

内22-28

早稲田大学大学院理工学研究科

# 博士論文概要

## 論文題目

Preparation of Polymeric Porphyrin Membranes with  
Nanometer Thickness and Facilitated Oxygen  
Transport through the Membranes

高分子ポルフィリン薄膜の作成と酸素促進輸送

申請者

篠原 浩美

Hiromi SHINOHARA

応用化学専攻 高分子化学研究



2002年 11月

高分子膜による空気からの(酸素/窒素)分離は、波及効果の大きな技術であるが、既存の高分子膜では(酸素/窒素)選択性と酸素透過能が「負の相関」にあるため、実用は限られている。空気の膜分離プロセスは、単純でコンパクトな装置、簡便な操作と運転、装置の容易なスケールアップ化など利点が多く、膜材料の性能が技術の鍵となる。空気分離に供する次世代の高分子膜としては、酸素選択性値が20以上であること、また酸素透過係数も $10^2$ Barrer( $= 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm} / \text{cm}^2 \text{ s cmHg}$ )桁に近いこと、さらに薄膜化が可能で多量の空気処理が可能であることが期待されている。

このような要件を具体化する一つの方法論として、透過分子(ここでは酸素)を特異的、迅速かつ可逆的に結合するキャリヤ(金属錯体)による促進輸送(Facilitated Transport またはキャリヤ介導輸送 Carrier-Mediated Transport)の考え方方が提案されている。申請者の所属する研究室では、酸素分子と可逆的に結合するヘモグロビンの酸素結合部位モデル化合物であるコバルトピケットフェンスボルフィリン錯体を、高分子膜内にキャリヤとして導入し固相膜で、酸素促進輸送と高い選択性値(約10)を世界に先駆け報告してきている。ピケットフェンスボルフィリンはポルフィリン面上にピバルアミド基から成るキャビティ構造を有し、酸素結合能が高い。しかしこの高分子ポルフィリン錯体膜で観測された酸素促進輸送は、供給側の酸素分圧が低い限られた条件下であった。すなわち一般的な酸素促進輸送膜としてこの知見をより発展させるためには、(1)より高い反応性のキャリヤ (2)膜内のキャリヤ濃度の増大 (3)膜の薄膜化が不可欠となる。

このような背景のもと本論文では、キャビティ構造を持たない単純な平面型のコバルトポルフィリン(CoP)を酸素分子のキャリヤとして着目した。CoPの利点としてコンパクトな構造から、高い反応性、膜内濃度の増加が期待できる。CoP高分子錯体からナノメートル厚の薄膜をはじめて作成することに成功、ポルフィリン錯体部への可逆的な酸素結合を各種分光法で実証するとともに、従来成果をはるかに超える高い酸素選択性を実現し、酸素の促進輸送現象として理論と実験の両面から解明したのが本論文である。

本論文は7章から構成されており、1章では高分子金属錯体への小分子の可逆的な結合と、その応用例を総説した。2章では高分子CoP錯体を対象として溶液中および固相膜での可逆的な酸素結合反応とその安定性を低温で観測した結果をまとめている。3、4、5章ではCoP高分子錯体をナノ厚の薄膜として作成、その薄膜構造と極めて効率の高い酸素の促進輸送について画期的な性能と理論を述べてある。6章では、パラジウムおよび白金ポルフィリン高分子膜を対象に酸素による消光を利用した酸素センサーを具体化した成果を述べた。以上、ポルフィリン錯体高分子を用いた酸素促進輸送膜において高い(酸素/窒素)選択性を得るための要件と、その将来展望を第7章でまとめてある。

各章の概要は以下のとおりである。

第1章では、高分子内に担持された金属錯体への小分子の特異的かつ可逆的な結合について従来文献をまとめ、概説した。特に、銀および銅イオンの高分子錯体へのプロピレンなどオレフィンの結合と膜分離についてはじめて紹介した。鉄およびコバルトポルフィリンの高分子錯体への酸素結合については平衡および動的挙動に与える第5座塩基配位子やポルフィリン骨格構造の影響について整理した。また、固相膜における促進輸送の有効性およびモデルについて言及するとともに酸素センサーをはじめ応用例を記述した。

第2章では、コバルトテトラフェニルポルフィリン(CoTPP)やコバルトオクタエチルポルフィリンのような単純なCoPでも、高分子配位子ポリ(*N*-ビニルイミダゾール-コ-オクチルメタクリレート)(OIm)などの錯体として、その溶液を低温(例えば、-30°C)冷却すれば、空気から選択的に酸素分子を結合し、CoPと酸素分子がモル比1:1で結合した可逆的な酸素結合体を生成することを観測した。酸素結合平衡曲線はLangmuir型となり、酸素親和性(CoPの半量が酸素結合する酸素分圧、 $p_{50}$ )、酸素結合にともなうエンタルピー、エントロピー変化を測定できた。レーザーフラッシュホトリシス法を適用、算定された酸素脱着速度定数 $k_{\text{off}}$ は $10^5 \text{ s}^{-1}$ で、対応するピケットフェンスポルフィリン錯体( $k_{\text{off}}=10^{3-4}$ )と比べて大きく、これが低温でしか酸素結合体が生成しない(室温での親和性が低い)原因であると結論づけられた。

