

日本発のMOFの実用化は見えてきたか

日本発の多孔性材料である MOF (PCP) は、高い比表面積をもち、ガス吸着や触媒に用いることができる。また蛍光をもち、センサーなどの応用が検討されている。しかし、生産コストが実用化の最大の課題となっている。

特許公報の発行状況からは、日本の MOF の研究開発は企業が中心となって応用研究が活発化してきていることがわかる。しかし、吸着を活かしたものが中心となっており、応用される産業分野もやや限定的である。

2022年 1月



株式会社 旭リサーチセンター

研究員：松村 晴雄

まとめ

◆Metal-Organic Framework (MOF) や Porous Coordination Polymer (PCP) と呼ばれる多孔性材料が注目されている。PCP は、1997 年に京都大学北川進教授（当時）が発見したものであり、MOF は 1999 年にミシガン大学（現カリフォルニア大学）の O. M. Yaghi 教授らによって発見された。MOF は、金属イオンと有機配位子が自己組織化することで得られる。MOF はガス分子を吸着することができる。

(P. 1)

◆MOFの最大の特徴は、単位質量当たりの表面積（比表面積）が他の多孔性材料と比べて高いことである。MOFは、その空隙にCO₂やメタンのようなガスを吸着することができるため、高密度にガスを貯蔵できる。MOFのガス吸着能力は、ガスの分離にも利用できる。また、触媒としても活用できる。

(P. 2)

◆日本と欧州、米国では国のプロジェクトが実施された。

(P. 3~4)

◆日本をはじめ、米国、欧州など、世界で MOF の提供が始まっている。しかし、具体的に商品化に結び付いた例は、MOF Technologies Ltd（イギリス）の TruPick™ と Numat Technologies, Inc.（米国）の ION-X™ の 2 つだけである。

(P. 5~6)

◆MOF実用化例が少ないのは、製造コストが高く、量産化が難しかったことである。

MOFの製造コストをいかに低くするかが実用化の最大の課題である。現在、固相重合法やマイクロ波法、超音波法などが検討されている。

(P. 7)

◆MOFに関する特許公報発行数は、欧米などからの特許公報発行数が2006年から増加したが、2009年以降は50件程度で推移し、2015年以降、また増加傾向にある。これに対して、中国からの特許公報発行数は、2009年頃から徐々に増加し2013年にその他の国からの特許公報発行数と同程度になり、2015年以降急速に増加し、2019年に

は中国からの特許公報発行数が世界全体の72%を占めるまでになっている。

(P. 8)

◆MOFに関する特許公報を、MOFの製造方法とMOFの応用に関するものに分けて、特許公報発行数の推移をみると。製造方法、応用ともに2009年ごろから増加しているが、2014年以降、MOFの応用に関する特許公報発行数が急激に増加している。

(P. 9)

◆特許の出願人を企業と研究機関（大学や国の研究機関など）に分類して、MOFに関する特許公報の発行数の推移をみると、2006年から2009年までは企業からの特許公報発行数が多かったが、2010年以降は研究機関からの特許公報発行数が急激に増加していることがわかる。

(P. 10)

◆MOFは、気体や液体の吸着、分離、貯蔵能力や、化学反応や水分解、汚染物質の分解などの触媒作用、蛍光特性といった3つの特性を有する。MOFの特性別の特許公報発行数の推移をみると、吸着に関する特許公報が先行して2006年ごろから増加し、2015年ごろから急激に特許公報発行数が増加している。これに次いで触媒に関するものが2011年ごろから増加している。さらに蛍光に関する特許公報発行数が2015年ごろから増加してきた。

(P. 11)

◆中心金属イオン別にMOFの特許公報数をみると、最も早く発行され、かつ最も特許公報発行数の多い中心金属イオンは、亜鉛（Zn）である。また銅（Cu）、鉄（Fe）、ジルコニウム（Zr）、コバルト（Co）も多い。2007年頃から多数の中心金属を用いたMOFの特許公報発行数がみられるようになり、2019年までに60の中心金属を用いた特許公報が発行されている。

(P. 12～13)

◆MOFの特許公報を20の産業分野に分類して集計すると、触媒やガス吸着など応用分野の広い化学が最も多く、1,022件であった。次いで、材料に関するものが465件、染料の除去などの廃水処理も395件と多い。蓄電池に関するものが222件、その他、

ドラッグデリバリーなどの医療分野も 174 件と多かった。

(P. 16～21)

- ◆ドイツでは、BASF が早くから MOF に関心を持っており、MOF の量産化に 2010 年に成功したと発表した。シェールガス開発を背景として、天然ガス車が普及すると考えられ、MOF を充てんしたガスタンクの市場が伸びると考えられていた。しかし、シェールオイルの開発が進むにつれて、天然ガス車の導入が頓挫してしまった。こうした背景があり、MOF の特性の一つである吸着を利用した応用開発がドイツでは低調となってしまった。一方、ドイツでは、触媒と蛍光を利用した応用研究が少なかったことも最近の特許公報発行件数が伸びていないことに関係している。

(P. 22～23)

- ◆日本の MOF に関する研究開発は企業が中心となって応用研究が活発化してきている。しかし、吸着を活かしたものが中心となっており、応用される産業分野もやや限定的である。

(P. 24～26)

目次

1	注目される多孔性材料.....	1
1.1	MOFとは.....	1
1.2	MOFの特徴.....	2
1.3	MOFの実用化の例.....	3
1.4	MOFの実用化の課題.....	7
2	特許の出願状況から見たMOFの研究開発の動向.....	8
2.1	世界のMOFの特許公報発行状況.....	8
2.2	特許公報発行状況から見たドイツのMOFの研究開発状況.....	22
2.3	特許公報発行状況から見た日本のMOFの研究開発状況.....	24
3	まとめ.....	27
4	参考資料.....	28

1 注目される多孔性材料

1.1 MOF とは

多孔性材料としては、身近なものとしては冷蔵庫の脱臭剤に使われている活性炭がある。また、化学産業の研究者には、ゼオライトを思い浮かべる方も多いのではないかと。しかし、新たな多孔性材料として研究者の間では注目を集めているが、あまり身近なものとはなっていないものに多孔性金属錯体がある。Metal-Organic Framework (MOF) や Porous Coordination Polymer (PCP) と呼ばれるものである。

PCP は、1997 年に京都大学北川進教授（当時）が発見したものであり、MOF は 1999 年にミシガン大学（現カリフォルニア大学）の O. M. Yaghi 教授らによって発見された。特許や論文では MOF という名称が多く使われているので、以下、MOF という名称を使用する。

MOF は、金属イオンと有機配位子を溶媒中に溶解させ、150 °C 程度で加熱することによって、自己組織化することで得られる。合成直後は、フレームワークの格子内部に溶媒分子を包接しているが、この溶媒分子を除去することで、多孔性材料としての利用が可能となる。溶媒分子を除いても安定にフレームワーク構造を維持し、さらにガス分子を吸着することが可能であることが 1997 年に北川教授らによって報告された。直後はあまり注目されなかったというが、その後、新規な多孔性材料としての研究開発が活発化した。

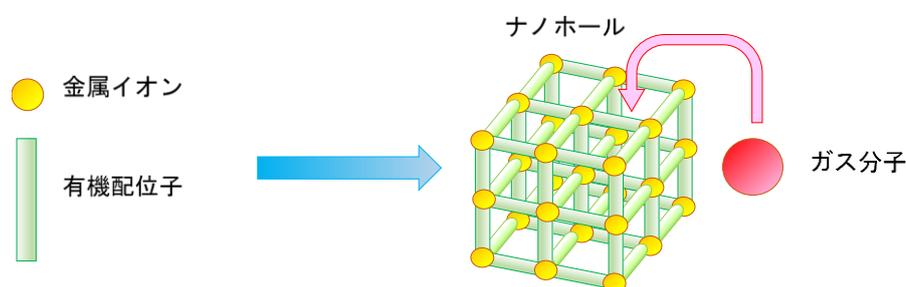


図 1-1 自己組織化による MOF の生成

1.2 MOF の特徴

MOF の最大の特徴は、単位質量当たりの表面積（比表面積）が他の多孔性材料と比べて高いことである。1999 年に初めて報告された MOF-5 の BET 表面積は約 3,500 m²/g であり、MOF の中には 6,000 m²/g のものもある。ちなみに一般的な活性炭の比表面積は 800～2500m²/g である。

