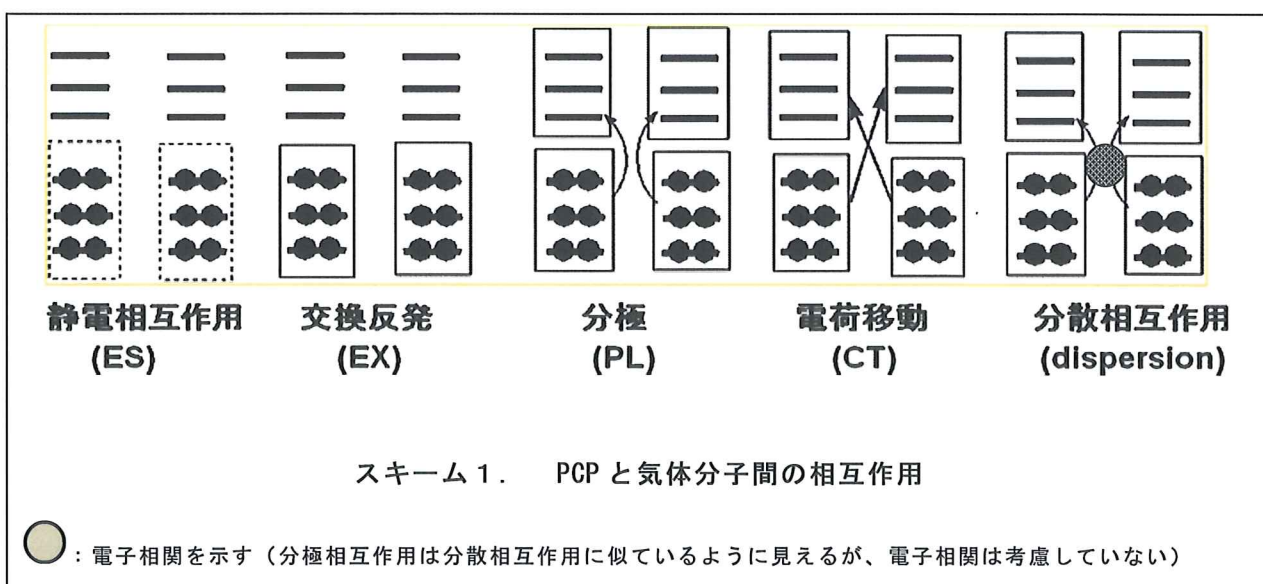
PCPは金属と有機配位子の組み合わせによる新規物質であるが、その組み合わせは無数にあり、何らかの分子設計の指針が求められていることは周知の事実である。本プロジェクトではPCPによる各種気体分子の分離吸収・吸着が研究開発の中心課題となっている。このような研究開発を効率的に行うためには、PCPと気体分子の間の相互作用がどのようなものであり、どのような場合にそれが大きくなり、あるいは小さくなるのか、を知ることが必要である。しかし、PCPと気体分子の相互作用は物理吸着による場合が多く、吸収・吸着メカニズムおよびその強さを知ることは容易ではない。

一方、理論化学・計算化学は最近、著しく発展しており、大きな系の計算や精密な計算が可能となっている。このような現状を考えると、PCPと気体分子との相互作用に関して、理論化学・計算化学研究が何らかの知見を与えることが出来、PCPへの気体分子の吸収・吸着現象について本質的理解、またPCPの分子設計にも貢献することが可能と考えられる。実際、理論計算・計算化学によるアプローチよりPCPと気体分子相互作用の見積もりとその理解が可能か、に関する問い合わせがいくつかの企業から寄せられている。

本節では、そのような企業の問いかけに答えることを目的とし、PCPと気体分子の相互作用に関して理論化学・計算化学研究を行った。主な検討内容は適切な計算方法の選定、相互作用の強さの評価、その支配因子の解明、さらに、PCPの分子設計に資する方針の提案である。

(2) PCPと気体分子の相互作用計算に適した理論的方法の選定

PCPと気体分子の相互作用には静電相互作用、交換反発相互作用、電荷移動相互作用、



作用、分極相互作用、分散相互作用 (dispersion 相互作用、誘起分極相互作用とも言う)
 などが含まれていると考えられる (スキーム 1)。静電相互作用はスキーム 1 に示す
 ように、二つの分子間のクーロンの相互作用である。交換反発相互作用は 2 つの分子
 の被占軌道間のパウリ反発に対応する不安定化相互作用である。電荷移動相互作用は
 一方の分子の被占軌道から他方の分子の空軌道への電荷移動、および、その逆の電荷
 移動による安定化相互作用であり、分極相互作用は一つの分子にもう一つの分子が接
 近することによる被占軌道と空軌道の混合による安定化相互作用である。これらは、
 通常広く使用されている密度汎関数理論 (DFT) や Hartree-Fock 法で計算可能であると
 考えられている。しかし、分散相互作用は、一つの分子にもう一つの分子が接近して
 来た場合の全系の波動関数には、各分子内で 1 電子励起配置が同時に一つずつ考慮さ
 れた時に計算される。これは安定化に効いてくるが、この相互作用は単参照電子配置
 を用いる Hartree-Fock 法や DFT 法では考慮できず、多数の電子配置を考慮する
 Post-Hartree-Fock 法でのみ考慮可能である。従って、PCP と気体分子との相互作用にお
 いて、Post-Hartree-Fock 法を用いて、上述した各種相互作用のいずれが寄与しているか
 を明らかにしなくてはならない。

第 1 段階として、分散相互作用が重要か、否か、を検討する必要がある。検討する
 系としては気体分子の位置が実験的に報告されている Hoffmann 型 PCP、
 $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\text{Pt}(\text{CN})_4]_n$ を採用し、 CO_2 、及びエチレン、エタン分子の吸収・吸着を各種
 方法で検討した。この PCP では CS_2 はピラジン 2 分子にサンドイッチされているよう
 に吸着していることが実験的に分かっている (図 III.2.3.1-1)。Hoffmann 型 PCP 全系を

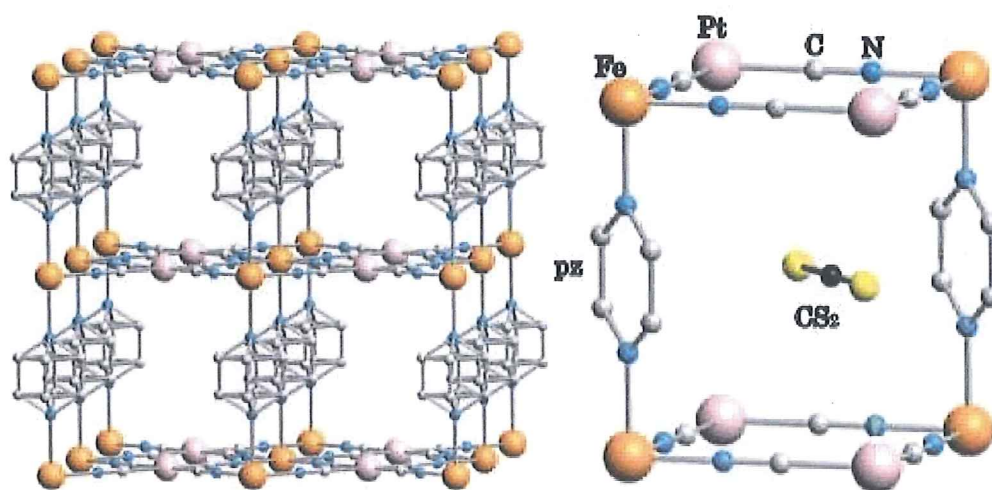
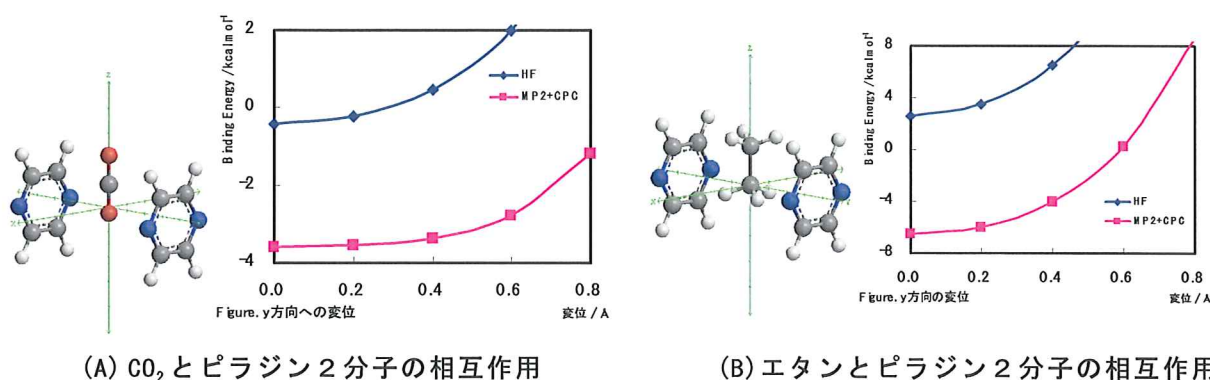


