

内会22-20

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文審査報告書

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

2003年 2月

高分子膜による空気の酸素、窒素への分離は、波及効果大きい技術であるが、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、実用は限られた現状にある。技術の一つの鍵は膜材料の性能にあり、空気分離に供する次世代の高分子膜として、酸素選択性値 20 以上、酸素透過係数 10^{-10} 以上、さらに薄膜化可能が要件として挙げられている。これら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運搬体による促進輸送の考え方が提案されている。例えば、酸素分子を可逆的に結合できるコバルトピケットフェンスボルフィリン錯体を、酸素の特異的な運搬体として高分子膜内に導入した固相膜で、酸素促進輸送と高い選択性値が報告されている。ピケットフェンスボルフィリンはボルフィリン面上にピバールアミド基から成るキャビティ構造を有し、酸素結合の親和性が高い。しかしこの高分子ボルフィリン錯体膜での酸素促進輸送は、供給側の酸素分圧が低い領域でのみ観測の限定条件があった。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、酸素分子との親和性が低い、つまり高い反応性を持った運搬体、膜内の運搬体濃度の増大、薄膜化が不可欠となると考えられる。

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コバルトボルフィリンを酸素分子の運搬体として着目している。このコバルトボルフィリンの利点として単純な構造から、高い反応性、膜内濃度の増加が期待できるという着想である。この単純なコバルトボルフィリンの高分子錯体からナノメートル厚の薄膜を作成することにはじめて成功、ボ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内容が本論文となっている。

第 1 章は序論であり、高分子内に担持された金属錯体への低分子の特異的かつ可逆的な結合について従来文献が要領良く概説されている。特に、銀および銅イオンから成る高分子錯体へのプロピレンなどオレフィン分子の選択性的結合と膜分離についてまとめられている。鉄およびコバルトボルフィリンから成る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 座塩基配位子やボルフィリン骨格構造の影響について整理されている。固相膜における促進輸送の有効性およびその解析モデルについて、酸素センサーなど応用例とともに、本論文の位置づけと構成が簡潔に述べられている。

第 2 章では、コバルトテトラフェニルボルフィリンやコバルトオクタエチルボルフィリンのような単純なコバルトボルフィリンでも、高分子配位子であるビニルイミダゾールとアルキルメタクリレートの共重合体などの錯体として、その溶液を低温に冷却すれば、空気から選択性的に酸素分子と結合し、コバルトボルフィリン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が観測されている。酸素結合平衡曲線は Langmuir 型で、酸

素親和性すなわちコバルトポルフィリンの半量が酸素結合する酸素分圧、酸素結合にともなうエンタルピー、エントロピー変化が測定、適切に算出されている。低温という困難な条件下で工夫を凝らしレーザーフラッシュホトリシス法を適用していることは特に評価できる。算定された 10^5 s^{-1} の酸素脱着速度定数は対応するピケットフェンスポルフィリン錯体の 10^{3-4} と比して非常に迅速であり、これが低温でしか酸素結合体が生成しない、すなわち室温での親和性が低い原因であると結論づけられており、錯体化学の立場からも有意義な知見である。

第3章では、気体透過膜に供するため高分子コバルトポルフィリン錯体のナノメートル桁での薄膜化が試みられている。多孔質支持膜、溶媒、展開手法等を幅広く検討の結果、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高分子錯体溶液をバーコーターで展開することにより、コバルトポルフィリンを高い濃度で含む欠陥のない緻密薄膜の膜厚は、100nm弱での作成に成功している。得られた高分子ポルフィリン薄膜は橙色透明な緻密層となっており、錯体が膜内に均一に同一錯体組成で分布、また高分子配位子イミダゾール残基と5配位錯体を形成していることなどをSEM、AFM、角度分解XPS法などより確認している。これらの成果は、展開急なナノテクノロジーを活用した高分子膜開発の具体的な一例で、極めて重要で波及効果も大きい。

第4章では第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が精密に測定されており、酸素の促進輸送が定量的に明らかにされている。全コバルトポルフィリン量一定のもと活性コバルトポルフィリンの濃度のみを変化させた一連の薄膜を、膜物性を変えることなく巧みに作成し、これらの膜を供給側加圧、透過側常圧の自作透過装置に供することで(酸素/窒素)透過測定されている点は独創的である。この膜の酸素透過係数は供給側と取り出し側(常圧)の差圧 1cmHg の条件で 10^{-9} を超え、(酸素/窒素)選択比も 120 以上となり、高い酸素透過性を保ちながら、選択性を著しく高めた成果は従来報告にくく高く評価できる。これら酸素透過係数の供給圧依存性、また活性コバルトポルフィリンの濃度依存性から、膜内のコバルトポルフィリンが酸素分子の選択的な固定運搬体として働き、酸素の促進輸送が実現された道筋が明瞭に記述されている。この薄膜に乾燥空気を差圧 1cmHg で供給することで、透過気体の流量および酸素濃度は、毎分 $0.5 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2$ および 90% を超え、極めて高い酸素輸送能力を持つ薄膜として実証しており、このことは他に類例がない優れた結果である。さらに、特定温度で極大を示す酸素透過係数は酸素の運搬体への結合平衡による選択的な溶解と運搬体への結合・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も明らかにされている。

第5章では、上記の酸素促進輸送の挙動が固定運搬体であるコバルトポルフィリンの酸素結合平衡、および活性緻密層の影響などからさらに詳しく検

討されており、酸素促進輸送の機構が濃度ゆらぎモデルにてはじめて解析されている。濃度ゆらぎモデルは、膜内で運搬体が選択的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ているモデルである。このモデルから、本研究で対象とした高分子コバルトポルフィリン薄膜では、酸素分子の化学反応性と拡散性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酸素脱着過程に基づくことが明瞭に結論付けられている。促進輸送現象の一つの解析法として化学工学的にも興味深い知見である。

第6章では、気体透過性の著しく高いポリ(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が膜厚約 $10\mu\text{m}$ で作成されている。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を超える、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いなど、この高分子ポルフィリン薄膜が空気圧測定に供しうることが明らかにされている。高分子薄膜の新しい応用展開の例といえる。

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が高分子膜の物性とあわせて整理されており、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が述べられている。

以上述べてきたように、本論文は単純な高分子錯体を対象に極めて迅速な反応を解析し、その動的な特性と明らかにするとともに、高分子膜作成を例にナノメートル寸法での材料構成に成功した内容である。またこれら高分子ポルフィリン薄膜での空気の分離特性は、高い透過性と選択性を共に実現した知見であり、これらの成果は分離膜の設計への一つの指針を与えるばかりでなく、広く高分子の化学と工学に寄与するところ多大である。よって本論文は博士(工学)の学位論文として価値があるものと認める。

2003年1月

審査員 (主査) 早稲田大学 教授 工学博士(早稲田大学) 西出宏之
早稲田大学 教授 工学博士(早稲田大学) 酒井清孝
早稲田大学 助教授 工学博士(早稲田大学) 武岡真司