MOF は、高い表面積を持ちその空隙に CO₂ やメタンのようなガスを吸着することができるため、高密度にガスを貯蔵できる。例えば、MOF を充填させた状態でガスを貯蔵すると、ガスボンベ 10 本分の貯蔵量を 1 本でまかなえる。

その他の特徴としては、フレームワーク構造を自由に設計できることがある。金属イオンと有機配位子の組み合わせによって、無数の骨格構造を作ることができるだけでなく、合成前に MOF の構造を予測することも可能である。

すでに、80,000 種類以上の MOF が開発されているという。

MOF のガス吸着能力は、ガスの分離にも利用できる。バイオガスの精製や CO₂ ガスの分離などが検討されている。また、エチレン／エタンの混合ガスからエタンを選択的に吸着し、エチレンの純度を上げることもできる。

MOF は高い表面積を有し、配位子や金属サイトを無数に有し、これらを活性点とした触媒としても活用できる。さらに反応基質が細孔内に拡散して行って反応するため、細孔サイズよりも小さな基質だけが選択的に反応するという特徴を持つ。ただし、MOF は有機金属錯体なので、他の金属触媒などと比べて物性の安定性に欠けるため、熱安定性などの向上が検討されている。

1.3 MOFの研究開発プロジェクト

(1)日本の研究開発プロジェクト

日本では、「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発／副生ガス高効率・分離精製プロセス基盤技術開発」という MOF に関する新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）のプロジェクトが 2009 年～2013 年に 1,376 億円の開発費を使って実施された。

研究開発項目は、CO₂ ガスの分離精製と、回収 CO₂ ガスを用いたグリーンプロセス（触媒）に関するものである。

①CO₂ ガスの分離・精製材料基盤技術開発

①-1 CO₂/N₂ 分離用 PCP の開発

①-2 メタン精製用 PCP の開発

①-3 CO₂/エチレン分離用 PCP 及び構造異性体混合物からの特定構造炭化水素分離精製用 PCP の開発

①-4 PCP による微量ガス分離材の開発

②回収 CO₂ ガスによるグリーンプロセス基盤技術開発

②-1 気相法による PCP 複合触媒の開発

②-2 液相法による PCP 複合触媒の開発

②-3 PCP 複合触媒の開発

京都大学の北川宏教授をプロジェクトリーダーとし、自然科学研究機構分子科学研究所、クラレ、昭和電工、東洋紡、昭栄化学工業が参加した。

CO₂ ガスの分離・精製材料基盤技術開発については、選択分離後の濃度 99.9%以上という目標を達成し、回収 CO₂ ガスによるグリーンプロセス基盤技術開発では、選択率 95%以上という目標をクリアしている。

(2) 欧米の研究開発プロジェクト

欧州では、FP7 (Seventh Framework Programme) 中の MACADEMIA (MOF As Catalysts and Adsorbents: Discover and Engineering of Materials for Industrial Applications) というプロジェクトが€11,624,431 (約 140 億円) の予算規模で 2009 年～2013 年に実施された。16 の大学や研究機関に加えて、ドイツの化学会社 BASF やフランスの石油精製・化学会社 TOTAL も参加した。

新規な MOF の製造、特性解析および最適化、工業プロセスでの PCP/MOF 活用の実証などを研究開発項目としていた。

米国では、エネルギー省 (DOE) が 2012 年～2015 年に「Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks」という研究開発を行った。

燃料自動車用の水素貯蔵タンクを開発するもので、航続距離 300 マイルを目指すものだった。

1.4 MOF の実用化の例

表 1-1 に MOF を供給している企業の例を示す。日本をはじめ、米国、欧州など、世界で MOF の提供が始まっている。日本の Atomis は京都大学の北川進教授の開発した MOF 技術を基礎にしている。

これらの会社は、いずれも自らは MOF 製品を販売せず、供給先の要望に応じて MOF を設計したり、共同開発したりというビジネスモデルである。

表 1-1 MOF を供給している企業の例

会社名	ホームページ
株式会社 Atomis (アトミス) (日本)	http://www.atomis.co.jp/
GS アライアンス株式会社 (日本)	https://www.gsalliance.co.jp/
Framergy (米国)	http://www.framergy.com/
Inmondo Tech Inc. (米国)	http://inmondotech.com/
Mosaic materials LLC (米国)	https://mosaicmaterials.com/
Nanoshel LLC (米国)	https://www.nanoshel.com/metal-organic-frameworks
Numat Technologies, Inc. (米国)	https://www.numat-tech.com/
Strem Chemicals (米国)	https://www.strem.com/
ACSYNAM (カナダ)	https://www.acsynam.com/
Immaterial Ltd (イギリス)	https://immaterial.com/
MOF Technologies Ltd (イギリス)	https://www.moftechnologies.com/
Promethean Particles Ltd (イギリス)	https://www.prometheanparticles.co.uk/
Tarsis Technology (イギリス)	http://www.tarsis-technologies.com/
novoMOF AG (スイス)	https://novomof.com/
MOFapps AS (ノルウェー)	http://www.mofapps.com/
ProfMOF (ノルウェー)	https://profmof.com/company/
MOFWORX (オーストラリア)	https://www.mofworx.com/
NanoResearch Elements Inc. (インド)	https://www.nanorh.com/

具体的な研究開発例として GS アライアンスが自社のホームページで紹介しているニュースリリースを表 1-2 に示す。

表 1-2 GS アライアンスの MOF に関するニュースリリース

発表年月日	概要
2020.08.18	GS アライアンスが 金属有機構造体 (MOF : Metal Organic Framework) による 地球温暖化ガスである CO ₂ の吸収を確認
2020.08.04	GS アライアンスが光触媒活性を持つ 金属有機構造体 (MOF : Metal Organic Framework) を開発
2020.07.28	GS アライアンスが金属有機構造体 (MOF : Metal Organic Framework) 由来の材料で液中の色素の吸着、磁石による回収を実現。
2019.09.06	GS アライアンス : 金属有機構造体を用いたリチウムイオン電池用電極を開発—他材料の受託測定、受託合成事業も開始。

世界で MOF を供給する会社が次々と設立されている中で、具体的に商品化に結び付いた例は、次の 2 つだけである。

(1) TruPick™ : MOF Technologies Ltd (イギリス)

2016 年 9 月に世界で初めて MOF の実用化に成功した。植物の鮮度を保つものである。収穫された果物は、エチレンを放出し、それが果物の表面に付着して果物を腐らせてしまう。

TruPick™ は、エチレンの働きを阻害する 1-メチルシクロプロペン (1-MCP) を MOF の中に貯蔵した製品である。水に弱いという MOF の性質を逆手に取り、果物の水分によって MOF が壊れて、1-MCP が果物に付着する。その結果、果物の腐敗が抑えられ、鮮度を保つことができる。

(2) ION-X™ : Numat Technologies, Inc. (米国)

Numat Technologies, Inc. は、2016 年 10 月に、MOF のガス貯蔵機能を利用して危険なガスを安全に運搬できるガスボンベを実用化した。ガスボンベの中に MOF を入れると、入れないときの数倍ものガスを低い圧力で貯められる。

従来は有毒なガスを高圧で保存しており、ボンベの外に漏れる可能性があった。しかし、低圧でガスが保存できる ION-X™ を用いると、安全に運搬することができる。

Numat Technologies, Inc.は、半導体業界向けに材料を供給する米国 Versum Materials, Inc.の韓国にある半導体工場に ION-X™ ドーパントガス充填工場を新たに設計・建設する。

1.5 MOF の実用化の課題

MOF 実用化例が少ないのは、製造コストが高く、量産化が難しかったことである。MOF の合成は、液相合成法という方法が用いられるのが一般的であった。多くの MOF は、純粋な N,N-ジエチルホルムアミド (DEF) または N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 溶媒中で調製される。DEF は試薬レベルでは 20,000 円/100g 程度である。このため、MOF の製造コストは 1g 当たり、1 万円～10 万円であった。

MOF の製造コストをいかに低くするかが MOF の実用化の最大の課題である。現在、固相重合法やマイクロ波法、超音波法などが検討されている。

日本の Atomis は、固相合成法で、1kg 当たり数 1,000 円という低コストでの量産化を確立したと発表している。

2 特許の出願状況から見た MOF の研究開発の動向

2.1 世界の MOF の特許公報発行状況

欧州特許庁の特許データベース（Espacenet）を用いて「metal organic framework」および「porous coordination polymer」をキーワードとして検索し、3,675 件がヒットした。これらについて発明の名称と要約を読み、例えば、自動車の金属フレームといった関係のないものを除去して、3,484 件の特許公報を得た。