図 III.2.3.1-1 Hoffmann 型 PCP、 $[\text{Fe}(\text{pyrazine})\text{Pt}(\text{CN})_4]_n$ 、に吸収・吸着された CS_2 分子

計算に含めることは困難なので、気体分子が接近しているピラジン(pz)配位子 2 分子の
 間に CS_2 同様 CO_2 、エチレン、エタンが吸着すると考え、様々な位置で相互作用を計算
 した。横軸は気体分子をピラジンの中心上からピラジン方向へ移動させた場合の距離
 であり、縦軸は結合エネルギー(以下、BE と略す)である：BE は気体分子が PCP に相
 互作用することによるエネルギー変化であり、負の値が安定化を示す。全ての数値的

結果は紙面の都合上、示さないが、図III.2.3.1-2に示すように、Hartree-Fock 計算では BE が非常に小さいが、Moller-Plesset の 2 次摂動法 (以下、MP2 法と略す) では BE はある程度大きい。この MP2 法は上で述べた電子励起状態を波動関数に含めることにより分散相互作用を表わすことが可能である。従って、この結果は、PCP と気体分子間の相互作用には分散相互作用を考慮しなくてはならないことを示している。このため、コストの低い DFT 法や Hartree-Fock 法は適用出来ず、計算コストの高い Post Hartree-Fock 法の適用を考える必要がある。



(A) CO₂ とピラジン 2 分子の相互作用

(B) エタンとピラジン 2 分子の相互作用

図III.2.3.1-2 ピラジン 2 分子に CO₂、エタンが接近した場合の安定化エネルギー

黒線 : Hartree-Fock 計算 赤線 : MP2 計算

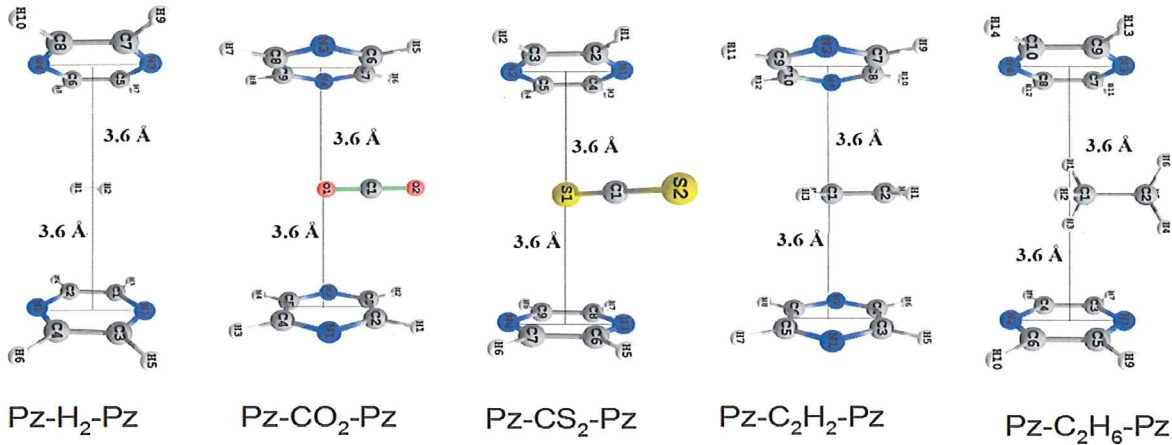
そこで、分散相互作用を評価できる MP2 法、MP2.5 法、CCSD(T)法に各種既定関数を組み合わせて BE を求め、どの方法と基底関数が正しく BE を与えるかを検討した。ここでは、最近注目されている H₂、CO₂ と共に、CO₂ 類似の電子状態を持つがより分散相互作用の大きいと考えられる CS₂ を計算対象として採用した。各種計算方法を検討する必要があることから、ピラジンは 1 分子とし、それにこれらの気体分子が接近する場合の BE を求めた。これらの計算でも基底関数重ね合わせ誤差(Basis set superposition error)は counter-poise 法で補正している。MP2、MP2.5、および CCSD(T)法を検討したが、これらはいずれも、励起電子配置を考慮する post-Hartree-Fock 法であり、分散相互作用を含めて BE を計算することが可能である。これらの中で、最も精度が高いのは CCSD(T)法であり、現時点では多参照性がない系に対しては Gold Standard と考えられている。ただ、計算コストが高いことから、大きな基底関数系を使用することは出来ない。従って、比較的小さい基底関数を用いた CCSD(T)計算を行い、基底関数効果は MP2 法もしくは MP2.5 法で考慮する方法が適切である。同時に、そのような方法と比べて、最近報告された MP2.5 法も適切な方法と考えられる。

これらの方法を比べて、コストと系の大きさを考えて、適切な方法を決め、PCP と気体分子との系に適用して行くべきである。

(3) PCP の有機配位子と各種気体分子の相互作用

Hoffmann 型 PCP では、スキーム 2 示すように、ピラジン 2 分子間に気体分子がサンドイッチされるような形で PCP 内に吸収・吸着されていると考えられる。これらの

気体分子とピラジン2分子との相互作用を求めた。計算コストの低いMP2法ではMP2.5法と傾向は一致しているものの、定量的な観点からは相当異なるBEが与えられており、MP2.5を使用する必要があることが、ここでも示されている。BEの大小は $H_2 < CO_2 < C_2H_6 \sim C_2H_4 < CS_2$ となっていた。

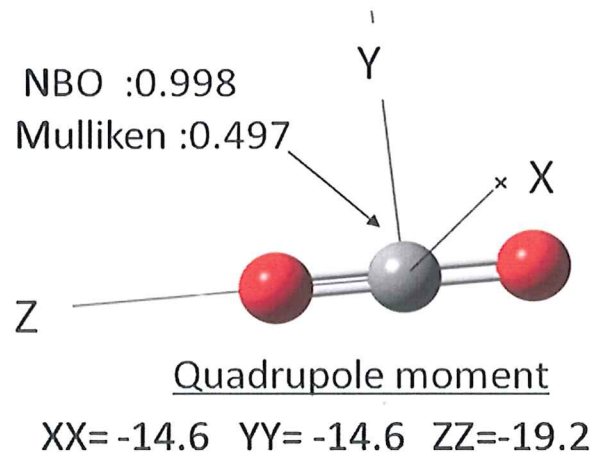


スキーム 2. ピラジン2分子にサンドイッチされた気体分子。Hoffmann型PCPに吸収・吸着された気体分子のモデル

次に、このBEの大小関係がどのような相互作用で決定されているか、を北浦-諸熊による相互作用エネルギー分割法で検討、それに分散相互作用による安定化エネルギー $-\Delta BE_{DIS}$ も加えて、考察すべきであろう。

(4) まとめ

これまで述べてきたように、理論化学・計算化学はPCPと気体分子の相互作用研究に有用な知見を与えてくれるものであり、今後のPCPの化学の進展に資することが可能と考える。



図Ⅲ2.3.1-4 二酸化炭素の電荷と四極子能率

III.2.3.2 多孔性金属錯体に関する技術動向

III.2.3.2.1. 多孔性金属錯体関連公開特許から見た本技術分野の動向

(1) はじめに

本プロジェクトでは、共通基盤的研究に関しては、主に京都大学 PCP 集中研究室（各参加企業から研究員を派遣）およびアカデミアが共同で行い、PCP の応用利用に関しては、主に参加企業の研究所において、それぞれの応用分野に関する検討を進めている。したがって、将来、事業につながるまたは／および障害になる特許情報の調査（以下、縦串の特許調査）は、参加企業が日々実施している。しかしながら、単一組織の場合と比べて、複合組織であるがための改良点があるのもまた事実であり、その課題を克服し、一層活発な議論ができる PCP プロジェクト集中研究室とするために、共通基盤としての特許調査（以下、横串の特許調査）を JCII が中心となりおこなった。