第3章では、気体透過膜に供するため高分子CoP錯体のナノメートル柵での薄膜化を試みた。多孔質支持膜、溶媒、展開手法などを幅広く検討した結果、窒素雰囲気下でポリアクリロニトリル製非対称多孔膜上にCoTPP-OImのテトラヒドロフランなどの溶液をバーコーターで展開することにより、CoTPPを高い濃度で含み欠陥のない緻密薄膜を膜厚80–90nmではじめて作成できた。得られた高分子ポルフィリン薄膜(活性緻密層)は橙色透明で、支持膜上に均一に呈色した。CoP錯体は膜内に均一に同一錯体組成で分布し、OImイミダゾール残基と5配位錯体を形成していることをSEM、AFM、角度分解XPS法などより確認した。

第4章では3章で得られた高分子ポルフィリン薄膜について気体透過量を精密に測定し、酸素の促進輸送を定量的に明らかにした。全CoTPP量一定(活性Co(II)TPPと不活性Co(III)TPPの合計を一定)のもと、Co(II)TPPの濃度を変化させた一連の薄膜を作成し、(酸素/窒素)透過測定に供した。透過装置は供給側加圧、透過側常圧の装置を組み立て、ある一定量の透過物が得られるまでの時間を計測して膜厚、膜面積で規格化して透過係数を算出した。一連の薄膜のガラス転移温度および窒素透過係数 $P_{\text{N}_2}$ は約5°C、 $10^{-1}\text{Barrer}$ でCo(II)TPP量によらず各薄膜でほぼ一定となり、膜物性をそろえることができた。 $P_{\text{N}_2}$ は供給側の窒素分圧によらず一定で低い値であったのに対し、酸素透過係数 $P_{\text{O}_2}$ は供給側酸素分圧を低く設定するとともに上昇した。供給側と取り出し側(常圧)の差圧1cmHgの条件では、 $P_{\text{O}_2}$ は10Barrerを超え、( $P_{\text{O}_2}/P_{\text{N}_2}$ )選択比も100以上となり、高い酸素透過性を保

しながら、選択性を著しく高めることができた。これら  $P_{O_2}$  の供給圧依存性、また活性 Co(II)TPP 濃度とともに  $P_{O_2}$  は増加したことなどから、膜内の CoP が酸素分子の選択性的な固定キャリヤとして働き、酸素の促進輸送が実現していると判断した。この膜に乾燥空気を差圧 1cm で供給したときの透過気体の流量および酸素濃度は、単純ガス(酸素および窒素)を供給した場合から算出されるものとほぼ一致し、 $0.5 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2 \text{ min}^{-1}$  および 90% を超え、極めて高い酸素輸送能力を持つ薄膜を作成できた。

第 5 章では、4 章での酸素促進輸送の挙動を詳しく検討し、気体収着実験の結果もあわせて酸素促進輸送の機構を解析した。まずこの薄膜での酸素透過係数は活性 Co(II)TPP 濃度とともに直線的に増加したことから、酸素促進輸送はパーコレーション型の透過ではないと判断した。 $P_{N_2}$  の温度依存性は Arrhenius 型で膜透過の活性化エネルギーは  $12 \text{ kJ/mol}$  となり、同等の膜物性の膜での値と同じであった。一方、 $P_{O_2}$  は  $35^\circ\text{C}$  附近に極大値を示し、酸素のキャリヤへの結合平衡による選択性な溶解とキャリヤへの結合・脱着の反応性の両者の相殺効果によること、高温側の傾きが緩やかであることから速い酸素脱着が酸素の透過を支配していることを明らかにした。さらにこの酸素促進輸送を二元輸送モデルおよび濃度ゆらぎモデルにて解析した。二元収着モデルでは、膜内での酸素分子の固定キャリヤへの結合・脱着を繰り返す(ホッピングによる)拡散は物理的な拡散の約  $1/10$  ではあったがこれが律速ではないことを示した。濃度ゆらぎモデルは膜内でキャリヤが選択性に結合脱離する際に起こる酸素分子の濃度変動に着目したモデルである。このモデルから、化学反応と拡散の時間単位での比は数千と非常に大で、高分子ポルフィリン薄膜での高い酸素選択性は著しく迅速な  $k_{off}$  に基づくことが二つのモデルより明らかとなった。

第 6 章では、気体透過性の著しく高いポリ(1-トリメチルシリルプロピン)を高分子マトリックスとして選定し、パラジウムおよびプラチナオクタエチルポルフィリンを均質に分散固定した薄膜(膜厚約  $10 \mu\text{m}$ )を作成した。ポルフィリン錯体の蛍光強度は酸素分圧とともに減少し、発光強度比は 200 を超えた。この酸素による消光応答は極めて迅速かつ完全に可逆的で、膜厚による感度の変化もなかった。これらのことから高分子ポルフィリン薄膜が空気圧測定に供しうることを明らかにした。

第 7 章では、以上の研究成果を総括し、高分子ポルフィリン薄膜での特異的な酸素結合反応を高分子膜の物性とあわせて整理するとともに、次世代の酸素分離膜および酸素センサーの要件をまとめ、将来展望と波及効果を述べた。