(1) 出願人の国籍の特許公報の発行状況

図 2-1 に出願人が中国とそれ以外の国であるものに分けて、MOF に関する特許公報発行数の推移を示す。中国以外の国からの特許公報発行数が 2006 年から増加したが 2009 年以降は 50 件程度で推移し、2015 年以降また増加傾向にある。これに対して、中国からの特許公報発行数は、2009 年頃から徐々に増加し 2013 年にその他の国からの特許公報発行数と同程度になり、2015 年以降急速に増加していることがわかる。2019 年には中国からの特許公報発行数が世界全体の 72% を占めるまでになっている。

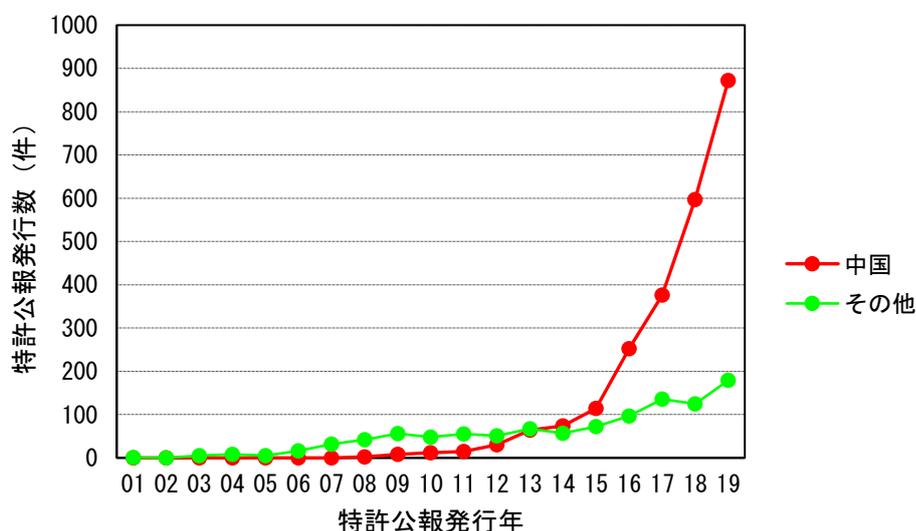


図 2-1 中国とその他の国からの MOF に関する特許公報発行数の推移

図 2-2 に中国以外の特許公報発行数の多い国からの特許公報発行数の推移を示す。米国と韓国からの特許発行件数が多く、年々増加していることがわかる。また、近年サウ

ジアラビアからの特許公報発行数が増加していることがわかる。サウジアラビアの特許公報は、MOFの製造、ガスの吸着、貯蔵、分離、触媒に関するものである。

日本とイギリスからの特許公報発行件数も2016年ごろから増加傾向にある。

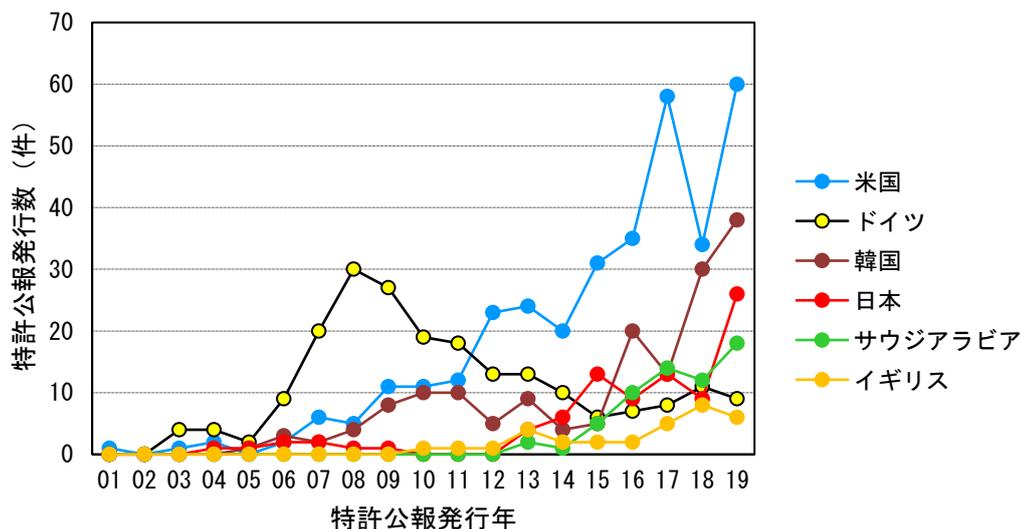


図 2-2 中国以外の特許公報発行数の多い国からの MOF に関する特許公報発行数の推移

(2) MOFの製造に関する特許公報と応用に関する特許公報の発行状況

特許公報の発明の名称と要約を読んで、MOFの製造に関するものと応用に関するものに分類した。図 2-3 に MOFの製造方法と MOFの応用に関するものに分けて、特許公報発行数の推移を示す。製造方法、応用ともに2009年ごろから増加しているが、2014年以降、MOFの応用に関する特許公報発行数が急激に増加していることがわかる。

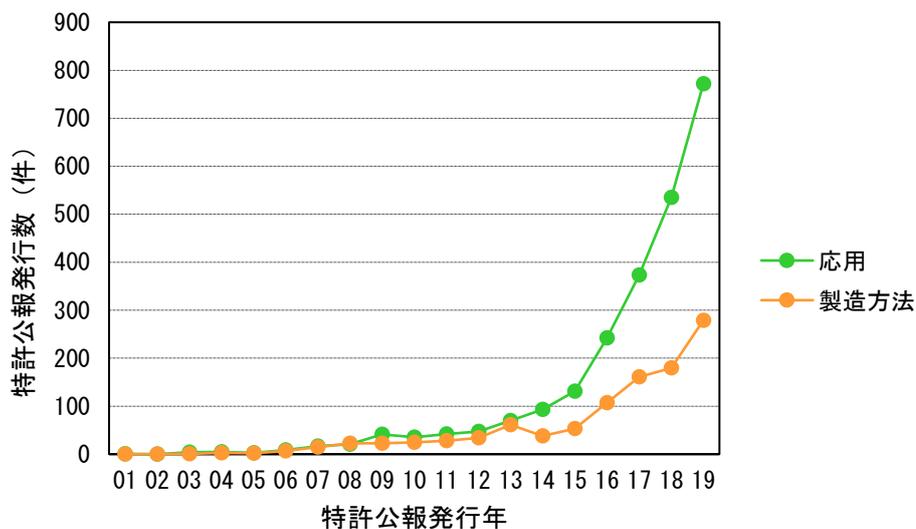


図 2-3 MOFに関する特許公報の製造方法と応用別の発行数の推移

(3) 出願人の属性別の特許公報の発行状況

特許の出願人を企業と研究機関（大学や国の研究機関など）に分類した。図 2-4 に企業と研究機関別の MOF に関する特許公報の発行数の推移を示す。2006 年から 2009 年までは企業からの特許公報発行数が多かったが、2010 年以降は研究機関からの特許公報発行数が急激に増加していることがわかる。

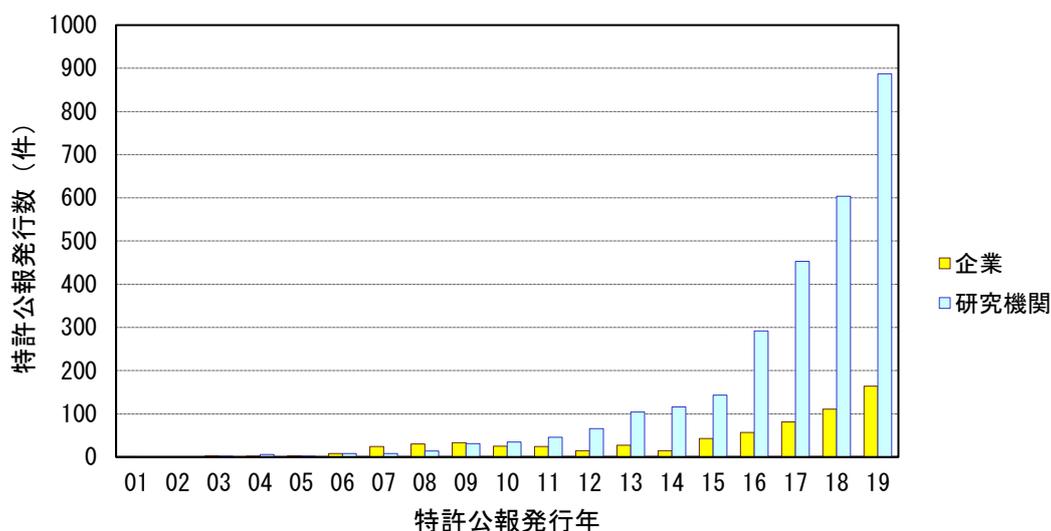


図 2-4 企業と研究機関からの MOF に関する特許公報発行数の推移

以上をまとめると、MOF に関する特許公報の発行数は、2006 年ごろから急激に増加しており、特に中国からの特許公報発行数の増加が著しい。また、MOF の製造方法に関する特許公報発行数も増加しているが、応用に関するものが急激に増加している。さらに 2010 年頃からは研究機関からの特許公報発行数が、企業からの発行数を上回り、急激に増加していることがわかる。