そこで、プロジェクト開始直後に、参加組織が共通的に必要である“多孔性金属錯体(PCP/MOF)そのものに関する特許（物資特許）”に関して、JCII が共通検索式を作成し、検索式やその検索結果をプロジェクトメンバーへ提供した。加えて、日々の公開特許に関しても、1 回／月程度検索し、その結果をメンバーに提供してきた。一方、各研究員からの未ヒット特許に関する情報を受け、一度／半年程度、検索式の修正を行うことにより“共通検索式”の改良を行ってきた。

(2) PCP/MOF 関連公開特許から見た本技術分野の調査の目的

(1)により、ある程度の横串の特許調査はその目的を果たしていると考えている。しかし、プロジェクト開始後、1 年が経過し、共通検索式も固まってきた段階で、過去 20 年間の本分野の特許調査をおこない、そこで得られた技術動向を、各組織のプロジェクトメンバーが把握しておくことは、中間評価（NEDO）や PCP の産業利用を目指したプロジェクト後半での開発の一層のレベルアップ・スピードアップに有益である。そこで、今回、「多孔性金属錯体(PCP/MOF)関連公開特許から見た本技術分野の動向調査」をおこなったので、その結果の一部（主に概論部分）を報告する。

多孔性配位高分子（**Porous Coordination Polymers** : PCP）または金属-有機構造骨格体（**Metal-Organic Frameworks** : MOF）と呼ばれている多孔性金属錯体は、有機配位子を金属イオンに連結して作られる均一なナノ空間（細孔空間）を有する物質で、分離、貯蔵、触媒、輸送、刺激応答などの多様な機能を発揮することがわかってきている。特に、多孔性金属錯体（PCP/MOF）は、細孔空間の大きさや細孔壁の性質を制御することにより、新規な分離材料、ガス吸蔵材料、環境浄化材料、触媒などでの開発が期待されており、近年、アカデミアでの開発研究が大きく進展している。そこで、今後の産業分野での利用を視野に入れ、今回、特許から見た技術動向調査をおこなった。

本調査は、分離・貯蔵関係、反応（触媒）関係領域での多孔性金属錯体（PCP/MOF）の活用を中心に、特許から見た技術動向を調査・解析し、関連特許の出願動向、技術動向を把握することにより、今後の産業利活用開発の推進に資することを目的とした。なお、検

索および調査は、A社と共同で行った。

(3) 「PCP/MOF 関連母集団特許群」の設定

JCIIが中心となりプロジェクトで作成した検索式(検索式①)と検索結果、その中でプロジェクト側が抽出したい特許のリストをA社に開示し、我々とは異なる着想による検索式(検索式②)の作成と異なる特許データベースを用いての特許検索を依頼した。なお、調査期間は、予備調査段階で、1996年公開の関連特許を見つけていること、および、1995年頃から関連論文が出ていることから、1990年1月1日から2010年9月30日までとした。

<JCII>

- ・特許データベース： Shareresearch：(株)日立製作所、
<http://www.hitachi.co.jp/Prod/comp/app/tokkyo/index.html>
- ・調査対象特許： 日本公開、公表、および再公表特許
- ・調査対象期間： 1990年1月1日～2010年9月30日
- ・検索式の考え方： 関連FI、Fタームにキーワードや近接演算を利用して作成した検索式(検索式①)

<A社>

- ・特許データベース： Panapatlics：パナソニックソリューションテクノロジー(株)
<http://panasonic.biz/it/sol/patlics/index.html>
- ・検索式の考え方： キーワードを中心とした検索式(検索式②)

<出願人・発明者指定検索>

- ・ところで、上記検索式①および②は、いずれもキーワードやFI・Fタームなどのテーマコードを使用した論理的な検索式である。そこで、さらに検索による抽出の網羅性を向上させるため、発表論文や大学との共同研究関係等からPCP/MOFに関して研究が実施されていると推定される主要な企業や発明者について、出願人や発明者指定による追加検索を実施した(検索式③)。

以上の検索式①～③を用いてそれぞれ検索を行い、それらの結果の合計から重複分を削除した特許群を「PCP/MOF 関連母集団特許群」として設定した。

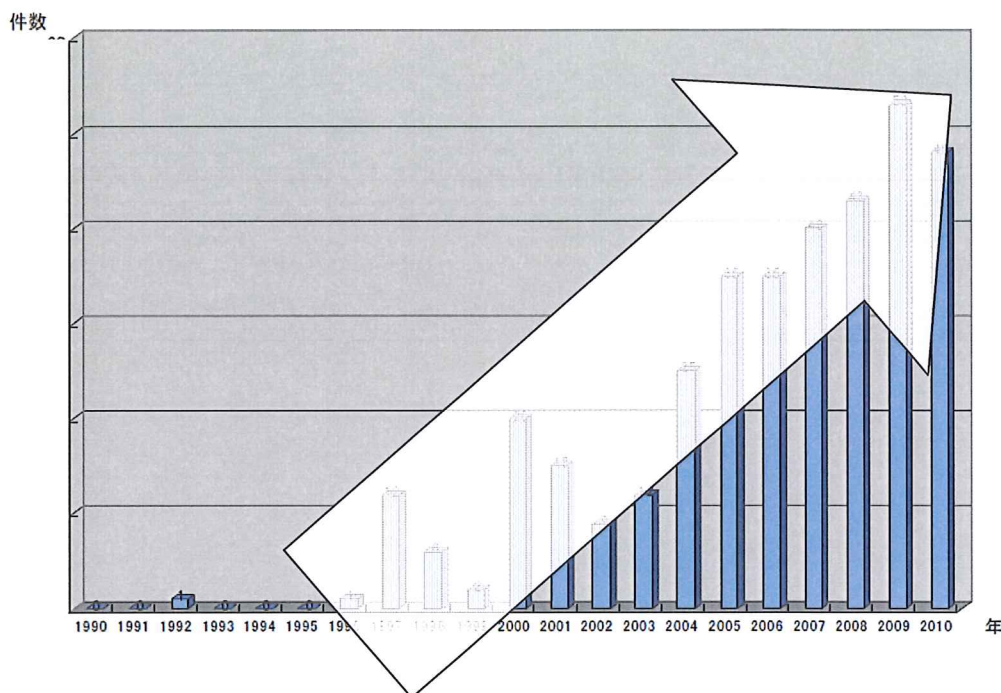
(4) 「PCP/MOF 関連母集団特許群」からの「PCP/MOF 関連特許群」の抽出

(3)で設定したPCP/MOF 関連母集団特許群に対して、A社担当者、本プロジェクトPCP集中研究室研究員、JCII担当者が、特許明細書の内容を確認することにより、「PCP/MOF 関連特許群」を抽出した。

