

令和 6 年 6 月 27 日現在

機関番号：32678

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2023

課題番号：19K12387

研究課題名(和文) 塩基性固体合成プロセスに基づく新しい気体透過材料の構築と温室効果ガス分離への応用

研究課題名(英文) Development of novel gas-permeable materials based on synthetic process of solid base and its application for separation of greenhouse effect gas

研究代表者

塩月 雅士 (Shiotsuki, Masashi)

東京都市大学・理工学部・准教授

研究者番号：30362453

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、温室効果ガスを効率的に気体分離するための気体透過膜材料の開発を行い、複素環化合物からなるポリマーを新たに膜材料とすることで従来の性能を上回る気体分離膜を見出した。複素環モノマーとしてはピロール類のほか、チオフェン類、フラン、あるいはそれらを共重合体モノマーとして用いており、これらを強酸触媒存在下で重合することで直接的に気体分離膜を合成することができる。これらの膜材料の特徴としては、気体透過性能そのものは比較的従来の膜材料に比べ低いものの、気体分離性能が極めて高く、結果としてこれまでの上限値(Robeson's upper bound)を超える材料を新たに開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、地球規模で問題となっている温暖化現象の対策として温暖化ガスの回収は極めて重要である。本研究で開発した気体分離膜は混合ガスからの任意の期待の効率的分離を可能とするものであり、現在強く求められている技術の一つである。今回開発した新規の膜については温暖化ガスの一つである二酸化炭素の分離を当初の分離対象として膜材料を設計、開発してきたが二酸化炭素の分離能は従来のものと同等泥土となったが、その一方で窒素N<sub>2</sub>に対する酸素O<sub>2</sub>の分離能が極めて高いことが明らかとなった。当初の意図とは異なる結果ではあったが、結果は分離膜開発における分子設計指針を与える有意義なものであった。

研究成果の概要(英文)：In this study, novel gas permeable membrane materials for efficient gas separation of greenhouse gases were developed. It was found that the newly developed membrane based on consisting of heterocyclic compounds outperform conventional membranes, which are derivatives of pyrroles, thiophenes, furans, and their copolymers. The developed methods can directly access gas separation membranes with simultaneous polymerization and membrane fabrication in the presence of a strong acid catalyst. Although the gas permeability of these membrane materials is relatively low compared to conventional membrane materials, their gas separation performance is extremely high, and as a result, we have developed new materials that exceed Robeson's upper bound.

研究分野：高分子化学

キーワード：気体分離 高分子膜 ポリチオフェン ポリピロール ポリフラン 複素環 二酸化炭素分離

## 1. 研究開始当初の背景

温室効果ガスによる地球温暖化が近年問題となっている。2016年の日本の温室効果ガス総排出量 13億トン（環境省、二酸化炭素換算量）のうち92%が二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）であり、CO<sub>2</sub>の大気中濃度の低減が急務となっている。その方策としては、省エネによるCO<sub>2</sub>発生量抑制のほか、ガスであるCO<sub>2</sub>の拡散防止・回収あるいは貯蔵・固定化などがあり、それぞれの技術について世界規模で研究が行われている。

CO<sub>2</sub>の効率的回収・濃縮技術のひとつとして「分子ふるい」を用いたCO<sub>2</sub>分離法が近年注目を集めている。これは分離目的のガス分子のみを透過あるいはバリアする機能性膜を用いるものであり、水素（H<sub>2</sub>）や酸素（O<sub>2</sub>）、メタン（CH<sub>4</sub>）など一部のガスの分離については小規模ながら実用化されている。

気体分離膜に求められる性能は「気体透過性」と「気体選択性」の2つに大別されるが、その双方の特性を共に有する膜材料こそが気体分離システム構築の鍵となる。しかしながら、これら2つの特性は互いにトレードオフの関係にあり、例えば気体透過に優れた材料は気体分離能が低くなる傾向がある。置換ポリアセチレンは、現存の膜材料の中で最も高い気体透過性を示すことから気体分離材料として有望視されていたが、やはり同材料にもトレードオフの関係が存在するため、一方の気体選択性については十分な性能が得られない。このように現存の気体分離膜材料には性能上の上限が存在するため、同分野では従来の上限を上回る新機能性材料が期待されている。