2019 年には中国からの特許公報発行数が世界全体の 72% を占めており、中国の研究機関からの応用に関する特許公報発行数が急激に増加しているといえる。

(4) MOF の持つ特性および中心金属イオン別の特許公報発行状況

MOF は、表 2-1 に示す通り、気体や液体の吸着、分離、貯蔵能力や、化学反応や水分解、汚染物質の分解などの触媒作用、蛍光特性といった 3 つの特性を有する。

表 2-1 MOF の有する 3 つの特性

特性の分類	内容
吸着	気体や液体の吸着、分離、貯蔵など
触媒	化学反応や水分解、汚染物質の分解など
蛍光	蛍光発色

特許公報の発明の名称と要約から、特許公報を「吸着」、「触媒」、「蛍光」に分類した。特許公報によっては、吸着と触媒など複数の特性に関するものがあり、その場合は重複して件数を集計した。

図 2-5 に MOF の持つ特性別の特許公報発行数の推移を示す。吸着に関する特許公報が先行して 2006 年ごろから増加し、2015 年ごろから急激に特許公報発行数が増加している。これに次いで触媒に関するものが 2011 年ごろから増加している。さらに蛍光に関する特許公報発行数が 2015 年ごろから増加してきた。

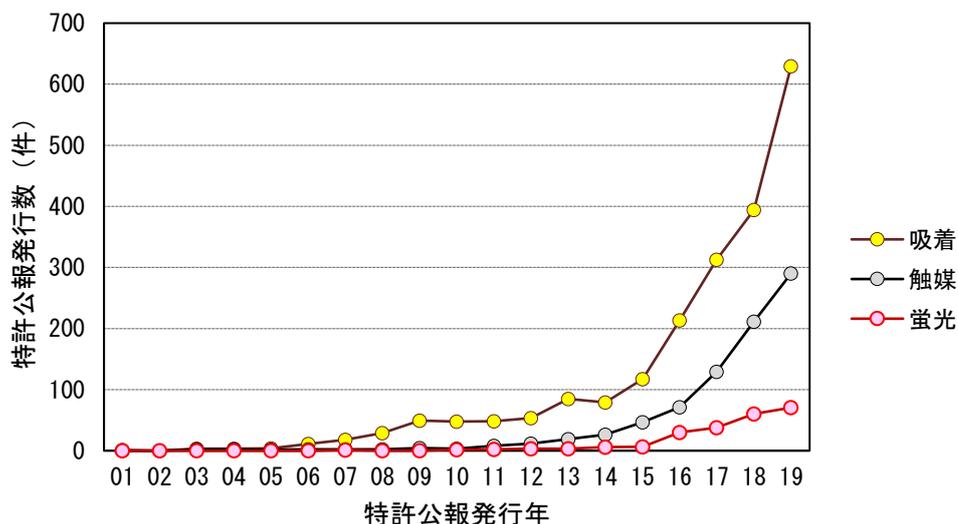


図 2-5 MOF の特性別の特許公報発行数の推移

表 2-2 に中心金属イオン別の MOF の特許公報数を示す。最も早く発行され、かつ最も特許公報発行数の多い中心金属イオンは、亜鉛 (Zn) である。次いで特許公報公報発行数の多い中心金属は銅 (Cu) 、鉄 (Fe) 、ジルコニウム (Zr) 、コバルト (Co) である。2007 年頃から多数の中心金属を用いた MOF の特許公報発行数がみられるようになり、2019 年までに 60 の中心金属を用いた特許公報が発行されている。

表 2-2 中心金属イオン別の MOF 関連特許公報発行数

中心金属イオン	特許公報発行年																			計
	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
Zn	0	0	1	0	0	0	4	3	6	6	8	8	18	19	12	38	45	81	107	356
Cu	0	0	0	0	0	0	1	3	4	3	6	10	12	16	13	20	35	60	79	262
Fe	0	0	0	0	0	0	0	3	4	2	2	2	9	10	10	23	37	48	80	230
Zr	0	0	0	0	0	0	2	3	5	0	1	3	1	5	3	22	32	57	76	210
Co	0	0	0	0	0	0	0	1	1	2	2	2	6	3	10	14	27	47	73	188
Cr	0	0	0	0	0	0	1	1	2	1	1	6	3	8	10	13	8	15	38	107
Ni	0	0	0	0	0	0	0	1	2	2	0	3	3	3	3	5	13	21	49	105
Al	0	0	0	0	0	0	2	6	3	4	3	6	8	5	7	8	8	15	22	97
Ti	0	0	0	0	0	0	1	3	3	1	0	2	1	0	1	4	5	18	24	63
Mn	0	0	0	0	0	1	0	1	1	1	2	3	5	1	4	5	7	9	22	62
Cd	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	1	3	2	1	9	9	11	19	58
In	0	0	0	0	0	0	1	2	3	1	1	2	1	2	1	6	3	7	11	41
Mg	0	0	0	0	0	0	1	3	4	3	3	4	2	2	1	0	5	3	7	38
Eu	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	2	2	0	1	5	5	6	7	29
Tb	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	1	1	2	4	8	3	8	29
Ag	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	4	2	6	11	27
Ce	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	1	0	3	9	9	24
V	0	0	0	0	0	0	0	0	2	1	1	3	0	0	0	1	2	5	6	21
Ca	0	0	0	0	0	0	1	2	1	1	0	1	0	0	0	0	2	6	4	18
Hf	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0	1	3	5	4	16
Y	0	0	0	0	0	0	1	2	1	0	1	0	0	1	0	1	4	3	2	16
Ga	0	0	0	0	0	0	1	2	2	1	0	2	0	0	0	1	3	1	2	15
Sr	0	0	0	0	0	0	1	2	1	1	0	1	0	0	0	0	4	0	1	11
Pd	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11	11
Ba	0	0	0	0	0	0	1	2	1	1	0	1	0	0	1	1	0	1	1	10
Bi	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	0	2	1	1	3	10
Sc	0	0	0	0	0	0	1	2	1	0	1	0	1	0	0	1	0	2	0	9
Ru	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	4	0	4	9
Yb	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	1	2	2	8
Pb	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	3	2	0	8
Mo	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	2	5	8
Sn	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	3	3	8
Li	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	3	0	1	0	1	0	0	1	0	7
Nb	0	0	0	0	0	0	0	1	3	0	0	0	0	0	0	0	0	2	1	7
Dy	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	1	1	2	6
La	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	1	0	1	1	5
Ir	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	0	2	5
W	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	3	5	5
Be	0	0	0	0	0	0	1	1	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	4
Sm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	1	1	0	4
Er	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	2	1	0	4
K	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1	1	4
Rh	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	1	0	1	4
Hg	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	3
Si	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	2
Ho	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	2
Sb	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	2
Re	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	2
Se	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	2
Na	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	2
Cs	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2
Pt	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2
Lu	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1
Rb	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1
Gd	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1
Pr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1
As	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1
Ge	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1
Ra	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1
Tm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1
Fr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1
Au	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1

注：黄色の網掛は特許公報が発行されていることを示す。

中心金属イオンによって、吸着を活かしたものの、触媒として用いられるもの、蛍光を活かしたものの割合が違うが、大きく以下の3つのパターンに分類できる。

第一のパターンは、図 2-6 に示した亜鉛(Zn)の特性別の特許公報発行数のパターンである。吸着を活かしたものが66%で、触媒が20%、蛍光が14%となっている。これと同様な特性別のパターンを示すものとして、銀 (Ag)、バリウム (Ba)、ビスマス (Bi)、セリウム (Ce)、クロム (Cr)、銅 (Cu)、鉄 (Fe)、ハフニウム (Hf)、カリウム (K)、リチウム (Li)、マンガン (Mn)、モリブデン (Mo)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、イッテルビウム (Yb)、ジルコニウム (Zr) がある。