(5) PCP/MOF 関連特許群の全般的出願動向

(5)-1 出願件数の推移

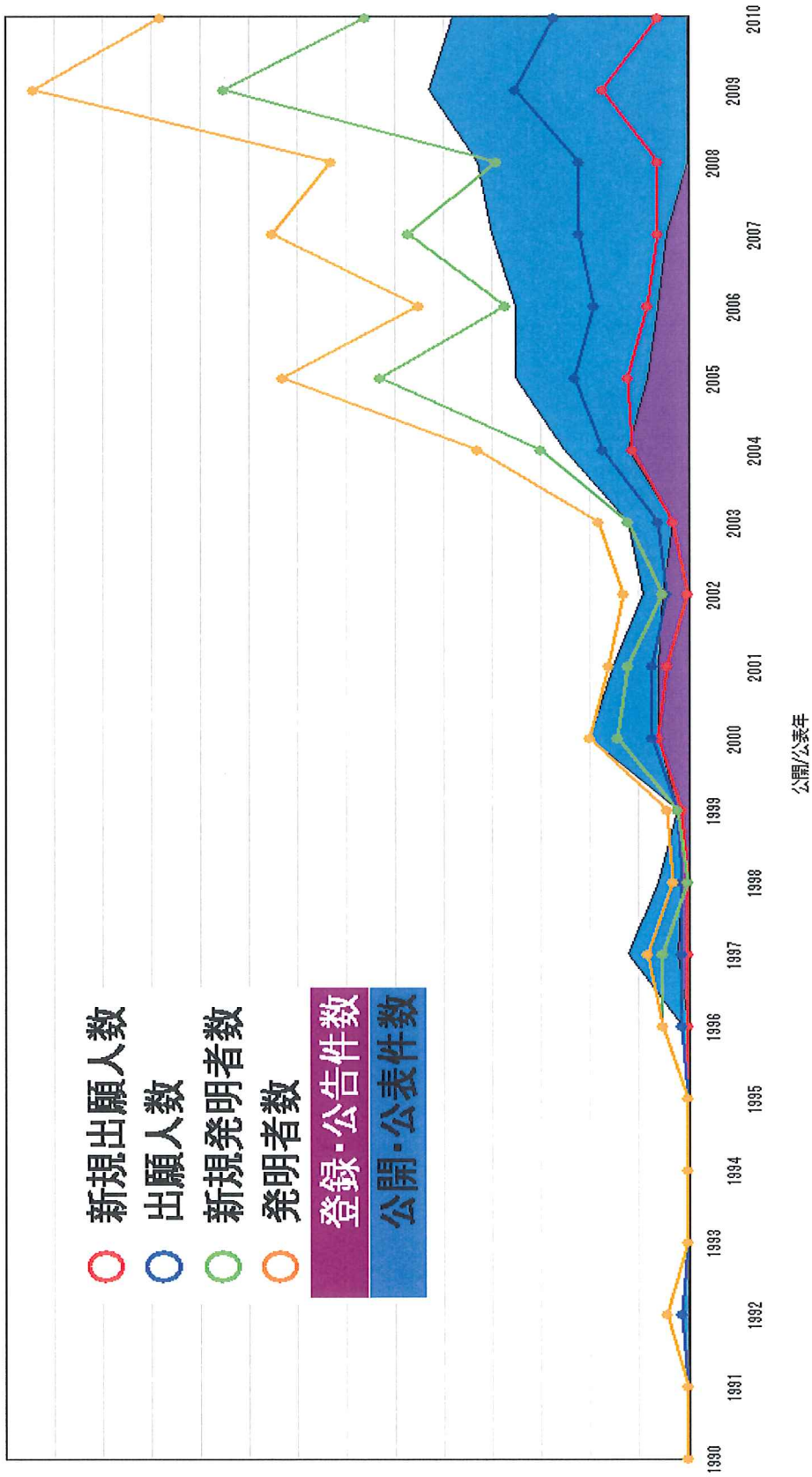
次に、抽出した PCP/MOF 関連特許群に対して、出願件数の推移、技術分野別についてその全般的な傾向を示す。図Ⅲ2.3.2-1 に年度別公開・公表特許件数の推移を示す。



図Ⅲ2.3.2-1 抽出した PCP/MOF 関連特許群年度別公開・公表特許件数の推移
(2010年度は、9月30日公開分まで)

1997年から本格的な特許公開が始まっており、2001年から2003年にかけて公開件数が減少するものの、その後は着実に増加傾向にあり、この分野における特許出願が活発化していることがわかる。なお、2010年の公開・公表件数は、2009年より減少しているが、これは調査期間が2010年9月30日までであるためである。したがって、2010年9月～12月の公開・公表件数を加えた2010年度の公開・公表特許件数としては、2009年の件数を上回ることが推測される。

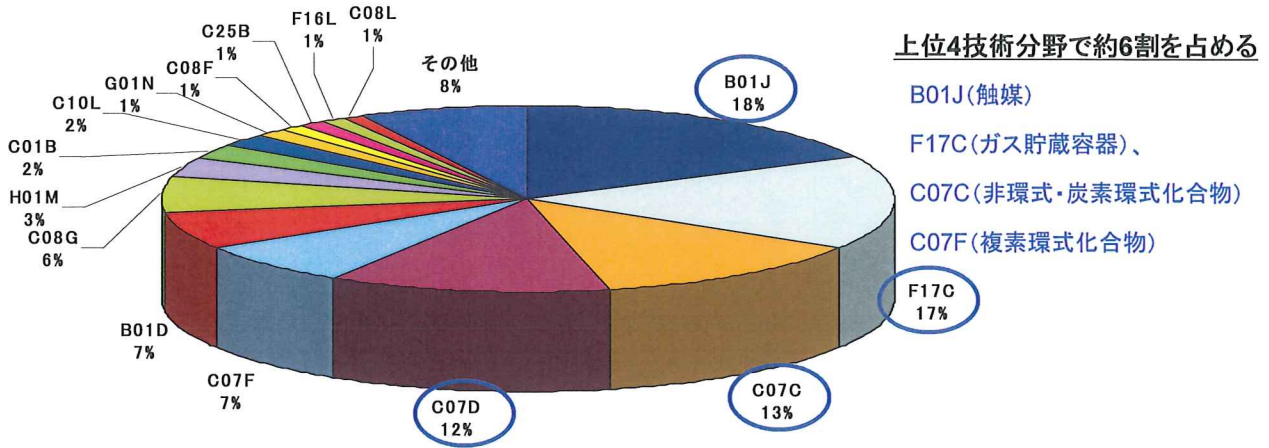
次に、新規出願人数、出願人数、新規発明者数、発明者数及び登録・特許件数の推移を次頁の図Ⅲ2.3.2-2に示す。新規出願人の数は2004～2005年と2009年に、ピークを有することが、また、それに伴い新規発明者数も同年に急増していることがわかる。



図Ⅲ.2.3.2-2 新規出願人数、出願人数、新規発明者数、発明者数及び登録・特許件数の推移 (2010年9月30日公開分まで)

(5)-2 出願件数の推移

抽出した「PCP/MOF 関連特許群」に対して、俯瞰的な技術分野別の動向に関して、国際特許分類である IPC を用いて分析をおこなった。筆頭 IPC (サブクラス) から見た技術分野別特許出願割合を図Ⅲ2.3.2-3 に、IPC コードの説明を表Ⅲ2.3.2-1 に示す。



図Ⅲ2.3.2-3 筆頭 IPC(サブクラス)から見た技術分野別特許出願割合

表Ⅲ2.3.2-1 IPCコードの内容

IPC	内容
B01J	化学的または物理的方法, 例. 触媒, コロイド化学; それらの関連装置
F17C	圧縮, 液化または固化ガスの収容または貯蔵用容器; 一定容量のガスタンク; 圧縮, 液化または固化ガスの容器への充填, または容器からの放出
C07C	非環式化合物または炭素環式化合物
C07D	複素環式化合物
C07F	炭素, 水素, ハロゲン, 酸素, 窒素, 硫黄, セレンまたはテルル以外の元素を含有する非環式, 炭素環式または複素環式化合物
B01D	分離
C08G	炭素-炭素不飽和結合のみが関与する反応以外の反応によって得られる高分子化合物
H01M	化学的エネルギーを電気的エネルギーに直接変換するための方法または手段, 例. 電池
C01B	非金属元素; その化合物
C10L	他に分類されない燃料; 天然ガス; サブクラス C10G または C10K に含まれない工程により得られる合成天然ガス; 液化石油ガス; 燃料への添加剤の使用; 火炎着火剤
G01N	材料の化学的または物理的性質の決定による材料の調査または分析
C08F	炭素-炭素不飽和結合のみが関与する反応によってえられる高分子化合物
C25B	化合物または非金属の製造のための電気分解または電気泳動方法; そのための装置
F16L	管; 管の継ぎ手または取り付け具; 管, ケーブルまたは保護管類の支持; 熱絶縁手段一般
C08L	高分子化合物の組成物