## 2. 研究の目的

本研究では同分野のブレークスルーとなる材料の創生と、得られる膜を基盤とする高効率気体分離システムの実現を主目的とし研究を進めることとした。

本研究の鍵となる膜材料の分子設計指針を以下のとおり定めた。

指針	剛直分子を主体とする材料	高い気体透過性能を実現
指針	材料中に塩基性部位を導入	酸性ガス（CO <sub>2</sub> ）の選択性が向上

指針 はこれまで最も高い気体透過性を示す置換ポリアセチレンの分子構造に基づいており、その構造の最適化を検討する。一方、指針 についてはCO<sub>2</sub>が酸性化合物である点に着目し、材料中の塩基性官能基との相互作用によりその分離性能向上を狙うものである。研究代表者は過去に、膜材料への塩基性官能基導入により膜のCO<sub>2</sub>分離性能の向上を達成しており、その結果がこの指針を支持している。

## 3. 研究の方法

本研究では新たなCO<sub>2</sub>分離膜材料の創成のため、剛直構造と塩基性部位を併せ持つ有機高分子を合成し、膜形成能および気体分離性能の評価を行う。条件を満たす高分子としては「ポリイミン」が最も有力であることから当初計画ではその合成を試みたが、高分子主鎖上に炭素原子（C）と窒素原子（N）が繰り返し配置された構造と、互いの原子を単結合と二重結合が交互に結んだ特徴的な結合構造を有する同等のものとしてポリピロールなどの複素環化合物由来のポリマー材料を実質的に選択することとなった。ポリピロールを含む複素環ポリマーは高い導電性、安定性を示すことや比較的容易に合成できることから盛んに研究が行われており、キャパシターなどの電子デバイスや各種センサーなどに広く応用されているものの、気体分離性能について検討した例は少ない。実際の報告では、複素環ポリマーによる気体分離の研究は、電解重合法や界面重合法によるものである。これに対し本研究では強酸（ブレンステッド酸）を用いた新たな膜合成法を検討するものであり、これに基づく特異な気体分離能の発現に期待した計画であった。同手法は窒素原子を有するピロール類として多置換の誘導体も適用でき、さらにフランやチオフェンなどの他の原子核を有する複素環化合物もモノマーあるいはコモノマーとして利用できることから一連の多様な材料を合成することができる手法となる。

## 4. 研究成果

### (1) 窒素含有モノマーからなる高分子膜の合成と特性

モノマーである *N*-Methylpyrrol をシャーレ上に置き、これに過剰量のブレンステッド酸を加えることにより一段階で高分子自立膜を得ることに成功した(図1)。特にトリフルオロ酢酸を用いて合成した薄膜は柔軟性が高く、機械的強度に優れたものであった。生成物は使用するモノマーの量により容易にその厚さを制御することが可能であり、また反応容器の形状を選択することにより任意の形状で高分子材料を得ることができた。実際に薄膜、ブロック、ワイヤー等の形状の高分子材料を得ることに成功している。生成高分

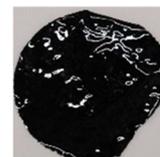


図1. 生成した膜の外観。

子の構造を検討したところ、従来のポリピロールのような共役高分子構造を有するのではなく、飽和な  $sp^3$  炭素を多く含むことが分かった。さらに同手法の基質範囲の拡大を試みたところ種々のピロール誘導体、フランにおいても同様に高分子材料を得られることが分かった。

本研究で得た高分子薄膜の  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  の気体透過係数を測定し、気体分離膜としての性能評価を行った。その結果、 $N_2$  に対する  $CO_2$  の透過係数の比  $[P(CO_2)/P(N_2)]$  は 30~79 であり、従来の高分子膜と比べ高い値を示した (表 1, 図 2~3)。これは高分子構造中に含まれる O や N などのヘテロ原子と  $CO_2$  との相互作用により  $CO_2$  を選択的に透過させるためであると考えられる。

また、ピロールが N 原子上に有するアルキル鎖は、その炭素数が長いほどそれぞれ膜の気体透過率が上昇する傾向が見られた。これはアルキル鎖がピロールやフランの環構造同士のスタッキングを阻害するためであると考えられる。このことから用いるモノマーの構造を変化させることで気体透過率を制御できることが示唆された。