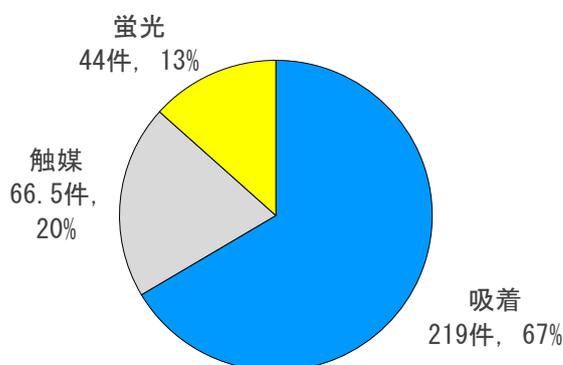


図 2-6 亜鉛 (Zn) の特性別特許公報発行数

第2のパターンは、図 2-7 に示したユウロピウム (Eu) の特性別の特許公報発行数のパターンである。蛍光を活かしたものが64%で、吸着が29%、触媒が7%となっている。これと同様な特性別のパターンを示すものとして、ディスプロシウム (Dy)、イリジウム (Ir) がある。

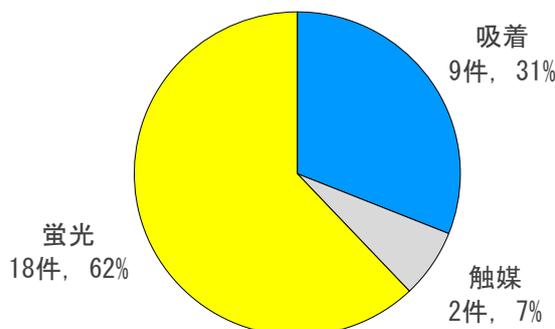


図 2-7 ユウロピウム (Eu) の特性別特許公報発行数

第 3 のパターンは、図 2-8 に示したガリウム (Ga) の特性別の特許公報発行数のパターンである。吸着を活かしたものが 83%で、蛍光が 17%、触媒は 0%となっている。これと同様な特性別のパターンを示すものとして、カルシウム (Ca)、ランタン (La) がある。

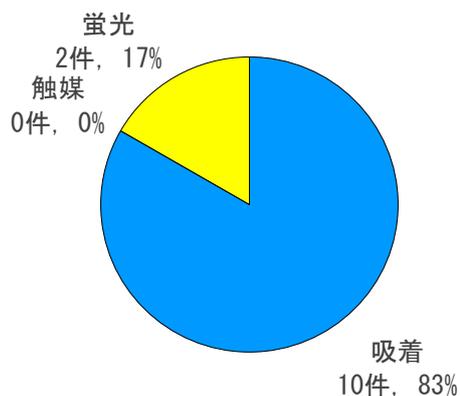


図 2-8 ガリウム (Ga) の特性別特許公報発行数

なお、2 種類の中心金属イオンを用いる方法も特許公報が発行されている。特に、鉄 (Fe) と他の金属イオンを組み合わせることで、合成した MOF を、磁性を利用して効率よく回収する工夫などもなされている。

(5) MOF の用途および適用産業分野別の特許公報発行状況

特許公報を表 2-3 に示す 20 の産業分野に分類した。

化学の分野では液体吸着や水素ガスの貯蔵、酸化反応の触媒など広範囲の用途に MOF を応用しようとするものがある。

表 2-3 MOF が用いられる産業分野と具体的な用途

産業分野	具体的な用途
化学	メタノールの吸着などの液体吸着、油水分離などの液体分離、CO ₂ などのガス吸着、水素などのガス貯蔵、プロピレンとプロパンなどのガス分離、酸化反応などの触媒、脱塩電極などの電極
材料	MOF フィルムやナノシート、成形体
水分解	水素発生触媒の電極、酸素発生触媒の電極
膜分離	逆浸透膜、正浸透膜、PM2.5 の除去
廃水処理	染料の分解、テトラサイクリンの分解、リンの除去、Cr ³⁺ の蛍光検出
排ガス処理	煙道ガスからの CO ₂ 回収、ホルムアルデヒドの除去
蓄電池	リチウムイオン電池の負極、セパレーター、
燃料電池	プロトン交換膜、電極
キャパシター	スーパーキャパシターの電極
太陽電池	色素増感太陽電池、ペロブスカイト太陽電池
センサー	ガスセンサー、温度センサー
光学	蛍光材料や発光デバイス
電気電子	OLED ディスプレイパネル、有機電界効果トランジスタメモリ、吸着冷却システム
医療	ドラッグデリバリーや抗がん剤などの医薬、医療用ガス供給システムなどの医療機器、抗体センサーなどの診断用途、骨の修復用臍帯材料などの治療分野
日用品	抗毒マスク、芳香剤、タバコのフィルター
自動車	タイヤやガスタンク
食品	食品中の農薬の検出
繊維	抗菌繊維
建築・土木	建物断熱ボードなどの建材、土壌改良剤などの土木資材
農業	徐放性肥料、残留農薬検出

産業分野別の MOF の特許公報発行数を図 2-9 に示す。ただし、明確に産業分野が記述されているものは 1 件とし、応用の可能性を示しているものは 0.5 件として集計した。複数の産業分野が記載されているものがあり、これらは重複させて集計した。

触媒やガス吸着など応用分野の広い化学が最も多く、1,022 件であった。次いで、材料に関するものが 465 件であった。染料の除去などの廃水処理も 395 件と多い。電極やセパレーターなど蓄電池に関するものも 222 件あった。その他、ドラッグデリバリー

などの医療分野も 174 件と多かった。

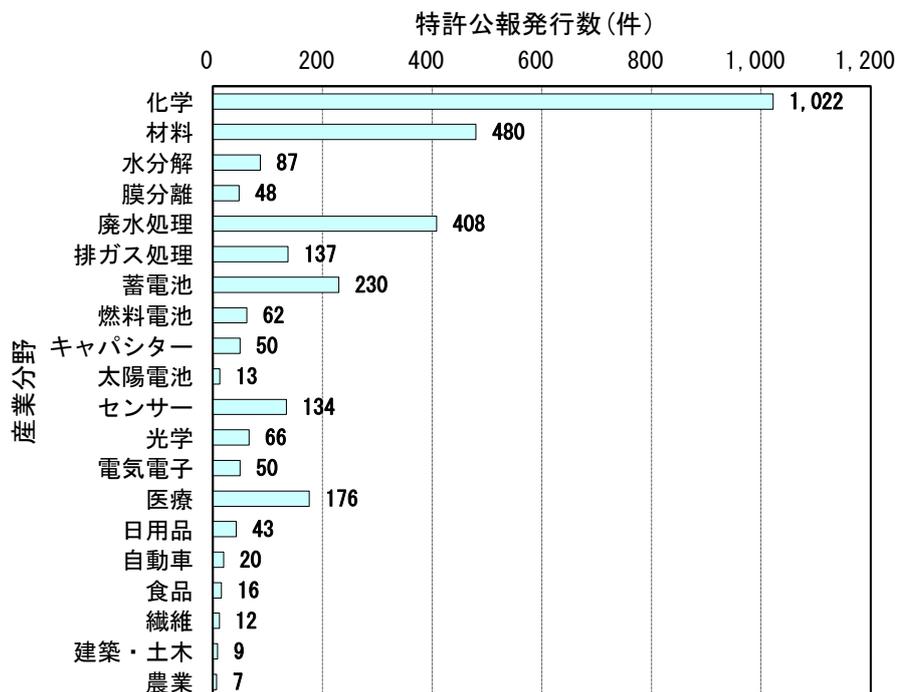


図 2-9 産業分野別の MOF の特許公報発行数

MOF の特性である吸着、触媒、蛍光のどの特性を活かしているかを産業別に集計した結果を図 2-10 に示す。化学では、吸着を生かしたものが 703 件であり、次いで触媒が 316.5 件であった。廃水処理や排ガス処理でも吸着が触媒の 3 倍以上の件数だった。その他の産業分野についても押しなべて吸着を活かしたものが多いが、水分解と蓄電池、キャパシター、太陽電池は触媒を活かしたものが多かった。