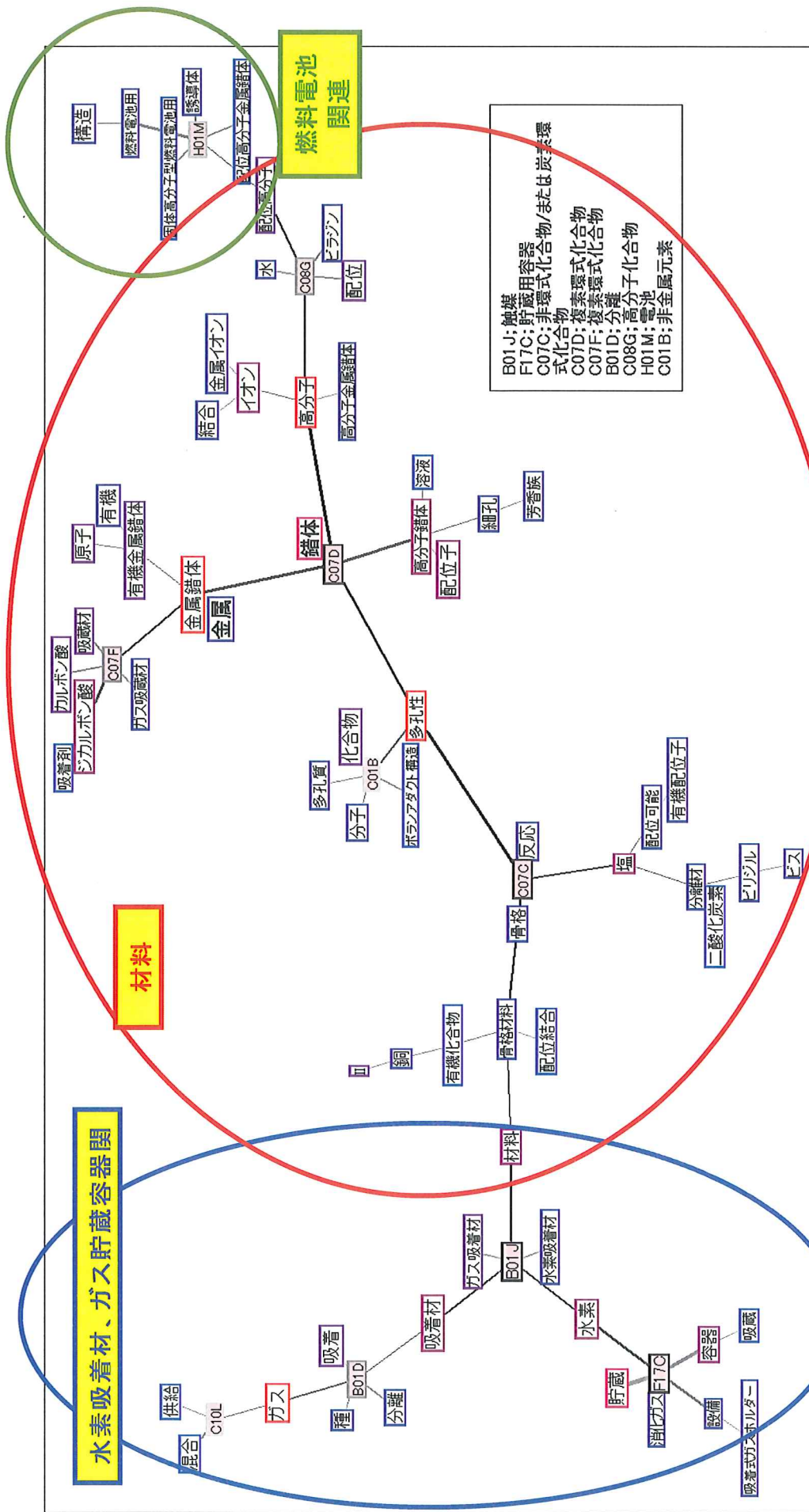
Ⅲ2.3.2 多孔性金属錯体に関する技術動向(公開版)

クラス B01J は、処理操作 (セクション B) における“物理的または化学的方法または装置一般” (クラス B01) に属し、触媒などに代表される化学的手法などに関する技術である。F17C は機械工学 (セクション) における“ガスまたは液体の貯蔵または分配” (クラス F17) に属し、ガスボンベやタンクなどの圧力容器に関する技術である。C07C と C07D はいずれも、化学 (セクション C) における“有機化学” (クラス C07) に属し、C07C は非環式化合物または炭素環式化合物、C07D は複素環式化合物に関する技術である。これらの 4 つの技術分野で特許出願件数の 6 割を占めている。

また、抽出した「PCP/MOF 関連特許群」がどのような技術要素 (キーワードの組合せ) から成り立っているのかを把握するために、筆頭 IPC の上位 10 分野と明細書中に出現するキーワードとの関連を分析した。分析に際しては、特許分析システムである富士通の ATMS Analyzer を用いた。ATMS Analyzer は、文脈から判断して重要な単語を取り出す意味解析技術 (テキストマイニング技術) を応用しているのが特徴である。ATMS Analyzer を用いて分析した結果をスケルトンマップとして、図Ⅲ2.3.2-4(p.7)に示す。なお、スケルトンマップとは項目やキーワードの主要な関連性を MAP 上に表示するもので、関連の強さは線の太さで表されている。また、単語の文字が大きく、太い、さらに枠線が赤色に近づく程、出現頻度が高く、より重要度が高いキーワードであることを表している。

B01J、B01D、C10L 及び F17C の分野では、水素を代表とするガス吸着材や、ガス貯蔵用の容器や設備に関連する内容となっていることがわかる。またこのような吸着材を用いてガスを供給する方法にも関連している。C07C、C07D、C07F 及び C08G の分野は金属と有機配位子 (例: テレフタル酸、ピラジン) などが記載されており、主として錯体構造や用途に関連する内容である。C01B は IPC コードでは非金属元素である。H01M の分野は燃料電池用の材料に関する内容である。

Ⅲ.2.3.2 多孔性金属錯体に関する技術動向(公開版)



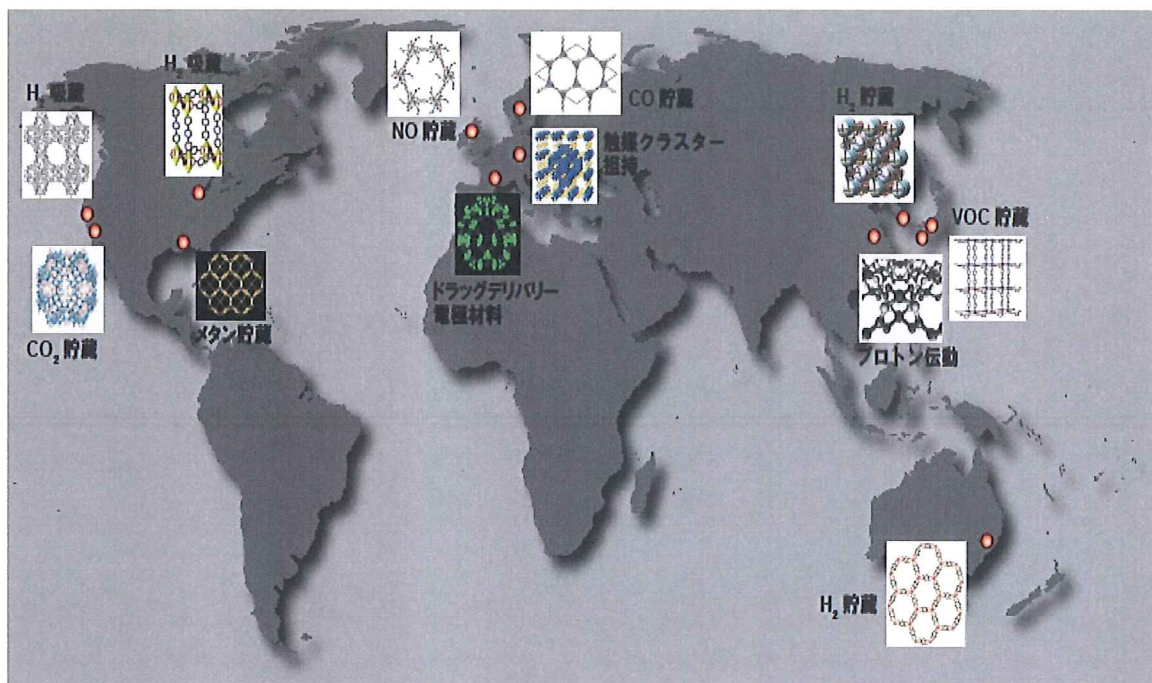
図Ⅲ.2.3.2-4 筆頭IPCの上位10分野と明細書中出现するキーワードとの関連を分析結果(上位10分野: IPCコードの内容に関しては、表Ⅲ.2.3.2-2を参照)

*線の太さは関連の強さを示す。単語の文字が大きく、太い、さらに枠線の色が赤色に近づく程、出現頻度が高く、より重要度が高い。

Ⅲ2.3.2.2 PCP 関連の海外ナショナルプロジェクトの動向

(1) はじめに

図Ⅲ2.3.2-5 や表Ⅲ2.3.2-2～3 に示すように、我々は申請書の中（2009年4月段階）で、世界的には、欧米を中心に PCP の基礎から応用に向けた海外ナショナルプロジェクトやコンソーシアムが、国あるいは共同体の単位で進められてきており、それらの多くが 2008 年ごろからスタートしていることを述べた。特に、フランスの Férey 教授のグループは CO₂ の吸収、分離、反応に関する研究を開始しているとの情報があり、加えて、触媒分野では、欧州の MOFCAT (Functional Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts) が、PCP の触媒としての利用可能性に関して、総合的な研究を開始したとの情報を述べている。