表 1. 高分子自立膜の気体透過係数<sup>a</sup>

Entry	R	Molar ratio n : m	Temp. (°C)	Permeability (Barrer)			$PO_2/PN_2$	$PCO_2/PN_2$
				$PN_2$	$PO_2$	$PCO_2$		
1	-	10 : 0	50	0.23	1.4	9.8	6.1	43
2	-	10 : 0	0	0.055	0.35	2.3	6.3	42
3	-H	9 : 1	50	0.056	0.42	2.0	7.5	36
4	-H	8 : 2	50	0.014	0.25	1.1	18	79
5	-H	7 : 3	50	0.035	0.21	1.7	6.0	49
6	-CH <sub>3</sub>	6 : 4	50	0.048	0.34	1.6	7.1	33
7	-CH <sub>3</sub>	5 : 5	50	b	0.073	1.2	-	-
8	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6 : 4	50	0.13	0.71	4.0	5.5	31
9	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5 : 5	50	0.21	1.1	6.3	5.2	30

a) Differential pressure method, b) Unmeasurable.

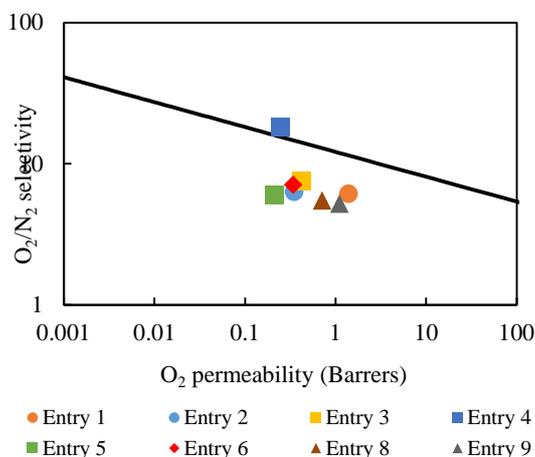


図 2. Robeson's Upper Bound に対するポリピロール-フラン共重合膜の  $O_2$  透過性および選択性。

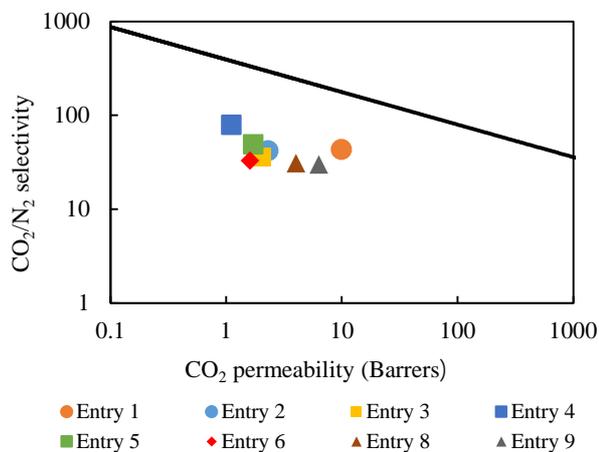


図 3. Robeson's Upper Bound に対するポリピロール-フラン共重合膜の  $CO_2$  透過性および選択性。

## (2) 硫黄含有モノマーからなる高分子膜の合成と特性

シャーレ上のチオフォンに種々のプレnstेटド酸触媒を加えチオフェンの重付加反応を行ったところ、トリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH) を触媒とした場合に柔軟かつ透明の性質を有した自立膜が得られた (図 4)。その他の酸触媒としてメタンスルホン酸、エタンスルホン酸を用いた場合には比較的脆い自立膜が得られた。試みた限りでは TfOH が機械的強度の高い膜を与える良い酸触媒となることが明らかとなった。

表 2 に本研究で得られた PTh 膜の気体の透過係数  $P$  及び分離性能を示す。さらに、 $N_2$  に対する  $CO_2$  および  $O_2$  の気体透過性能を Upper Bound と共に図 5, 6 に示す。その性能のプロットは図 5 に示すように 2008 年の Upper Bound を超えたことから、本研究