電気電子では、蛍光を利用したものが 60.5 件と多かった。

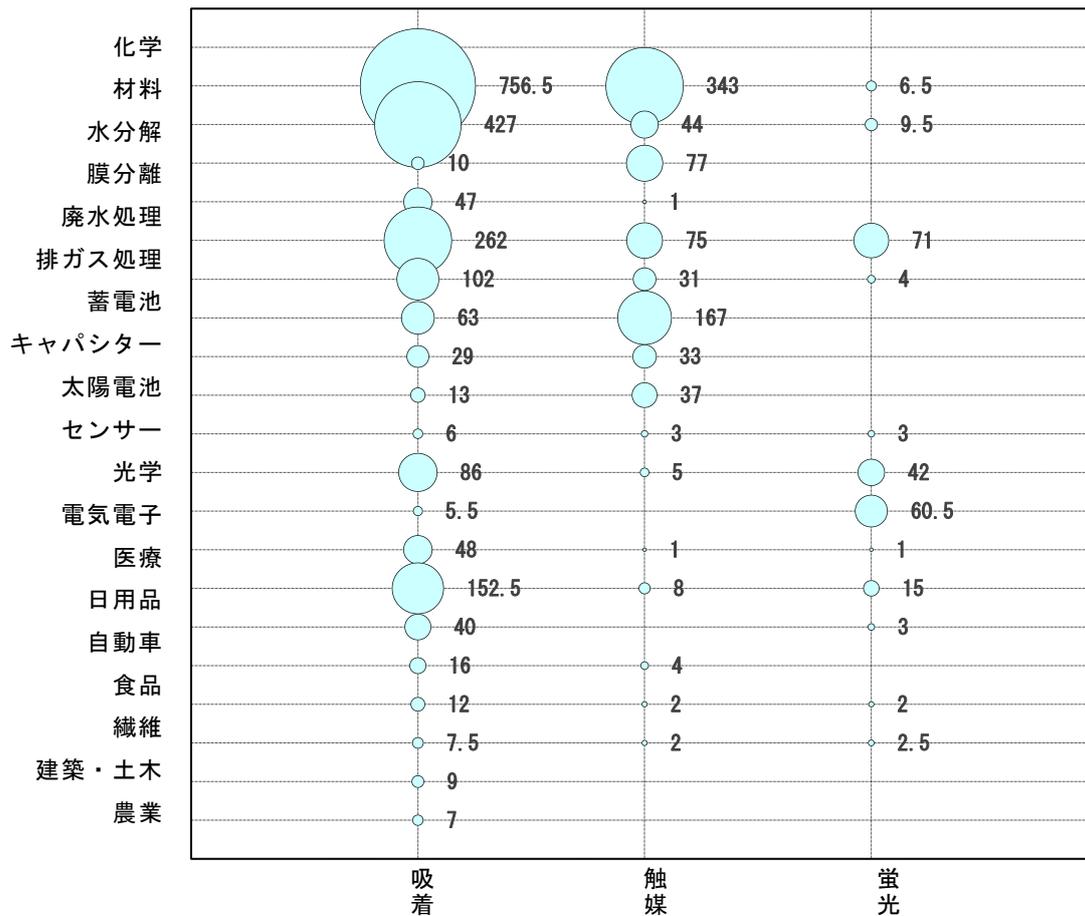


図 2-10 産業別、MOF の特性格別の特許公報発行数

化学分野の具体的な応用分野を、表 2-4 に示す 8 分野に分類した。

表 2-4 化学分野の具体的な応用分野

応用分野	概要
液体吸着	メタノールの吸着、有機液体中の水の吸着など
液体貯蔵	液化炭化水素ガスの貯蔵など
液体分離	ガソリンからの 4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの分離など
ガス吸着	CO ₂ の吸着、エタン、プロピレン、プロパンの吸着など
ガス貯蔵	水素の貯蔵、電子ガス（ドーパントガス）の貯蔵など
ガス分離	アセチレンとメタンの分離、キセノンとクリプトンの分離など
触媒	プロパンの酸化触媒、合成ガスから p-キシレンを生産する触媒など
電極	脱塩用電極など

化学分野の具体的な応用分野別の特許公報発行件数の推移を図 2-11 に示す。MOF は当初、CO₂ の吸着やメタンガスの貯蔵などへの応用で注目されていたが、2013 年頃か

ら触媒に関する特許公報発行数が急激に増加しており、2019 年では全体の 4 割を占めるようになっている。

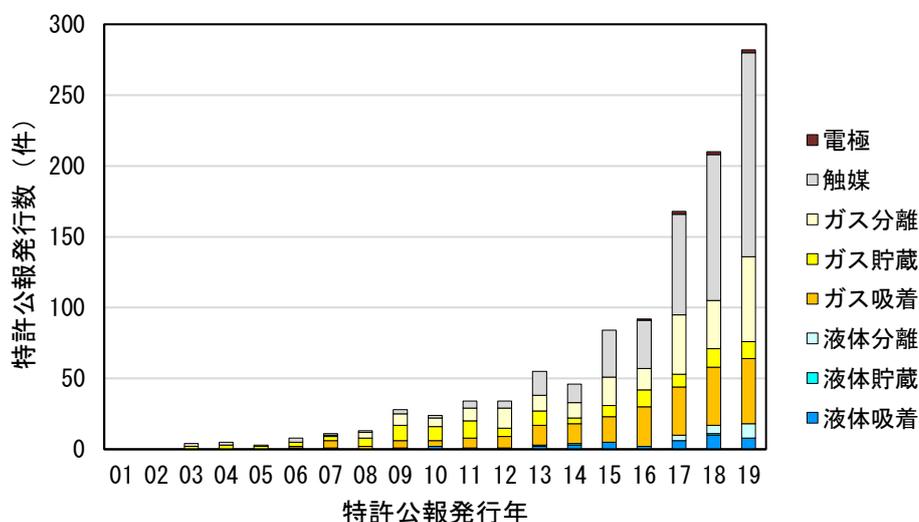


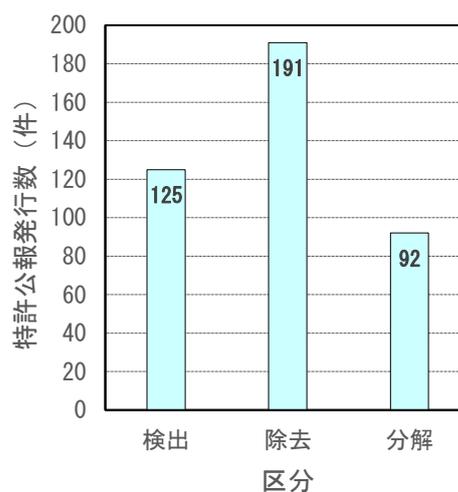
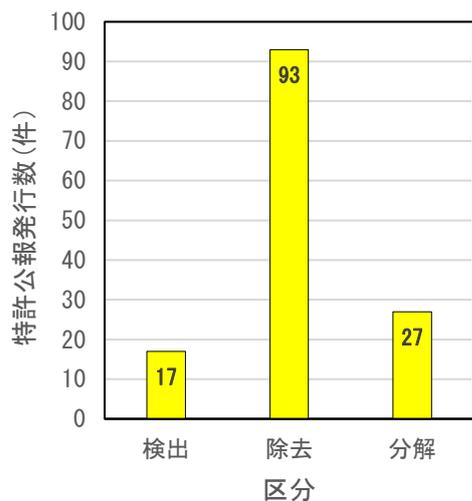
図 2-11 化学分野の応用分野別の特許公報発行数

廃水処理および排ガス処理分野における具体的な応用分野を表 2-5 に示すように分類した。

表 2-5 排ガス処理分野における具体的な応用分野

産業分野	応用分野	概要
廃水処理	検出	三価ヒ素の検出、内分泌かく乱物質の検出など
	除去	廃水中の染料の除去、水中の水銀イオンの除去など
	分解	染料廃水の光触媒分解、フェノールの分解など
排ガス処理	検出	二硫化炭素ガスの検出、トリエチルアミンガスの検出など
	除去	工業排ガス中の二酸化硫黄除去、室内ホルムアルデヒド除去など
	分解	VOC の分解、マスタードガスの分解など

図 2-12 に廃水処理分野と排ガス処理分野における具体的な用途別の MOF 特許公報発行数を示す。廃水処理においては、MOF の吸着性を活かした除去用途が最も多い。排ガス処理においても除去用途が多いが、排ガス中の有害ガスの検出に関するものが多い。