図Ⅲ2.3.2-5 世界の PCP 研究状況

しかしながら、これらの情報の多くは、研究者が海外の学会等で入手した情報であり、断片的なものも多く、たとえば、参加企業や同研究者の情報は少なく、プロジェクトの全体像、予算額・期間に関してはさらに少なかった。一方、我々自身、本プロジェクトにおいて、年度末には成果報告書を作成し NEDO に提出しており、時期がくれば NEDO ホームページ上に公開されている。

表Ⅲ2.3.2-2 PCP の分離・貯蔵分野の研究者

研究者	国	内容
S. Qiu	China	大気中からH ₂ 以外の分離吸着
G. Ferey	France	柔軟なPCP骨格を用いたCO ₂ /CH ₄ 分離
S. Kitagawa	Japan	疎水性PCPおよびルイス塩基性PCPを用いたCO ₂ /N ₂ , CO ₂ /C ₂ H ₂ , VOC分離
S. Takamizawa	Japan	柔軟な1次元鎖PCPを用いたガス分離
J. Li	US	疎水性PCPを用いたガス/VOC分離
O. Yaghi	US	高い電場勾配を持つPCPを利用したCO ₂ /CO分離
H.-C. Zhou	US	疎水性・親水性場を持つPCPを用いた低級アルケンガスの分離
B. Chen	US	柔軟なPCPを用いた低級アルカン分離
A. J. Matzger	US	高表面積PCPを用いた有機スルファ化合物の分離・貯蔵
R. Q. Snurr	US	PCPにおけるアルカンガス分離のメカニズム解析

表Ⅲ2.3.2-3 PCP の触媒分野の研究者

研究者	国	内容
G. Ferey	France	Fe ²⁺ , Fe ³⁺ によるFriedel-Crafts反応, NH ₂ 修飾PCPによるKnoevenagel反応
R. A. Fischer	Germany	基盤上のPCP結晶の異方性配向、CVD法による触媒活性分子のPCP担持
S. Kaskel	Germany	Pt担持PCPを用いたスチレンの水素化反応
S. Kitagawa	Japan	アミド修飾PCPを用いたKnoevenagel反応、ルイス酸性PCPを用いたポリマー重合反応
Q. Xu	Japan	ルイス酸性PCPを用いたCOの酸化反応
K. Kimoon	Korea	不斉塩基点を持つPCPを用いたアルコールのエステル化反応
M. A. Monge	Spain	リナロール酸化反応
M. Eddaoudi	US	ポルフィリンを組み込んだPCPを用いたシクロヘキサン酸化反応
W. Lin	US	ピナフチル誘導体PCPを用いた各種不斉触媒反応
J. R. Long	US	ルイス酸PCPを用いたサイズ選択的向山-アルドール反応
J. T. Hupp	US	サレン骨格PCPを用いたエポキシ化反応

そこで、今回、海外のライバルナショナルプロジェクトの存在やそれぞれの内容等に関する情報をできるだけ網羅的に入手し整理した上で本プロジェクト研究者に提供することができれば、研究者個人が、一層海外のライバルプロジェクトやライバル研究者の動向を意識して、日々の開発に取り組めるものと考え、各国にある研究開発系ファンディング・エージェンシーのウェブサイト、海外ナショナルプロジェクトへの参加研究者の所属機関サイト、論文・予稿集・PCP 関連シンポジウムの謝辞の部分等を調べることにより、PCP 関連海外ナショナルプロジェクトの現状を調べた。

なお、これらの内容は、京都大学 PCP 集中研究室月次検討会等で発表し、その共有化を行った。

以上

IV. 実用化の見通しについて

IV.1. 副生ガス分離・精製用 PCP 基盤技術開発の実用化見通しについて

IV.1.1 メタン精製用 PCP 開発

1.1.1 成果の実用化の可能性

①市場のニーズ

国内では精製バイオガスの需要は顕在化していないが、今後 CO₂ 削減に各種の規制や経済的なインセンティブが課せられることが予想され、精製バイオガスを燃料として用いる省 CO₂ ビジネスのニーズは確実に高まると考えている。事実、2009 年 7 月にエネルギー供給事業者による非化石エネルギー源の利用及び化石エネルギー原料の有効な利用の促進に関する法律（エネルギー供給構造高度化法）が施行され、ガス業界に対して「2015 年において下水処理場などで発生する余剰バイオガスの 80%以上を利用すること」との目標を課しており、東京ガスと大阪ガスが、バイオガス都市ガス導管注入実証事業を行っている。

一方、海外の動向として、欧州ではバイオガスの普及が進んでおり、中でもドイツやスウェーデンといったバイオマス利用の先進国では化石燃料の代替としてバイオエタノール以上にバイオガスが利用されている。

スウェーデンは一年の間で冬の期間が非常に長く、北部地方では冬季に全く太陽が昇らなくなる期間もあるので、再生可能エネルギーとしては太陽光発電よりも風力発電やバイオガスの活用に関心が高い。スウェーデンでは既に、自動車燃料としては、天然ガスよりもバイオガスの利用の方が上回っている。バイオガスの利用規模をガソリンに換算すると、2006 年で年間 2,600 万 L に達し、さらにはバスや列車、船舶の燃料としてもバイオガスが活用され始めている。

また、ドイツでは、2005 年の電力・ガス供給法（EnWG）の改正によりバイオガス製造プラント操業者がドイツの天然ガスネットワークを利用できるようになったことにより、バイオガスを導管に注入する制度的枠組が用意されている。また、2008 年 3 月には、ドイツの連邦参議院はバイオガスの既存天然ガス供給網への注入を促進するための連邦経済省令の制定を承認した。連邦政府はこの省令の実施により 2030 年までに現在の天然ガス消費量の約 10%程度（100 億 m³）までをバイオガスによってまかなうことを目標としている。

このようにバイオガス精製のニーズは欧州を中心に近年高まりつつあり、精製ビジネスのチャンスであると考えている。

②実用化イメージ

現在、国内のガス業界には、電力業界における固定価格買い取り制度(以下、Feed-in Tariff; FIT と略記)のような再生可能エネルギーの強制的な買い取り制度はないため、日本において精製バイオガスによる天然ガス代替が急速に進むとは考え難い。今後、FIT で割高な太陽光発電などが急増し、電気料金が値上がりすれば、エネルギー間の競争で電力が不利となるため、ガス会社に対し、天然ガスより割高であってもバイオガスの比率を義務的に増やす動きが出る可能性はあるが、バイオガス精製市場は海外が主体となると考えている。

ビジネスモデルとしては、「PSA のランニングコスト削減」を訴求点に、ガス会社やエンジニアリング会社に対して PCP を販売することを想定している。

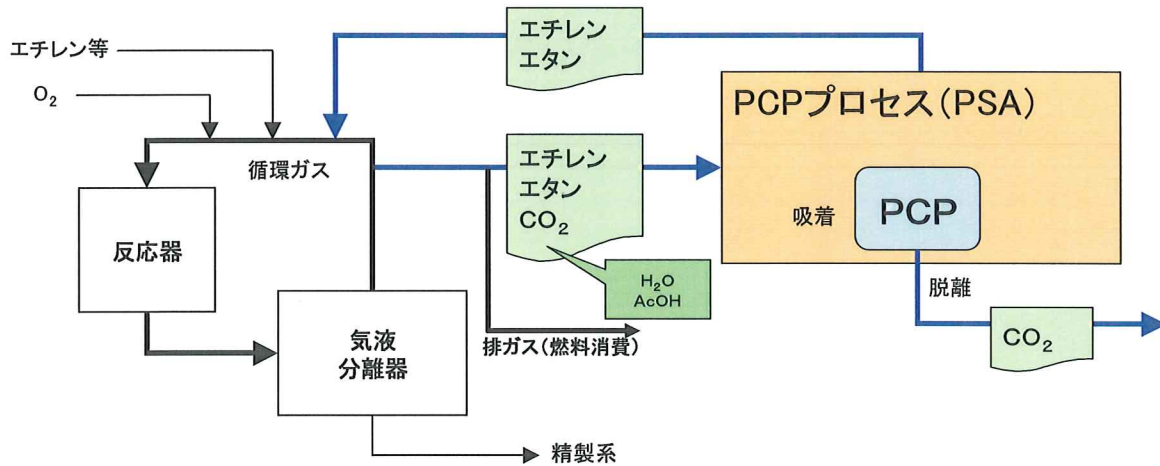
1.1.2 波及効果

メタンはCO₂の21倍の温室効果を持つ温室効果ガスであり、世界の温室効果ガス排出量の16%を占め、CO₂に次ぐ影響力を持っている。また、メタン排出量のうち60%は人類の諸行動により生み出されている。本研究開発で得られたPCPを応用し、メタンを濃縮回収することができれば、有効活用への道が開け、メタンの排出量を削減できると共に、大幅な省エネルギーに寄与することができる。さらには、省エネルギーやエネルギー有効活用技術の提供などにより相手国の環境改善やエネルギー高度利用に貢献することで、クリーン開発メカニズム(CDM)を通じたCO₂排出権の獲得に繋がると期待される。