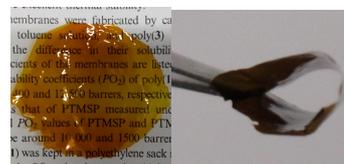


図 4. チオフォンの重合により得られた自立膜。

表 2. 気体の透過係数及び分離性能

透過係数 (Barrer)			分離性能	
$PCO_2$	$PO_2$	$PN_2$	$PCO_2/PN_2$	$PO_2/PN_2$
0.969	0.178	0.00897	108	19.8

で得たポリチオフェン膜は極めて高い  $P(O_2) / P(N_2)$  を示したことが分かった。各種のガスの溶解度  $S$  と拡散係数  $D$  の値を表 3 にまとめた。N<sub>2</sub> に関しては、ガス透過量が小さいため測定できなかった。表 3 の示した溶解度係数 ( $S$ ) と拡散係数 ( $D$ ) の結果を検討したところ、O<sub>2</sub> については溶解度係数 ( $S$ ) に比べ拡散係数 ( $D$ ) が透過係数 ( $P$ ) の値に大きく寄与していることが明らかとなった。

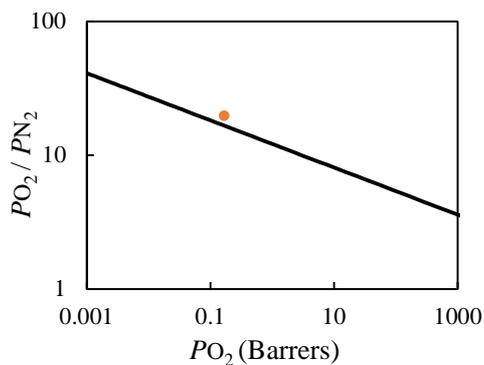


図 5. Robeson's Upper Bound に対するポリチオフェン膜の O<sub>2</sub> 透過性および選択性。

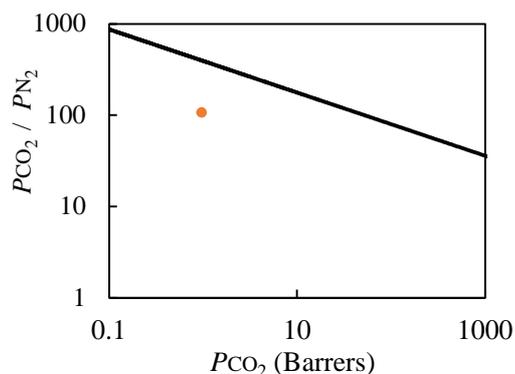


図 6. Robeson's Upper Bound に対するポリチオフェン膜の CO<sub>2</sub> 透過性および選択性。

表 3. 各種気体の溶解度係数 ( $S$ ) 及び拡散係数 ( $D$ ) .

Gas	$P$ (Barrer)	$S$ ( $10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$ )	$D$ ( $10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )
CO <sub>2</sub>	0.969	130	0.0745
O <sub>2</sub>	0.178	0.522	3.40
N <sub>2</sub>	0.00897	-	-