(a) 廃水処理

(b) 排ガス処理

図 2-12 廃水処理分野 (a) と排ガス処理分野 (b) における用途別の MOF 特許公報発行数

医療分野の具体的な応用分野を分類して表 2-6 に示す。

表 2-6 医療分野の具体的な応用分野

応用分野	概要
医薬	腫瘍の治療薬、pH 制御薬物徐放、肝臓を標的とする薬物担体など
診断	乳がん細胞の検出、腫瘍マーカー (PSA) の定量的高感度検出など
治療	腹部臓器病変または腫瘍の治療、血管内膜修復用材料など
医療機器	医療機器用のモジュール式生体適合性材料など

図 2-13 に医療分野の用途別の MOF 特許公報発行数を示す。ドラッグデリバリーなどの医薬に関するものが 85 件と最も多く、診断用途が 66 件であった。

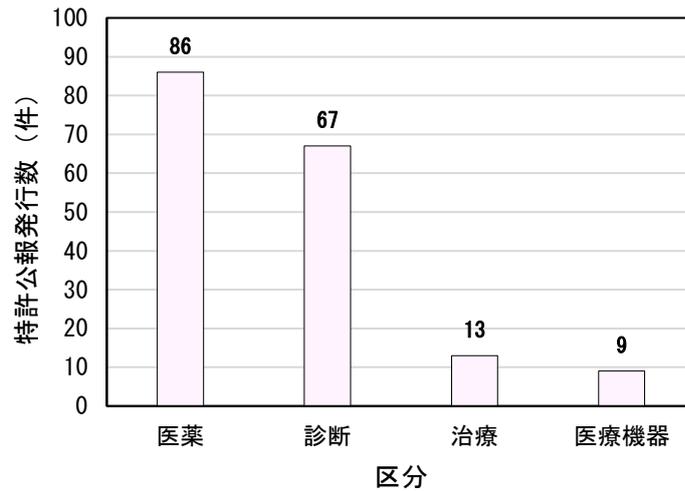


図 2-13 医療分野における用途別の MOF 特許公報発行数

以上をまとめると、MOF は吸着と触媒、蛍光という特性を活かし、化学や廃水処理、排ガス処理といった産業分野から医療まで幅広い応用がなされているといえる。

MOF は、発見の経緯から、ともすると CO₂ の除去や水素ガスの貯蔵などに注目が集まるが、中国の研究機関などを中心に、さまざまな応用が検討されている。また、これらの特性を発揮させるために 60 種類の中心金属イオンが検討されている。

2.2 特許公報発行状況から見たドイツの MOF の研究開発状況

図 2-14 にドイツの特性別の MOF 特許公報の発行数の推移を示す。2005 年頃から吸着に関する特許公報発行数が急激に増加したが、2009 年をピークとして発行数が急激に減少した。これに対して触媒や傾向に関する特許公報数は少ないままで推移している。

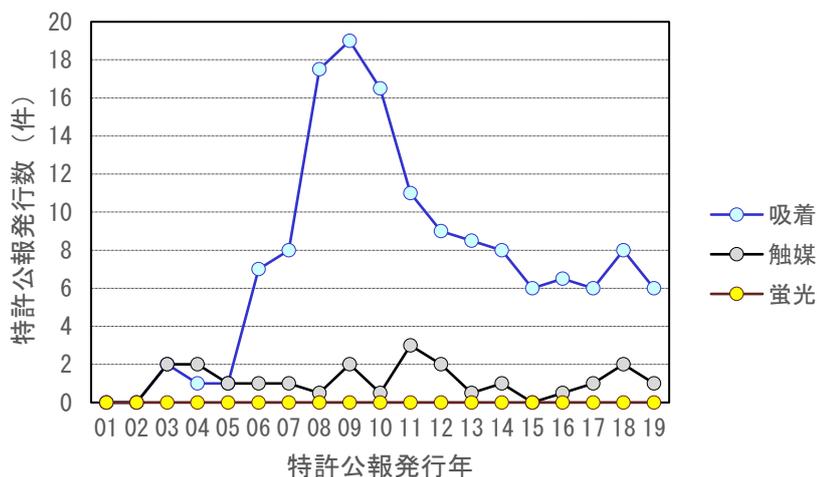


図 2-14 ドイツの特性別 MOF 特許公報発行数の推移

図 2-15 にドイツの出願人の属性別の MOF 特許公報発行数の推移を示す。2005 年頃から企業からの特許公報発行数が急激に増加し、2008 年をピークとして急激に減少している。大学からの特許公報発行数は少ないままに推移している。中国をはじめとする各国が近年 MOF 特許公報発行数を急激に増加させているのに対してドイツの状況は異なっている。

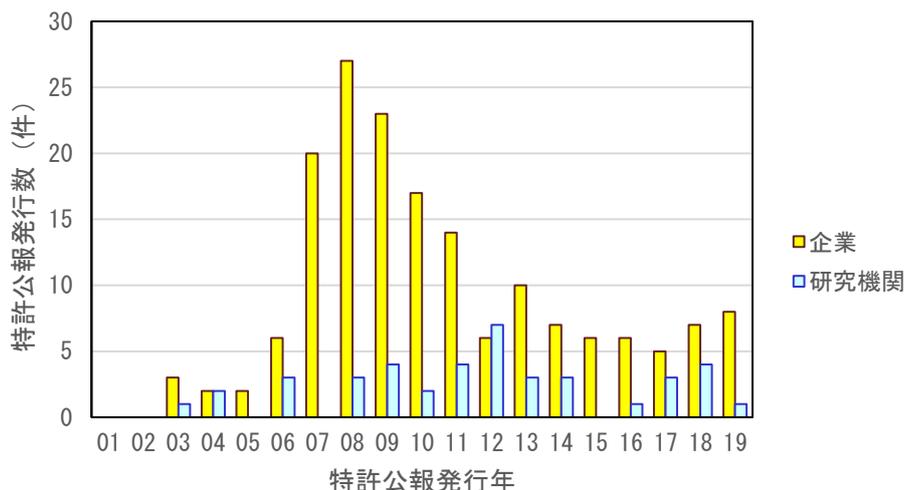


図 2-15 ドイツの出願人別の MOF 特許公報発行数の推移

ドイツでは、BASF が早くから MOF に関心を持っており、MOF の開発者の一人であるカリフォルニア大学の Yaghi 教授と共同で MOF の量産化に 2010 年に成功したと発表した。折からのシェールガス開発を背景として、天然ガス車が普及すると考えられ、MOF を充てんしたガスタンクの市場が伸びると考えられていた。BASF は自動車会社の Ford とともに米国エネルギー省から資金を得て、2013 年に天然ガス車を導入することを計画していた。しかし、シェールオイルの開発が進むにつれて、天然ガス車の導入が頓挫してしまった。

こうした背景があり、MOF の特性の一つである吸着を利用した応用開発がドイツでは低調となってしまった。一方、ドイツでは、触媒と蛍光を利用した応用研究が少なかったことも最近の特許公報発行件数が伸びていないことに関係している。

2.3 特許公報発行状況から見た日本の MOF の研究開発状況

図 2-16 に日本の MOF に関する特許公報発行件数の推移を MOF の製造に関するものと応用に分けて示す。MOF の製造方法に関する特許公報数は毎年数件で推移しているが、応用に関するものが 2013 年頃から増加しており、2019 年には 23 件となっており、MOF の実用化に向けた研究開発が活発になってきていることがわかる。

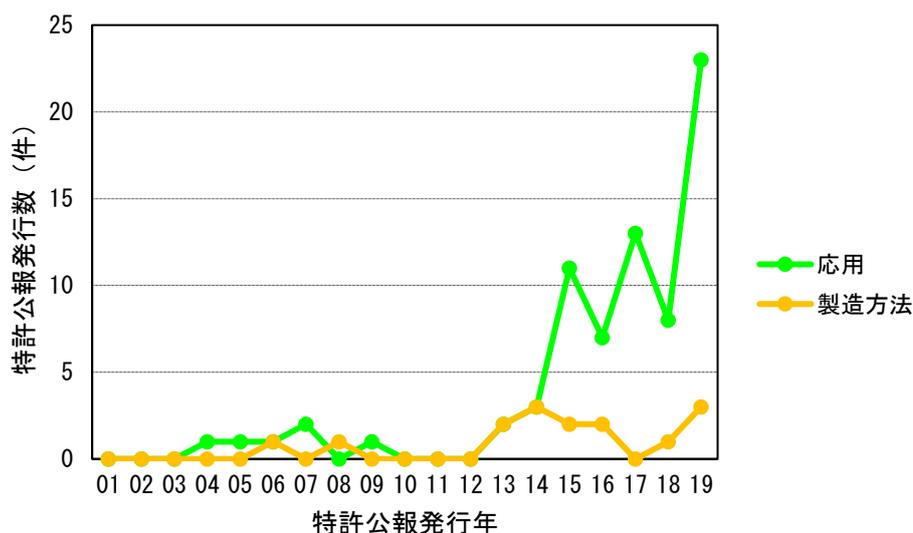


図 2-16 日本の MOF に関する特許公報の製造方法と応用別の発行数の推移

図 2-17 に出願人の属性別の特許公報発行数の推移を示す。中国を始めとして世界では研究機関からの特許公報発行数が企業からのものよりも急激な増加をしているのに対して、日本では企業からのものが増加している。