IV1.2 CO₂/エチレン分離用 PCP 開発

1.2.1 成果の実用化の可能性

本テーマの実用化として、プロジェクトで開発した CO₂/エチレン分離用 PCP を、必要な形態付与を施して CO₂/エチレン用分離材とし、酸化反応プロセスにおける循環ガスからの CO₂ 除去プロセスの分離材として利用することを目指している。本テーマで開発した CO₂/エチレン分離用 PCP を利用した CO₂ 除去プロセスの概略を図IV1.2-1 に示す。



図IV1.2-1 酸化反応プラント CO₂ 除去プロセスの省エネ化

本プロジェクトで開発した CO₂/エチレン分離用 PCP を利用した循環ガスからの CO₂ 除去には吸着法（PSA 法）のシステムを想定している。既存プロセスは熱炭酸カリ法を採用しているが、化学吸収なので吸収剤の再生に多大なエネルギーを必要とするため、本プロジェクトで開発した分離材を利用して PSA 法に代替することによってプロセスの省エネ化を図る。

PSA の CO₂ 分離材としては一般的にゼオライトが用いられるが、熱炭酸カリ法の代替のためには、経済性の観点から選択性がより高く、脱着性にすぐれた分離材の開発が望まれる。CO₂ 吸着エネルギーがより低く脱着性に優れていれば脱着操作時の真空度を緩和できるので真空ポンプのエネルギーを抑え省エネにつながる。更に形態付与に当たって分離材の形状を従来のペレットの粒状からハニカム型吸着材とすることで分離材充填層の圧力損失を小さくして CO₂ 吸着脱着の際に必要なブロー・真空ポンプ等のエネルギーコストの低減に繋げていく。

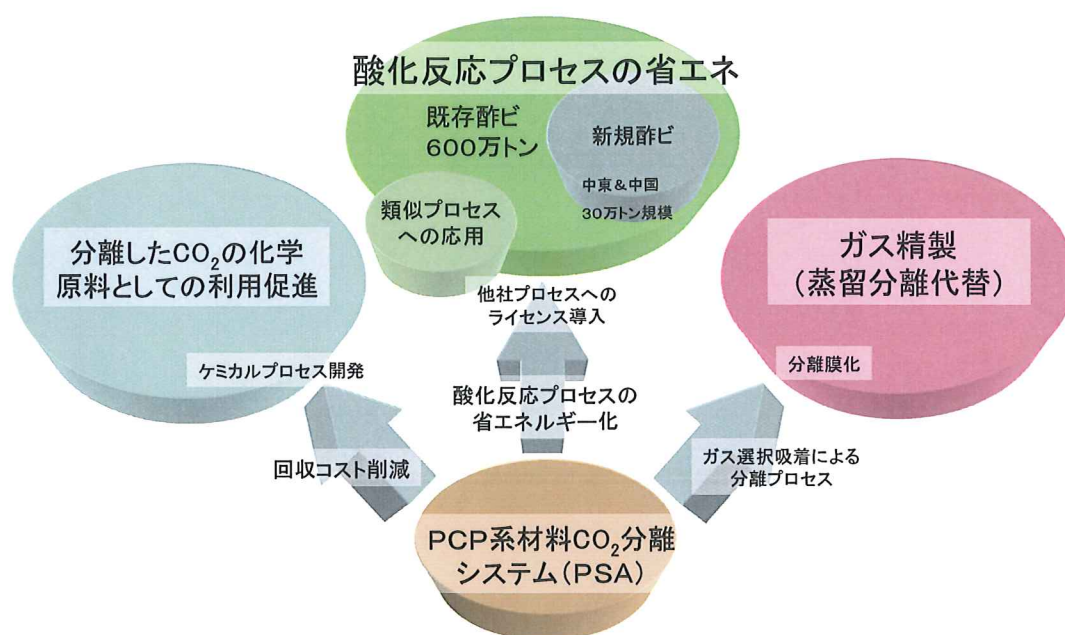
1.2.2 波及効果

当該分野への波及効果として、昭和電工では大分コンビナート内に複数の熱炭酸カリ法を採用しており、類似プロセスに順次展開できるものと考えている。さらに、国内他社の同様の酸化反応プラントへのライセンス導入や、東南アジアを中心とした企業への展開も期待できる。国内の酢酸ビニルプラントは4箇所、実用化されれば分

分離される CO₂ は 4 箇所合計で 6 万 t/年程度と推算される。

CO₂ 回収コストを更に削減できれば、ケミカルプロセスの開発と相まって、分離した CO₂ の化学原料への利用促進が期待できる。

さらに、比揮発度が 1 に近い物質の分離への展開が出来ればインパクトは大きい。ガスの分離精製の一部は深冷分離により行われているが、極低温を用いるため多大なエネルギーを必要とする。実用化には、分離材に用いる PCP の基本骨格の最適化に加え、処理量が多いため、本プロジェクトで想定した PSA 法では困難と推測でき、分離膜にするなど、もう一段階の開発が必須と思われるが、蒸留分離代替に適応することで大幅なエネルギーコストの削減が期待できる。



図IV1.2-3 波及効果

1.2.3 今後の展開

先に述べたように本プロジェクト成果の実用化として、当社の酸化反応プロセスにおける循環ガス中の CO₂ 除去系に適用することを計画している。

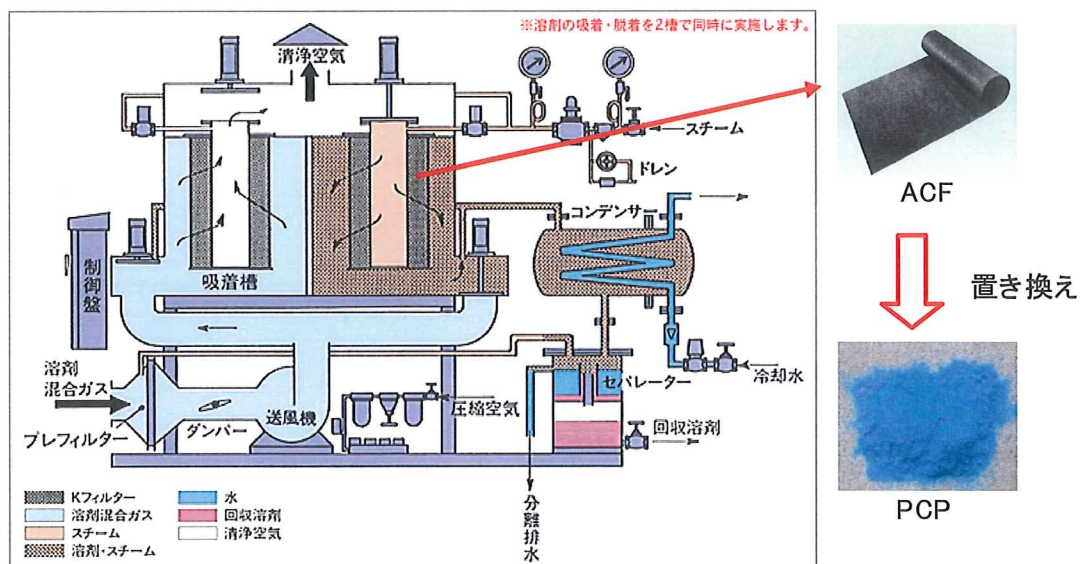
プロセス開発については、本プロジェクト中にプロセス基本設計を行い、小型検証実験装置を用いて必要なデータを採取していく。プロジェクト終了後、実用化までに、大型実証試験装置の設計、建設、装置を用いた実証試験（複数年の連続試験を含む）が不可欠であり、これらに 10 年程度の期間を要するものと想定している。