以上、本研究ではブレステッド酸を用いた複素環化合物の重合および膜合成を行い、特に O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> の分離特性が優れた材料を開発した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shiotsuki Masashi, Saito Shogo, Nagahata Hiroki, Iwamura Takeru, Uemura Naohiro, Yoshida Yasushi, Mino Takashi	4. 巻 61
2. 論文標題 A new class of polychlorinated compounds derived from o-chloranil	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 152268 ~ 152268
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.tetlet.2020.152268	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Masashi Shiotsuki, Wataru Matsumoto, Yuto Muramatsu, Toshikazu Sakaguchi, Takeru Iwamura
2. 発表標題 Bronsted Acid-Catalyzed Synthesis of Non-Conjugated Polythiophene Membranes and Their Gas Separation Properties
3. 学会等名 ICPAC KK 2022（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松本 渉・長畑 宏樹・村松 宥飛・阪口 壽一・岩村 武・塩月 雅士
2. 発表標題 ブレンステッド酸触媒による非共役複素環ポリマー膜の合成と気体分離特性
3. 学会等名 第31回ポリマー材料フォーラム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松本 渉・長畑 宏樹・村松 宥飛・阪口 壽一・岩村 武・塩月 雅士
2. 発表標題 ブレンステッド酸触媒による非共役複素環ポリマー膜の合成と気体分離特性
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Wataru Matsumoto, Hiroki Nagahata, Yuto Muramatsu, Toshikazu Sakaguchi, Takeru Iwamura, Masashi Shiotsuki
2. 発表標題 Bronsted acid-catalyzed synthesis of non-conjugated polythiophene thin films and their application to gas separation membranes
3. 学会等名 第71回高分子討論会（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉澤 貴史・宮田 涼人・岩村 武・阪口 壽一・塩月 雅士
2. 発表標題 複素環化合物とアルデヒド類の共重合による気体分離膜の創成
3. 学会等名 第4回神奈川地区講演会（兼 KISTEC 抗菌・抗ウイルスフォーラム）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松本 渉・長畑 宏樹・村松 宥飛・阪口 壽一・塩月 雅士
2. 発表標題 プレnstेटド酸触媒による非共役ポリチオフェンの合成と材料特性
3. 学会等名 第5回神奈川地区講演会（松本）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松本 渉・長畑 宏樹・村松 宥飛・阪口 壽一・岩村 武・塩月 雅士
2. 発表標題 プレnstेटド酸触媒による非共役ポリチオフェン膜の合成と気体分離特性
3. 学会等名 日本化学会102回春季年会（須古，松本発表）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡邊 元樹, 岡田 侑樹, 大滝 啓人, 京兼 周司, 安藤 剛, 塩月 雅士
2. 発表標題 不飽和カルボニル化合物に由来するアルコキシアミンの重合開始剤挙動
3. 学会等名 日本化学会第101回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 土井 壮太, 大瀧 啓人, 渡邊 元樹, 阪口 壽一, 塩月 雅士
2. 発表標題 複素環化合物/ビニルモノマーからなる高分子自立膜のCO <sub>2</sub> 分離性能評価
3. 学会等名 日本化学会第101回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村田 大輔, 三河 大起, 小林 太一, 吉田 泰志, 上村 直弘, 三野 孝, 曾川 洋光, 塩月 雅士
2. 発表標題 凝集誘起発光特性を示す1,4-ジアゼピンの合成と刺激性応答材料への展開
3. 学会等名 日本化学会第101回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大瀧 啓人, 玉川 秀太, 渡邊 元樹, 山田 修宇, 阪口 壽一, 塩月 雅士
2. 発表標題 プレnstेटド酸による複素環ポリマー自立膜の合成と材料特性
3. 学会等名 日本化学会第101回春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大瀧 啓人・長畑 宏樹・森 直人・玉川 秀太・塩月 雅士
2. 発表標題 ブレンステッド酸による非共役ポリピロールの合成と材料特性
3. 学会等名 日本化学会第100回春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroki Nagahata, Keito Otaki, Naoto Mori, Takahumi Yoshizawa, Syuta Tamakawa, Masashi Shiotsuki
2. 発表標題 Synthesis and Properties of Unconjugated Polythiophene Given in Polyaddition of Thiophene Monomers Mediated by Bronsted Acid
3. 学会等名 日本化学会第100回春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村田 大輔・三河 大起・吉田 泰志・上村 直弘・三野 孝・曾川 洋光・塩月 雅士
2. 発表標題 凝集誘起発光特性を示す1,4-ジアゼピンの合成と官能基導入による蛍光波長制御
3. 学会等名 日本化学会第100回春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shuta Tamakawa, Keito Ootaki, Hiroki Nagahata, Naoto Mori, Masashi Shiotsuki
2. 発表標題 Synthesis and Properties of Novel Polyfuran Free-standing Membranes Using Bronsted Acid Catalyst
3. 学会等名 日本化学会第100回春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渡邊 元樹・京兼 周司・岡田 侑樹・高岡 里江・安藤 剛・塩月 雅士
2. 発表標題 ， -不飽和カルボニル化合物を原料とするアルコキシアミンの直接合成とNMP開始剤としての利用
3. 学会等名 日本化学会第100回春季年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Ching-Cheng Huang, Masashi Shiotsuki	4. 発行年 2023年
2. 出版社 IntechOpen	5. 総ページ数 172
3. 書名 Biomimetics Bridging the Gap	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	岩村 武  (Iwamura Takeru)  (10416208)	東京都市大学・理工学部・准教授   (32678)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------