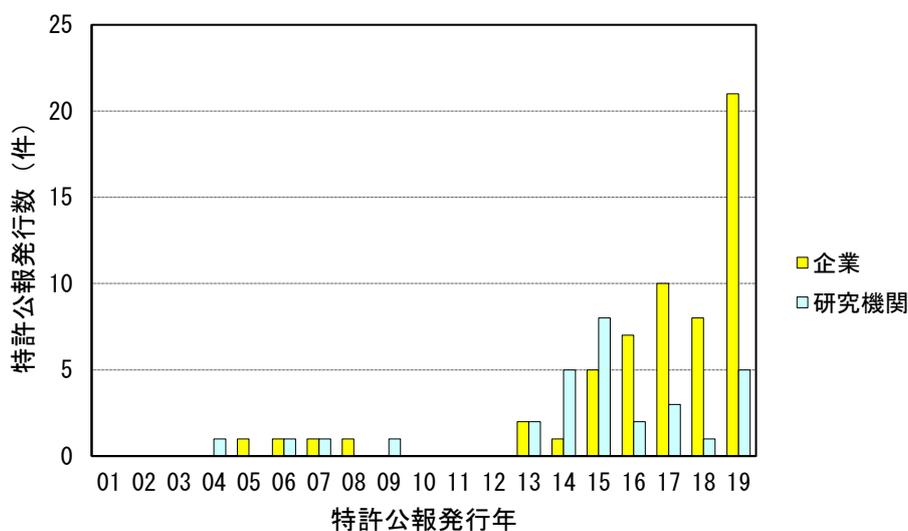


図 2-16 日本の出願人の属性別の特許公報発行数の推移

図 2-17 に日本の MOF の特性別の特許公報発行数の推移を示す。吸着に関するものが 2013 年頃から増加している。これに対して、触媒に関するものと蛍光に関するものも 2015 年以降年に数件発行されているが、あまり増加してきてはいない。

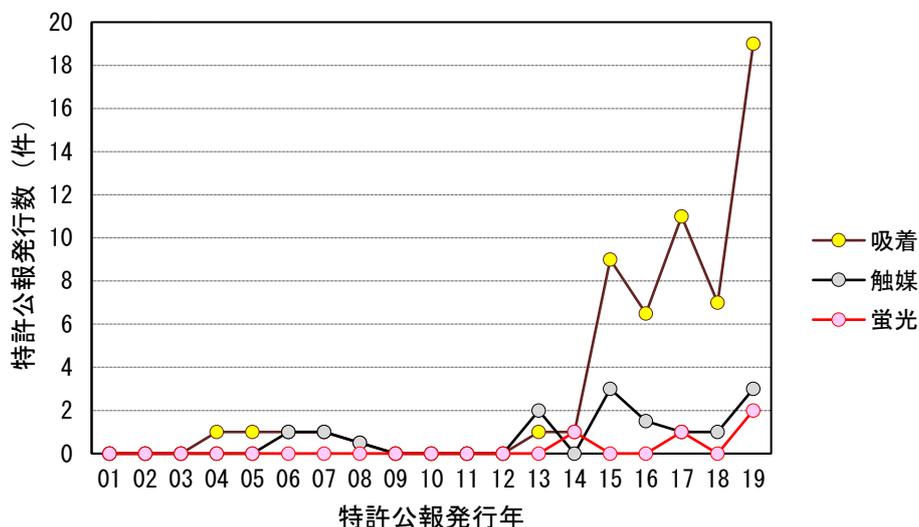


図 2-17 日本の MOF の特性別の特許公報発行数の推移

図 2-18 に日本の産業分野別の特許公報発行件数を示す。世界と同様、化学に関するものが多く、センサーや日用品などに関するものもあることがわかる。しかし、水分解やキャパシターなどが見られず、中国を始めとした世界と比較すると、応用される産業分野が狭いという印象がある。

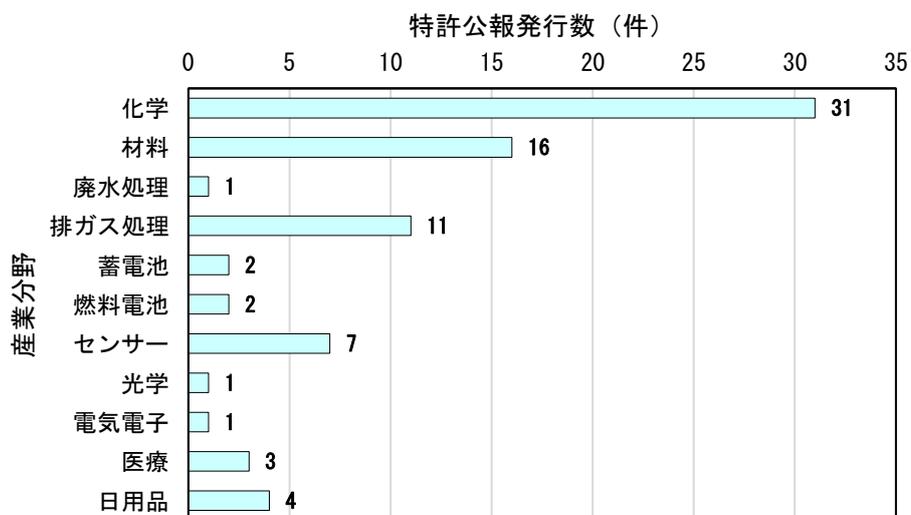


図 2-18 日本の産業分野別の特許公報発行件数

以上をまとめると、日本の MOF に関する研究開発は企業が中心となって応用研究が活発化してきている。しかし、吸着を活かしたものが中心となっており、応用される産業分野もやや限定的である。

3 まとめ

日本発の多孔性材料である MOF は、高い比表面積をもち、ガス吸着や触媒に用いることができる、また、蛍光をもち、センサーなどの応用が検討されている。

MOFの特許公報発行状況からは、触媒やガス吸着など応用分野の広い化学が最も多く、次いで、材料、染料の除去などの廃水処理が多い。その他、蓄電池やドラッグデリバリーなどの医療分野など幅広い応用が検討されていることがわかる。

MOFに関する特許公報発行数の推移からは、欧米やサウジアラビア、韓国などで活発な研究開発が行われているが、中国の研究開発が圧倒的な勢いで進められていることがわかる。

特許公報の発行状況からは、日本のMOFの研究開発は企業が中心となって応用研究が活発化してきていることがわかる。しかし、吸着を活かしたものが中心となっており、応用される産業分野もやや限定的である。

MOF は日本発の材料であり、その実用化が望まれるが、技術者の間でも認知度が高いとはいえない。

産業技術総合研究所福島再生可能エネルギー研究所では、太陽光発電による電気によって水を電気分解して水素を作る実証試験が行われている。そこでは定置型の水素貯蔵装置として水素吸蔵合金が用いられているが、その横に MOF の水素貯蔵装置も置くといったデモンストレーション、広報活動なども必要なのではないか。

4 参考資料

1. M. Kondo, T. Yoshitomi, H. Matsuzaka, S. Kitagawa and K. Seki, "Three-Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules: $\{[M_2(4,4' - \text{bpy})_3(\text{NO}_3)_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}\}_n$ (M = Co, Ni, Zn)," *Angewandte Chemie-International Edition*, Volume 36, Issue 16, September 1, 1997, Pages 1725-1727
2. H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework," *NATURE*, VOL 402, 18 NOVEMBER 1999, 276-279

<本レポートのキーワード>

MOF、PCP、多孔性材料、ガス吸着、ガス貯蔵・ガス分離、触媒、蛍光

(注) 本レポートは、ARCのWEBサイト (<https://arc.asahi-kasei.co.jp/>) から検索できます。

このレポートの担当

研究員：松村 晴雄

お問い合わせ先：

E-mail matsumura.hd@om.asahi-kasei.co.jp