併せて、これら検証実験、実証試験および本プラント稼動に際して、必要な量の PCP 系組成物およびそれを用いた成型体を得るためのスケールアップ検討、形態付与検討、量産化技術の確立を行う。2012 年には小型検証実験に用いる試験用分離材の試作する予定であり、この結果をフィードバックして耐久性等を向上させて分離材製造技術を確立する。

IV1.3 PCP による微量ガス分離材開発

1.3.1 成果の実用化の可能性

バイオガス中の微量成分であるシロキサンは、燃焼により SiO_2 が生成し、発電機、ボイラ等の内部に付着し、不具合の原因となることが多く、微量に含まれるシロキサンを高度に分離する技術が望まれている。また、東洋紡績(株)は、活性炭素繊維 (ACF) を用いた VOC 吸着回収装置・除湿機の製造・販売、および、自動車・事務機器向け脱臭フィルタの製造・販売の事業を行っており、特に、VOC 吸着回収装置については早くからシステムとして実用化し、今までに多くの分野で採用され、規制対策・省資源 (リサイクル) に貢献している。したがって、本事業の成果を東洋紡績(株)の保有技術である VOC 吸着回収装置に組み込み、バイオガスからの微量シロキサン除去装置 (バイオガス精製装置、図IV1.3-1) として成果を実用化することは、市場でのニーズ面、また、実用化に際しての技術面においても、実用化は十分可能であると考えられる。



図IV1.3-1 実用化イメージ

1.3.2 波及効果

本事業にて開発される多孔性金属錯体 (PCP) は、若干の設計変更で、他の VOC にも適用は可能であり、その他 VOC 吸着回収装置、濃縮装置の拡販、および、自動車、事務機器、および、家庭用電化製品向けフィルタ等のフィルタ市場への普及も期待できる。また、GSC 効果として、活性炭素繊維 (ACF) から多孔性金属錯体 (PCP) に置き換えることにより、 CO_2 排出量の大幅な削減が期待できる。

1.3.3 今後の展開

平成 23 年度の間目標を達成し、平成 25 年度までに最終目標を達成した後の実用化スケジュールを表IV1.3-1 に示す。最初の 2 年間でパイロット規模の開発を行い、平成 28～29 年での上市を目指す。また、並行して、装置の低コスト化、低ランニングコスト化による装置の導入促進を進め、事業規模の拡大に努める。

下水処理場等からのバイオガス中の微量成分であるシロキサンを除去できることで、燃焼機器へのダメージや触媒の劣化を防ぐことができ、メンテナンスコストの大幅な低減となり、産業界でのバイオガス利用が急速に拡大していくことが期待される。特に、エネルギー資源の乏しい日本、さらには人口密度の高いアジア諸国への普及が期待される。

表IV1.3-1 実用化スケジュール

年度	H26	H27	H28	H29	H30
開発段階 (パイロット設備導入)	→				
製品化段階 (実証試験等)		→			
市場出荷段階			→		

IV2. 回収 CO₂によるグリーンプロセス基盤技術開発の実用化見通しについて

IV2.1 液相法による PCP 複合触媒開発

2.1.1 成果の実用化の可能性

VOCは、浮遊粒子状物質（SPM）、および、オキシダントの生成に関与していると考えられており、これらを原因とする大気汚染による人の健康への影響が懸念され、VOC除去のニーズは高まっている。また、東洋紡績㈱は、VOC分解触媒を担持させた溶剤燃焼装置や脱臭フィルタを既に実用化しており、様々な工場から排出される溶剤を含む排気、および、循環空気の清浄化用途、高濃度溶剤・悪臭ガスの処理用途や、自動車、事務機器、および、家庭用電化製品向け脱臭フィルタ用途等で事業を展開している。したがって、本事業の成果である多孔性金属錯体（PCP）複合系触媒の設計、および、合成方法に関する知見を利用して、VOC分解触媒を開発し、それを溶剤燃焼装置用途や自動車、事務機器、および、家庭用電化製品向け脱臭フィルタ用途として実用化することは可能であると考えている。

2.1.2 波及効果

本事業にて開発される多孔性金属錯体（PCP）と触媒の複合化技術を用いて、触媒の高効率化・長寿命化・リサイクル性を VOC 分解触媒に付与することができれば、反応に要するエネルギーを低下でき、触媒使用量を低減できることから、低エネルギー、低コストに繋がる。

2.1.3 今後の展開

平成 23 年度の間目標を達成し、平成 25 年度までに最終目標を達成した後の実用化スケジュールを表IV2.1-1 に示す。最初の 3 年間で VOC 分解触媒に関する基礎技術の確立を目指す。その後、フィルタ化（形態付与）検討、および、試験販売を行い、平成 32 年度以降での上市を目指す。

多孔性金属錯体（PCP）系複合触媒の開発は、今後、種々の反応への応用展開が期待できる基盤技術である。基盤技術開発後の実用化に成功すれば、省エネ効果だけでなく、環境に負荷の高い副生成物の削減にも大きく貢献できるものと考えている。

表IV2.1-1 実用化スケジュール

年度	H26	H27	H28	H29	H30	H31
研究段階 (VOC分解触媒)	→					
開発段階 (実用化検討)				→		
製品化段階 (実証試験等)						→

以上

IV.2.2 気相法による PCP 複合触媒開発

2.2.1 成果の実用化の可能性

本プロジェクトにおける昭栄化学工業にとっての実用化は、各種機能性材料と PCP とを複合化した新規素材を設計/開発/製造する技術を構築することを指す。本プロジェクトの目的である CO₂還元触媒の開発は、チャレンジングな課題であるが社会的・技術的なインパクトを与えるものであり、それによって得られる技術的な成果は実用化に向けた取り組みに大きく寄与するものと考えられる。また、本プロジェクトでは、気相法による PCP 複合触媒の合成技術開発に取り組んでいる。気相法は多成分系の複合粒子を製造するための優れた手法であり、昭栄化学工業はその量産化技術を有していることから、本方法による PCP 複合触媒の製造技術が構築できれば、独創的な技術によって製造した機能性 PCP 複合素材を、世界に先駆けて市場に提供することが可能となる。

現在までの研究によって、気相法で PCP および PCP 複合触媒を合成するための基本的な条件が明らかとなり、新しい試作機を用いたスケールアップの可能性も示された。これは実用化に向けた大きな成果である。実用化に向けた今後の検討における重要課題の一つは、PCP 複合触媒の優位性を実証することにある。そのためには、様々な PCP と触媒を複合化させたサンプルを多数試作し、その特性評価と構造解析によって、触媒性能と PCP 複合触媒の微細構造との関係を明確にすることが求められる。平成 22 年度の加速費で分担研に導入した装置と集中研などで有する各種評価設備を活用することで、効率的に研究を進める環境は整っている。表IV.2.2-1 に実用化に向けた課題をまとめる。

2.2.2 波及効果

前述したように、PCP 複合触媒による CO₂還元触媒の開発は社会的・技術的なインパクトを与えるものであり、それを実証することによって様々な波及効果が生じることを期待している。環境/エネルギー/バイオなどへの PCP の応用研究は、海外の研究プロジェクトなどを中心に、すでに検討が始まっている。昭栄化学工業が、いち早く PCP 複合素材を研究用サンプルとして提供することで、様々な分野での技術開発が加速されることを期待している。

2.2.3 今後の展開

昭栄化学工業は、本プロジェクトで確立された独創的な技術をもって、高機能で高付加価値な素材を設計/開発/製造/販売することを目的としている。本プロジェクトの終了後は、潜在的な応用分野/市場/顧客に対する調査と素材のサンプルワークを開始する。また、上記の波及効果で示した分野への応用研究も進め、PCP 複合素材の事業化に向けた取り組みを開始する。

表IV.2.2-1 実用化に向けた課題

課題	平成 23 年度	平成 24 年度	平成 25 年度	
PCP 複合触媒の優位性の実証	<p>中間目標達成 (選択率 60%)</p> <p>最終目標達成 (選択率 80%)</p>			
PCP 複合触媒の組成および微細構造と触媒性能の関係の解明	<p>特許化</p> <p>論文等による 情報発信</p>			
PCP 複合触媒粒子合成技術のスケールアップ検討	<p>目標達成</p> <p>(量産化に向けた調査を継続)</p>			
電極触媒技術のスケールアップ検討	<p>選択率向上のための 因子を明確にする</p> <p>触媒寿命向上のための 因子を明確にする</p>			

以上